كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثالثة**

المادة : كيمياء فيزيائية٤

المحاضرة : الثامنة/نظري/د.سعود

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

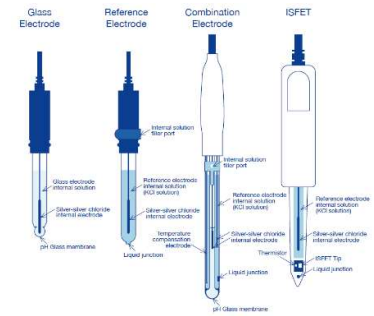
٤

2025

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

المحاضرة الثامنة	الكيمياء الفيزيائية IV	الأربعاء: 11/06/2025
قســـــم الكيمياء	الفصل الثالث	د. سعود عبد الحليم كده
السنة الثالثة - الفصل الثاني	الناقلية الكهربائية	PHYSICAL CHEMISTRY IV 2024-2025 (Dr. Saud KEDA)
2025 - 2024	Electrical Conductivity	

تتضمن هذه المحاضرة: 1204 كلمة تشمل: 6639 حرف موزعة ضمن: 6 صفحة



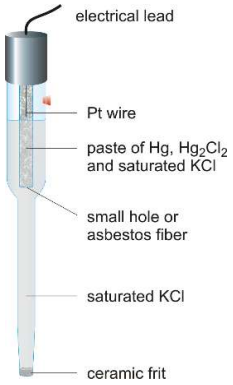
تكتسب المساري الرجعية أهمية كبيرة في الكيمياء الكهربائية من حيث التطبيقات العملية

الهدف التعليمي من المحاضرة الثامنة

في نهاية هذا المحاضرة ستكون قادر على:

- ✓ التعرف على الأقطاب المرجعية وتركيبها.
- ✓ التعرف على الأقطاب المساعدة ووظائفها.

جميع الحقوق محفوظة لأصحابها من حيث الاقتباس والصور على الشبكة العنكبوتية



في المحاضرة السابقة أنهينا المفردات الخاصة بالناقلية الكهربائية للكهرليتات، وهي التي تميز المحاليل الكهرليتية، سنتطرق الآن لفقرة مهمة أيضاً في الكيمياء الكهربائية والتي تتعلق بالمساري Electrodes، حيث أن هناك أنواع مختلفة من المساري المستخدمة في الخلايا الكهروكيميائية أو الغلفانية، فما هي هذه المساري وما هي أنواعها؟

الصفحة	المحتوى
130	**أنواع المساري (الأقطاب).**
130	المساري المرجعية.
130	مسرى الكالوميل المشبع
131	مسرى كلوريد الفضة والفضة
133	**المساري (الأقطاب) المساعدة**

يمكن متابعة المادة والاستفادة أكثر من خلال قناة Physical Chemistry IV على منصة تلغرام وفق الرابط:

Telegram @saudkeda2

6-III - أنواع المساري (الأقطاب) Forms of Electrodes

6-III -1- المساري المرجعية Reference Electrodes

يمكن القول أن الكيمياء الكهربائية تدرس التفاعلات الكيميائية التي تحدث عن السطح البيني بين المساري والمحاليل الإلكتروليتية، والتي تنطوي على انتقال الالكترونات، وهذا ما وجدناه في دراستنا للمدخرات وتطبيقات التحليل الكهربائي، كما يستخدم هذا المفهوم في الخلايا الكهروكيميائية وخلايا الإستشعار.

تُعرَّف طرائق قياس الكمون الكهربائي بأنها الطرائق التي يتم فيها قياس التيار المار في خلية كهروكيميائية كتابع للكمون المطبق على القطب العامل، بحكم التعريف، وهي مقادير لا تمثل شيئاً يمكن قياسه مباشرة.

يتطلب قياس الكمون المطبق تحديد نقطة مرجعية أولاً، وقياس الكمونات الفردية بالنسبة لتلك النقطة المرجعية كما ذكرنا في محاضرات سابقة.

لتحقيق ذلك يتم الاستعانة بقطب كهربائي آخر، يسمى **القطب المرجعي** Reference Electrode في الخلية، وبالتالي تتم عملية قياس الكمون الكهربائي كفرق في الطاقة بين القطبين.

هـــــــــــام:

عند إنشاء الأقطاب (المساري) المرجعية، يجب استخدام مكونات نصف خلية مستقرة بمرور الوقت وتغير درجة الحرارة، كما يجب أن تمتلك تلك المكونات كمون ثابت وقابل للتكرار من أجل القطب المختار.

تطرقنا في المحاضرات السابقة إلى نصف الخلية المرجعية، والمتمثلة بإلكترود الهيدروجين القياسي Standard Hydrogen Electrode (**SHE**)، الذي يتكون من مادة صلبة خاملة مثل البلاتين يتم فيها امتصاص غاز الهيدروجين، ويتم غمره في محلول يحتوي على شوارد الهيدروجين عند التركيز القياسي (1M)، حيث يعطى نصف التفاعل للخلية من أجل **SHE** وفق ما يلي:

$$2H^+(aq) + 2e^- \leftrightarrow H_2(g)$$

مع كمون نصف خلية قيمتهُ صفر:

$$E^0 = 0.000\ V$$

حيث تتواجد العديد من الجداول التي تعطي الكمونات القياسية لأزواج تفاعلات الأكسدة والإرجاع والتي تؤخذ مثلما رأينا سابقاً ككمون إرجاع قياسي.

