جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم الكيمياء

كيمياء الفيزياوية

المرحلة الثالثة

محاضرة

قطب الكالوميل القياسي

م .د.اسيا اكبر توفيق
asya.akbar@tu.edu.iq

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)

هو من نوع فلز / ملح فلز والفلز المستخدم هو زئبق اي من نوع

$$Hg\ ,\ Hg_2Cl_{2\ (s)} / Cl^-_{(x\ N)}$$

وسمي بهذا الاسم كالومل نسبة الى مادة كالومل (Hg_2Cl_2Calomel ,) او كلو ريد الزئبقوز

Mercurous chloride

ان التفاعل التي تجري في قطب كالوميل القياسي (الثانوي) هو

$$Hg_2Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Hg + 2Cl^-$$

OR

$$^1/_2\, Hg_2Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Hg + 2Cl^-$$

ان التفاعل التي تجري في قطب كالوميل القياسي (الثانوي) هو

$$Hg_2Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Hg + 2Cl^-$$

OR

$$^1/_2\, Hg_2Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Hg + 2Cl^-$$

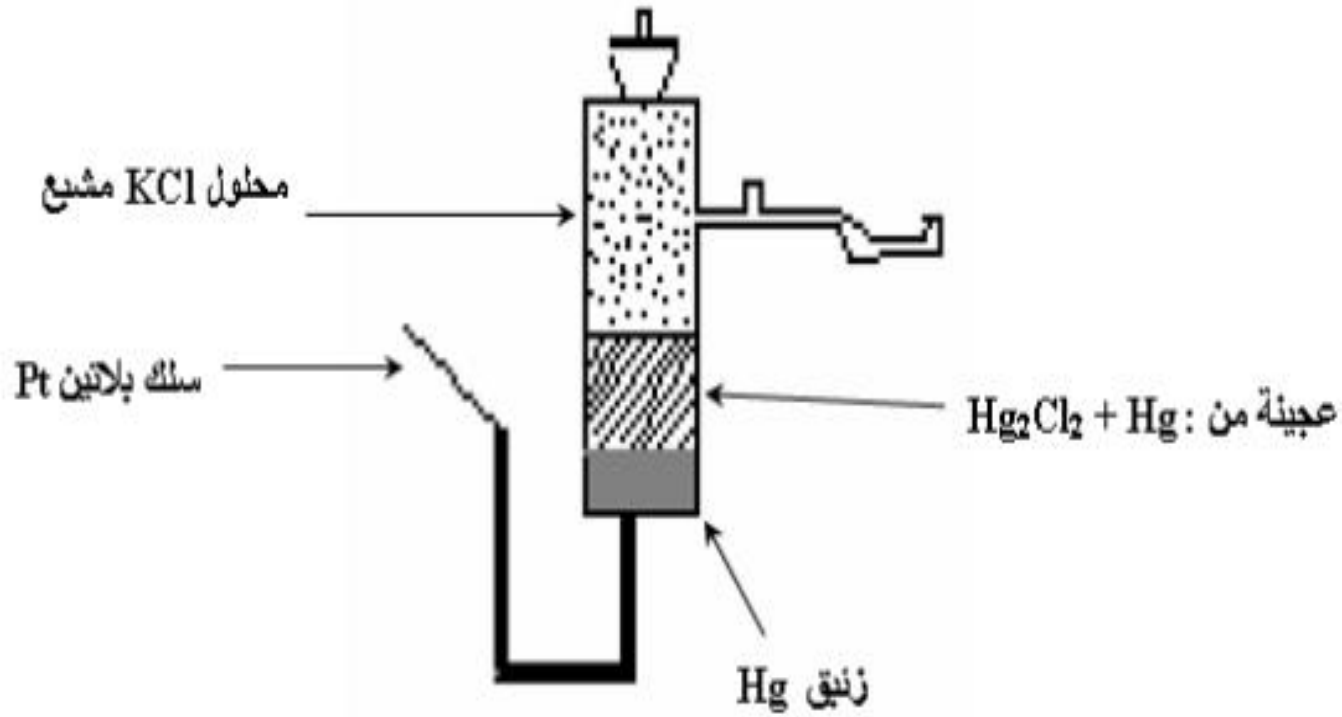
وهذا القطب تكون من زئبق بحالة تماس مع الكالوميل مغمورا في محلول

يحتوي على أيونات الكلوريد (عادة محلول كلوريد البوتاسيوم).

ويمكن تمثيل الترميز لهذا القطب كما يلي :

$$Hg|Hg_2Cl_2|KCl$$

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.



