

КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОДОВ

Окислительно-восстановительные электроды

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

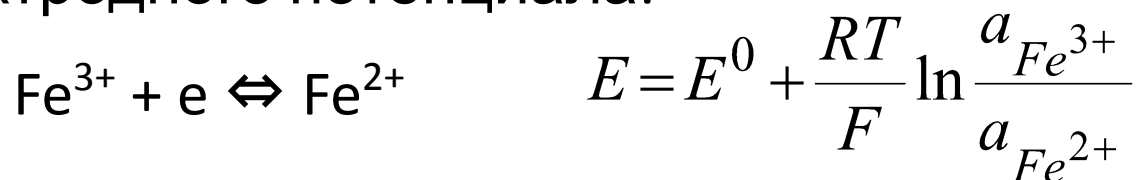


Потенциалопределяющая реакция: $\text{Ox} + ze \rightleftharpoons \text{Red}$.

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

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

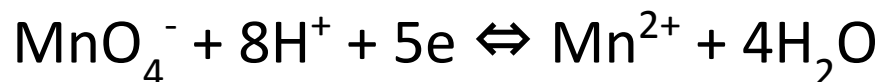
т.е. равновесный потенциал зависит от pH раствора. При дальнейшем увеличении $\text{pH} \geq 8$ гидролизу подвергаются соли Fe^{2+} , образуется $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Концентрация ионов Fe^{2+} определяется уравнением:

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

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

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

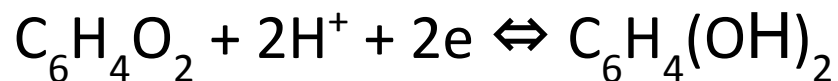
В **сложных** системах происходит не только изменение валентности, но и состава ионов. Например, для электрода MnO_4^- , Mn^{2+} , H^+ , $\text{H}_2\text{O} \mid \text{Pt}$ потенциалопределяющая реакция и уравнение для электродного потенциала:



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

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:

$$E = E^0_{\text{хз}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2 \cdot a_x}{a_{\text{хх}}}$$

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

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.

