

Класифікація електродних систем

Класифікація електродних систем (електродів)

- **Електроди першого роду (іонно-металеві)**
- **Електроди другого роду з ВРС сполукою
(Електроди порівняння)**
- **Газові електроди**
- **Окисно-відновні електроди (Red-Ox)**
- **Амальгамні**
- **Мембранні**

Електроди першого роду (іонно-металеві)

- Згідно рекомендацій IUPAC формалізований запис електроду :

$M^{z+} | M$ для метала та $Me^{z-} | Me$ для металоїда;

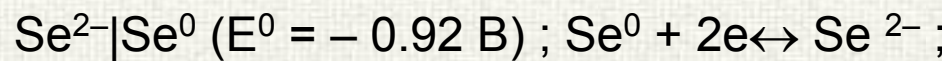
- Потенціалвизначальні реакції у формі реакцій відновлення, відповідно:



Приклади:



$$E_{Cu^{2+}/Cu^0} = E_{Cu^{2+}/Cu^0}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^0]}$$



$$E_{Se^0/Se^{2-}} = E_{Se^0/Se^{2-}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Se^{2-}]}{[Se^0]}$$

Рівняння Нернста записані в повній формі, але **активність твердої фази** $[Me^0]$ є константою, потенціал від неї не залежить, її не включають в явному вигляді, бо вона входить до E^0 , і запис спрощується:

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{1F} \ln [Ag^+]$$

Електрооди другого роду

- **Електрооди другого роду** - напівелементи, що складаються з металу, вкритого шаром його важкорозчинної сполуки **ВРС** (солі, оксиду, гідроксиду) і зануреного в розчин, який містить той самий аніон, що і важкорозчинна сполука металу електрооди.
- Особливість електроодів 2-го роду: *в електрохімічній реакції **іонізується метал**, але **потенціал визначає концентрація аніонів його малорозчинної сполуки**.*
- Електрооди 2-го роду широко використовуються як зручні в роботі і стабільні електрооди порівняння, зокрема, такі як *хлоридсрібний, каломельний, ртутно-сульфатний, група металоксидних електроодів*

Електроди другого роду.

Хлоридсрібний електрод - визначення

- Хлоридсрібний електрод – металевий Ag електрод, вкритий шаром ВРС хлориду срібла, якому відповідає **електрохімічна система**



- **Потенціалвизначальна реакція**



- **Електродний потенціал** розраховують за рівнянням:

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = 0.21 - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-]$$

Електроди другого роду.

Хлоридсрібний електрод - аналіз

- В дійсності потенціал електроду визначається концентрацією іонів срібла в розчині, а $E^0 = +0.81$ В. Але концентрація іонів срібла не може змінюватися вільно - вона залежить через добуток розчинності (ДР) $AgCl$ від концентрації аніонів Cl^- :

$$ДР = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 10^{-10.3}, \quad [Ag^+] = ДР / [Cl^-]$$

В первинній розширеній формі рівняння Нернста записується як:

$$E_{AgCl/Ag} = 0.81 + \frac{RT}{F} \ln [Ag^+] = 0.81 + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{ДР}{Cl^-} \right]$$

$$E_{AgCl/Ag} = 0.81 + 0.059 \lg(10^{-10.3}) - 0.059 \lg [Cl^-]$$

Перші два доданки є сталими і дають в сумі значення E^0 , а саме: $E^0 = 0.81 - (0.059 \cdot 10.3) = +0.21$ В.

Лабораторний хлоридсрібний електрод порівняння

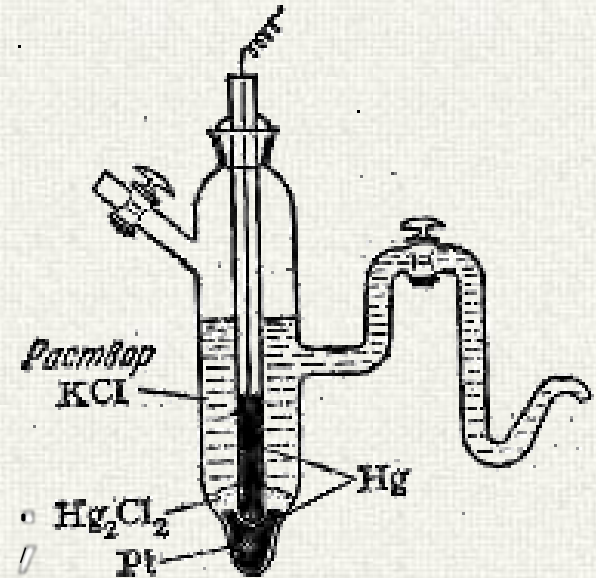


Електроди другого роду: Каломельний.