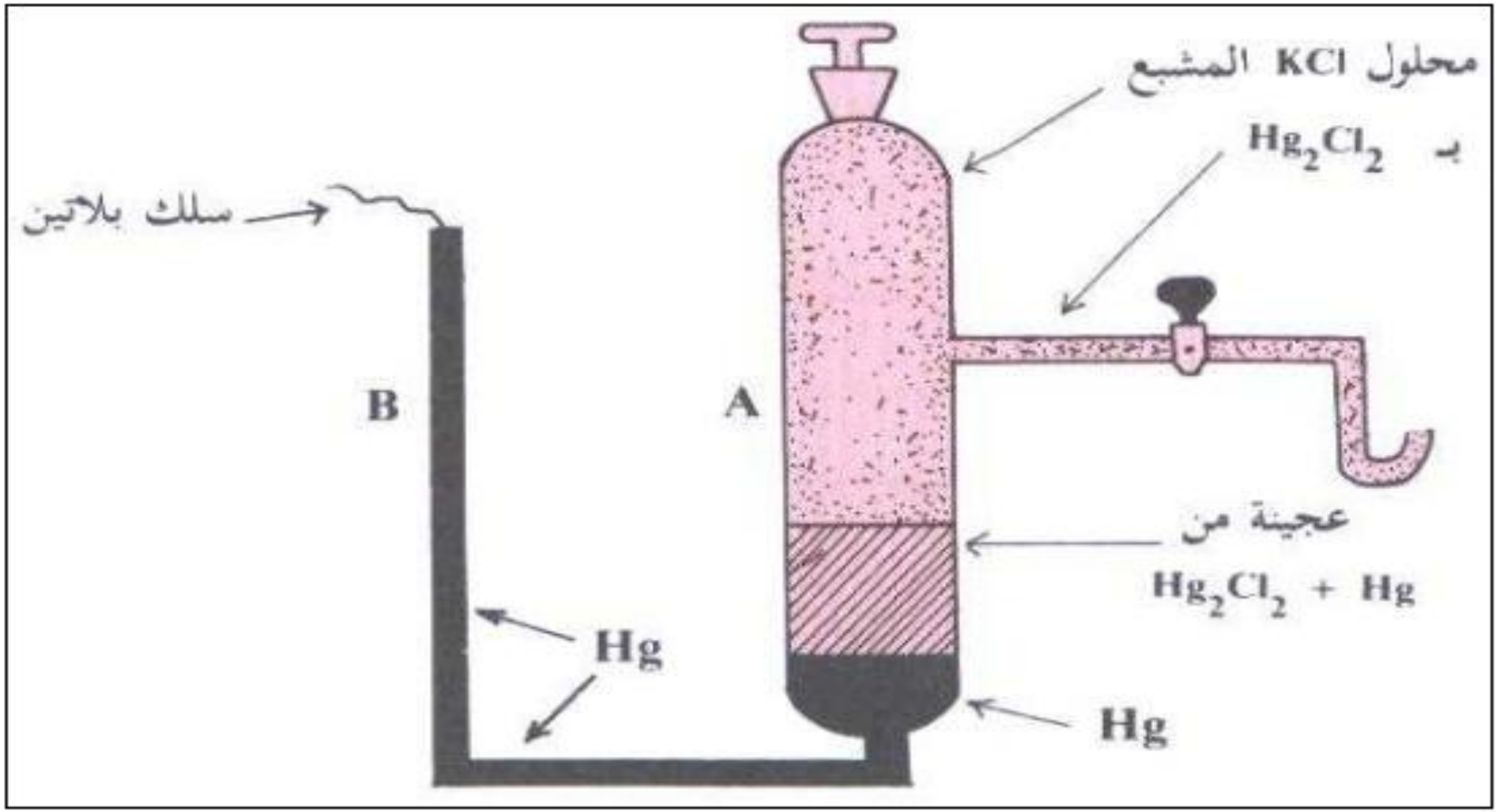
ان الاقطاب تستعمل بلاتين بينه لانه فلز خامل لايتفاعل مع المحاليل .

