

Электроды.
Потенциометрия,
ионометрия

Физическая и коллоидная химия

Гальванический элемент:

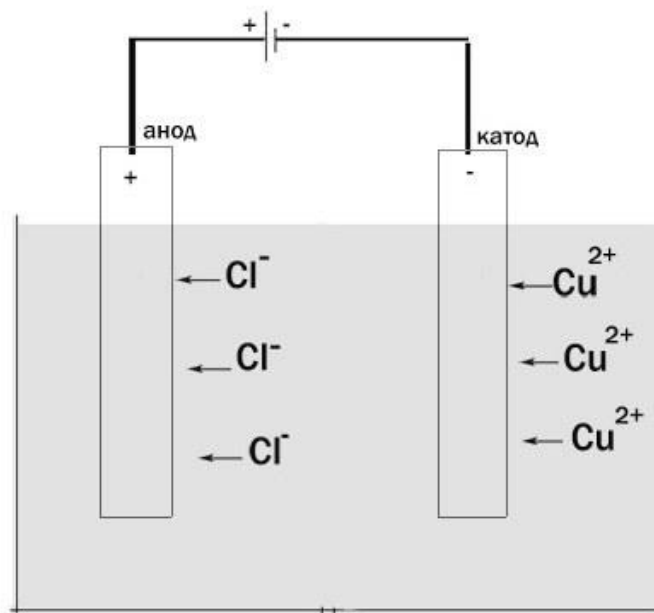
эл. энергия за счет хим. реакций

состоит из двух **электродов** с разными потенциалами ϕ

В электротехнике анод + , катод –

В гальваническом элементе анод -, катод+

- Анод – электрод, на котором протекает реакция окисления (отдача e).



Электроды :

- первого рода,
- второго рода
- ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ

Электроды первого рода - ϕ зависит от концентрации только одного иона (катиона или аниона).

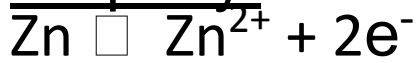
Примеры – металлические электроды (от С катионов металла),
водородный электрод (от С H^+)

Механизм возникновения электродного
потенциала

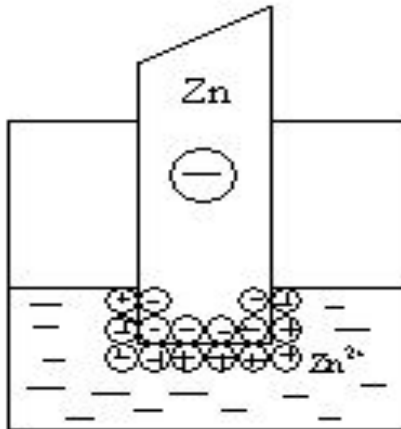
Металлическая пластинка в растворе (**металлический
электрод**).



ox-red равновесие, может быть смещено в ту или другую
сторону: (Zn в растворе $ZnCl_2$):



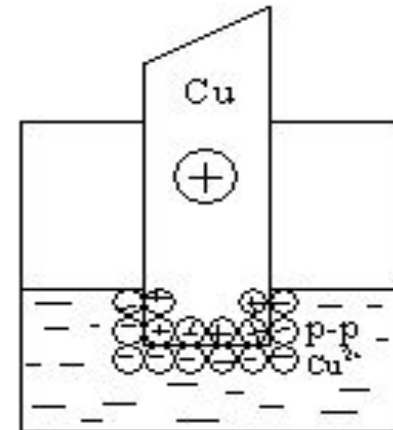
Металл (-)



