

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)

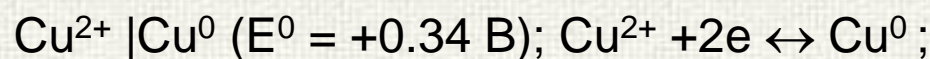
- Згідно рекомендацій IUPAC формалізований запис електроду :

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

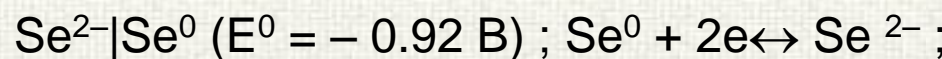
- Потенціалвизначальні реакції у формі реакцій відновлення, відповідно:



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:

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

Електроди другого роду

- **Електроди 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 електроду.
- Особливість електродів 2-го роду: *в електрохімічній реакції **іонізується метал**, але **потенціал визначає концентрація аніонів його малорозчинної сполуки**.*
- Електроди 2-го роду широко використовуються як зручні в роботі і стабільні електроди порівняння, зокрема, такі як *хлоридсрібний, каломельний, ртутно-сульфатний, група металоксидних електродів*

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

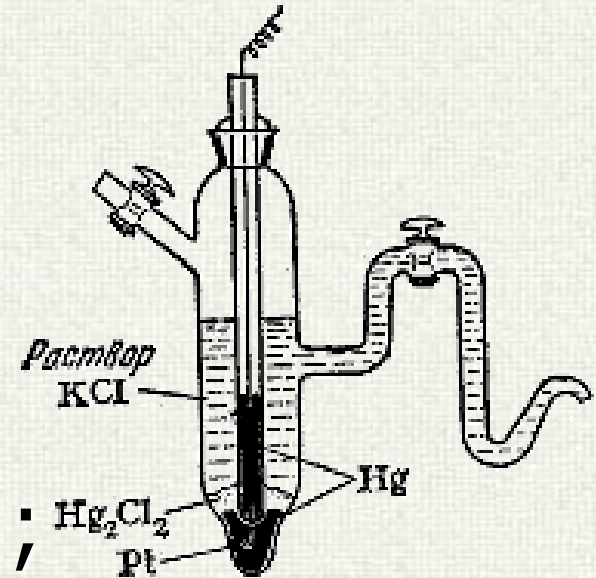


Електроди другого роду: Каломельний.

- **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

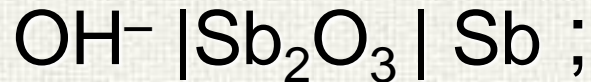


Електродний потенціал розраховують як :

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

Електроди другого роду: Оксидно-сурм'яний.

- **Електрохімічна система:**



- **Потенціалвизначальна реакція**



- **Електродний потенціал** розраховують як :

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

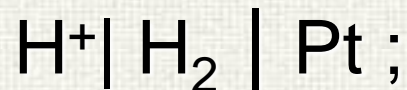
Таким чином, вимірювання потенціалу електроду другого роду і розрахунок за рівнянням Нернста – зручний спосіб визначення добутків розчинності малорозчинних сполук (потенціал вимірюють в насиченому розчині з надлишком малорозчинної сполуки).

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:

$$E = - 0.059 \text{pH}$$

