* الخلية الكهروكيميائية :-

هي عبارة عن اناء يحتوي على قطبين احدهما قطب مرجعي Referance elect. جهده ثابت (اما قطب الكالوميل المشبع SCE او قطب الفضة - كلوريد الفضة) والاخر قطب العمل او الدليل Indicator elect. جهدة متغير تبعاً لتغير تركيز احد مكونات المحلول مثل (قطب البلاتين) في القياسات الجهادية وقطب الزجاج في قياسات الـ pH . وقد يكون القطبان هما لان وقد مادة واحدة كما في القياسات التوصيلية .

* القياسات الجهادية :-

تتضمن تسليط تيار صغير من خلال جهاز الجهاد Potentiometer الذي يتكون من مصدر للتيار الكهربائي ومقاومة متغيرة وكلفانومتر وخلية قياس تحتوي على المحلول المراد قياس جهده (mv) عن طريق قطب مغمور فيه مصنوع من البلاتين (وهو قطب خامل لا يساهم في الخلية الكهروكيميائية) كقطب عمل او دليل Indicator electrode وقطب آخر مرجعي Referance electrode (اما قطب الفضة - كلوريد الفضة) او (قطب الكالوميل المشبع) الذي جهدة ثابت . فالمقاومة تتغير حتى يقرأ الكلفانومتر (صفر) اي يتساوى جهد الخلية (المحلول المراد قياس جهده) والجهد الناتج من تسليط التيار من الجهاد . في حالة كون المحلول المراد قياسه لا يحتاج الكمية واختزال وانما هو محلول حامضي او قاعدي فيستخدم قطب الزجاج (حساس لايونات H^+) كقطب عمل او دليل ويستخدم بقياسات الـ pH .

* pH الخلايا المائية تعرف بانها لوغارتم فعالية ايونات الهيدروجين مجبراً عنها بوحدة غرام أيون في اللتر (حسوقا باشارة سالبة)

* اقطاب الغشاء Membrane electrodes :-

لسنين عديدة كانت الطريقة الاسهل لايجاد pH تشمل قياس الجهد المتكون عبر غشاء زجاجي رقيق يفصل محلولين يختلفان بتركيز ايون الهيدروجين. ولقد تم تطوير اقطاب غشائية للتقييم الجهازي لايونات اخرى مثل K^+ ، Na^+ ، Li^+ ، F^- ، Ca^{+2}.

تُقسم اقطاب الغشاء الى اربعة مجاميع معتمدة على تركيب الغشاء وهذه تشمل : 1- قطب الزجاج 2- اقطاب الاغشية السائلة 3- اقطاب اكاله الصلبة او اقطاب الرواسب 4- اقطاب الاغشية الحساسة للغاز .

- القطب الزجاجي لقياسات الرقم الهيدروجيني pH :-

يُصنع قطب الزجاج بايصال بصلة زجاجية رقيقة وحساسة الى pH بنهاية انبوب زجاجي سميك الجدار تملأ البصلة الناتجة بمحلول (حامض HCl 0.1N) مشبع بكلوريد الفضة ويغمر في هذا المحلول سلك من الفضة ويوصل عن طريق موصل خارجي الى واحدة من نهايات مقياس الجهد. ان الغشاء الرقيق في نهاية القطب هو الذي يقيس التغير في الـ pH.

- مكونات غشاء الزجاج الحساس لـ pH :-

لا تُظهر كافة الاغشية الزجاجية استجابة الى pH، من المؤكد ان الكوارتز والبايركس غير حساسين لتغيرات الـ pH. لقد استعمل لسنوات عديدة زجاج كورنك 015 (Corning 015 glass) بشكل واسع ويتكون بشكل تقريبي من SiO_2 72% ، CaO 6% ، NaO 22% .

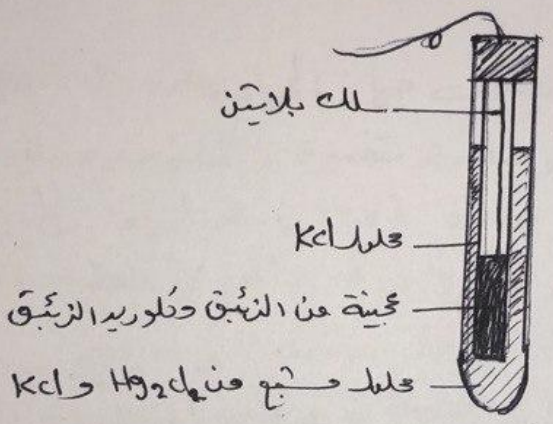
يُظهر هذا الزجاج اختيارية ممتازة تجاه ايون الهيدروجين الى حد $pH \simeq 9$. يُصبح بعدها الغشاء حساساً للصوديوم وللايونات القلوية الاخرى كذلك فيما قيم عالية من pH.

