

# **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)

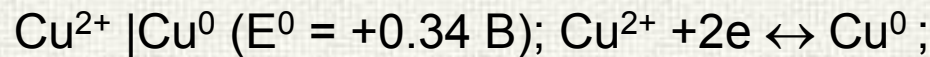
- Згідно рекомендацій IUPAC формалізований запис електроду :

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

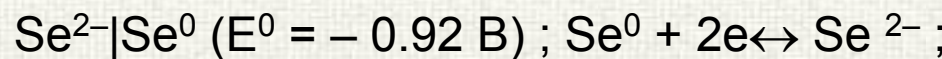
- Потенціалвизначальні реакції у формі реакцій відновлення, відповідно:



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



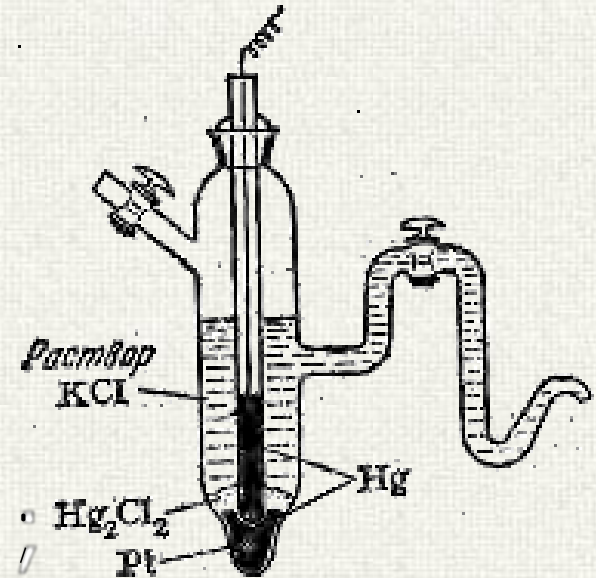


# Електроди другого роду: Каломельний.

- **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).

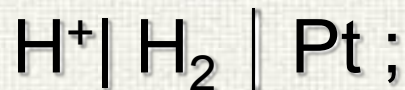
# Газові електроди. Визначення

- **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 :**

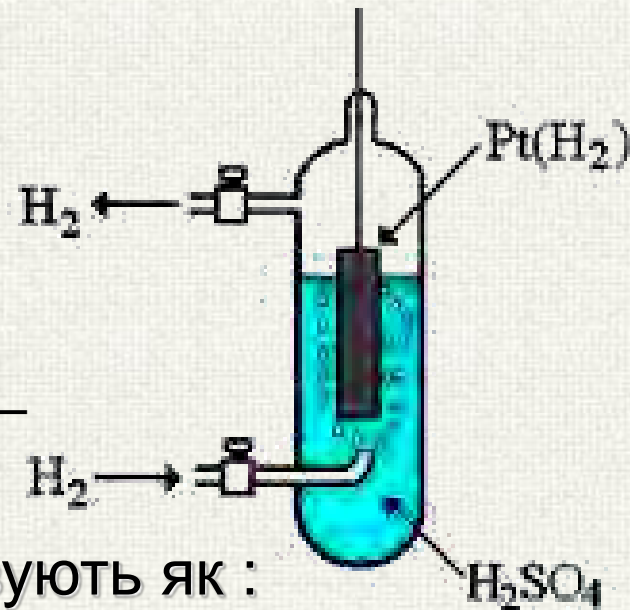


- **Електродний потенціал** розраховують як :

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

Параметр  $p_{\text{H}_2}$  - 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  $E = 1.23 - 0.059 \text{pH}$

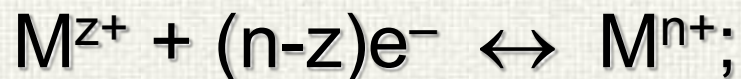
PS. Концентрація  $\text{OH}^-$ -іонів визначається через  $\text{pH}$  і константу рівноваги води

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

# 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*

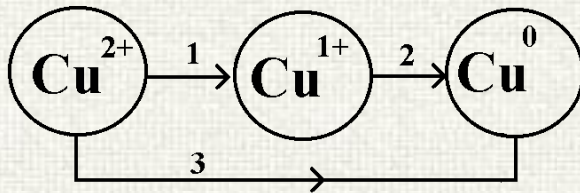
## *Потенціал, В*

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

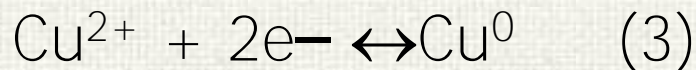
## *Правило Лютера*

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**.



