

КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОДОВ

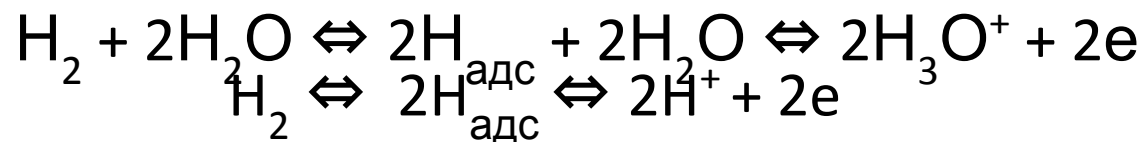
Газовые электроды состоят из металлического проводника, контактирующего одновременно с молекулами газа, присутствующими в газовой фазе и в растворе, которые участвуют в электрохимическом равновесии с соответствующими ионами в растворе. К газовым электродам относятся **водородный, кислородный и хлорный электроды**.

Требования к проводнику электрода:

- химическая стойкость (инертность);
- электропроводность;
- каталитическое влияние на установление равновесия между газом и ионами газа;
- большая (развитая) площадь поверхности (для ускорения установления равновесия).

Этим требованиям лучше всего удовлетворяют платина, золото, уголь (соответственно для водородного, кислородного и хлорного электродов)

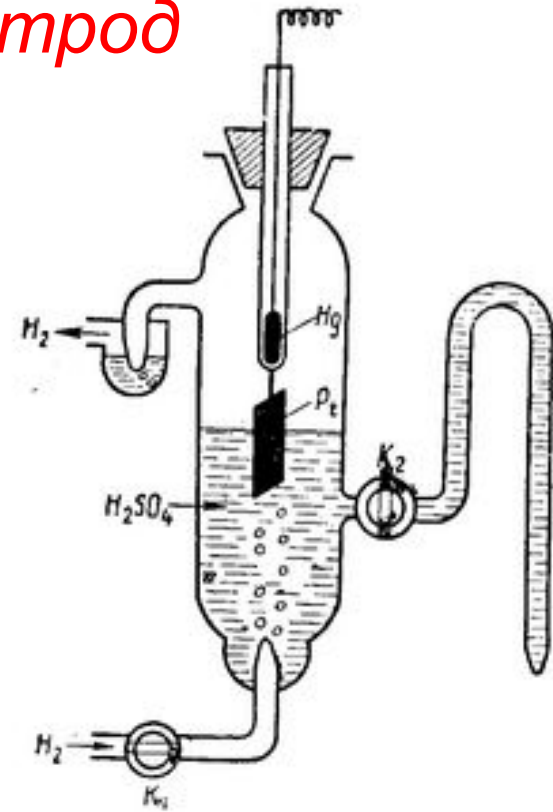
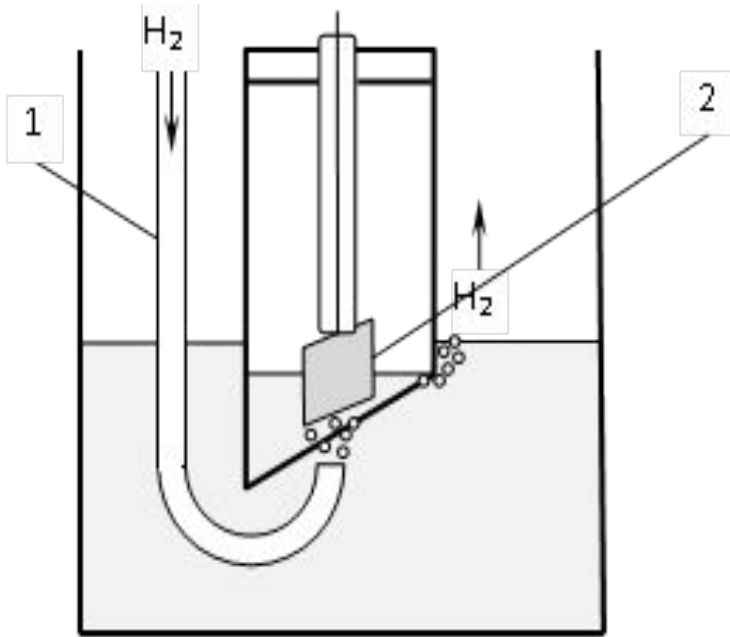
Так, на платине в кислом растворе при пропускании водорода сравнительно быстро устанавливается равновесие:



Устойчивость равновесия зависит от величины поверхности электрода, поэтому платине в газовых электродах придают развитую поверхность – покрывают губчатым осадком платины (платинируют).

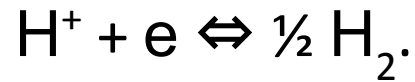
Создание равновесного газового электрода затруднено из-за склонности платины к адсорбции многих веществ, в том числе каталитических ядов, поэтому при работе с газовыми электродами необходимо соблюдать высокую степень чистоты посуды, реактивов и газов.

Водородный электрод



Водородный электрод (ВЭ) представляет собой стеклянный сосуд с двумя трубками для пропускания водорода и трубкой, служащей электролитическим ключом для соединения с другим электродом (с помощью крана K_2). Сосуд заполнен 2-н. раствором H_2SO_4 . Сверху он закрывается пришлифованной пробкой, в которую вставлена стеклянная трубка с впаянной на конце платиновой пластинкой, покрытой слоем платиновой черни. Для обеспечения контакта трубку заливают ртутью. Для насыщения платинированной платины водородом через сосуд в течении 20 – 30 мин пропускается тщательно очищенный водород со скоростью 2 - 3 пузырька в секунду.

Сокращенно потенциалоопределяющая реакция водородного электрода:



Уравнение для электродного потенциала:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

Поскольку $E_{\text{H}^+ / \text{H}_2}^0 = 0$, то можно записать:

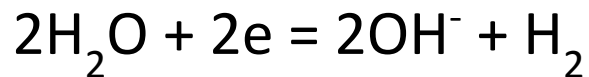
$$E = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \frac{RT}{2F} \ln P_{\text{H}_2}$$

При $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$ $E = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$

Если $T = 293 \text{ К}$, то $E = -0,059 \text{ рН}$, где $\text{рН} = \text{р} a_{\text{H}^+} = -\lg a_{\text{H}^+}$

Стандартный водородный электрод используется в качестве электрода сравнения при различных электрохимических измерениях, и как электрод для измерения рН

В **щелочной** среде реакция для водородного электрода:



$$E = E^{\circ'} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{OH}^-}^2 p_{\text{H}_2}}$$

Откуда $E = E^{\circ'} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} - \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{H}_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}_2\text{O}}$,

где $E^{\circ'}$ – стандартный потенциал при $a_{\text{OH}^-} = 1, p_{\text{H}_2} = 1, a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$

$$a_{\text{OH}^-} = \frac{K_W}{a_{\text{H}^+}} \quad E = E^{\circ'} - \frac{RT}{F} \ln K_W + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

$$E^{\circ'} = \frac{RT}{F} \ln K_W = -0,82\text{В}$$

Кислородный электрод на практике осуществить трудно, т.к. даже на платине под воздействием кислорода образуются поверхностные оксиды.

В 1956 г. Бокрису и Хаку удалось получить равновесный кислородный электрод

Потенциалопределяющая реакция: $O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$

Уравнение для электродного потенциала:

$$E = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{H_2O}^2 P_{O_2}}{a_{OH^-}^4}$$