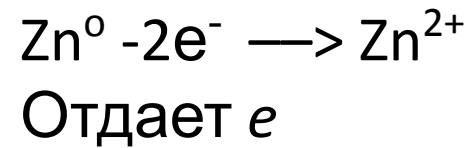
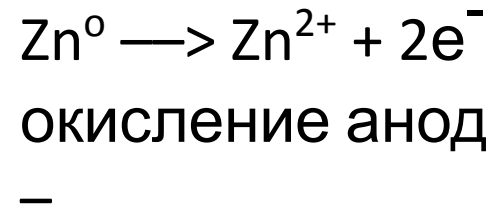
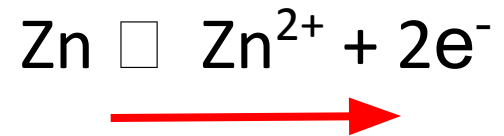
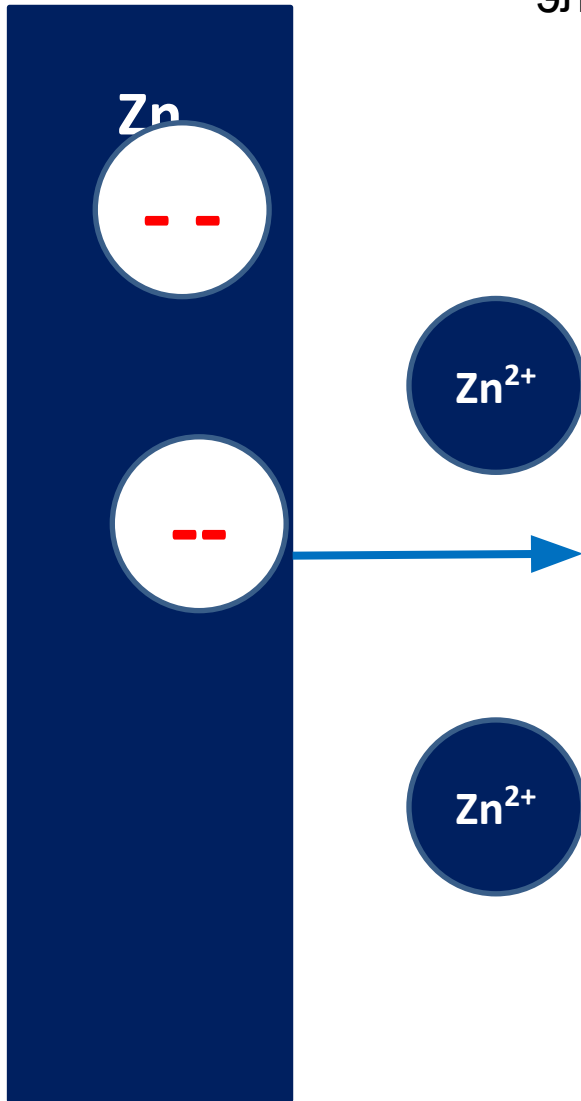
(Cu в растворе $CuCl_2$):



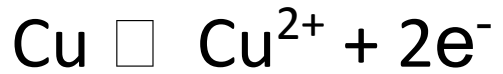
Металл(+)



Образование отрицательного заряда на электроде



Образование положительного заряда на электроде

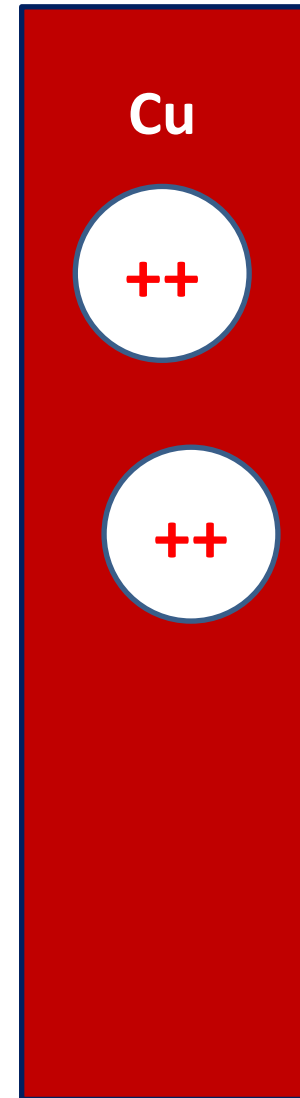
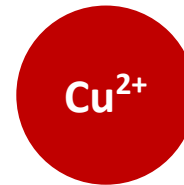
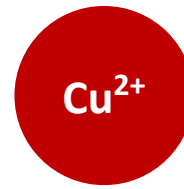


Равновесие



Восстановление

Катод +



Основное уравнение потенциала электрода

Реакция – запись всегда

«от окисленной формы к восстановленной».

в общем случае: $ox + n\bar{e} \rightleftharpoons red$

металлический эл-д: $M^{n+} + n\bar{e} \rightleftharpoons M$

уравнение Нернста

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(ox)}{a(red)}$$

в общем
случае

$$\varphi_{(M/M^{n+})} = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg a(M^{n+})$$

для
металлического
электрода

φ^0 – стандартный электродный потенциал (в справочнике).

В растворах: при $a = 1$ моль/л.

В газах: при $P = 1$ атм, $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Дополнительный материал: Вывод уравнения Нернста

Электрическая работа $nF\Delta\phi$ работы хим реакции $(-\Delta G)$.
совершается за счет

ур. изотермы $\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln \Pi_p$

$$nF\Delta\phi = -\Delta G_r$$

$$\phi = -\frac{\Delta G_r}{nF}$$

$$\phi = -\frac{\Delta G_r^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(red)}{a(ox)}$$

Переходя от \ln к \lg ($\ln=2,3\lg$) и используя $R= 8,31$, $F= 94500$, $T= 298$ К:

$$\Delta\phi = \Delta\phi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(ox)}{a(red)}$$

$$\Delta\phi = \Delta\phi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(ox)}{a(red)}$$

Водородный электрод

Сосуд с HCl, $a(\text{H}^+) = 1$ моль/л (стандартный) $\varphi_{\text{вод}}^{\text{ст}} = 0$

Pt пластинка (выполняет токоотводящие функции и в реакции участия не принимает)

В сосуд подается газ H_2 ($P = 1$ атм).

