

КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОДОВ

Окислительно-восстановительные электроды

состоят из инертного металлического проводника, опущенного в раствор, содержащий окислительно-восстановительную систему:

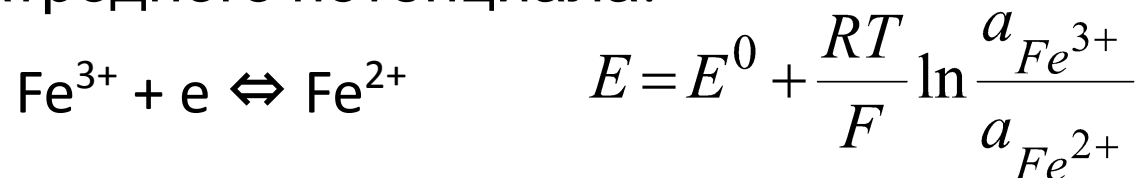


Потенциалопределяющая реакция: $\text{Ox} + z\text{e} \rightleftharpoons \text{Red}$.

Уравнение для электродного потенциала:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

Окислительно-восстановительные системы подразделяют на *простые и сложные*. В *простых* системах в результате электродной реакции происходит лишь изменение валентности компонентов. Например, для электрода $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \mid \text{Pt}$ потенциалопределяющая реакция и уравнение электродного потенциала:



При увеличении рН электролита соль Fe^{3+} гидролизуется (при $pH \geq 3$ образуется $Fe(OH)_3$) и активность Fe^{3+} определяется ПР _{$Fe(OH)_3$} :

$$a_{Fe^{3+}} = \frac{ПР_{Fe(OH)_3}}{a_{OH^-}^3} \quad E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{ПР_{Fe(OH)_3}}{a_{Fe^{2+}} \cdot a_{OH^-}^3}$$

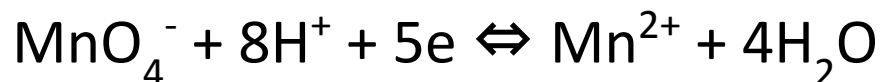
т.е. равновесный потенциал зависит от рН раствора. При дальнейшем увеличении $pH \geq 8$ гидролизу подвергаются соли Fe^{2+} , образуется $Fe(OH)_2$. Концентрация ионов Fe^{2+} определяется уравнением:

$$a_{Fe^{2+}} = \frac{ПР_{Fe(OH)_2}}{a_{OH^-}^2}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{ПР_{Fe(OH)_3}}{ПР_{Fe(OH)_2} \cdot a_{OH^-}} = E^{0'} - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-}$$

Таким образом, при подщелачивании сохраняется зависимость от рН окислительно-восстановительного ферри-ферро электрода.

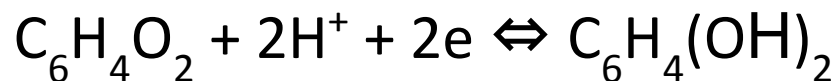
В **СЛОЖНЫХ** системах происходит не только изменение валентности, но и состава ионов. Например, для электрода MnO_4^- , Mn^{2+} , H^+ , $\text{H}_2\text{O} \mid \text{Pt}$ потенциалопределяющая реакция и уравнение для электродного потенциала:



$$E = E^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$

Органические окислительно-восстановительные электроды, например, **хингидронный электрод**: $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \mid \text{Pt}$

Хингидрон – слаборастворимое эквимолекулярное соединение хинона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ и гидрохинона $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. Эти вещества образуют с ионами водорода обратимую окислительно-восстановительную систему:



Инертный электрод (Au или Pt), помещенный в раствор, содержащий хинон, гидрохинон и ионы водорода, принимает потенциал, определяемый активностью этих трех веществ:

В кислых растворах хингидрон дает равные концентрации хинона и гидрохинона, поэтому, потенциал хингидронного электрода зависит только от активности ионов водорода:

$$E = E_{x_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2 \cdot a_x}{a_{\text{гх}}}$$

$$E = 0,699 - \frac{2,3RT}{F} pH$$

0,699 В – стандартный потенциал хингидронного электрода.

