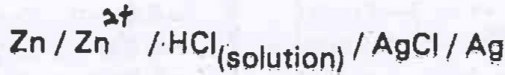


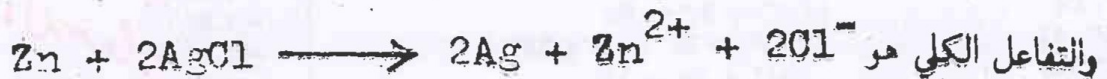
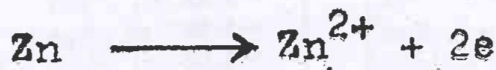
تشير قيم E° الموجبة الكبيرة للفصائل في اعلى الطرف الايمن من معادلات الجدول (1-8) على انها الاسهل اختزالاً، لذلك فهي اكثر فاعلية كعوامل مؤكسدة. وكما اتجهنا نحو اسفل الطرف الايمن من الجدول قلت فاعلية الفصيل كمكتسب للإلكترونات. ويكون مساحات الخلايا النصفية الموجودة في اسفل الجدول قليل الحدوث كما هي مكتوبة، الا ان ميلها يكون في الاتجاه المعاكس على شكل تآكسد وعليه تعتبر الفصائل الموجودة في اسفل الطرف الايمن من المعادلات في الجدول اكثر العوامل المختزلة فعالية.

(9-8) الخلايا العكوس وغير العكوس:

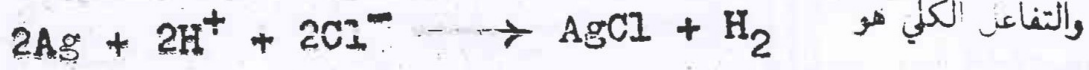
يعتبر تفاعل الخلية النصفية من الناحية الكيميائية غير عكوس اذا كانت نواتجه لاتتفاعل مع بعضها البعض او انها تتفاعل لتكون موادا غير المواد الاصلية المتفاعلة. اما من الناحية الكيميائية الكهربائية فيمكن ايضاح ذلك بدراسة الخلية الاتية التي لاتتضمن ملتقى للسائل وانما يكون الوسط هو محلول HCl لتصفى الخلية:



فاذا ماتم ايصال هذه الخلية بسلك خارجي فان تفاعلات انصاف الخلايا والتفاعل الكلي هي:



ولو ربطت الخلية من الخارج بمصدر كهربائي خارجي كاف لامرار تيار بصورة عكوس في الخلية فان التفاعلات التي ستحدث هي:



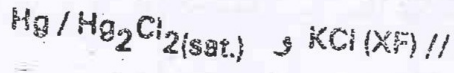
يلاحظ مما تقدم ان قطب الفضة - كلوريد الفضة هو قطب عكوس، في حين ان قطب الخارصين - حامض الهيدروكلوريك غير عكوس، وعليه يمكن القول ان الخلية (او التقطب) الذي يسبب تغير اتجاه التيار المار بها الى عكس التفاعل الكيميائي تسمى بالخلية العكوس (Reversible cell) وتسمى الخلايا التي يتسبب انعكاس التيار فيها الى حدوث تفاعلات مختلفة على احد القطبين او على كليهما بالخلايا غير العكوسة (Irreversible cells).