реакция

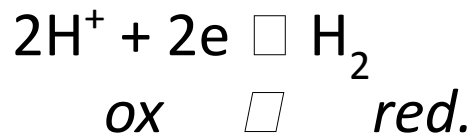
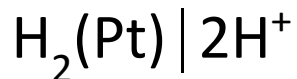


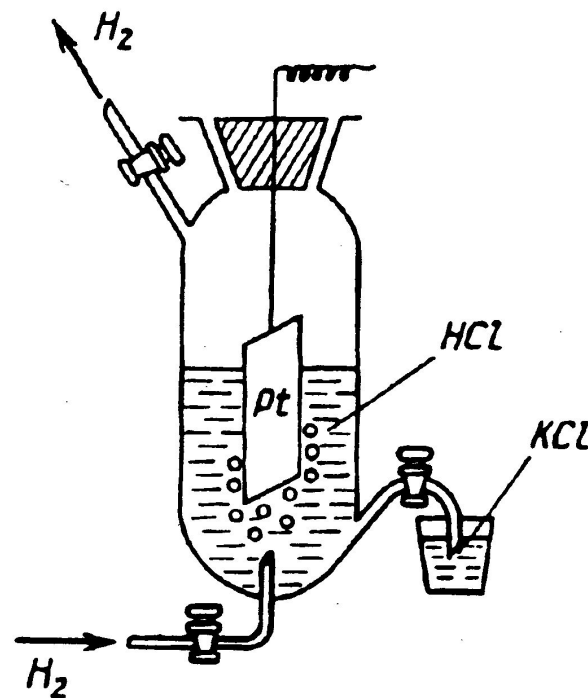
схема записи электрода:



Потенциал в общем случае

$$\varphi_{\text{вод}} = \varphi^0 + \frac{0,059}{2} \lg a(\text{H}^+)^2 = 0,059 \lg a(\text{H}^+) = -0,059 \text{ pH}$$

$\varphi^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$



зависит от активности ионов водорода
можно применять для измерения pH.

Электроды второго рода обратимы к катионам и анионам, т.е. их потенциал зависит от концентрации двух ионов.

Металл, покрытый слоем труднорастворимой соли и погруженный в раствор легкорастворимой соли с одноименным анионом.

Схема записи: $M | MAn, An^-$

хлоридсеребряный и каломельный электроды

Хлоридсеребряный электрод: $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{Cl}^-$

ϕ хс зависит от $a(\text{Ag}^+)$, которая зависит от $a(\text{Cl}^-)$ через PP_{AgCl}



$$\text{PP}_{\text{AgCl}} = a(\text{Ag}^+) a(\text{Cl}^-)$$

$$\begin{aligned} \phi_{\text{хс}} &= \phi^0_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{a(\text{Ag}^+)}{a(\text{Ag})} = \\ &= \phi^0_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} + 0,059 \lg \frac{\text{PP}_{\text{AgCl}}}{a(\text{Cl}^-)} = \\ &= \phi^0_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} + 0,059 \lg \text{PP}_{\text{AgCl}} - 0,059 \lg a(\text{Cl}^-) \end{aligned}$$

$$\phi_{\text{хс}}^0 = 0,222 \text{ (В)}$$

$$\phi_{\text{хс}} = \phi_{\text{хс}}^0 - 0,059 \lg a(\text{Cl}^-)$$

ХС насыщенный

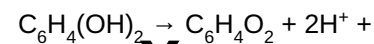
В насыщ. растворе избыток твердого KCl гарантирует постоянство концентрации Cl^- и $\phi_{\text{хс нас}}$ сохраняется в течение длительного времени – практическое использование (стандартный электрод) $\phi_{\text{хс нас}} = 0,202 \text{ (В)}$

Окислительно-восстановительными называют электроды,
 ϕ

которых зависит от концентрации *ox* и *red* форм.

Состоят из Pt пластинки, погруженной в раствор, где возможна *ox - red* реакция. Pt не принимает участия в электродной реакции

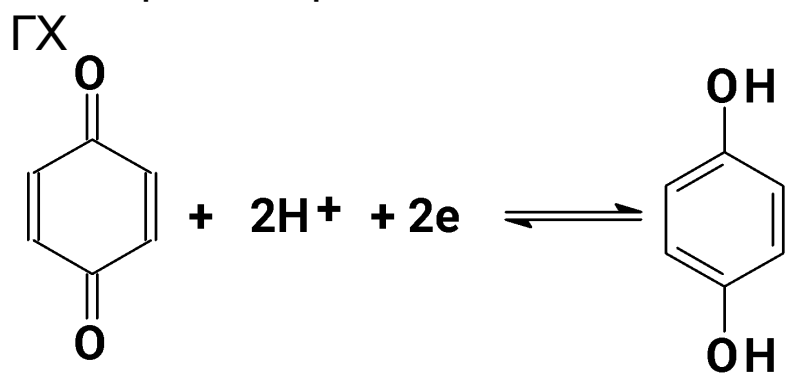
Пример – хингидронный электрод.