Хингидронный электрод прост по устройству, быстро приходит в равновесное состояние, устойчив к ядам и окислительным агентам. Для измерения рН в исследуемый раствор добавляют небольшое количество хингидрона и измеряют потенциал платинового электрода в этом растворе.

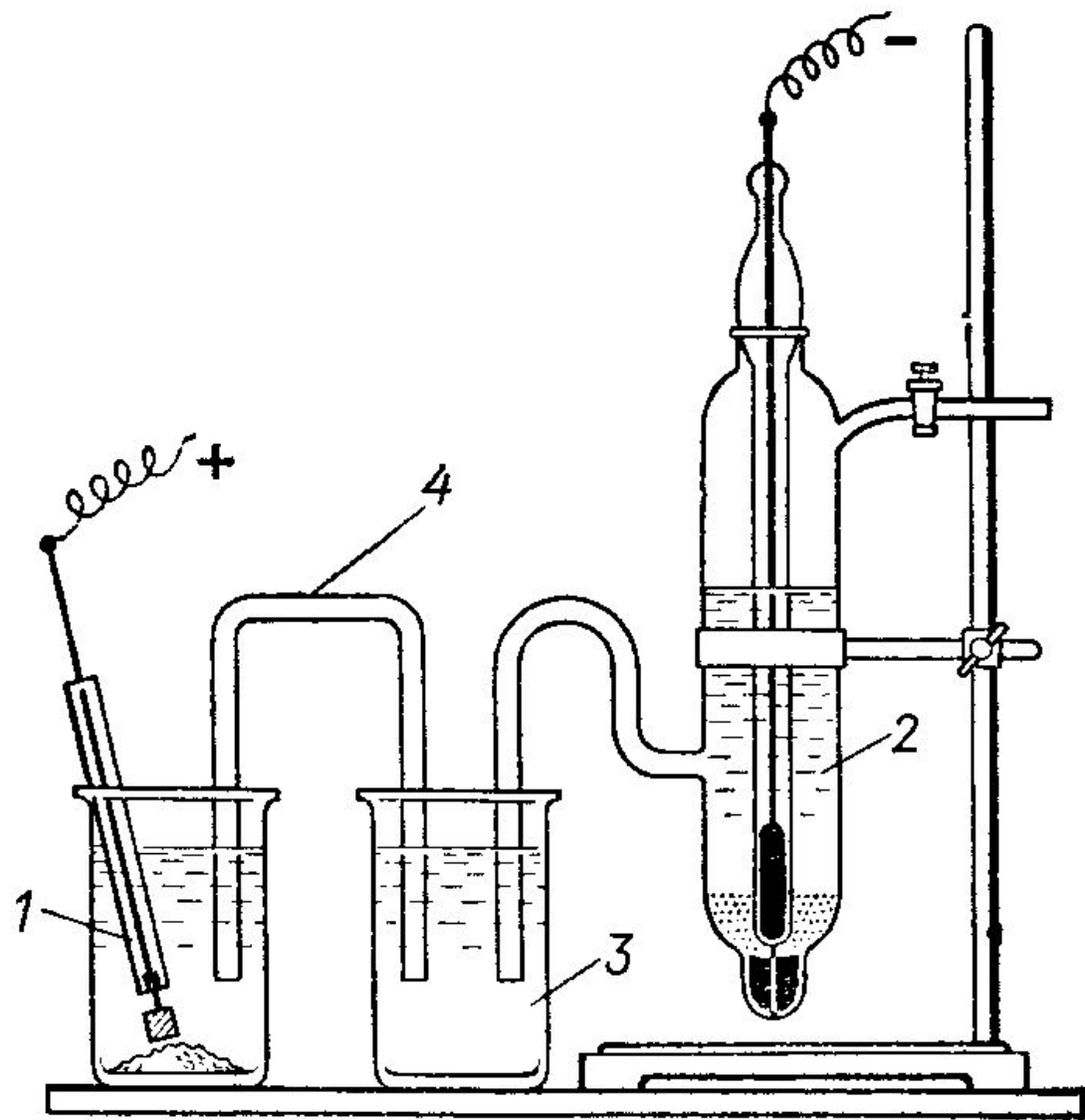


Рис. 59. Гальваническая цепь для измерения рН с помощью хингидронного электрода:

Правило Лютера. Систему, состоящую из металла M в растворе, содержащем ионы этого металла в двух степенях окисления $M^{z_1^+}$ и $M^{z_2^+}$ можно представить как совокупность трех систем: - электроды I рода и - окислительно-восстановительный электрод. Для электродов I рода справедливы следующие соотношения:

$$M^{z_1^+} + z_1 e = M \quad E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln a_{M^{z_1^+}} \quad \Delta G_1 = -z_1 F E_1$$

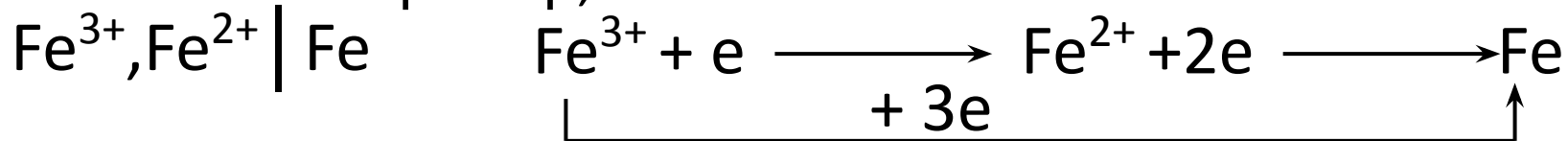
$$M^{z_2^+} + z_2 e = M \quad E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{z_2 F} \ln a_{M^{z_2^+}} \quad \Delta G_2 = -z_2 F E_2$$

Для окислительно-восстановительного электрода:

$$M^{z_2^+} + (z_2 - z_1) e = M^{z_1^+} \quad E_{2-1} = E_{2-1}^0 + \frac{RT}{(z_2 - z_1) F} \ln \frac{a_{M^{z_2^+}}}{a_{M^{z_1^+}}}$$

$$\Delta G_{2-1} = (z_2 - z_1) F E_{2-1}$$

Правило Лютера используют, когда экспериментальное определение одного из стандартных потенциалов затруднено или невозможно. Если известны значения двух стандартных потенциалов, то третий может быть рассчитан. Например,



$$3E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}/\text{Pt}}^0 + 2E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 \quad E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}; \quad E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77 \text{ В},$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = \frac{0,77 + 2 \cdot (-0,44)}{3} = -0,036 \text{ В}.$$

Для системы $\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ \mid \text{Cu}$

известны: $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}; \quad E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 = +0,52 \text{ В},$

Необходимо $E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+/\text{Pt}}^0$:

найти: $2E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+/\text{Pt}}^0 + E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0,$

$$E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+/\text{Pt}}^0 = 2 \cdot 0,34 - 0,52 = +0,16 \text{ В}.$$

рассмотренных выше электродов тем, что на них идет обмен не электронами, а ионами. Они представляют собой мембрану, контактирующую с раствором, содержащим ионы, способные обмениваться с ионами мембраны. Такими ионами могут быть ионы водорода (стеклянные электроды с водородной функцией), любые катионы (катионообменные мембраны) или анионы (анионообменные мембраны).

В качестве мембран в этих электродах используются стекло определенного сорта, монокристаллы (галогениды и сульфиды ряда металлов), несмешивающиеся с водой жидкости.

