Газові електроди : Кисневий.

- ***Електрохімічна система*** : $OH^-|O_2|Pt$;
- ***Потенціалвизначальні реакції :***

$O_2 + 2H_2O + 4e \leftrightarrow 4OH^-$ (pH>7) ;

$O_2 + 4H^+ + 4e \leftrightarrow 2H_2O$ (pH<7)

Електродний потенціал розраховують як :

$$E_{O2/OH-} = +0.401 - 2.3\frac{RT}{4F}\lg\left[\frac{p_{O2}}{(OH-)^4}\right]$$

При pO_2=1 атм одержимо:

$$E_{O2/OH-} = +0.401 - 2.3\frac{RT}{F}\lg\left[\frac{10^{-14}}{[H^+]}\right] = 0.401 + 0.83 + 0.059\lg\left[H^+\right]$$

тобто E = $1.23 - 0.059\,pH$

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

$$K_W = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

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 гази.
- ***Потенціалвизначальна реакція :***

$$M^{z+} + (n-z)e^- \leftrightarrow M^{n+};$$

- ***Електродний потенціал*** розраховують як

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

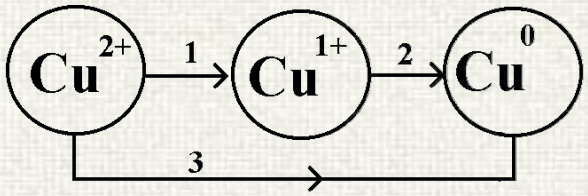
Окисно-відновні електроди: Приклади

Окисно-відновні електроди	***Потенціал, В***
$Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$	$E^0 = +0.78$
$Cu^{2+} + e^- \leftrightarrow Cu^{+}$	$E^0 = +0.34$
$Cr^{3+} + e^- \leftrightarrow Cr^{2+}$	$E^0 = -0.41$
$MnO_4^- + e^- \leftrightarrow MnO_4^{2-}$	$E^0 = +0.56$

Правило Лютера

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

Правило Лютера



$Cu^{2+} + e^- \leftrightarrow Cu^{+}$ (1)

$Cu^{+} + e^- \leftrightarrow Cu^{0}$ (2)

$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu^{0}$ (3)

- 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 процеса, а визначається лише початковим і кінцевим станом системи

NB : Лютери в історії

ЛЮТЕР МАРТИН (Luther, Martin) (1483–1546), немецький 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:

$$M^{z+} | M_m, Hg$$

- ***Потенціалвизначальна реакція :***

$$mM^{z+} + zme^- \leftrightarrow M_mHg;$$

- ***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

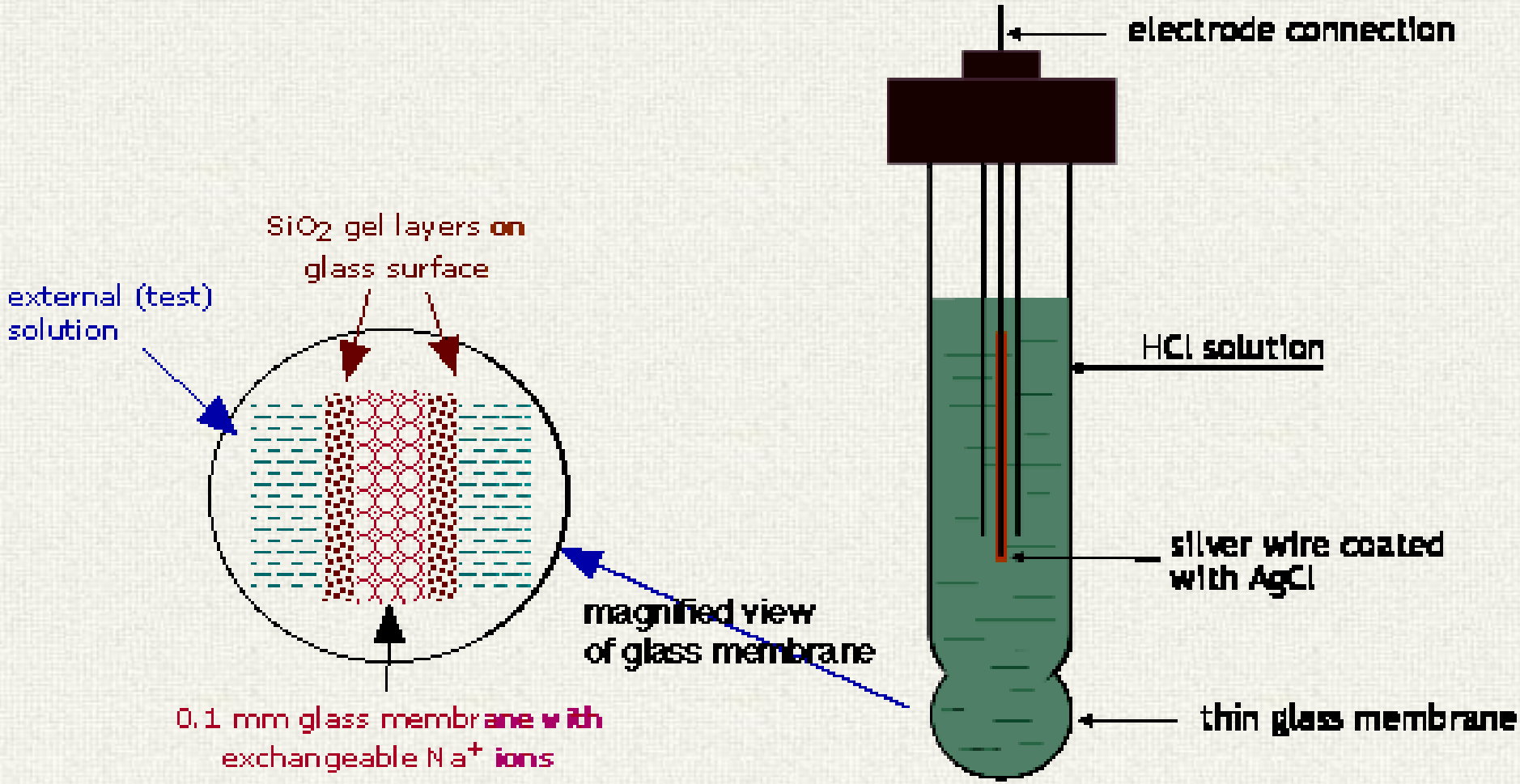
Мембранні електроди

- 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 pH 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 pH.* 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 pH. 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 pH зовнішнього розчину,тобто **ЕРС** реактора є ***дифузійним потенціалом на скляній мембрані***

- Таким чином потенціал електрода дорівнює

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

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

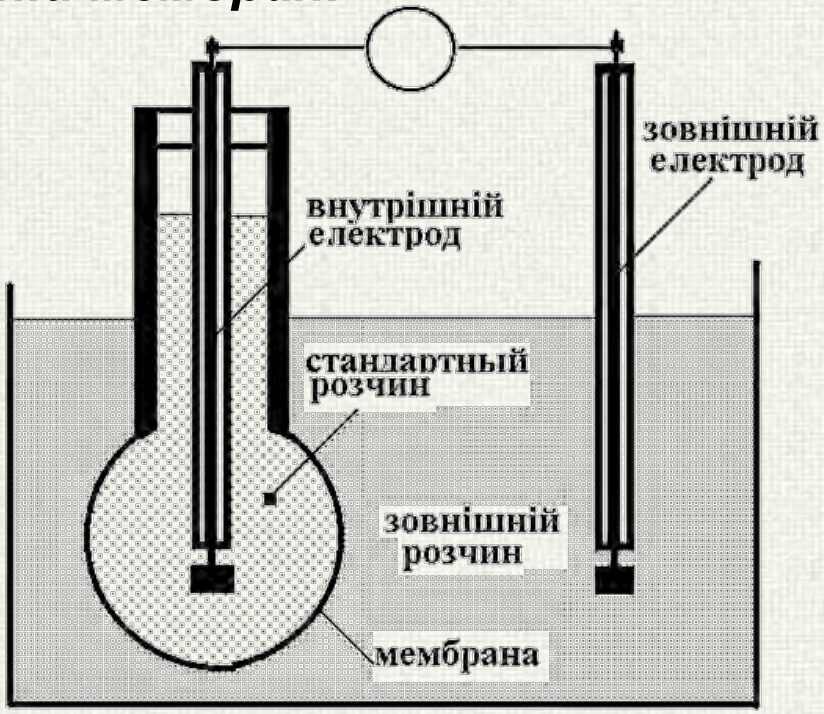


Схема вимірювання pH розчину скляним електродом

Мембранні електроди: вимірювання pH розчинів скляним електродом.

Вимірювання pH

Арнольд Бекман

(1900-2004) з першим промисловим **pH-метром**

pH-метр: реалії сьогодення