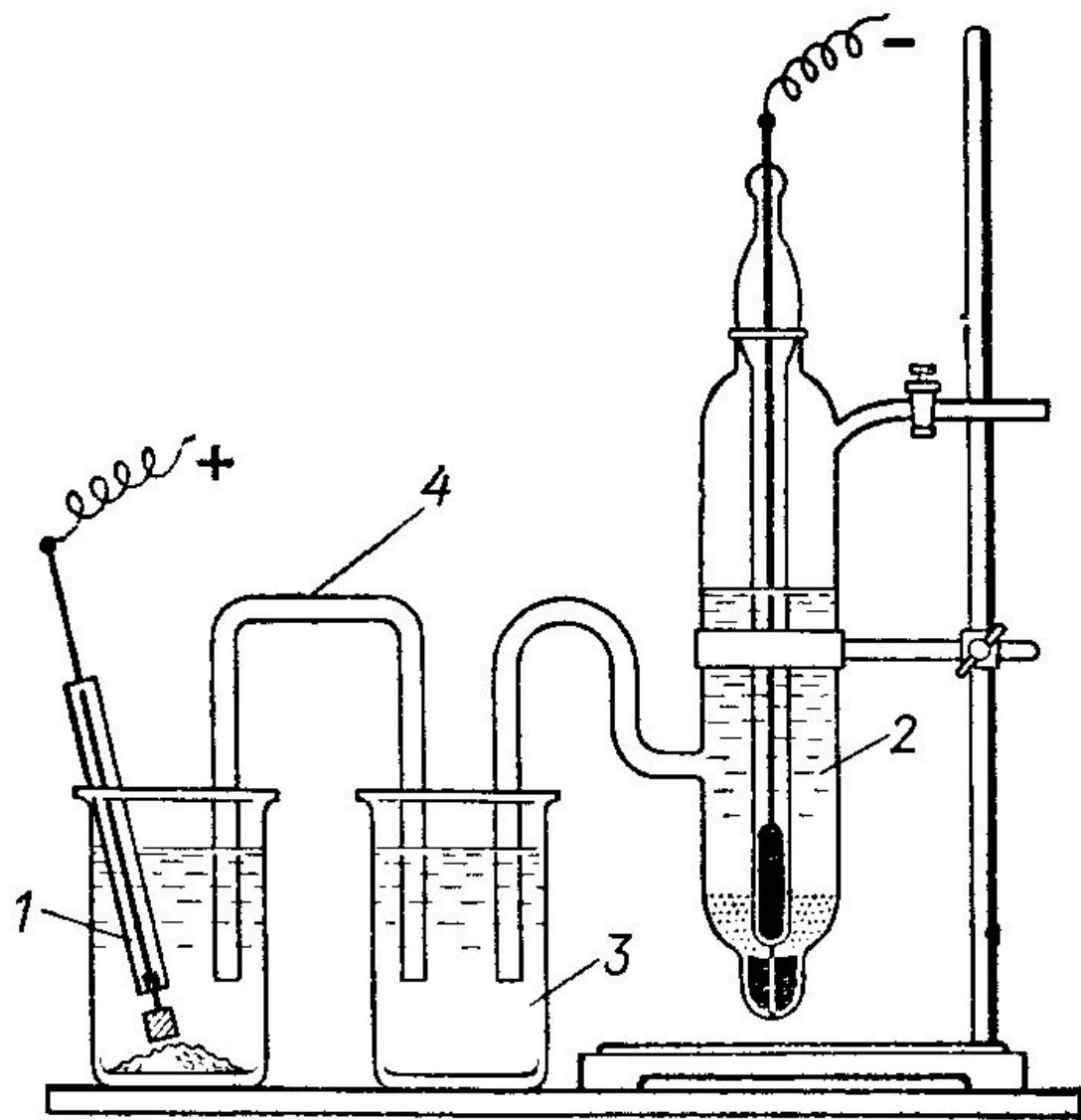


Рис. 59. Гальваническая цепь для измерения рН с помощью хингидронного электрода:

Правило Лютера. Систему, состоящую из металла М 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:

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

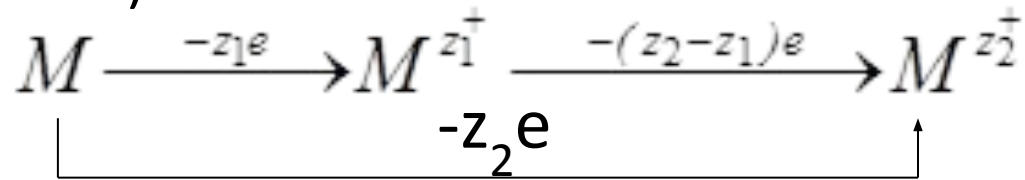
$$M^{z_2^+} + z_2 e = M \quad E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{z_2 F} \ln a_{M^{z_2^+}} \quad \Delta G_2 = -z_2 F E_2$$

Для окислительно-восстановительного электрода:

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

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

Ионизация M до $M^{z_2^+}$ может проходить либо ступенчато – через промежуточную степень окисления, либо непосредственно – до крайней степени окисления, причем изменение свободной энергии процесса не зависит от его пути (закон Гесса):



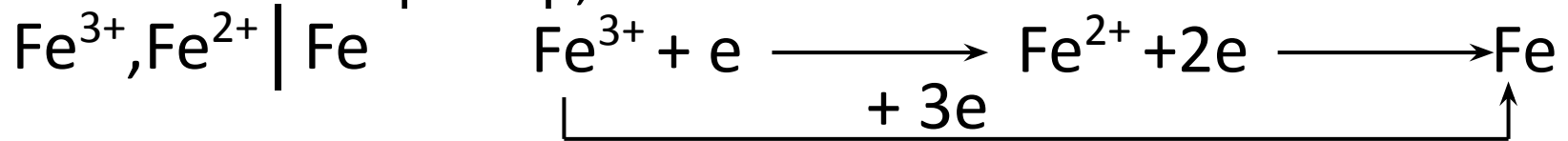
$$\Delta G_2 = \Delta G_1 + \Delta G_{2-1} \quad \text{или} \quad \Delta G_2^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_{2-1}^0$$

$$z_2 F E_2^0 = (z_2 - z_1) F E_{2-1}^0 + z_1 F E_1^0$$

$$z_2 E_2^0 = (z_2 - z_1) E_{2-1}^0 + z_1 E_1^0.$$

Эта зависимость получила название **правило Лютера**. Она показывает, что стандартные потенциалы электродов I рода и окислительно-восстановительных систем связаны между собой строгой зависимостью.