В не слишком концентрированных водных растворах

$$E = 0,401 + \frac{0,059}{4} \lg P_{O_2} - 0,059 \lg a_{OH^-}$$

$$a_{H_2O} = 1$$

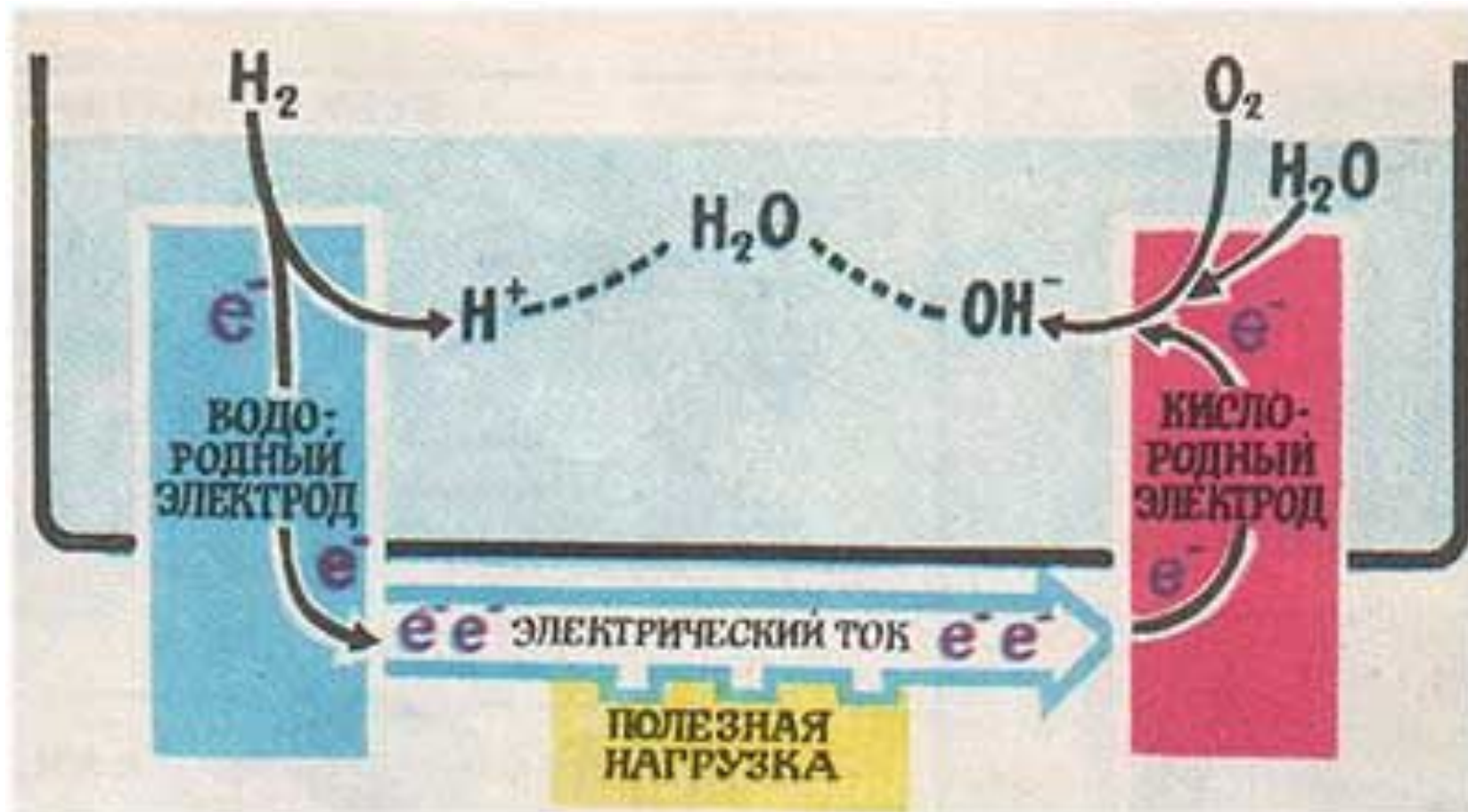
$$a_{OH^-} = \frac{K_W}{a_{H^+}}$$

$$E = 0,401 - 0,059 \lg K_W + 0,059 \lg a_{H^+} = 0,401 - 0,059(-14) - 0,059 pH = 1,23 - 0,059 pH$$

$$E = 1,23 - 0,059$$

pH

Водородно-кислородный (топливный) элемент





Электролизер ФВ-500

Амальгамные электроды – это электроды, состоящие из амальгамы какого-либо металла в контакте с раствором, содержащим ионы данного металла: $M^{z+} | M(Hg)$.