وهناك ثلاثة تراكيز لمحلول كلوريد البوتاسيوم (KCl) يكون قطب الكالوميل القياسي ذا جهد ثابت عندها وهي :

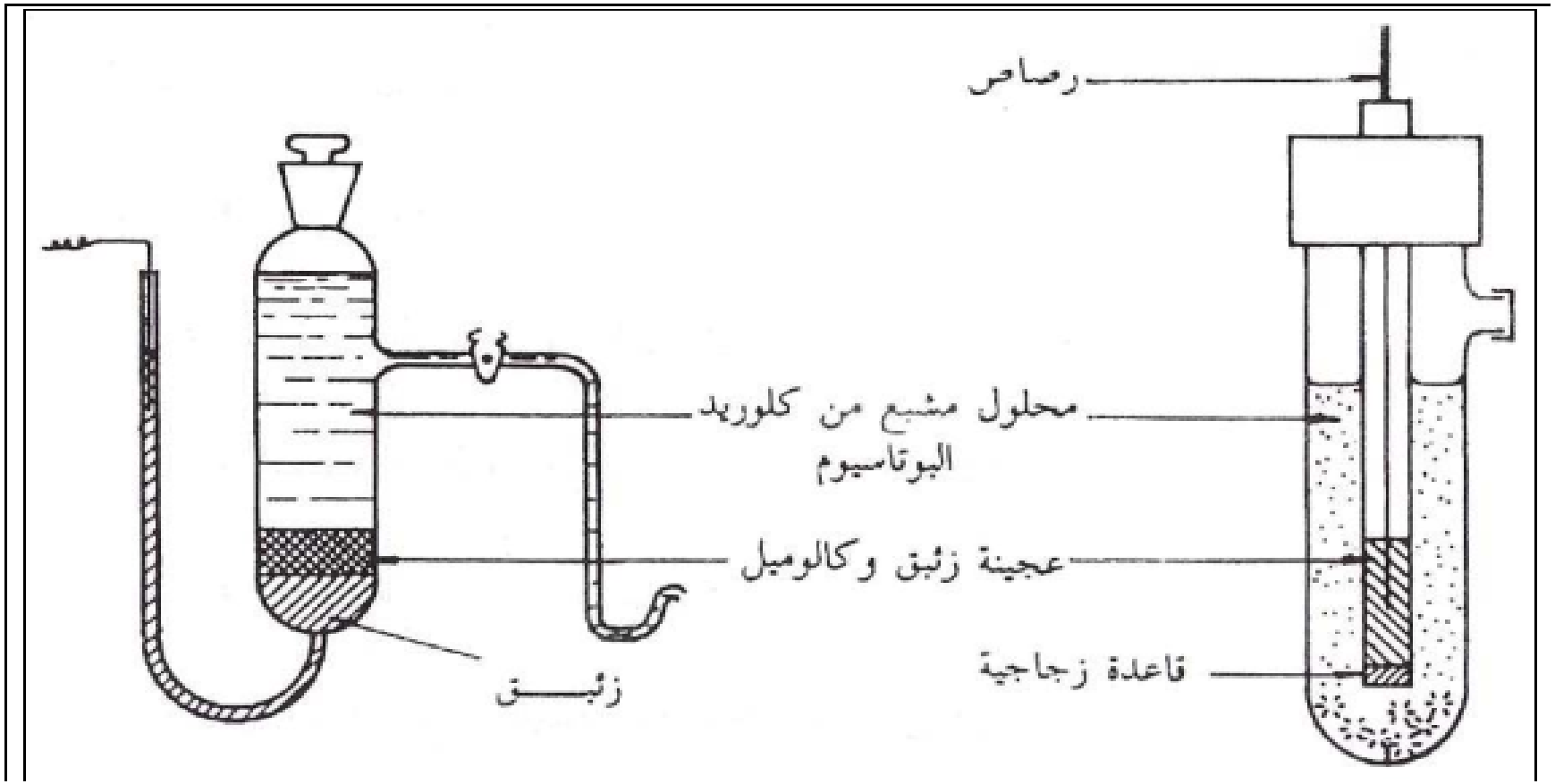
(KCl saturated, KCl (1 mol/L), KCl (0.1 mol/L)

وطبقاً لتركيز كلوريد البوتاسيوم فإنه توجد ثلاثة أقطاب قياسية من الكالوميل كل منهم ذات جهد مختلف عن الآخر عند درجة حرارة ثابتة.

نوع القطب يعتمد على تركيز محلوله	تركيز Hg_2Cl_2	تركيز KCl	جهد القطب عند $25C^o$	جهد القطب في درجات حرارية مخلفة
مشبع saturated	مشبع	مشبع	0.242 V	0.242-0.00076(t-25)
عياري 1N	مشبع	1N	0.28 V	0.28-0.00024(t-25)
عشر عياري 0.1 N	مشبع	0.1N	0.3335 V	0.3335-0.00007(t-25) تغير قليل



قطب الكالوميل القياسي



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 :

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

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

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