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

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

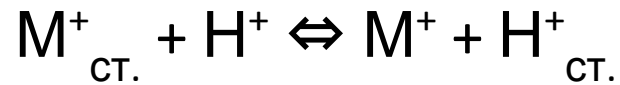
рассмотренных выше электродов тем, что на них идет обмен не электронами, а ионами. Они представляют собой мембрану, контактирующую с раствором, содержащим ионы, способные обмениваться с ионами мембраны. Такими ионами могут быть ионы водорода (стеклянные электроды с водородной функцией), любые катионы (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 $\frac{a_{H^+}}{a'_{H^+}}$ $\frac{a_{H^+}}{a'_{H^+}} = \frac{a_{H^+} + K_{об} \cdot a_{M^+}}{\underbrace{a'_{H^+} + a'_{M^+}}}$

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

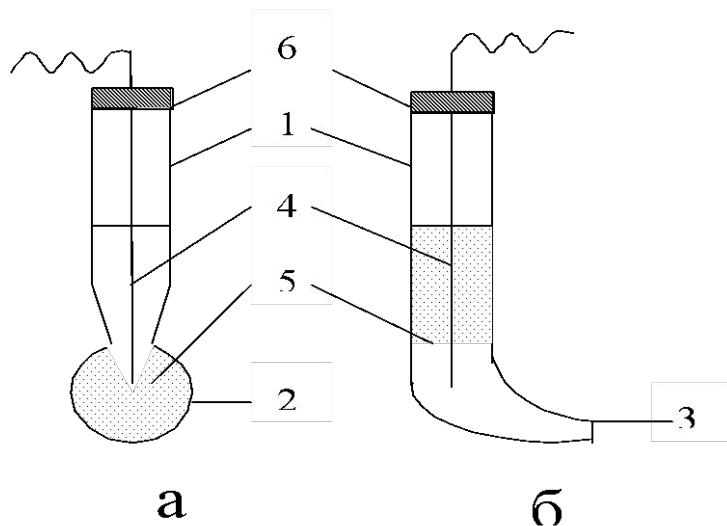
$$E_{cm} = E_{cm}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a'_{H^+}}$$