Уравнение для электродного потенциала:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M(Hg)}}$$

Потенциал амальгамного электрода зависит не только от активности ионов металла в растворе, но и от активности (концентрации) металла в амальгаме или от активности интерметаллического соединения металла с ртутью, если оно образуется.

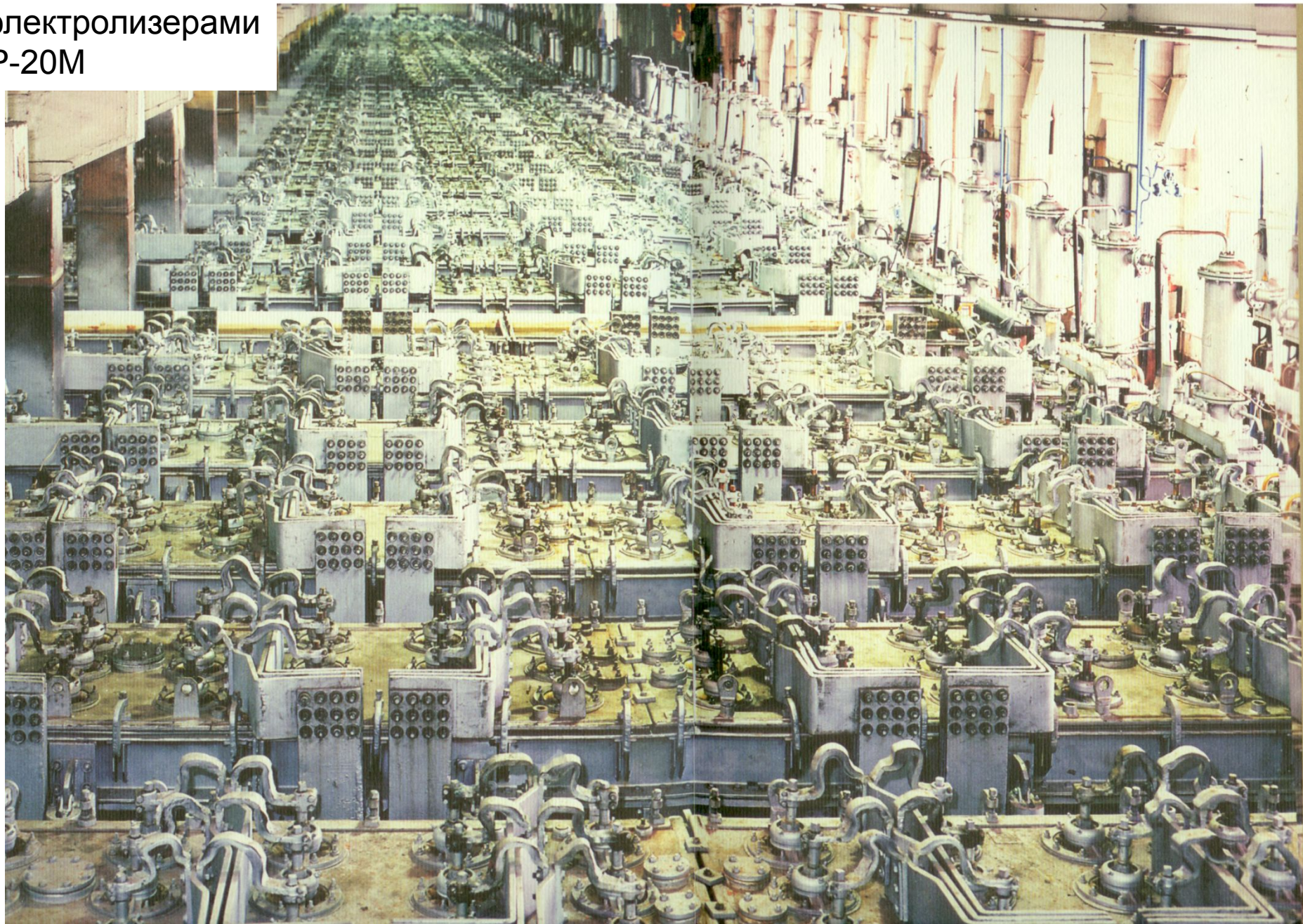
Например, амальгамный электрод $Na^+ | Na(Hg)$ используют в промышленности при электрохимическом получении хлора и щелочи, а амальгамный кадмиевый электрод $Cd^{2+} | Cd(Hg)$