- **Електрохімічна система:**



- **Потенціалвизначальна реакція**



- **Електродний потенціал** розраховують за рівнянням:

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +0.24 - \frac{RT}{2F} \ln [\text{Cl}^-]^2$$

PS. Обидві двійки в другому доданку скорочуються

Електроди другого роду: Оксидно-ртутний (Меркуроксидний).

- Представник групи електродів 2-го роду, роль аніонів важкорозчинних сполук в яких відіграють гідроксид-іони.

Електрохімічна система:



Потенціалвизначальна реакція



Електродний потенціал розраховують як :

$$E_{\text{HgO}/\text{OH}^-} = +0.92 - \frac{RT}{2F} \ln [\text{OH}^-]^2$$

Електроди другого роду: Оксидно-сурм'яний.

- **Електрохімічна система:**



- **Потенціалвизначальна реакція**



- **Електродний потенціал** розраховують як :

$$E_{\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{OH}^-} = +0.145 - 2.3 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

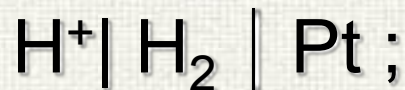
Таким чином, вимірювання потенціалу електроду другого роду і розрахунок за рівнянням Нернста – зручний спосіб визначення добутоків розчинності малорозчинних сполук (потенціал вимірюють в насиченому розчині з надлишком малорозчинної сполуки).

Газові електроди. Визначення

- **Газовий електрод** є напівелементом, який складається з інертного металевого провідника, на поверхні якого реагує речовина, одна з форм якої газоподібна, а інша – міститься у вигляді іонів в розчині. Матеріал електроду участі в реакції не приймає, а лише забезпечує місце для її перебігу. Важливою особливістю всіх газових електродів є залежність потенціалу від парціального тиску газу
- Найбільш важливі газові електроди:**
- **водневий електрод** – основа водневої шкали потенціалів і стандартний електрод порівняння,
 - електродні процеси за участю водню і кисню – (**кисневий електрод**) найважливіші в корозії,
 - **хлорний електрод** – основа технології виробництва хлору і лугу.
- Всі ці речовини використовуються і в спеціальних хімічних джерелах струму.

Газові електроди : Водневий.

- **Електрохімічна система :**



- **Потенціалвизначальні реакції :**

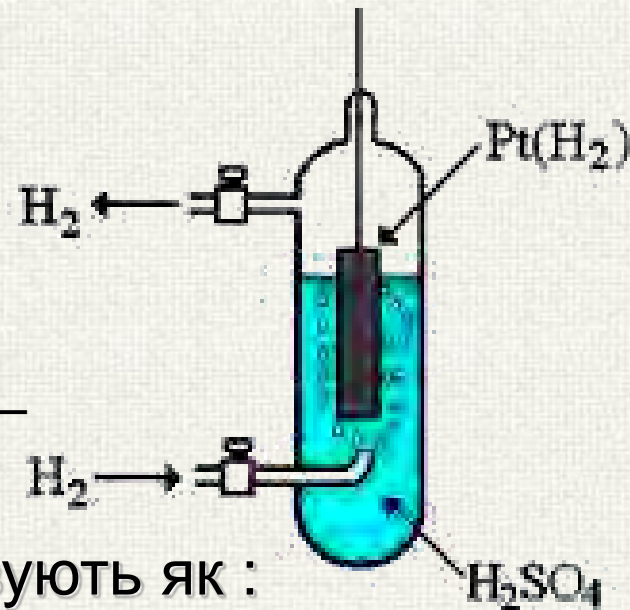


- **Електродний потенціал** розраховують як :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^0 - 2.3 \frac{RT}{2F} \lg \left[\frac{(\text{H}^+)^2}{p_{\text{H}_2}} \right]$$

Параметр p_{H_2} - парціальний тиск газу, при $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$ рівняння спрощується:

$$E = - 0.059 \text{ рН}$$



Газові електроди : Кисневий.