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

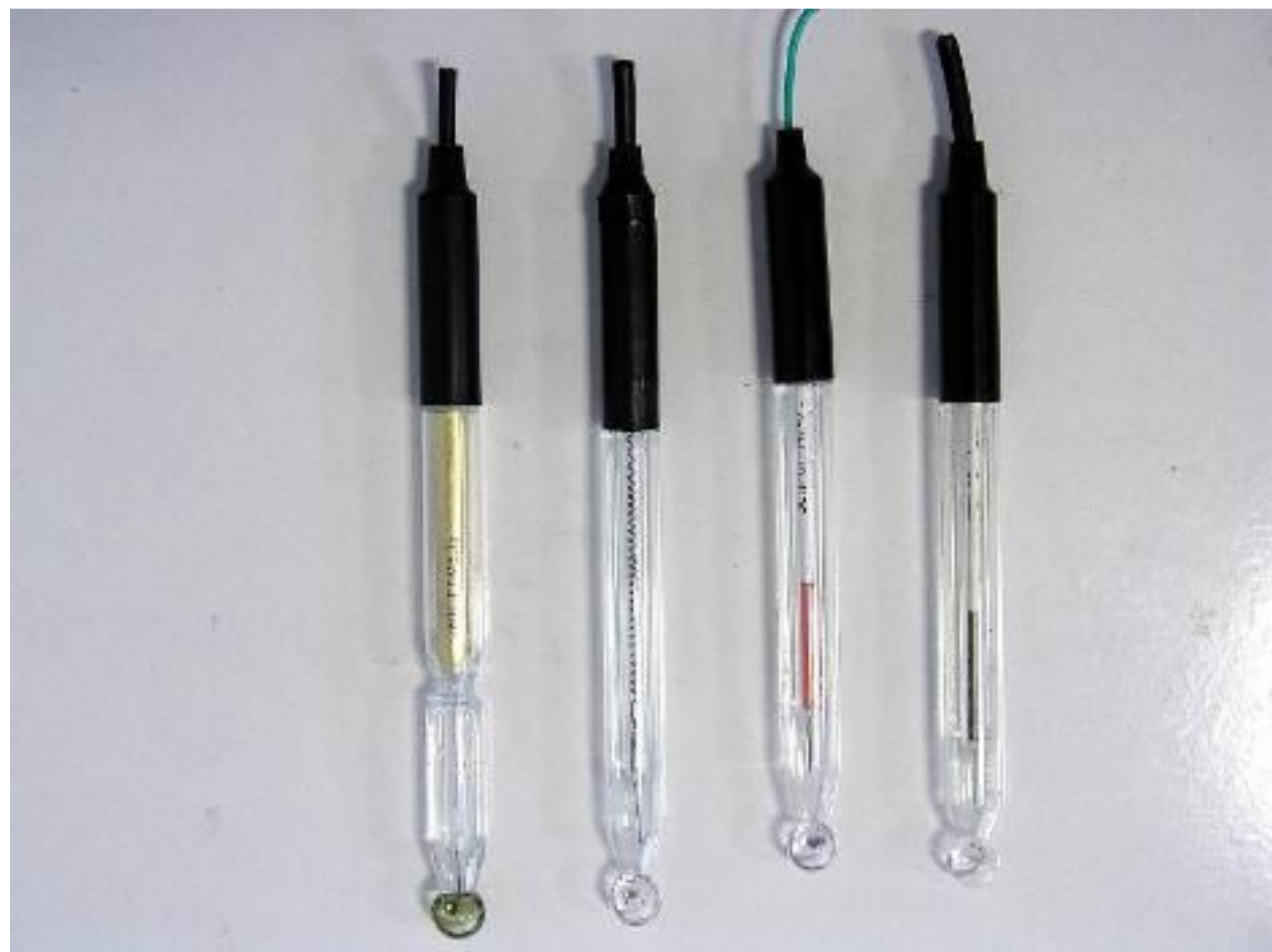
$$K_{об} \cdot a_{M^+} \gg a_{H^+} \quad E_{см} = E_{см}^{0'} + \frac{2,3RT}{F} \lg(K_{об} \cdot a_{M^+})$$

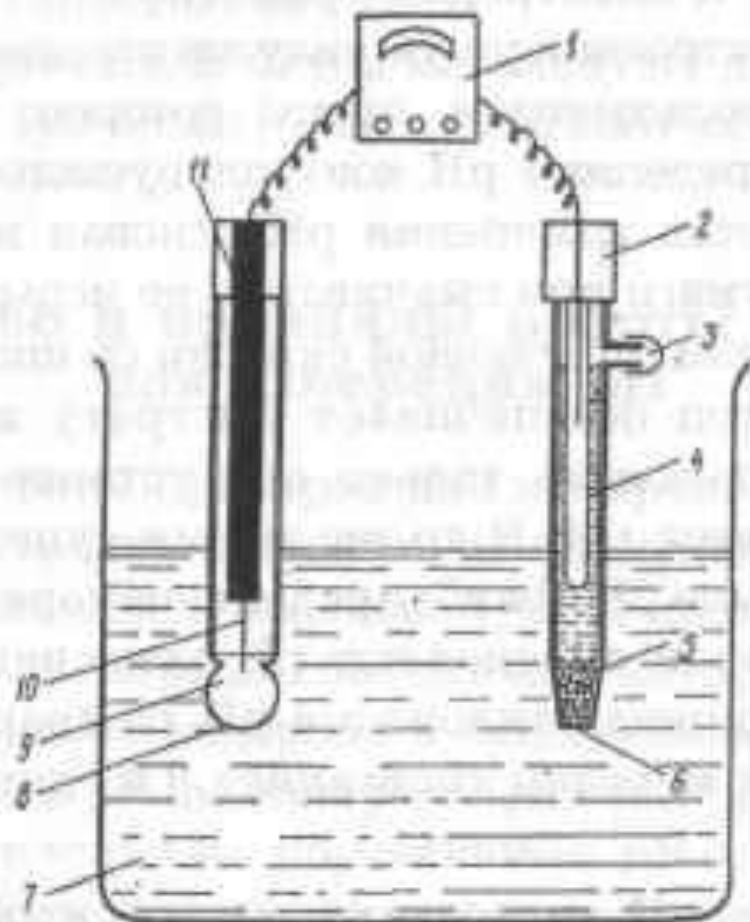
$$a_{H^+} \gg K_{об} \cdot a_{M^+} \quad E_{см} = E_{см}^{0'} + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{H^+} = E_{см}^{0'} - b \cdot pH$$