($c_{Cd(Hg)} = 12,5\%$) – один из электродов в элементе Вестона.





Цех с
электролизерами
Р-20М



Окислительно-восстановительные электроды

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

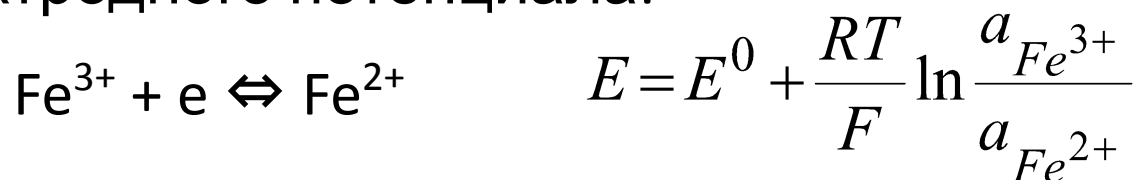


Потенциалопределяющая реакция: $\text{Ox} + z\text{e} \rightleftharpoons \text{Red}$.

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 $\text{pH} \geq 3$ образуется
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$

$$a_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{a_{\text{OH}^-}^3}$$

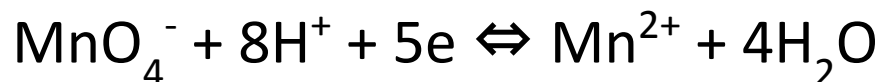
$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^3}$$

При $\text{pH} \geq 8$ образуется $\text{Fe}(\text{OH})_2$

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

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

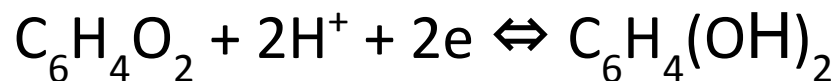
В **СЛОЖНЫХ** системах происходит не только изменение валентности, но и состава ионов. Например, для электрода MnO_4^- , Mn^{2+} , H^+ , $\text{H}_2\text{O} \mid \text{Pt}$ потенциалопределяющая реакция и уравнение для электродного потенциала:



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

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:

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

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

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

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.