Хингидронный электрод

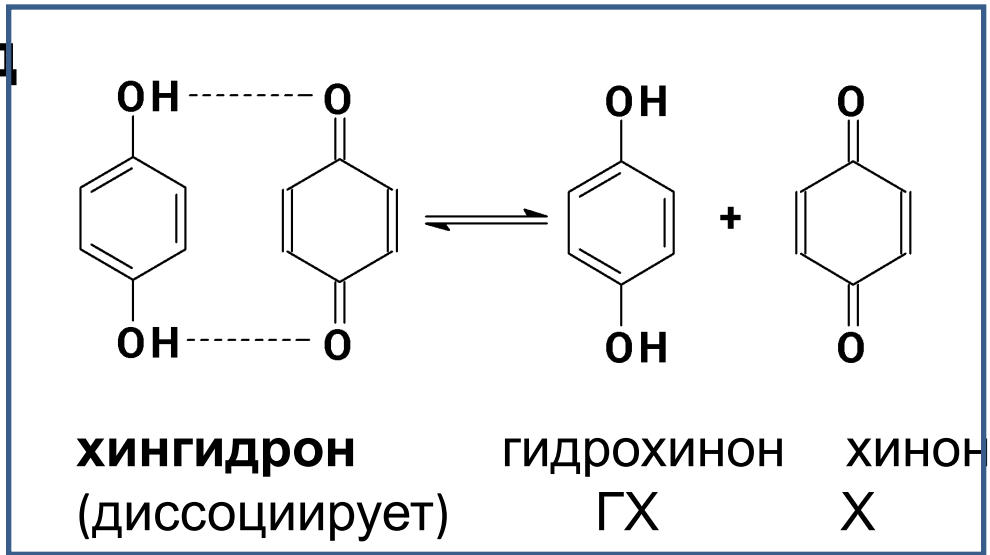
Pt | X, ГХ, H⁺

Электродная реакция X + 2H⁺ + 2e⁻ = ГХ



OX
X, H⁺

red
ГХ



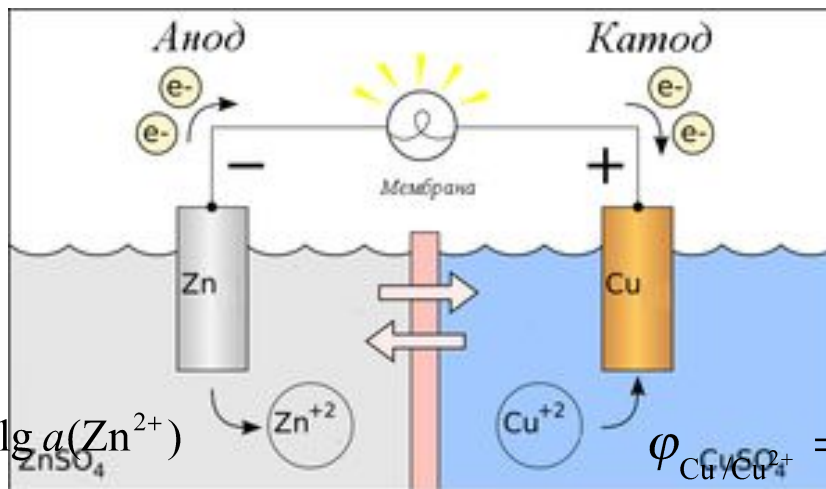
концентрации X и ГХ равны, поэтому ϕ зависит только от pH

$$\phi_{ХГ} = \phi_{ХГ}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(X) \cdot a(H^+)^2}{a(ГХ)} = \phi_{ХГ}^0 + 0,059 \lg a(H^+)$$

$$\phi_{ХГ}^0 = 0,699 \text{ (В)}$$

$$\phi_{ХГ} = 0,699 - 0,059 \text{ pH}$$

На примере элемента Даниэля – Якоби (медно-цинковый)



$$\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = \varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a(\text{Zn}^{2+})$$

$$\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = \varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a(\text{Cu}^{2+})$$

при $C = 1$ моль/л $\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = -0,74\text{В}$

при $C = 1$ моль/л $\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,34\text{В}$

более отрицательный
анод $-$

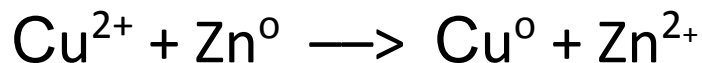
более положительный
катод $+$



окисление

восстановление

Суммарный процесс (токообразующая реакция) :



Разность потенциалов $\Delta\phi$ - «электродвижущая сила» (ЭДС), другое принятое обозначение E .

Схема записи: слева - анод, справа – катод
от анода к катоду (от – к +)

(! стандартный водородный электрод всегда записывают слева).



$$\text{анод} - \Delta\varphi = \varphi_{\text{катода}}^0 - \varphi_{\text{анода}}^0$$

ЭДС :

$$\begin{aligned} \Delta\varphi &= \left(\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a(\text{Cu}^{2+}) \right) - \left(\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a(\text{Zn}^{2+}) \right) = \\ &= \left(\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 \right) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Zn}^{2+})} \end{aligned}$$

Рабочие электроды и электроды сравнения

Рабочий (или индикаторный, или электрод определения) электрод выбирают в зависимости от того какие ионы надо определять (должен быть обратим относительно этих ионов).