Наиболее распространенным ионселективным электродом с твердой мембраной является **стеклянный электрод**. Электрод изготовлен из специального электродного стекла, способного обмениваться ионами водорода с раствором:

$$E_{cm} = E_{cm}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a'_{H^+}}$$

Фактически в реакцию обмена вовлекаются не только ионы водорода, но и ионы щелочного металла стекла:



$$K_{об} = \frac{a_{H^+} \cdot a'_{M^+}}{a_{M^+} \cdot a'_{H^+}} \qquad \frac{K_{об} \cdot a_{M^+}}{a_{H^+}} = \frac{a'_{M^+}}{a'_{H^+}}$$

Выразим отношение $\frac{a_{H^+}}{a'_{H^+}} = \frac{a_{H^+} + K_{об} \cdot a_{M^+}}{\underbrace{a'_{H^+} + a'_{M^+}}$

Сумма активностей ионов водорода и металла в стекле постоянна, обозначим ее через a и подставим в уравнение потенциала

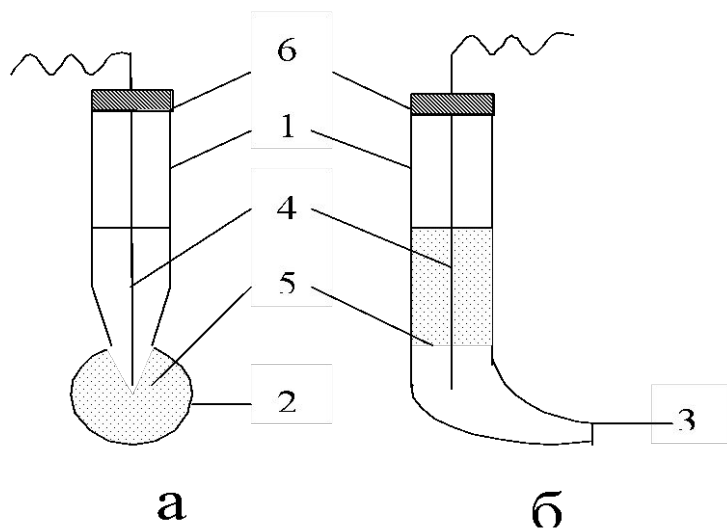
$$E_{см} = E_{см}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a'_{H^+}}$$

$$E = E_{см}^{0'} + \frac{2,3RT}{F} \lg(a_{H^+} + K_{об} \cdot a_{M^+}) \qquad E_{см}^{0'} = E_{см}^0 - \frac{2,3RT}{F} \lg a$$