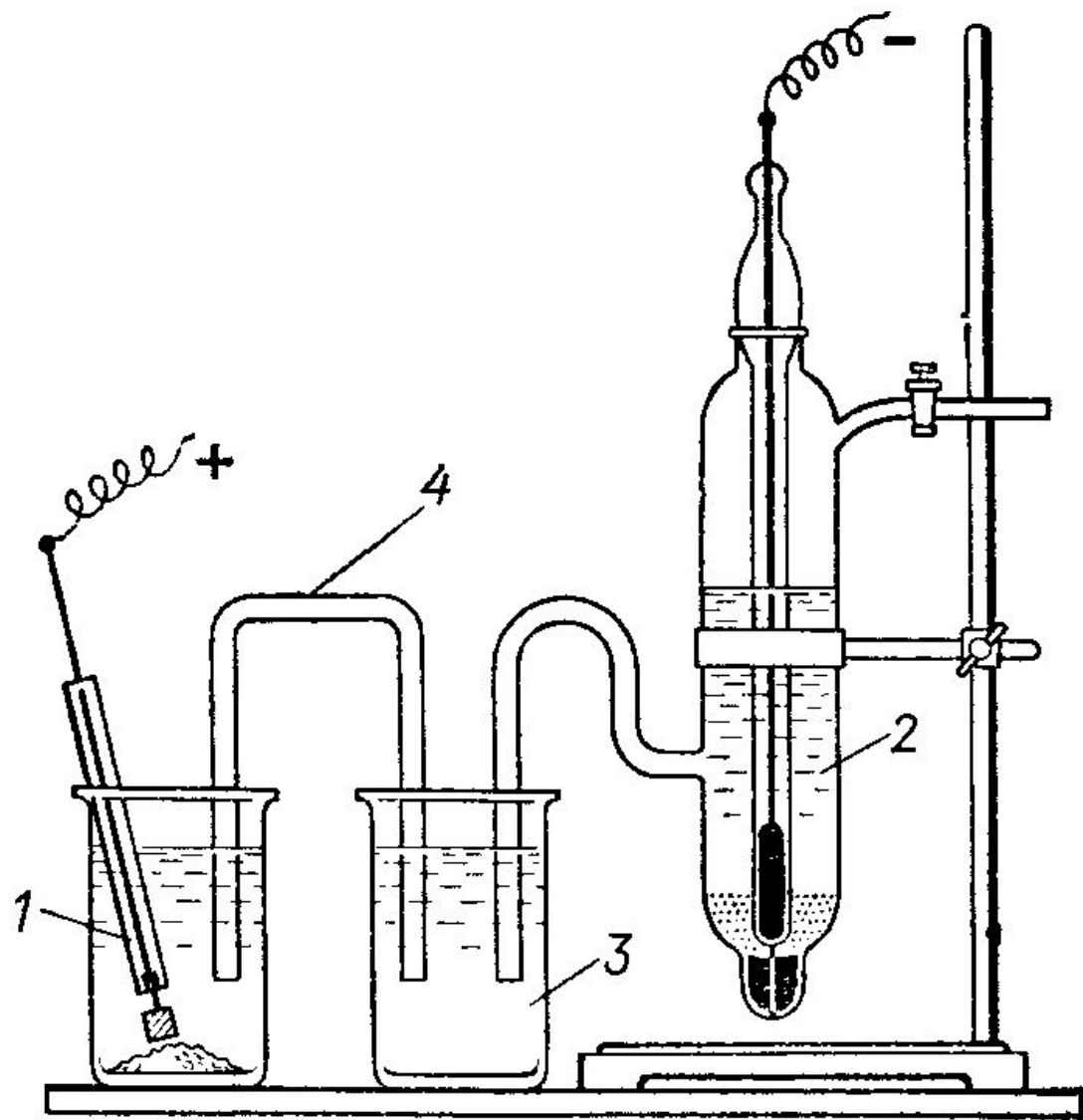
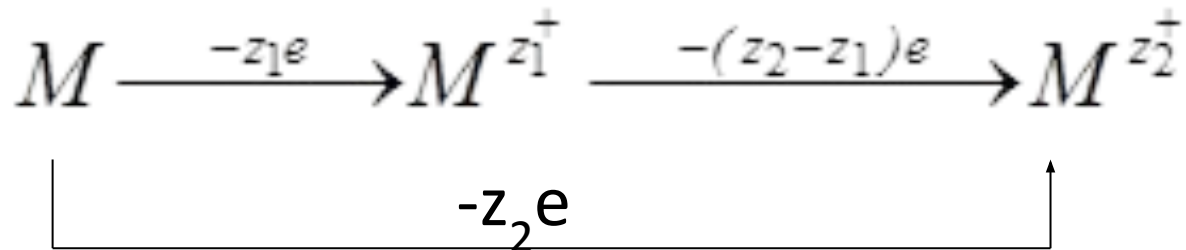


Рис. 59. Гальваническая цепь для измерения рН с помощью хингидронного электрода:

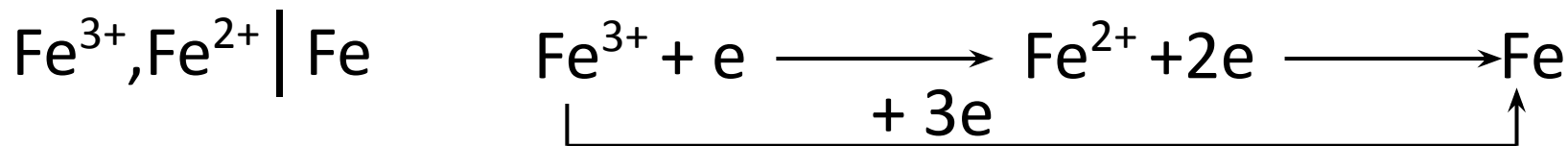
Правило Лютера



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

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

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

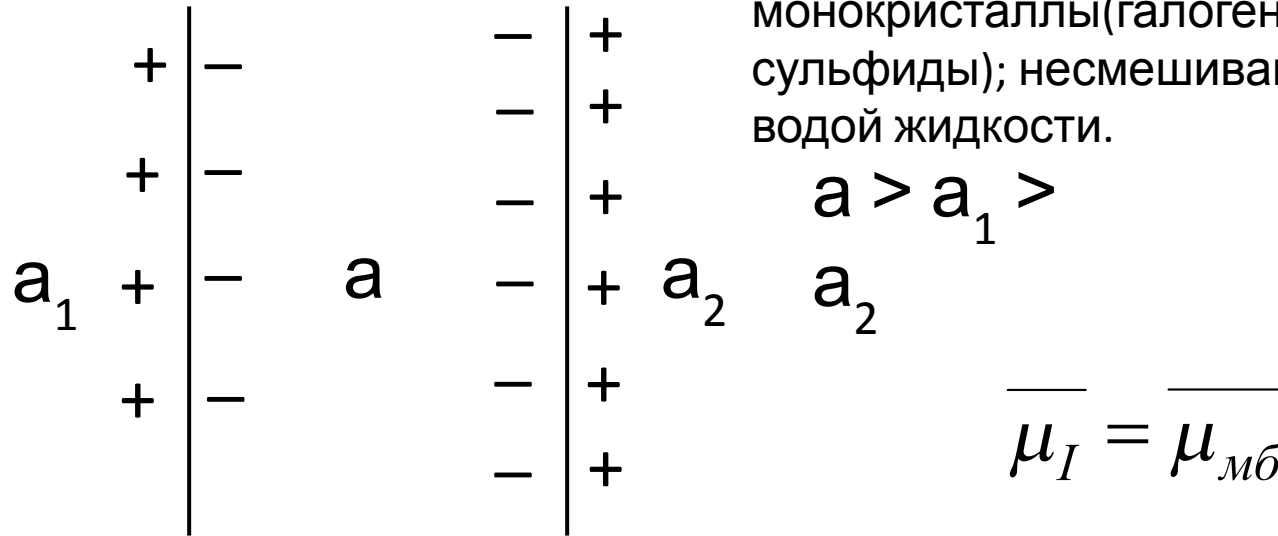


$$3E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}/\text{Pt}}^0 + 2E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 \quad E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ B}; \quad E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77 \text{ B},$$

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

Ионселективные электроды

Мембраны: электродные стекла; монокристаллы (галогениды, сульфиды); несмешивающиеся с водой жидкости.