Для определения рН (концентрации H^+) – водородный и хингидронный электроды.

Электрод сравнения – потенциал которого известен и постоянен в условиях эксперимента (хлоридсеребряный)

Потенциометрия

Потенциометрия – метод определения активности ионов, основанный на измерении ϕ рабочего электрода (т.е. обратимого по отношению к определяемым ионам).

Необходимы рабочий электрод и электрод сравнения.

Пример: нужно определять рН :

- рабочий водородный электрод (обратим относительно H^+),
- электрод сравнения - хлоридсеребряный насыщенный.

Определение pH раствора (на примере ХС и водородного электродов)

1. Определить какой электрод – катод (более положительный)

$$\phi_{\text{ХС нас}} = 0,202 \text{ В}$$

катод

$$> \phi_{\text{вод}}^0 = 0$$

анод

$$\phi_{\text{катода}} > \phi_{\text{анода}}$$

2. Записать схему цепи (от анода к катоду)

+

3. Записать уравнение для ЭДС, раскрыть $\phi_{\text{катода}}$ и $\phi_{\text{анода}}$

$$\Delta\phi = \phi_{\text{ХС нас}} - \phi_{\text{вод}} = 0,202 - (-0,059 \text{ рН})$$

$\Delta\phi$ (ЭДС) – измеряемая опытная величина !

4. Выразить искомую величину – С или рН

рН

$$\text{рН} = \frac{\Delta\phi - 0,202}{0,059}$$

Определение pH раствора с помощью концентрационного ГЭ из двух хингидронных электродов

(пример: исследуемый р-р – моча pH > 2,

1. **Определение катода.** электрод сравнения ХГ с pH = 2 стандарт)
 $\phi_{хе} = 0,699 - 0,059 \text{ pH}$
 pH

Если pH больше - $\phi_{хе}$ меньше
 раствор в электроде сравнения исследуемый раствор
 pH_{станд} (pH = 2) катод pH_x (pH > 2) анод

2. **Схема** - Pt | x, гх, H⁺ || H⁺, x, гх | Pt⁺
 иссл станд

3. **Уравнение** -

Нернста $\Delta\phi = (0,699 - 0,059 \text{ pH}_{\text{станд.}}) - (0,699 - 0,059 \text{ pH}_x) =$
 $= -0,059 \text{ pH}_{\text{станд.}} + 0,059 \text{ pH}_x = 0,059 (-\text{pH}_{\text{станд.}} + \text{pH}_x)$

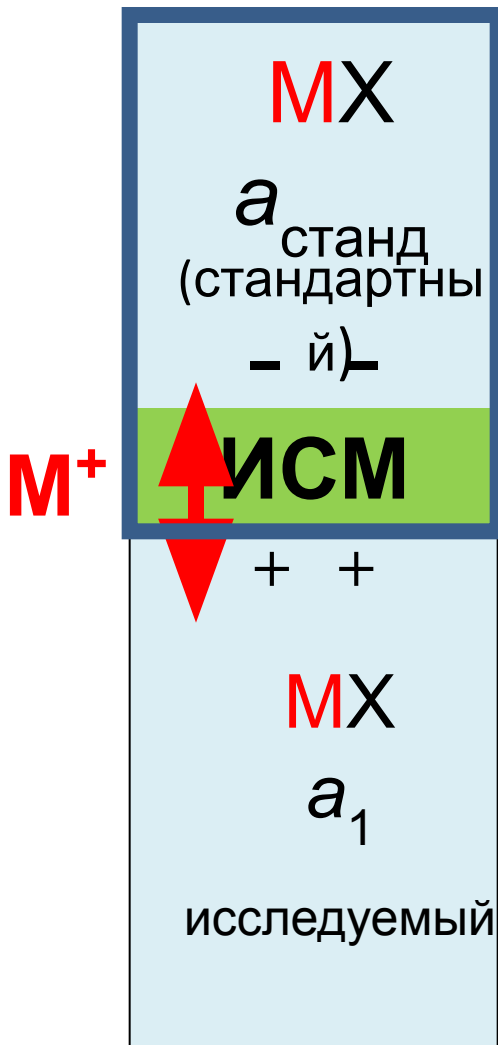
4. **Выразить pH**

$$\text{pH}_x = \frac{\Delta\phi}{0,059} + \text{pH}_{\text{станд}}$$

$$\text{pH}_x = \frac{\Delta\phi}{0,059} + 2$$

Ионометрия

Ионометрия – измерение активности ионов с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ).



Φ мембр.

ИСЭ – электрод с относительно высокой специфичностью к отдельному иону или типу ионов. В основе – ионоселективная мембрана (ИСМ).