■ **Електрохімічна система** : $\text{OH}^-|\text{O}_2|\text{Pt}$;

■ **Потенціалвизначальні реакції** :



Електродний потенціал розраховують як :

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = +0.401 - 2.3 \frac{RT}{4F} \lg \left[\frac{p_{\text{O}_2}}{(\text{OH}^-)^4} \right]$$

При $p_{\text{O}_2} = 1$ атм одержимо:

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = +0.401 - 2.3 \frac{RT}{F} \lg \left[\frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]^4} \right] = 0.401 + 0.83 + 0.059 \lg [\text{H}^+]$$

тобто $E = 1.23 - 0.059 \text{pH}$

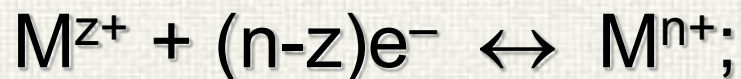
PS. Концентрація OH^- -іонів визначається через pH і константу рівноваги води

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Окисно-відновні електроди (Red-Ox)

- **Редоксі електроди** - інертні електроди, на яких здійснюється реакція, де всі учасники знаходяться в розчині, і не беруть участь метали або газу.

- **Потенціалвизначальна реакція :**



- **Електродний потенціал** розраховують як

$$E_{MZ^{+} / MN^{+}} = E^0 + \frac{RT}{(n - z)F} \ln \frac{[M^n]}{[M^z]}$$

Окисно-відновні електроди: Приклади

Окисно-відновні електроди

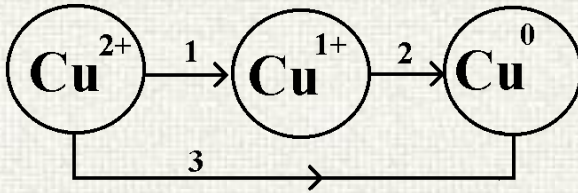
Потенціал, В

■ Fe^{3+}	$+ e^-$	$\leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	$E^0 = +0.78$
■ Cu^{2+}	$+ e^-$	$\leftrightarrow \text{Cu}^+$	$E^0 = +0.34$
■ Cr^{3+}	$+ e^-$	$\leftrightarrow \text{Cr}^{2+}$	$E^0 = -0.41$
■ MnO_4^-	$+ e^-$	$\leftrightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	$E^0 = +0.56$

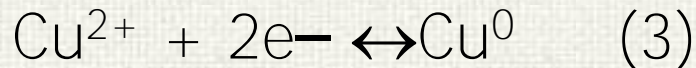
Правило Лютера

Надає зв'язок між стандартним потенціалом сумарної електродної реакції і стандартними потенціалами проміжних електродних реакцій.

Правило Лютера



- Рівняння, що пов'язує залежність між стандартним потенціалом сумарної електродної реакції і стандартними потенціалами проміжних електродних реакцій, носить назву **правило Лютера**.



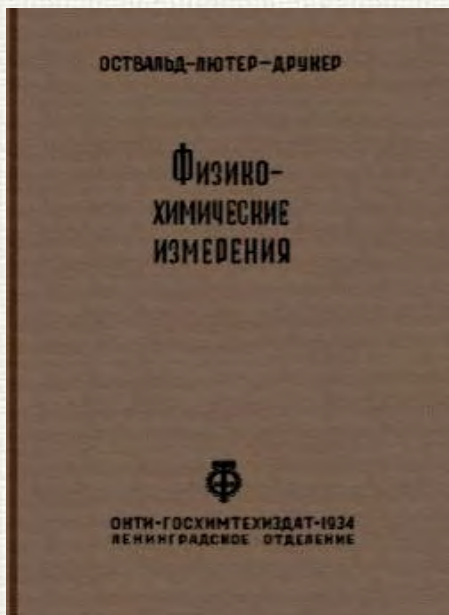
$$E_3 n_3 = E_1 n_1 + E_2 n_2$$

- В загальному вигляді правило Лютера є прямим наслідком закону збереження енергії – зміна вільної енергії у будь-якому процесі не залежить від шляху процесу, а визначається лише початковим і кінцевим станом системи

NB : Лютери в історії



ЛЮТЕР МАРТИН (Luther, Martin) (1483–1546),
німецький релігійний діяч,
фундатор руху Реформації



Раритет з кафедральної бібліотеки – монографія за авторства Оствальда, Лютера і Друкера



Мартин Лютер Кінг. Нобелівська премія миру, 1964 р.
Американський священник і борець за громадянські права