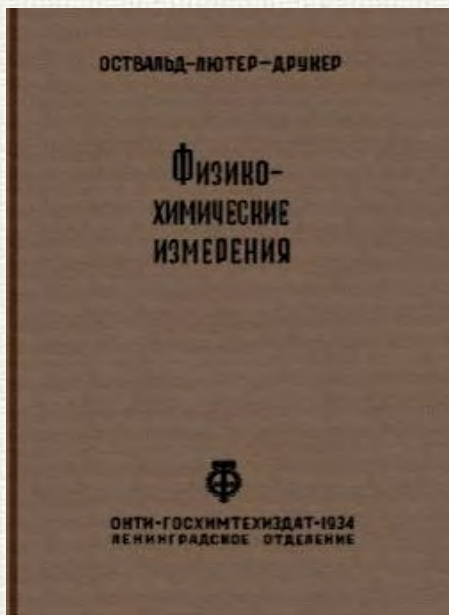
$$E_3 n_3 = E_1 n_1 + E_2 n_2$$

- 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

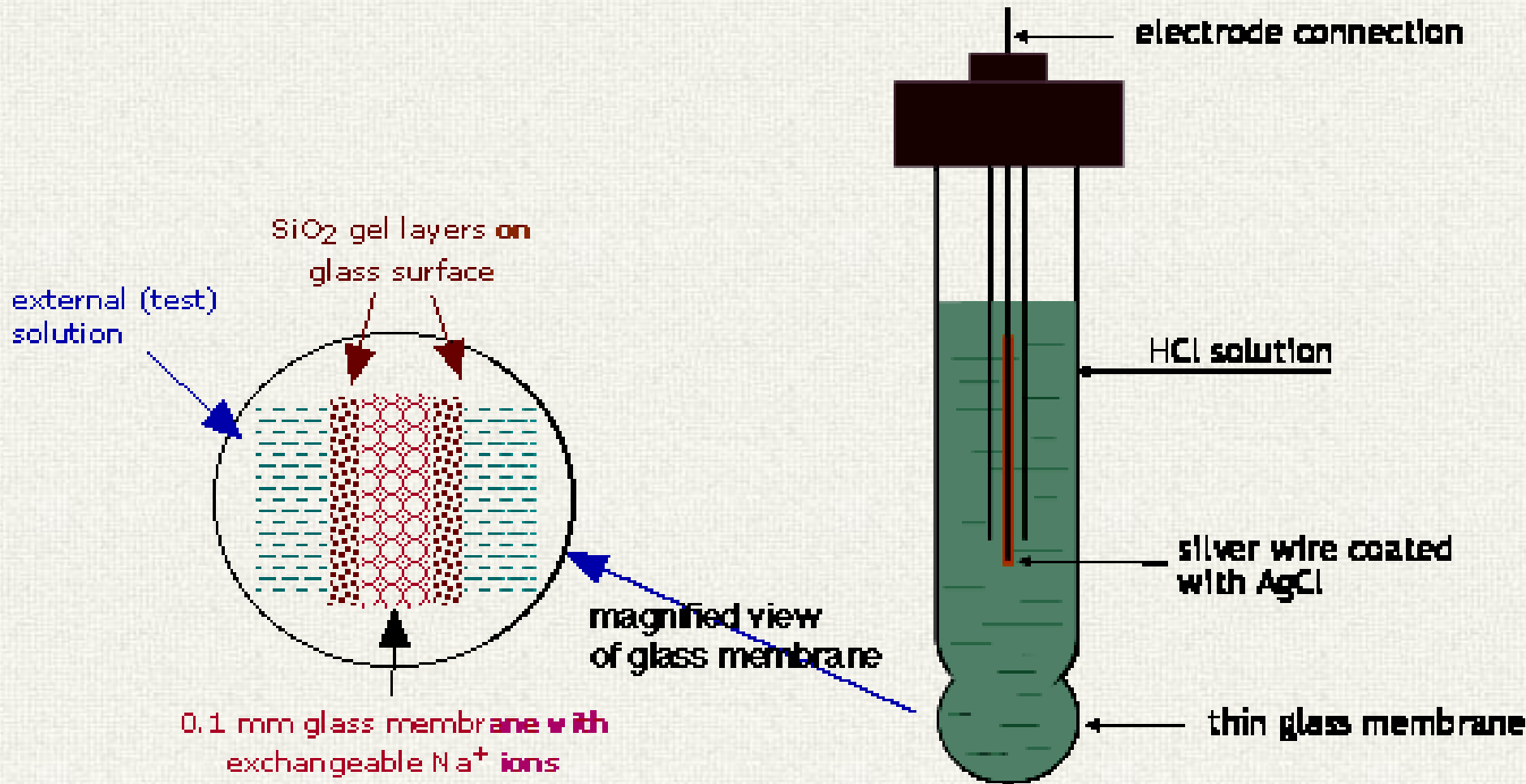
- Мембранні (іоноселективні) електроди містять іонопровідну мембрану – полімерну або скляну – по обидва боки якої знаходиться розчини, до складу одного з яких входять іон, який може перетинати її без зміни ступеню окиснення, а потенціал на міжфазній межі залежить лише від активності цього іона.
- Відома 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  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ , 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  $\text{H}^+$  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  $\text{HCl}$ ).