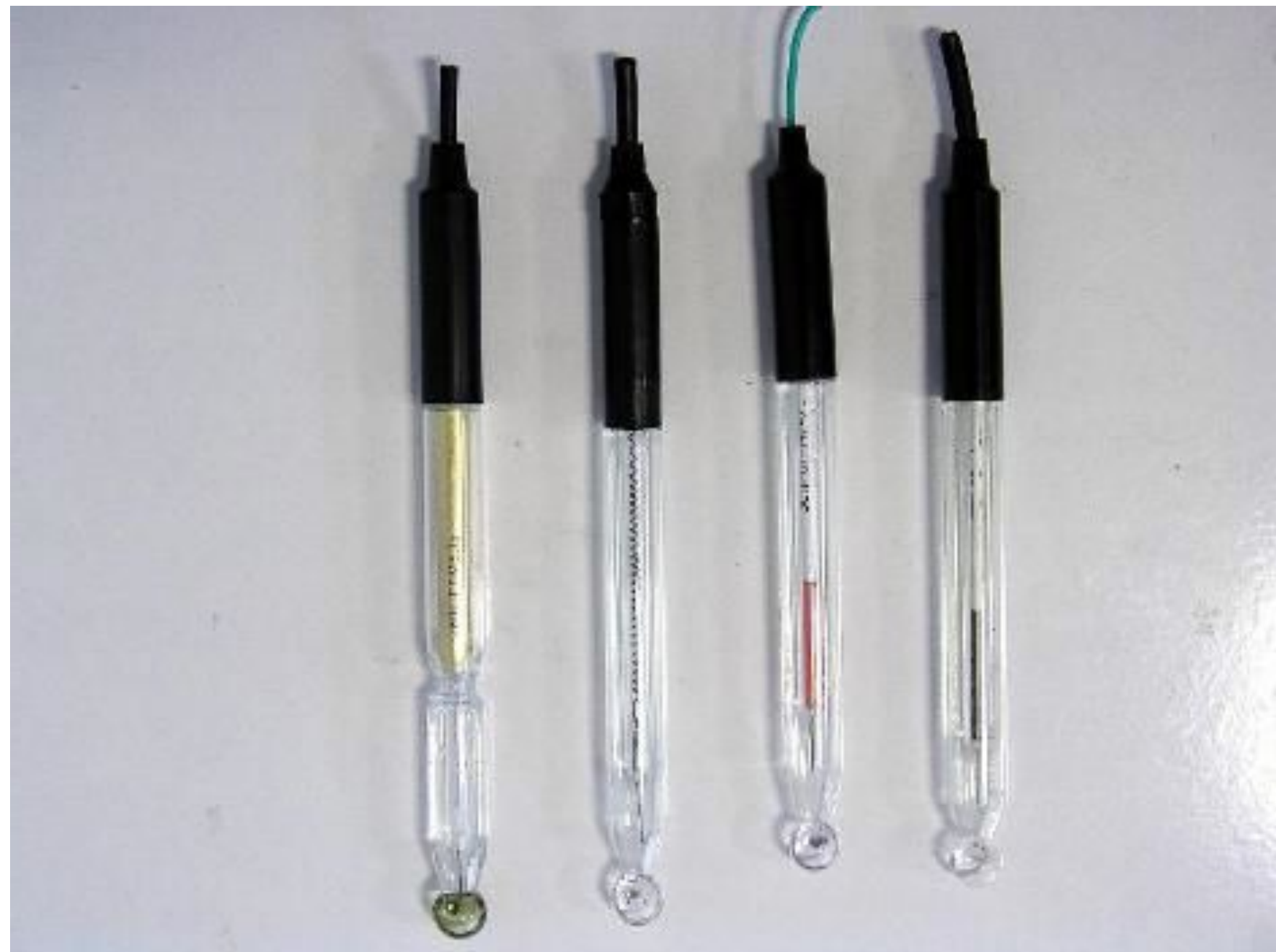
$$K_{об} \cdot a_{M^+} \gg a_{H^+} \quad E_{см} = E_{см}^{0'} + \frac{2,3RT}{F} \lg(K_{об} \cdot a_{M^+})$$

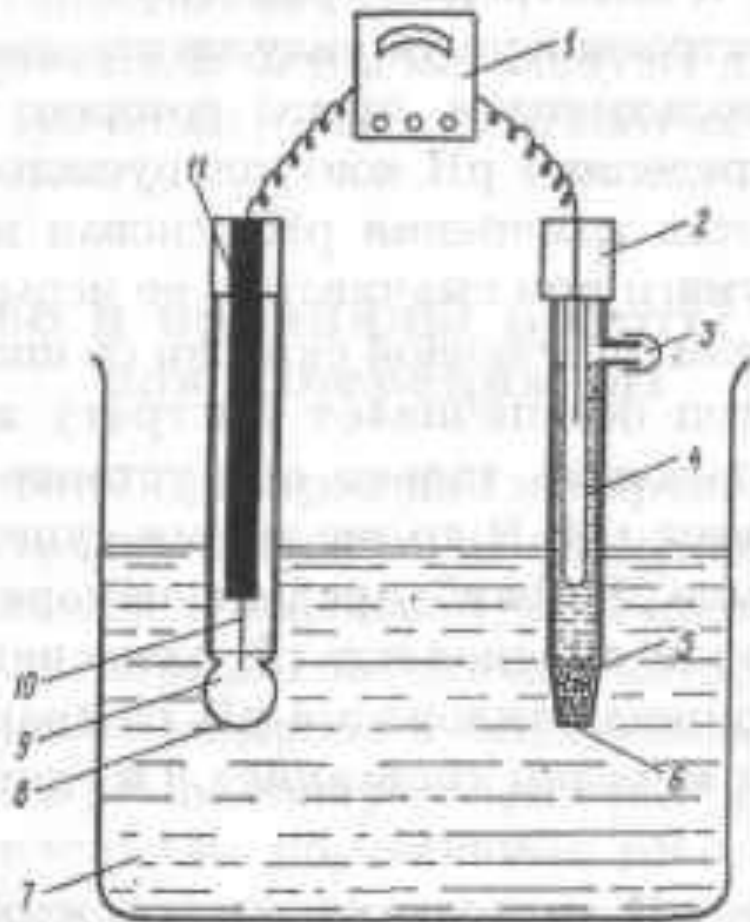
$$a_{H^+} \gg K_{об} \cdot a_{M^+} \quad E_{см} = E_{см}^{0'} + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{H^+} = E_{см}^{0'} - b \cdot pH$$