Амальгамні електроди

- **Амальгамні електроди** - напівелементи, в яких амальгама металу перебуває в контакті з розчином, в якому містяться іони цього металу:



- **Потенціал визначальна реакція** :



- **Електродний потенціал** розраховують як

$$E_{MZ+/M} = E^0_{MZ+/M} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[M^{z+}]}{[M^0]}$$

M^0 - концентрація розчиненого металу в амальгамі

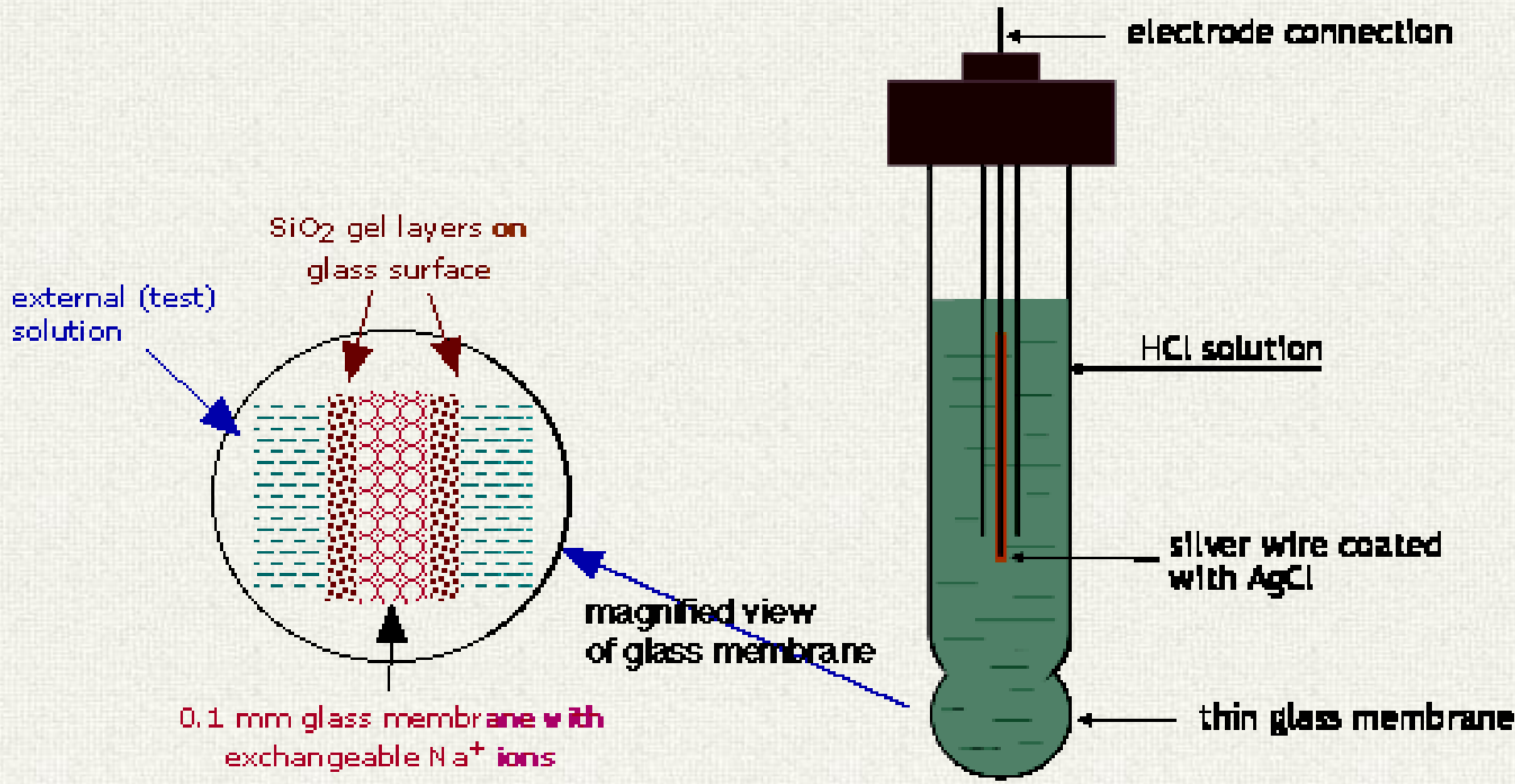
Мембранні електроди

- Мембранні (іоноселективні) електроди містять іонопровідну мембрану – полімерну або скляну – по обидва боки якої знаходиться розчини, до складу одного з яких входять іон, який може перетинати її без зміни ступеню окиснення, а потенціал на міжфазній межі залежить лише від активності цього іона.
- Відома значна кількість іоноселективних електродів (сенсорів), що використовуються для визначення вмісту окремих іонів і сполук в розчинах, зокрема: гідроксид- та гідроксоній-іонів, хлорид-, сульфід- та нітрат-аніонів, катіонів літію, амонію, кальцію, магнію та багатьох інших.

