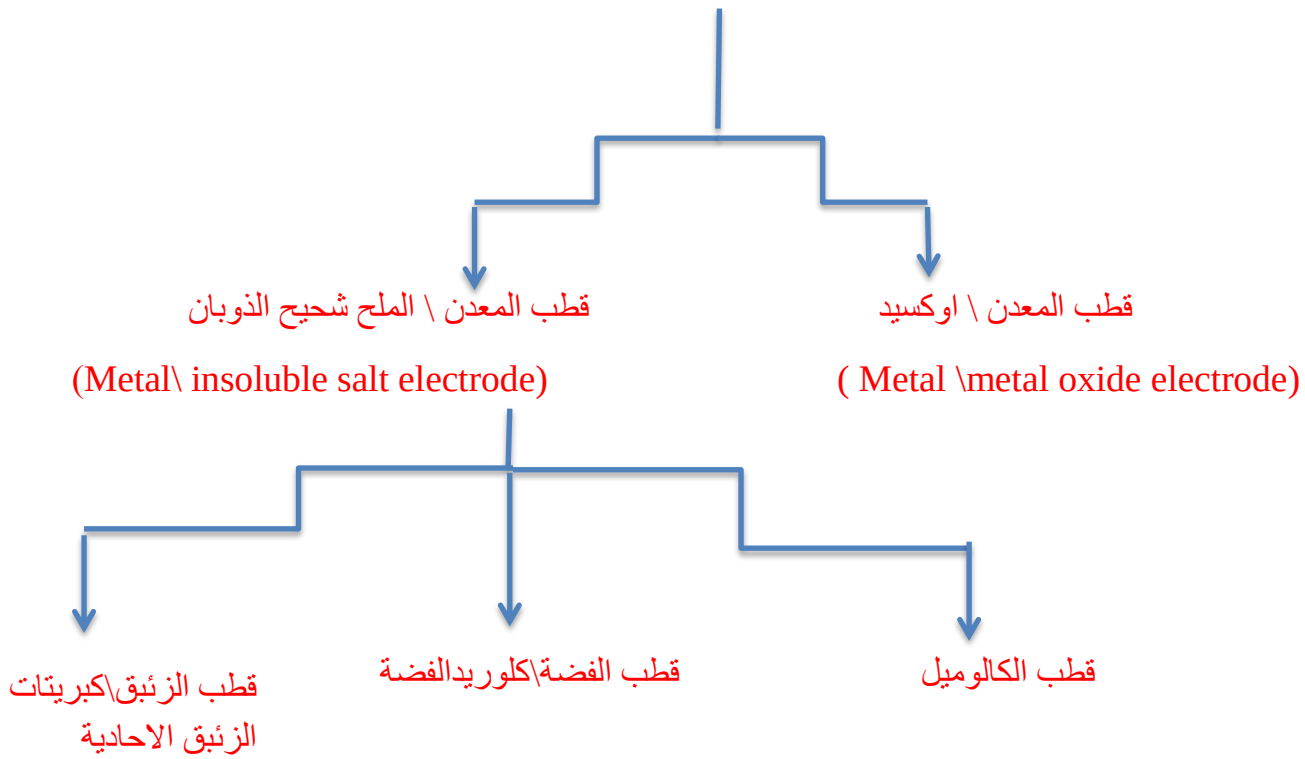
AL-Muthanna University
College of Science
Dep. Of Chem\ physical chemistry III

By

م. م. ارتقاء حميد فليح

اقطاب النوع الثاني electrode of second kind



اولا / قطب المعدن / ملح شحيح الذوبان

هذه النوع من الاقطاب متعددة الانواع غير ان لها اهمية خاصة فمنها تكون اقطاب مرجعية مثل قطب الكالوميل وقطب الفضة يشتمل القطب على فلز وملح شحيح الذوبان للفلز مع محلول يحتوي على انيون مشابه لانيون الملح الشحيح الذوبان