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



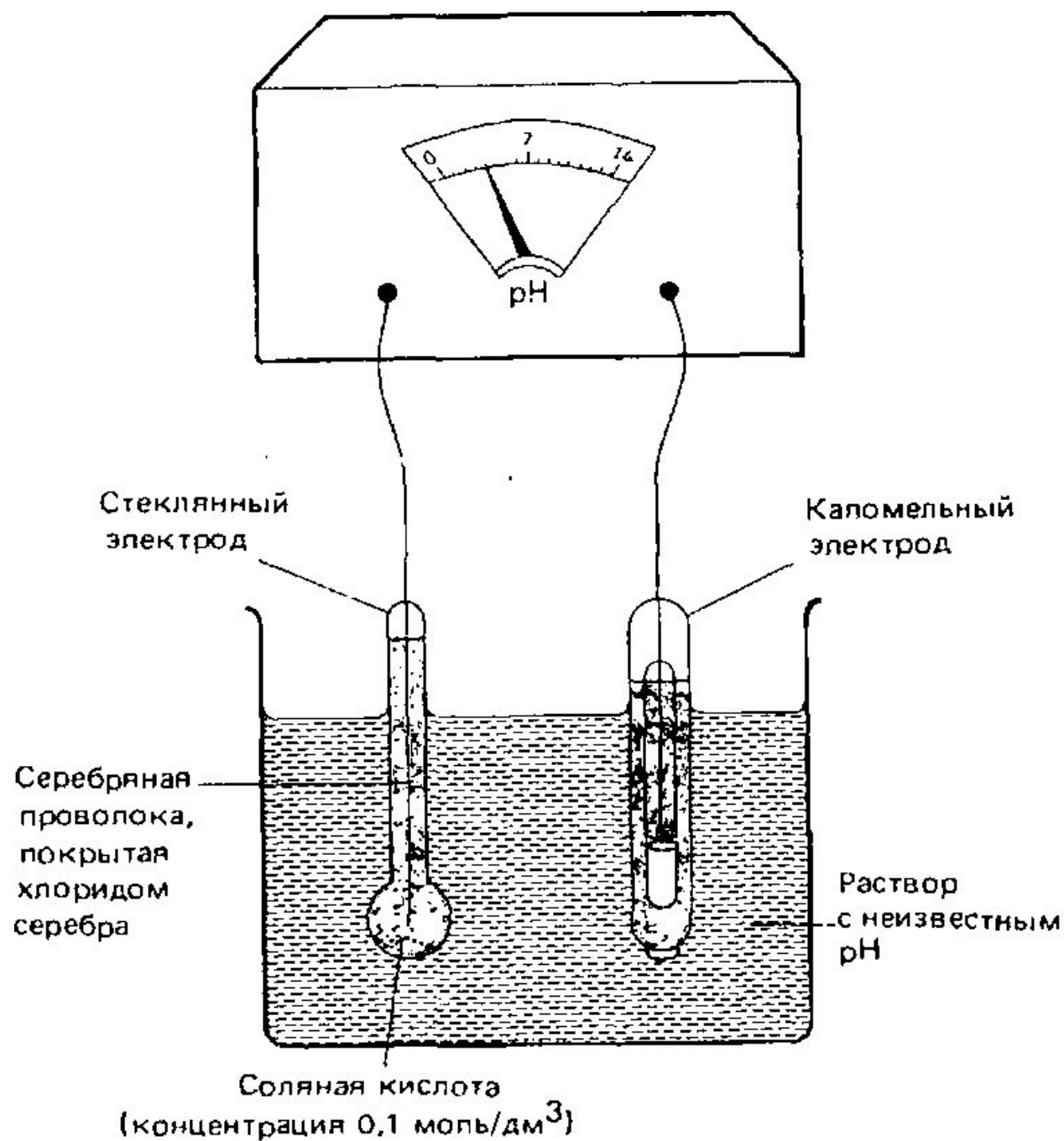
Различные виды стеклянных электродов: а – шариковый, б – микроэлектрод.
1 – трубка из лабораторного стекла, 2 – колба из лабораторного стекла, 3 – пленка электродного стекла, 4 – вспомогательный (хлор-серебряный) электрод, 5 – раствор 0,1 М КСН₃