# 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 відрізнятиметься 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.

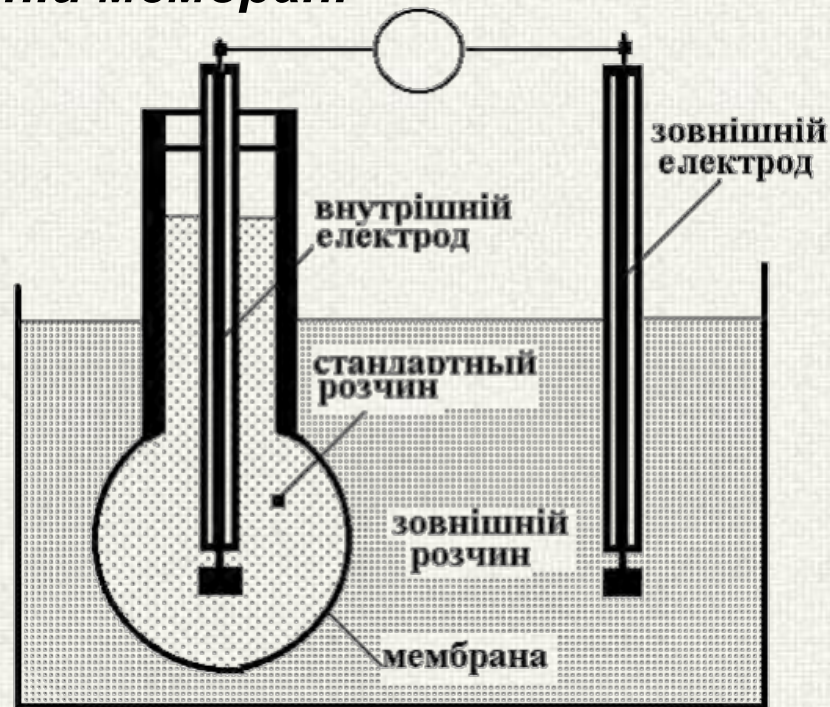


Схема вимірювання рН розчину скляним електродом



# Мембранні електроди: вимірювання рН розчинів скляним електродом.



# Вимірювання рН



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



**Реалії сьогодення**