ИСМ проницаема для ионов M^+

Переход ионов → разность потенциалов по обе стороны

$\Phi_{\text{мембр}}$

Потенциал ИСМ определяется соотношением активностей иона в контактирующих растворах:

$$\varphi_{\text{мембр}} = \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_1}{a_{\text{станд}}},$$

при $T=298 \text{ K}$

$$\varphi_{\text{мембр}} = \text{const} \pm \frac{0,059}{n} \lg a_1 \quad \text{в идеале}$$

$$\varphi_{\text{мембр}} = \text{const} \pm S \lg a_1$$

на практике

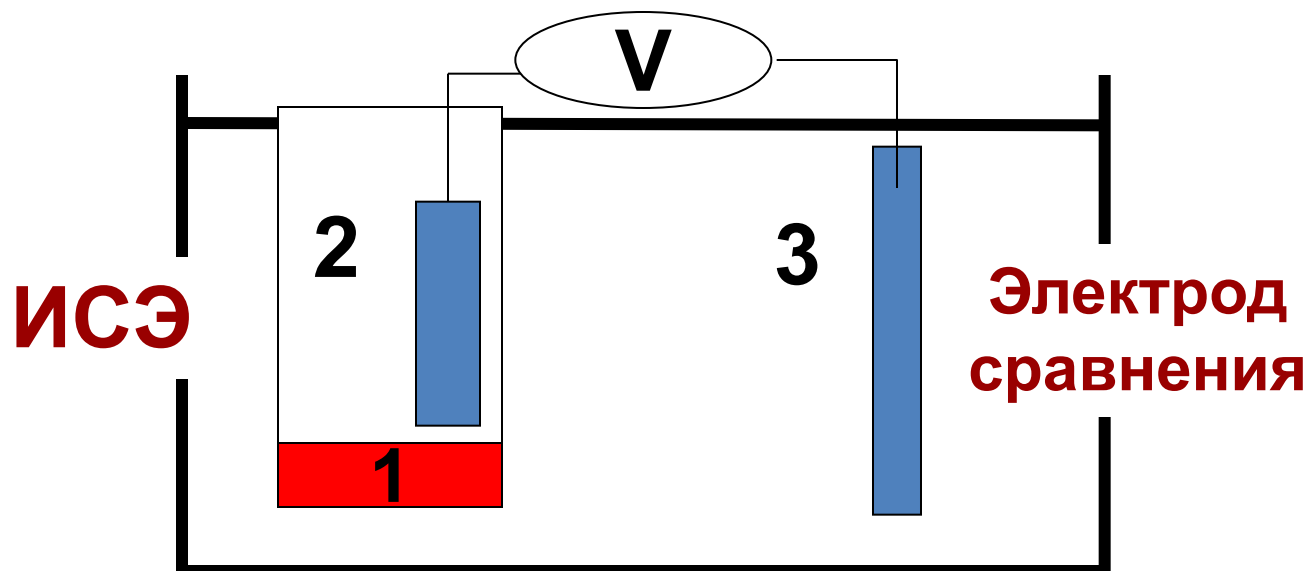
S – крутизна электродной функции
(угловой коэффициент)

(+) для катионов ,

(-) для анионов.



Устройство иономера



1 – ионоселективная мембрана

2 – стандартный раствор в ИСЭ

3 – исследуемый раствор

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^0_{const} \pm \frac{2,3RT}{nF} \lg a_{M^{n+}}$$

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^0_{const} \pm S \lg a_{M^{n+}},$$