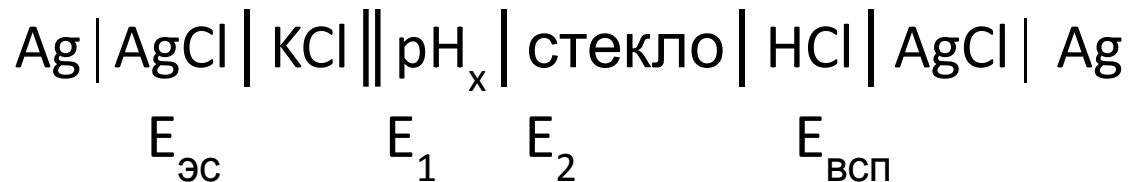
Стеклянный электрод и электрод сравнения:

- 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): SiO_2 – 72,7; CaO – 6,4; Na_2O – 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.

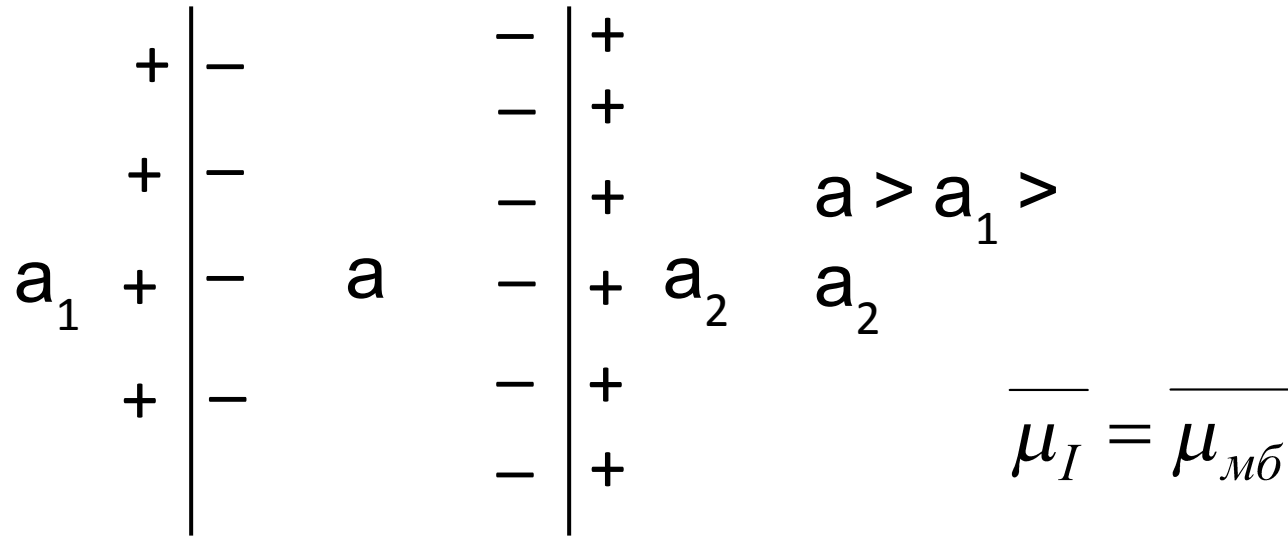
Стеклянные электроды готовятся из расплавленного стекла, химический состав стекол на внутренней и внешней поверхности различен, что приводит к появлению *потенциала асимметрии*. Его наличие может быть обнаружено при измерении ЭДС следующей системы:

$$\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{HCl} | \text{стекло} | \text{HCl} | \text{AgCl} | \text{Ag}$$

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



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

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

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

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

$$a_{_{m\bar{6}1}} \approx a_{_{m\bar{6}2}}$$

$$E_{_{m\bar{6}}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

$$E_{_{m\bar{6}}} = E_{_{ac}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

$$E_{_{ac}} = E_{D_1}^0 - E_{D_2}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{_{m\bar{6}2}}}{a_{_{m\bar{6}1}}}$$