يقتصر التطبيق العملي لمسرى الهيدروجين القياسي SHE بسبب الصعوبات في إعداد المحاليل التي تحوي شاردة الهيدروجين عند واحدة الفعالية، والحفاظ على هذا التركيز في نصف الخلية.

لذلك تستخدم معظم التجارب، التي تُجرى في المحاليل المائية، أحد الإلكترودين (القطبين) المرجعيين الشائعين:

- الكترود (مسرى) الكالوميل المشبع Saturated Calomel Electrode والمعبر عنه اختصاراً (SCE).
- الكترود (مسرى) كلوريد الفضة والفضة والمعبر عنه اختصاراً (Ag/AgCl).

6-III -1-1- مسرى الكالوميل المشبع Saturated Calomel Electrode (SCE)

عبارة عن مسرى مرجعي شائع الاستخدام في القياسات الكهروكيميائية، يعتمد على تفاعل الزئبق Hg مع كلوريد الزئبقي Hg_2Cl_2 المعروف باسم الكالوميل، وذلك في محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم KCl، حيث يكون الكالوميل على اتصال مع الزئبق إما كتجمع أو كعجينة.

يتم وضع هذه المكونات إما طبقة متوضعة تحت محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم (KCl)، أو داخل مقصورة مبطنة محاطة بمحلول KCl المشبع (يُسمى ترتيب الوصلة المزدوجة Double junction arrangement).

كما يستخدم سلك البلاتين هنا عموماً للسماح بالاتصال بالدارة الخارجية، ويتم وصف هذا المسرى وفق تركيبهِ الكيميائي وفق ما يلي:

$$Hg|Hg_2Cl_2|KCl\ (saturated)$$

ويعطى نصف تفاعل الخلية الحاصل هنا وفق ما يلي:

$$Hg_2Cl_2(S) + 2e^- \leftrightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-\ (sat)$$

يعتمد كمون الإرجاع لمسرى الكالوميل على تركيز شوارد الكلوريد في المحلول، ويعطى كمون مسرى الكالوميل بالمقارنة مع مسرى الهيدروجين العياري عند الدرجة (25°C) وفق ما يلي:

$$E_{SCS} = +0.244\ V$$

وبالتالي تكون العلاقة للجهد بين مسرى الهيدروجين العياري SHE ومسرى الكالوميل SCE:

$$E_{SHE} = E_{SCE} + 0.244$$

كما أن جهد مسرى الكالوميل حساس جداً لدرجة الحرارة بسبب تغير ذوبانية KCl، لذلك تعطى العلاقة لتصحيح الجهد عند درجة حرارة (T) وفق ما يلي:

$$E_{SCE}(T) = 0.244 - 0.00066 \times (T - 298)$$

- استخدامات مسرى الكالوميل المشبع:

1. بسبب ثبات جهدهِ، يستخدم كمرجع في قياس جهد نصف الخلية، أي معايرة جهد الأكسدة والإرجاع.
2. في عمليات التحليل الكهربائي، كمصدر أو مصرّف للإلكترونات دون المشاركة في التفاعل.
3. قياس الأس الهيدروجين (pH)، وبسبب سمية الزئبق فإن مسرى Ag/AgCl يعتبر الأكثر شيوعاً.

- أهم الميزات والعيوب:

المميزات	العيوب
جهد مستقر قابل للتكرار	يحتوي على الزئبق (سام)
سهل التحضير والصيانة	حساس لتغيرات درجة الحرارة
مناسب للمحاليل المائية	غير مناسب للمحاليل غير المائية

ملاحظـــــــــــة:

تعتبر مادة الكالوميل Hg_2Cl_2 مادة صلبة بيضاء غير ذوابة في الماء، وبسبب ثباتها الكيميائية تستخدم في المساري المرجعية.

يوضح الشكل (III-1) ترتيب الوصلة المزدوجة (اليسار) لمسرى الكالوميل، حيث يتم الاتصال بالخلية الكهروكيميائية من خلال زجاج مسامي Porous Glass أو من خلال مادة الفايبر Fiber (مادة من الألياف الصناعية)، التي تسمح للشوارد بالعبور لكنها لا تسمح باختلاط الكهرليتات.

III-6-1-2- مسرى كلوريد الفضة / الفضة Silver/Silver Chloride Electrode (Ag/AgCl)

يتكون الالكترود المرجعي لكلوريد الفضة / الفضة من سلك فضة (Ag) مطلي بطبقة من كلوريد الفضة الصلبة (AgCl) ومغمور Immersed في محلول مشبع من KCl و AgCl.