Таким образом, в сильно щелочных растворах потенциал электрода зависит от активности ионов металла, стеклянный электрод приобретает металлическую функцию, в кислых, нейтральных и слабощелочных растворах стеклянный электрод обладает водородной функцией. Верхняя граница pH, до которой сохраняется водородная функция, зависит от сорта стекла



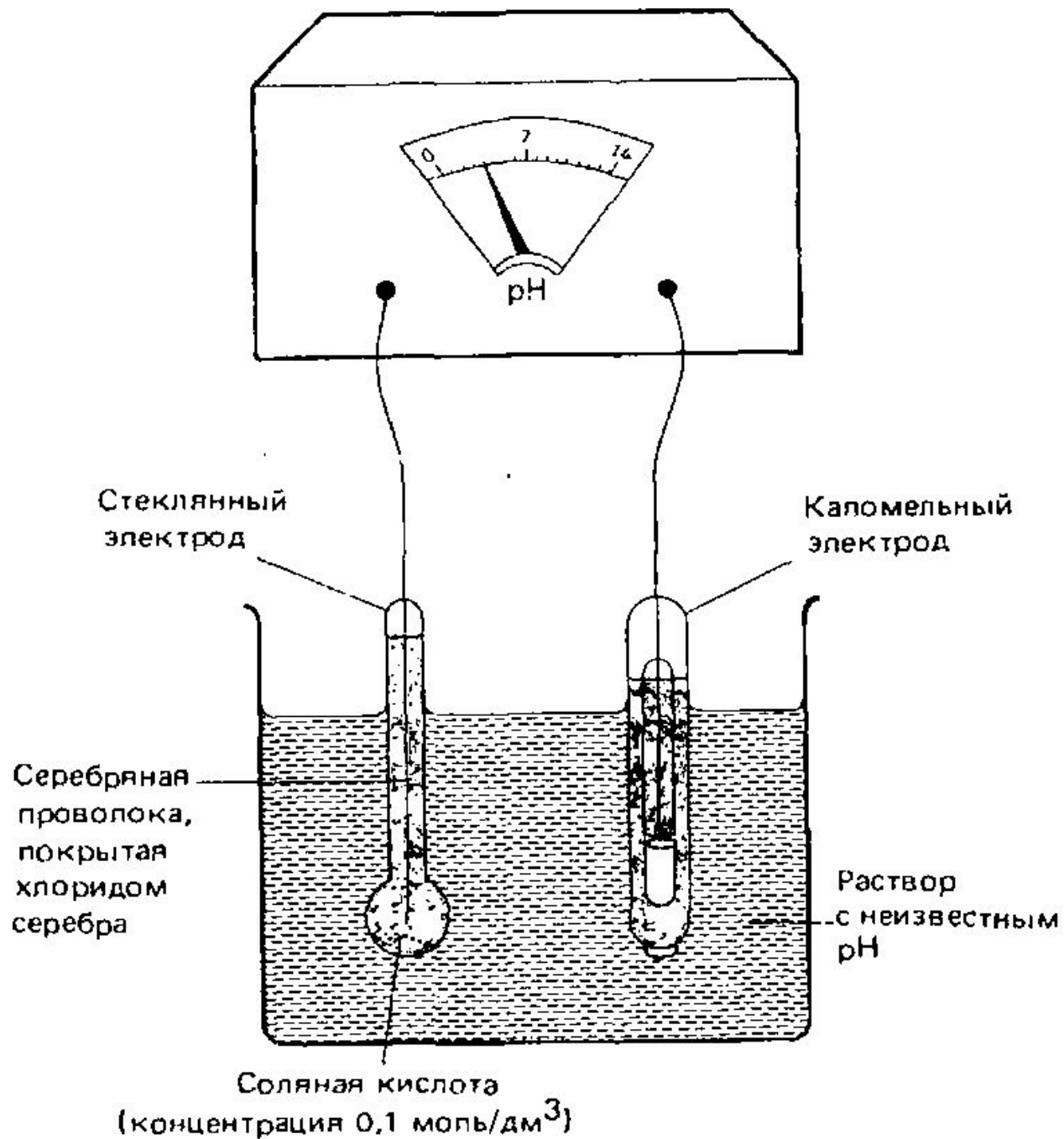
К-
лянных электродов: а – шариковый,
б – микроэлектрод.
1 –
стеклянная трубка из лабораторного
стекла, 2 – кольцо из электродно-
го стекла, 3 – пленка электродного
стекла, 4 – вспомогательный (хлор-
серебряный) электрод, 5 – раствор
0,1