(10-8) انصاف الخلايا (الاقطاب) المرجعية Reference Half-Cells

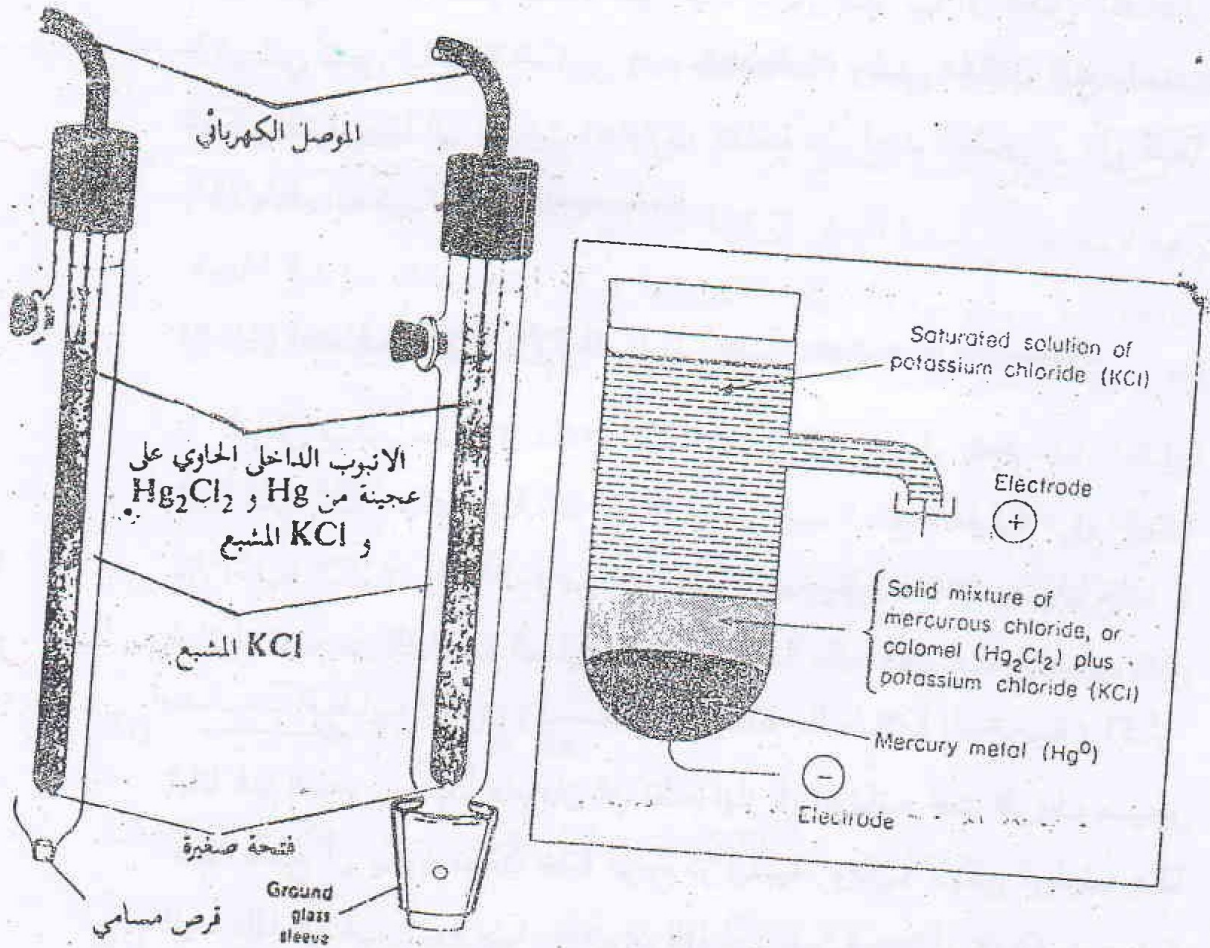
لفرض قياس جهد (ق.دك) الخلية النصفية لأي تفاعل يتحتم مقارنته مع جهد خلية نصفية يكون بمثابة مرجع، ثم قياس الجهد الناتج (الحقيقة فرق الجهد) من الخلية الكلية. وعلى الرغم من ان قطب الهيدروجين (SHE) يعتبر مرجعاً كما اسلفنا، فانه من الناحية العملية لا يكون ملائماً دائماً وعلى هذا الاساس فقد ابتكرت اقطاب اخرى (تسمى احيانا بالخلايا المرجعية) اكثر ثباتاً لهذا الغرض. وكبدأ عام فان اي نظام لفلز في ايوناته تحت ظروف مسيطر عليها يصلح ان يكون نصف خلية مرجع او قياسية. وعملياً لا يمكن توظيف هذا المبدأ دائماً لاسباب كثيرة منها، مثلاً، ان الفلزات الفعالة (Na أو K) تكون عرضة للتفاعل مع الالكتروليت. كما ان فلزات اخرى (مثل الحديد) يصعب الحصول عليها بصورة نقية، كذلك تكون الحالة الايونية لبعض الفلزات غير ثابتة تجاه تعرضها للهواء او الحرارة، اضافة الى صعوبة السيطرة على تراكيز الالكتروليتات بمرور دقيقة. ولهذا الاسباب، وغيرها فانه توجد أنظمة قليلة تتصف بمواصفات نصف الخلية المرجع الثابتة. المناقشة الآتية هي لبعض منها الشائعة الاستخدام:

(7) قطب الكالوميل Calomel Electrode

يعمل هذا القطب من محلول مشبع من الكالوميل (كلوريد الزئبقوز Hg_2Cl_2 وكلوريد البوتاسيوم). يوضع المحلول فوق طبقة من الزئبق التي تكون بمثابة القطب:



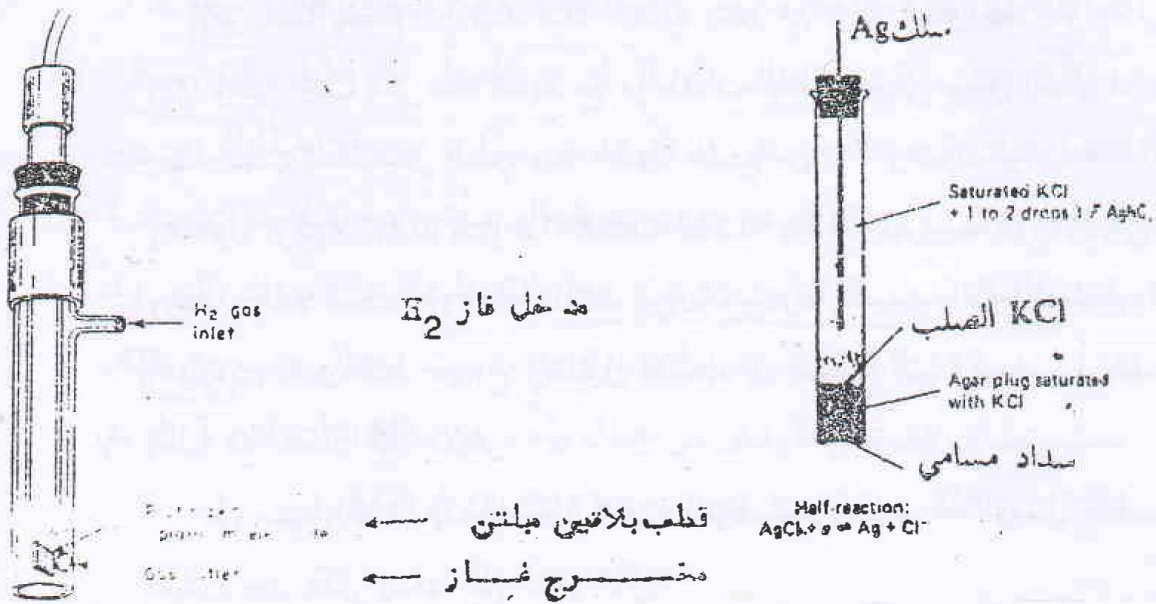
يبين الشكل (2.8, a, b) انواع لاقطاب كالوميل مصنعة مختبريا (a) وتجاريا (b).



(a) قطب كالوميل معمول مختبريا

(b) القطب كالوميل تجاريا

الشكل (2.8) أقطاب هرجونيكية



(d) قطب الهيدروجين

(c) قطب الفضة / كلوريد الفضة

تمة الشكل (2.8) اقطاب مرجعية

ان تفاعل القطب هو



وبتطبيق معادلة نيرنست نحصل على

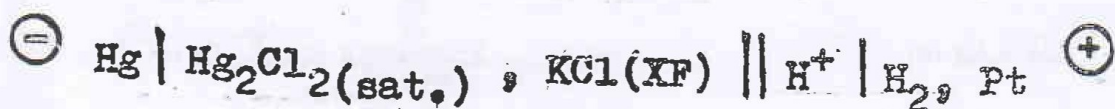
$$E = E^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[Hg]^2 [Cl^-]^2}{[Hg_2Cl_2]}$$

وعندما تكون Hg و Hg_2Cl_2 في الحالة القياسية تكون النتيجة:

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{2} \log [Cl^-]^2$$

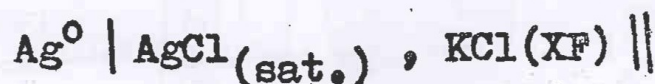
ومن هذا يتضح ان جهد هذا القطب يتغير مع تركيز الكلوريد الفورمالي (XF) وعليه يجب ذكر هذه الكمية مع مواصفات القطب، وعلى سبيل المثال فان جهد قطب الكالوميل الذي فيه محلول مشبع من KCl ومحلول تركيزه (1.0F) ومحلول تركيزه (0.1F) هو $0.33V, +0.280V, +0.241V$ تقريبا على التوالي. ويفضل عادة القطب ذو المحلول المشبع من KCl لسرعة تحضيره ولقلة تأثيره بدرجة الحرارة ويشير الخط المزدوج في تمثيل القطب الى النقطة التي ترتبط بها نصف الخلية مع نصف الخلية الاخر.

على سبيل المثال فالخلية الكاملة المؤلفة من قطب الكالوميل وقطب الهيدروجين يمكن وصفها على النحو الاتي:

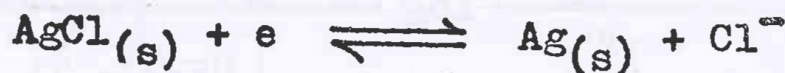


(2) قطب الفضة - كلوريد الفضة Electrode Silver-Silver chloride

هذا القطب اقل شيوعا من قطب الكالوميل، ولكن نظام تكوينه مماثل له. ويتكون من سلك فلز الفضة المغمور في محلول كلوريد البوتاسيوم المشبع بكلوريد الفضة:



وان تدعى يسمى هو:



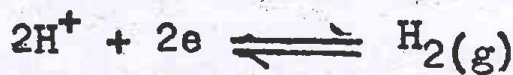
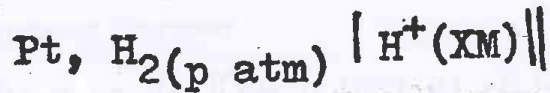
والشكل (c2-8) رسم هذا القطب الذي يمكن تحضيره على النحو الاتي:
يؤخذ انبوب زجاجي بقطر (1سم) وتسد احدى نهايتيه بقرص زجاجي مسامي توضع فوقه مباشرة سدادة من هلام اكر المشبع بكلوريد البوتاسيوم لمنع

فقدان المحلول من الخلية النصفية. وتحضر السدادة من تسخين محلول مادة الاكر (4غم أكر النقي لكل 100 مللتر ماء) الى ان يتم الحصول على محلول رائق صافي، بعدها يضاف اليه 35غم من كلوريد البوتاسيوم بسكب جزء من هذا المزيج وهو حار في الانبوب ويترك الى ان يبرد ويتحول الى هلام (ذي مقاومة كهربائية واطئة) فوق القرص الزجاجي. توضع بعد ذلك طبقة من بلورات كلوريد البوتاسيوم الصلب على السدادة الهلامية ثم يملأ الانبوب بمحلول مشبع من KCl. بعدئذ تضاف قطرة او قطرتان من محلول واحد فورمالي نترات الفضة. ثم يتم ادخال سلك الفضة (قطر ملم واحد) من اعلى الانبوب في المحلول.

(3) قطب الهيدروجين القياسي (Standard Hydrogen Electrode (SHE))

قطب مرجح يعتبر جهده مساويا الى صفر فولت في جميع درجات الحرارة والشكل (d2 8) يوضح قطب الهيدروجين الذي يتركب موصله من صفيحة بلاتينية مطلية بطبقة من البلاتين المحبب الناعم (تسمى بالبلاتين الاسود الاسفنجي) ناتجة من تفاعل سريع او اختزال كهروكيميائي لمحلول حامض الكلوروبلاتينيك (H_2PtCl_6)، الغاية منها زيادة المساحة السطحية التي تتضمن تفاعلا سريعا وعكوسا. ويمرر على سطح الصفيحة البلاتينية المطلية غاز الهيدروجين بضغط جزئي مقدار (واحد) جو ويكون القطب مغموسا في محلول فعالية ايون الهيدروجين (تركيزه المولاري) فيه مساوية للواحد.

يمكن وصف نظام القطب على النحو التالي:



وتفاعله هو