يعطى نصف التفاعل الحاصل:

$$AgCl(S) + e^- \leftrightarrow Ag(S) + Cl^-\ (sat)$$

ويتم وصف هذا المسرى وفق تركيبهِ الكيميائي وفق ما يلي:

$$Ag|AgCl\ (s)|KCl\ (L)$$

يعطى جهد الإرجاع القياسي له (اعتماداً على مسرى الهيدروجين العياري):

$$E^0 = +0.222\ V$$

تعطى معادلة نيرنست لمسرى كلوريد الفضة/ فضة وفق ما يلي:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} ln\alpha Cl^-$$

وعند الدرجة (25°C) يكون:

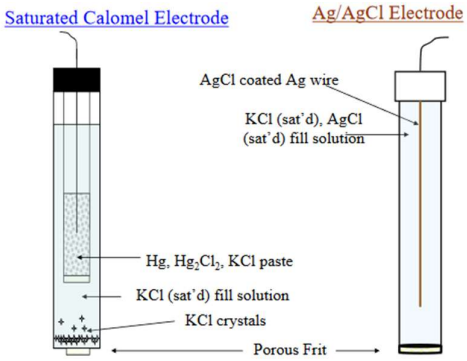
$$E = 0.222 - 0.0591 log\alpha Cl^-$$

- العلاقة بين جهد الخلية وتركيز **KCl**:

يمكن ايجاز هذه العلاقة وفق الجدول التالي:

تركيز KCl (M)	جهد المسرى (المحسوب وفق مسرى الهيدروجين)
0.1	0.288
1.0	0.222
مشبع	0.197

يظهر الشكل (1-III) في الشكل التخطيطي للإلكترود المرجعي Ag / AgCl الموضح في الجهة اليمنى.



الشكل (1-III):
مخطط يبين كلاً من مسرى الكالوميل (اليسار) ومسرى فضة كلوريد الفضة (اليمين)

يمتاز هذا المسرى بأنهُ غير سام مقارنة مع مسرى الكالوميل، كما أنهُ أفضل من حيث الاستقرار الحراري.

يوفر كلا القطبين المرجعيين SCE وAg / AgCl كمونات نصف خلايا مستقرة لا تتغير مع مرور الوقت، ولكن يلاحظ فقط تأثر طفيف في قيمة هذه الكمونات مع تغير درجة الحرارة، حيث يكون التغير بحدود (0-1 mV/°C)، إضافة لذلك لا يؤدي فقدان الكهرليت بالتبخر إلى تغيير الطبيعة المشبعة للمحلول.

III-6 -2- المساري (الأقطاب) المساعدة Auxiliary Electrodes

الغرض من الأقطاب المساعدة (AE) هو توفير مسار Pathway لتدفق التيار في الخلية الكهروكيميائية، دون تمرير تيار كبير عبر الالكترود المرجعي، أي توصيل الكهرباء بين المحلول والمصدر الخارجي (مثل المدخرة)، دون التدخل في التفاعل الرئيسي.

الخصائص المطلوبة للمساري المساعدة:

1. خاملة كيميائياً (لا تتفاعل مع المحلول).
2. ذات وصل كهربائي عالي.
3. مقاومة للتآكل.

يمكن إيضاح أهم المساري المساعدة وخصائصها وعيوبها من خلال الجدول التالي:

المسرى	الاستخدام	المميزات	العيوب
البلاتين (Pt)	التحليل الكهربائي – القياسات	خامل – مقاول للتآكل	غالي الثمن
الغرافيت (C)	التجارب التعليمية	رخيص الثمن – متوفر	يتآكل في بعض المحاليل
الذهب (Au)	تطبيقات التقنيات العالية	مقاوم للأكسدة	غير عملي للاستخدام اليومي
الفولاذ المقاوم للصدأ	تطبيقات صناعية	صلب – رخيص	احتمال الصدأ في محاليل معينة

كما نبين في الجدول التالي أهم الفروقات بين المساري العاملة والمرجعية والمساعدة

المسرى	الوظيفة	مثال تطبيقي
العامل	مكان التفاعل الرئيس	ترسيب النحاس في التحليل الكهربائي
المرجعي	قياس الجهد بدقة	Ag/AgCl
المساعد	إكمال الدارة الكهربائية	البلاتين – الذهب

المفاهيم الأساسية للمحاضرة والموجز

Key Concepts and Summary

في هذه المحاضرة تطرقنا بإيجاز إلى أنواع المساري، ووجدنا أن لدينا نوعين من الأقطاب (المساري)، وهي الأقطاب المرجعية وعلى رأسها قطب الهيدروجين العياري SHE، إضافة إلى أقطاب الكالوميل وفضة/ كلوريد الفضة، وتعرفنا على التفاعلات الحاصلة داخلها، كما تطرقنا إلى بعض أنواع الأقطاب المساعدة وسبب استخدامها وأهم الخصائص بين هذه المساري.

هذا موجز مدرس المقرر، الأهم منهُ هو موجزك عزيزي الطالب بعد قراءة المحاضرة ومعرفة أهم الأفكار التي وردت فيها وتطبيقاتها.

-- نهاية المحاضرة --

مع تمنياتي للجميع بالنجاح والتوفيق

د. سعود عبد الحليم كـــده

مكتبة A to Z