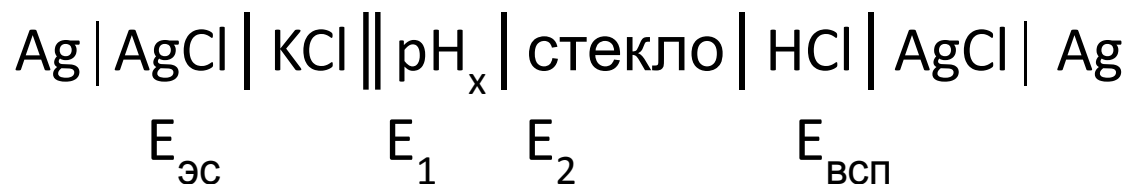
Стекло́нный электрод и электрод сравнения:

- 1 — измерительный прибор; 2 — электрод сравнения;
- 3 — отверстие для заполнения электрода хлоридом калия;
- 4 — каломель (Hg/HgCl_2 в насыщенном растворе хлорида калия);
- 5 — кристаллы хлорида калия; 6 — пористая мембрана;
- 7 — раствор; 8 — стекло, проницаемое для ионов водорода;
- 9 — 0,1-молярный раствор соляной кислоты; 10 — серебряная проволока, покрытая хлоридом серебра; 11 — стеклянный электрод



Для приготовления стеклянных электродов с водородной функцией одним из лучших является стекло "Корнинг 015", его состав % (мол): $\text{SiO}_2 - 72,7$; $\text{CaO} - 6,4$; $\text{Na}_2\text{O} - 21,4$.

Стеклянная мембрана обладает большим омическим сопротивлением, поэтому для измерения потенциала электрода используют приборы с большим входным сопротивлением. Собирают следующий элемент:



ЭДС этого элемента является алгебраической суммой скачков потенциала: $E = E_{\text{эс}} + E_1 + E_2 + E_{\text{всп}}$.

Поскольку скачки потенциала $E_{\text{эс}}$, E_2 , $E_{\text{всп}}$ постоянны, то

$$E_1 = E_{\text{см}}^{0'} + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} \quad E = \text{const} + E_1,$$

где значение стандартного потенциала различно для разных стеклянных электродов, зависит от обменных свойств стекла.