١- قطب الكالوميل calomel electrode

تمثيل القطب $Hg\ (L) / Hg_2Cl_2\ (s) / kcl\ (aq)$

معادلة القطب $Hg_2Cl_2\ (s) + 2e \longrightarrow 2Hg(L) + 2Cl(aq)$

$$E_{Hg2Cl2} = E°_{Hg2Cl2} - \frac{0.0591}{2}\log [cl^-]^2$$

$$E_{Hg2Cl2} = E° - \frac{2 \times 0.0591}{2}\log [cl^-]$$

$$E_{Hg2Cl2} = E° - 0.0591 \log [cl^-]$$

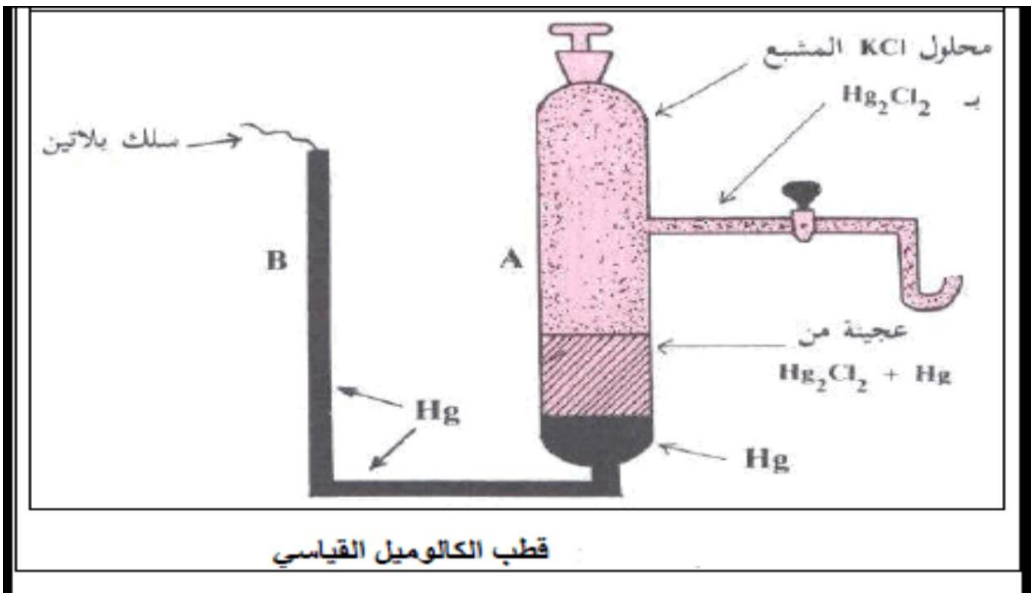
يعتبر قطب الكالوميل قطب مرجع مساعد لان قطب الهيدروجين القياسي هو المرجع الاساس وقد تم الحصول على جهد قطب الكالوميل بالاستعانة بقطب الهيدروجين ونسبة الى الجهد القياسي لقطب الهيدروجين يعتبر صفر فولت

يعتبر قطب من النوع الثاني يتكون من الزئبق مع ملح كلوريد الزئبقوز شحيح الذوبان ويكون الاثنان في حالة تماس وتوازن مع ايونات الكلورايد في محلول كلوريد البوتاسيوم ويعزى اسم الكولوم او الكالوميل الى ملح كلوريد الزئبقوز Hg_2cl_2 المعروف تجاريا بهذه الاسم

ولتحضير هذا القطب في المختبر يوضع مقدار من الزئبق النقي في قعر انبوبة زجاجية ثم يغطى سطح الزئبق بطبقة من عجينة تتكون من كلوريد الزئبقوز مع قليل من الزئبق ومحلول كلوريد البوتاسيوم وتملئ بقية الأنبوبة بمحلول كلوريد البوتاسيوم لغرض ايصال القطب بالدائرة الكهربائية الخارجية لنقل الالكترونات منه واليه

يغمر سلك من البلاتين في الزئبق ولابد من استعمال ملح نقي من كلوريد الزئبقوز الخالي تماما من اثار الزئبقيك

يستخدم بكثرة في المختبرات لسهولة تحضير القطب والاحتفاظ لفترات طويلة دون حدوث تغير محسوس في جهد القطب اصبح القطب يباع تجاريا وصغر حجمه الى اقل حد ممكن .



قطب الكالوميل القياسي

2- قطب الفضة / كلوريد الفضة

تمثيل القطب $Ag(s) \mid Agcl_{(s)} \mid kcl_{(aq)}$

$$Agcl + e \longleftrightarrow Ag_{(s)} + cl_{(aq)}$$

$$E = E° - \frac{0.0591}{1} \log [cl^-]$$

يعتبر قطب مرجعي مساعد شانه شان قطب الكالوميل يحتوي على فلز الفضة المغطى بكلوريد الفضة شحيح الذوبان يكون الاثنان في حالة تماس وتوازن مع ايونات الكلورايد في المحلول هناك ثلاث طرق لتحضير

* يطلى لوح او حلق صغير من البلاتين بطبقة من الفضة بطريقة التحليل الكهربائي لمحلول يحتوي على معقد سيانيد الفضة يتم تغطية الطلاء الناتج بطبقة من كلوريد الفضة في عملية ثانية لتحليل الكهربائي في محلول يحتوي على ايونات الكلورايد

ان اللوح او الملف يكون كاثود في عملية تحليل الكهربائي الاولى عندما يراد طلائه بالفضة و انود في عملية التحليل الثانية عندما يراد تغطية او طلاء طبقة الفضة ب كلوريد الفضة