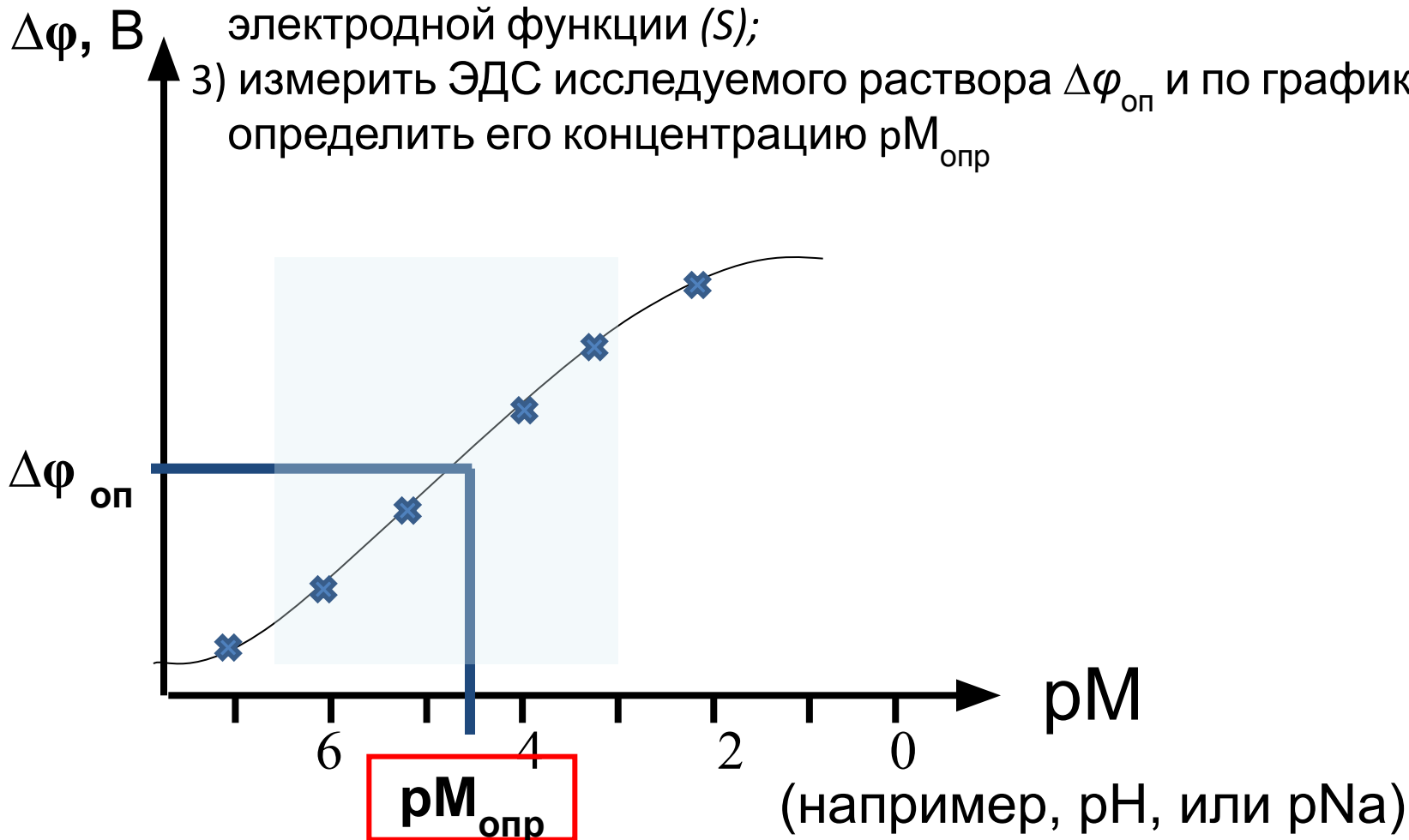
ЭДС связана с активностью определяемого иона M^{n+}



Вид электродной функции для иона M^+

График строится на основании измерения ЭДС стандартных растворов (с известными pM \times -2, 3, 4, 5, 6, 7 и т.д.)

- 1) определить «Нернстовскую область» – линейный участок;
- 2) определить угловой коэффициент наклона прямой – крутизну электродной функции (S);
- 3) измерить ЭДС исследуемого раствора $\Delta\varphi_{оп}$ и по графику определить его концентрацию $pM_{опр}$



Ионселективные электроды

в зависимости от типа мембраны:

- *твердофазные* (с тв. мембраной, стеклянные),
- *жидкофазные* (ионактивное вещество – жидкость, закрепленная в порах твердой матрицы).

- *газовые и ферментные*

Первичные

Стекланные электроды

Мембрана из натриевого ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$)
или литиевого ($\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-CaO}$) стекла.
Обладает катионообменными свойствами.

$\text{Ag, AgCl} \parallel \text{HCl} \mid \text{стекл. мембрана} \mid \text{H}^+$
(внутренний р-р, 0,1 М) (внешний раствор)

Если ионы Na или Li (стекла) могут обмениваться с ионами H^+ внутреннего и внешнего раствора:

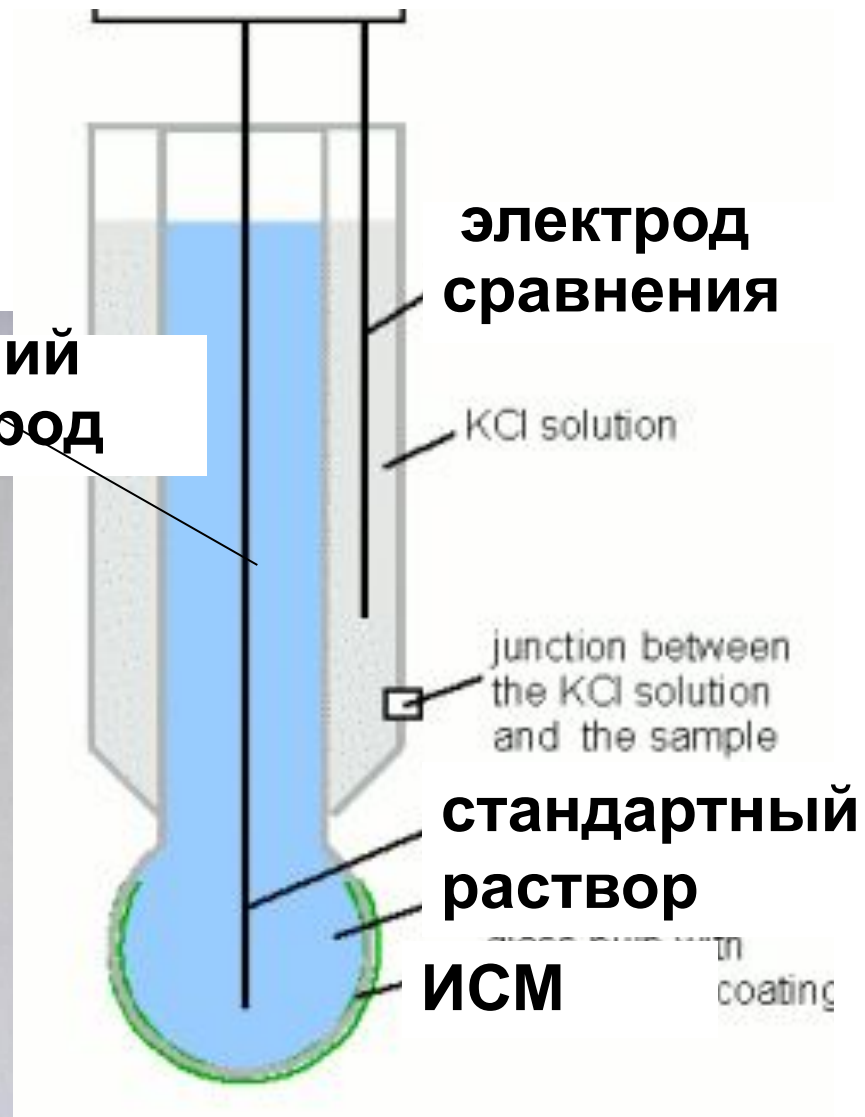


стеклянная мембрана является проницаемой для ионов H^+

- **pH**-селективная

Кроме pH чаще всего - Na-селективный электрод **pNa**
(особые сорта стекла)

Стеклянные электроды



Твердофазные электроды

Материал мембран – LaF_3 ,
 AgCl , Ag_2S , CuS , др.

Монокристаллические

Поликристаллические

Возможно определение ионов, входящих в состав мембраны, а также ионов, способных взаимодействовать с ее активными центрами.

Важнейшие твердофазные электроды –

$p\text{Ag}$, $p\text{F}$, $p\text{Cl}$, $p\text{S}$, $p\text{Br}$, $p\text{CN}$, $p\text{Cu}$, $p\text{Pb}$

Фторид-селективный электрод можно использовать для определения F^- до 10^{-7} М, не мешают избытки других ионов. Применяют для определения $p\text{F}$ в питьевой, морской и сточной водах, при исследовании костей, зубов, мочи, слюны, зубных паст и т.д.

Электроды с жидкой мембраной

Основу мембраны составляет несмешивающаяся с водой жидкость – раствор активного компонента в пористой диафрагме.

Активный компонент – ионообменные смолы (жидкие катиониты или аниониты) или нейтральные молекулы – комплексоны, способные к образованию хелатов.

Важнейшие жидкостные электроды – pK , pCa , pMg , pNO_3

Для решения экологических проблем – электроды, селективные к ПАВ (определение загрязнений моющими средствами) и к ацетилхолину (определение загрязнений фосфорорганическими ядохимикатами и карбаматами).

Газовые электроды

Мембрана – полимерная пленка, проницаемая для газа. разделяет исследуемый раствор от вспомогательного, куда помещены ИСЭ электрод и электрод сравнения.

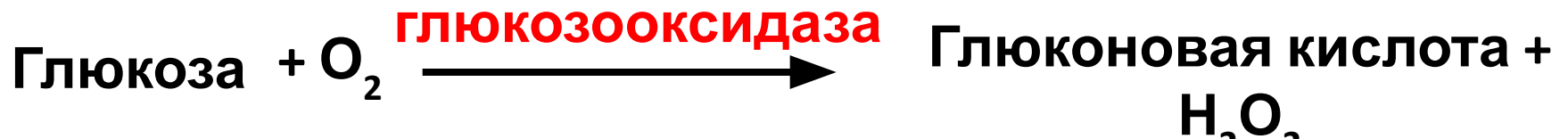
В основе действия – реакция с участием воды, в результате которой изменяется характер среды:



Газовые электроды: pCO_2 , pNH_3 , pH_2S

Ферментные электроды

Для определения концентрации участников ферментативной реакции.



Для определения содержания глюкозы используют ферментный электрод с глюкозооксидазой (биоселектор).

Контроль – по изменению концентрации глюконовой кислоты (с помощью стеклянного электрода pH)



используют ферментный электрод с уразой. Контроль – по изменению NH_3 (с помощью стеклянного электрода pNH_4 или газового аммиачного pNH_3)

У ферментных электродов короткий срок жизни

Применение ионометрии в медицине

Контроль (в том числе автоматический)

- биологически активной концентрации ионов и молекул биосред (H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , HPO_4^{2-} , глюкоза, мочеви́на и др.);
- состояния воздуха (CO , CO_2 , NO , NO_2 , SO_2 , H_2S и др.);
- состояния природных вод (H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , NH_4^+ , S^{2-} , HPO_4^{2-} , NO_3^- , остатки пестицидов, гербицидов и др.)