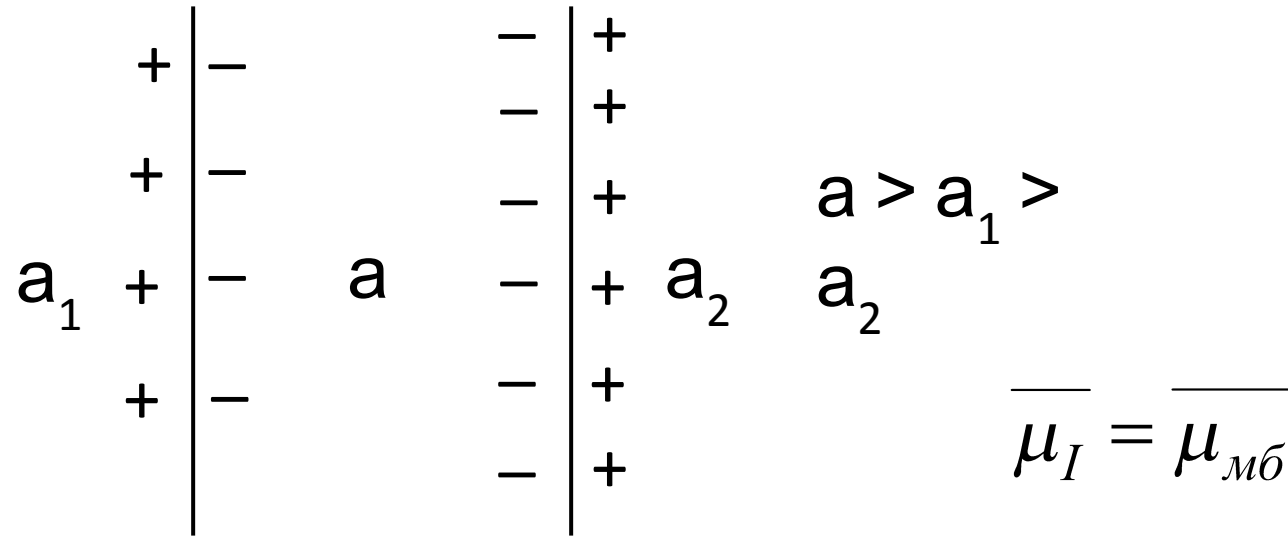
Стеклянные электроды готовятся из расплавленного стекла, химический состав стекол на внутренней и внешней поверхности различен, что приводит к появлению **потенциала асимметрии**. Его наличие может быть обнаружено при измерении ЭДС следующей системы:



Если взять одинаковые хлорсеребряные электроды в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения, то $E_1 = E_2$. Если бы свойства стекла на внешней и внутренней поверхности мембраны были бы одинаковыми, то $E_3 = E_4$ и измеренная величина ЭДС элемента равнялась бы нулю. В действительности ЭДС этой системы не равна нулю, $E = E_{ac}$.

По уравнению потенциала можно рассчитать pH раствора, если известны E_{cm}^0 и E_{ac} , однако их определение затруднено, поэтому пользуются методом калибровочного графика.

Ионселективные электроды



$$\mu_1^0 + RT \ln a_1 + zFg_1 = \mu_{мб}^0 + RT \ln a_{мб} + zFg_{мб}$$

$$E_{D1} = g_{мб} - g_1 = E_{D1}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_{мб}}$$

$$E_{мб} = E_{D1} - E_{D2} = E_{D1}^0 - E_{D2}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{мб2}}{a_{мб1}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

$$E_{D_1}^0 = E_{D_2}^0$$

$$a_{m\bar{b}1} \approx a_{m\bar{b}2}$$

$$E_{m\bar{b}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

$$E_{m\bar{b}} = E_{ac} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

$$E_{ac} = E_{D_1}^0 - E_{D_2}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{m\bar{b}2}}{a_{m\bar{b}1}}$$