Мембранні електроди: Скляний.

- Скляний електрод - спеціальна конструкція, яка використовується для вимірювання рН розчинів-герметична ємність у вигляді трубки зі скла, до складу якого входять оксиди Na_2O , Li_2O , закритої тонкою скляною плівкою (мембраною). Фарадей ще в 1834 р. показав, що скло з домішкою оксидів лужних металів має іонну провідність, тобто є твердим електролітом, в якому провідність забезпечується іонами лужного металу. Іони водню H^+ з малим кристалографічним радіусом можуть також проникати через мембрану. Внутрішню частину трубки заповнюють *стандартним розчином з постійним значенням рН*. У цей розчин занурений внутрішній електрод 2-го роду (наприклад, хлоридсрібний електрод в розчині HCl).

Будова мембрани та конструкція скляного електрода



Мембранні електроди: Скляний.

Скляний електрод занурюють у реактор, заповнений розчином з невідомим значенням рН. Якщо в зовнішній розчин помістити другий електрод, такий же як і внутрішній, то різниця потенціалів між ними відрізнятима від нуля лише на величину, яка залежить тільки від рН зовнішнього розчину, тобто **ЕРС** реактора є **дифузійним потенціалом на скляній мембрані**

- Таким чином потенціал електрода дорівнює

$$E = E^0 + 0.059 \lg \frac{[H^+]_{\text{ЗОВН}}}{[H^+]_{\text{ВНУТР}}}$$

де $[H^+]_{\text{ВНУТР}}$ – концентрація іонів H^+ у електроді, відома константа.

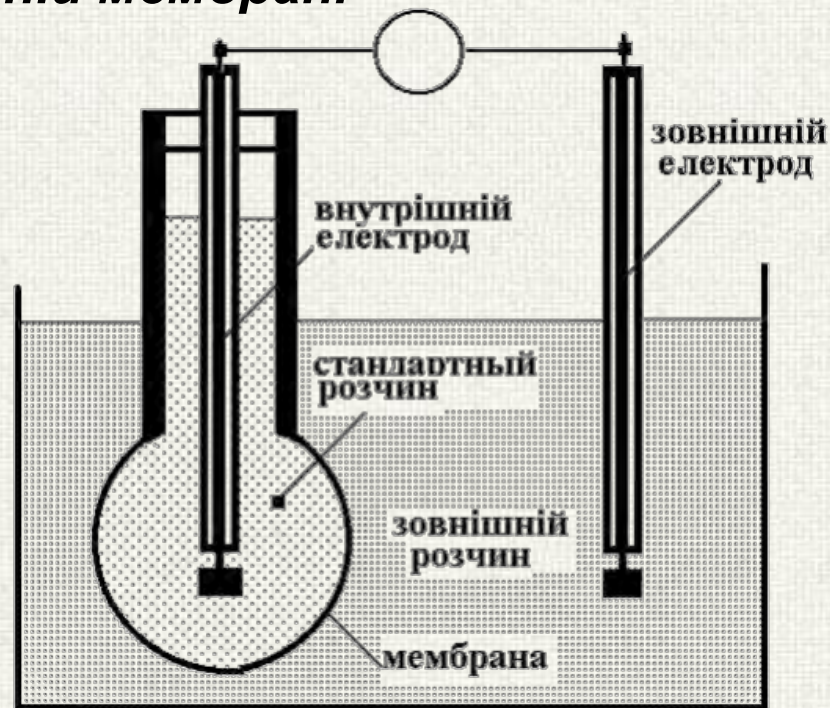


Схема вимірювання рН розчину скляним електродом

Мембранні електроди: вимірювання рН розчинів скляним електродом.



Вимірювання рН



Арнольд Бекман
(1900-2004) з першим
промисловим рН-метром



рН-метр : реалії сьогодення