* الخطأ القلوي :- The Alkaline Error

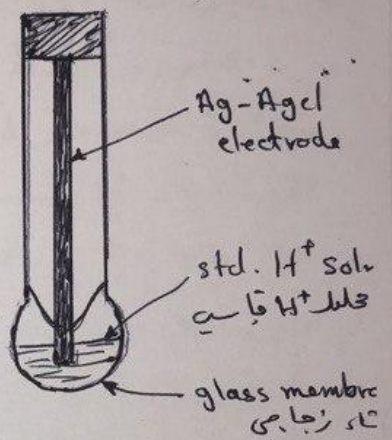
تستجيب بعض الاغشية الزجاجية في المحاليل التي لها pH = 9 أو أكبر ليس فقط الى تغيرات تركيز ايون الهيدروجين ولكن الى تركيز ايونات الفلز القلوي ايضاً ، مثل K^+ ، Na^+ .

* الخطأ الحامضي :- The Acid Error

يُبدي قطب الزجاج النوذجي خطأ معاكساً بالاشارة للخطأ القلوي في محاليل لها pH أقل من ١ . ان مقدار الخطأ يعتمد على عوامل عديدة .



قطب الكالوميل المشبع .



قطب الزجاج

* الصيغة الرياضية لمعادلة نيرنست :-

$$E_{cell} = E^\circ + 0.059 \log \frac{[ox]}{[Red]}$$

E = جهد الخلية

E° = الجهد القياسي للخلية عند درجة حرارة 25°C وضغط اجو (وياري حاصل الجهد القياسي للقطب الاكثر سالبية من القطب الاكثر موجبية) .

[ox] = تركيز الصنف المؤكسد ، [Red] تركيز الصنف المختزل .

0.059 = ثابت ويساوي $\frac{RT}{nf}$ حيث R = ثابت الغاز ، T = درجة الحرارة المطلقة

f = ثابت فراداي (96500 كولوم) ، n = عدد الـ المفقودة او المكتسبة .

* ما القطب الزجاجي وما هو القطب المتمم ؟

القطب الزجاجي عبارة عن انبوب من زجاج مرن يحوي على محلول كلوريد البوتاسيوم KCl يعمل كمبادل ايوني لايونات H^+ ، حيث ان الزجاج يتصرف جزئياً مكوناً طبقة من سليكات الالمنيوم تحتوي على ايونات الصوديوم او الكالسيوم واحياناً ايونات الليثيوم وهذه الطبقة ناقلة لايونات الهيدروجين.

اما القطب المتمم فهو عبارة عن قطب مرجعي وقطب زجاج.

* ما الفرق بين الجهاز ومقياس الـ pH ؟

الجهاز: هو عبارة عن جهاز يستخدم لقياس الجهد بـ (mv) ويتكون من سلك ومقاومة متغيرة وبطارية (مصدر للتيار) وكلفانومتر وخلية كهربائية مكونة من قطبين احدهما حساس لاحد الايونات في المحلول والثاني مرجعي (جهده ثابت اما Ag-AgCl او SCE) اما مقياس الـ pH فيستخدم لقياس pH وليس لجهد وهو نفس الجهاز اعلاه ماعدا التحوير لقراءة الجهاز حيث يقرأ pH بدلاً من الجهد (mv) كما ان قطب العمل او الدليل او الكاشف هو قطب الزجاج الحساس لايونات H^+.

* ما هي انواع اقطاب الخلايا ؟

1- فلز في حالة توازن مع ايوناته $Zn^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$

2- فلز في حالة توازن مع محلول مشبع لملح قليل الذوبان مثل قطب (Ag-AgCl او SCE)

$Hg_2Cl_{2(s)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$

3- فلز في حالة توازن مع ملحين شحيحي الذوبان الايون السالب فيهما مشترك.

$CdS_{(s)} \rightleftharpoons Cd^{+2} + S^{-2}$

$Ag_2S_{(s)} \rightleftharpoons 2Ag^+ + S^{-2}$

4- صنفان ذائبان في حالة توازن وتماس مع قطب خامل:

$Ce^{+4} + e^- \rightleftharpoons Ce^{+3}$