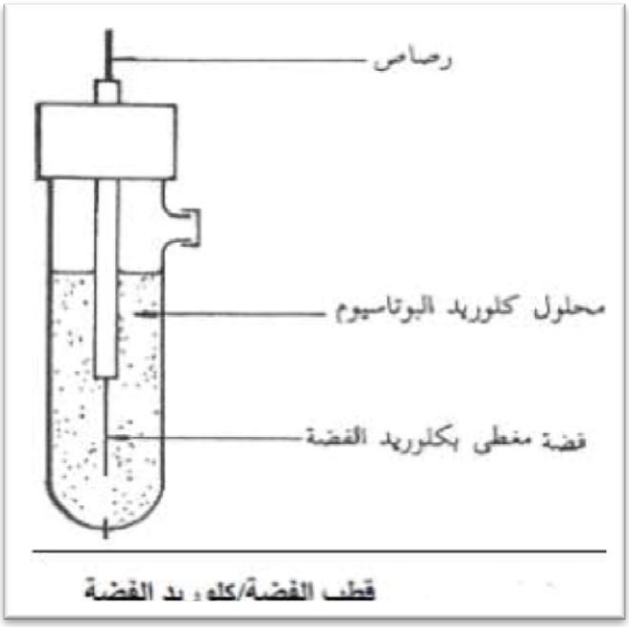
*يغطى سلك حلزوني او ملف من البلاتين بعجينة من اوكسيد الفضة ومن ثم يسخن السلك بدرجة ٤٠٠ مئوية فيتم بذلك اختزال الاوكسيد الى طبقة من الفضة الناعمة ثم يطلى السلك او الملف بـعد ذلك بطبقة من كلوريد الفضة

*يغطى سلك حلزوني او ملف من البلاتين بعجينة مكونة من كلورات الفضة واوكسيد الفضة مع قليل من الماء وعند تسخين السلك او الملف الى درجة ٤٠٠ يتحول المزيج الى فضة وكلوريد الفضة

يمكن تحضير قطب الكلور من قطب الفضة /كلوريد الفضة عندما يكون ضغط غاز الكلور مكافئ لضغط الكلور الناتج من تفكك كلوريد الفضة نفس درجة الحرارة

$$Agcl \longleftrightarrow Ag_{(s)} + 1/2\ cl_2$$

ويمكن عن طريقه عمل اقطاب عكوسة بالنسبة للانيونات كالكبريتات والاوكزالات حيث لاتوجد طريقة مباشرة لعمل مثل هذه الاقطاب ويفضل تحضير الاقطاب اللافلزية بهذه الطريقة بالنظر لسهولتها وثبات الاقطاب الناتجة منها



3- قطب الزئبق /كبريتات الزئبق الاحادية

تمثيل القطب $Hg, Hg_2SO_4/SO_4$

$$Hg_2SO_{4(s)} + 2e \longleftrightarrow 2Hg_{(L)} + SO^{-2}_4$$

$$E=E°- \frac{0.0591}{2} \log (a_{SO4})$$

يتكون من بركة زئبق مغطاة بعجينة زئبق مع كبريتات الزئبق الاحادية وكل ذلك مغمور في محلول يحتوي على ايونات الكبريتات

ثانيا // قطب المعدن / اوكسيد المعدن Metal/ Metal oxide electrode

هذه الاقطاب تكون عكسية بالنسبة لايونات OH في المحلول ومن الامثلة على ذلك

قطب الانتيمون | اوكسيد الانتيمون و قطب الزئبق | اوكسيد الزئبق الثنائي

١- قطب الانتيمون | اوكسيد الانتيمون

تمثيل القطب $Sb_2O_3, Sb \mid OH^-$

$$Sb_2O_{3\,(s)} + 3\,H_2O_{(L)} + 6\,e \longleftrightarrow 2\,Sb_{(s)} + 6OH$$

$$E = E° - \frac{0.0591}{6} \log\left(a_{oH^-}\right)^6$$

2-قطب الزئبق | اوكسيد الزئبق الثنائي

$Hgo, Hg \mid OH^-$

$$Hgo_{(s)} + H_2O_{(L)} + 2e^- \longleftrightarrow 2Hg_{(s)} + 2OH^-$$

$$E = E° - \frac{0.0591}{2} \log\left(a_{oH^-}\right)^2$$

تستعمل اقطاب المعدن / اوكسيد المعدن اقطاب مرجعية في المحاليل الحامضية او القاعدية لكن لا يستخدم القطب الاول منها لان اوكسيد الانتيمون غير مستمر يتحول الى اكاسيد اخرى لتعرضه لمحيط خارجي

اما قطب الزئبق | اوكسيد الزئبق يصلح للمحاليل القاعدية فقط لان اوكسيد الزئبق الثنائي يذوب في الوسط الحامضي

ومن فوائد هذه الاقطاب تستخدم لحساب PH مثلا لقطب الزئبق / اوكسيد الزئبق الثنائي

عند درجة ٢٥