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

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

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

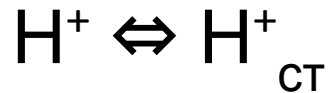
$$E_{D_1}^0 = E_{D_2}^0$$

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

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

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

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



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



$$K_{\text{об}} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{M^+}}{a_{M^+} \cdot a_{H^+}}$$

$$\frac{K_{\text{об}} \cdot a_{M^+}}{a_{H^+}} = \frac{a_{M^+}}{a_{H^+}}$$

$$\frac{a_{H^+}}{a_{H^+}} = \frac{a_{H^+} + K_{\text{об}} \cdot a_{M^+}}{a_{H^+} + a_{M^+}}$$

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

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

$$E_{cm}^{0'} = E_{cm}^0 - \frac{2,3RT}{F} \lg a$$

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

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

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

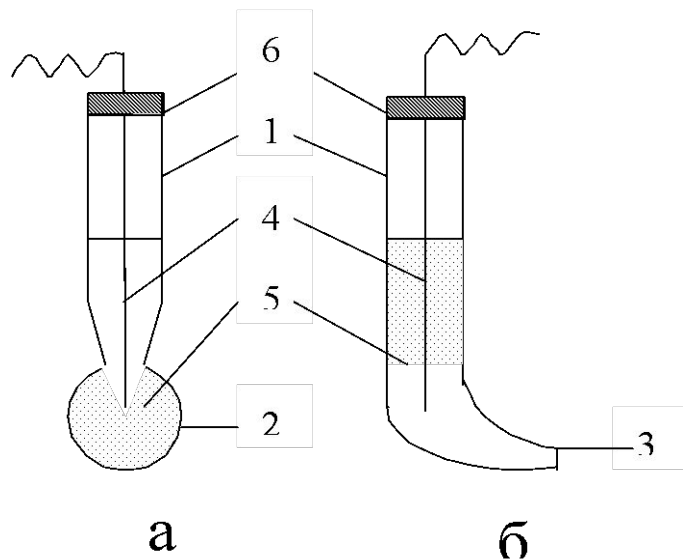


Рис.22 Различные виды стеклянных электродов: а – шариковый; б – микроэлектрод.
 1 – стеклянная трубка из лабораторного стекла, 2 – внутренняя электропроводящая палочка из электропроводящего стекла, 3 – пленка электродного стекла, 4 – вспомогательный (хлор-серебряный) электрод, 5 – раствор 0,1 М КСl, 6 – резиновая пробка.



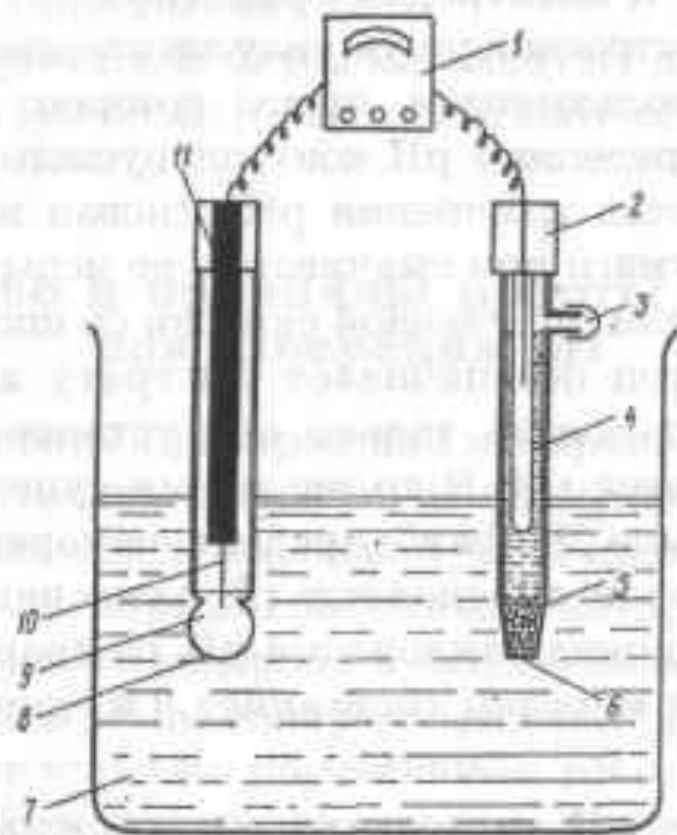
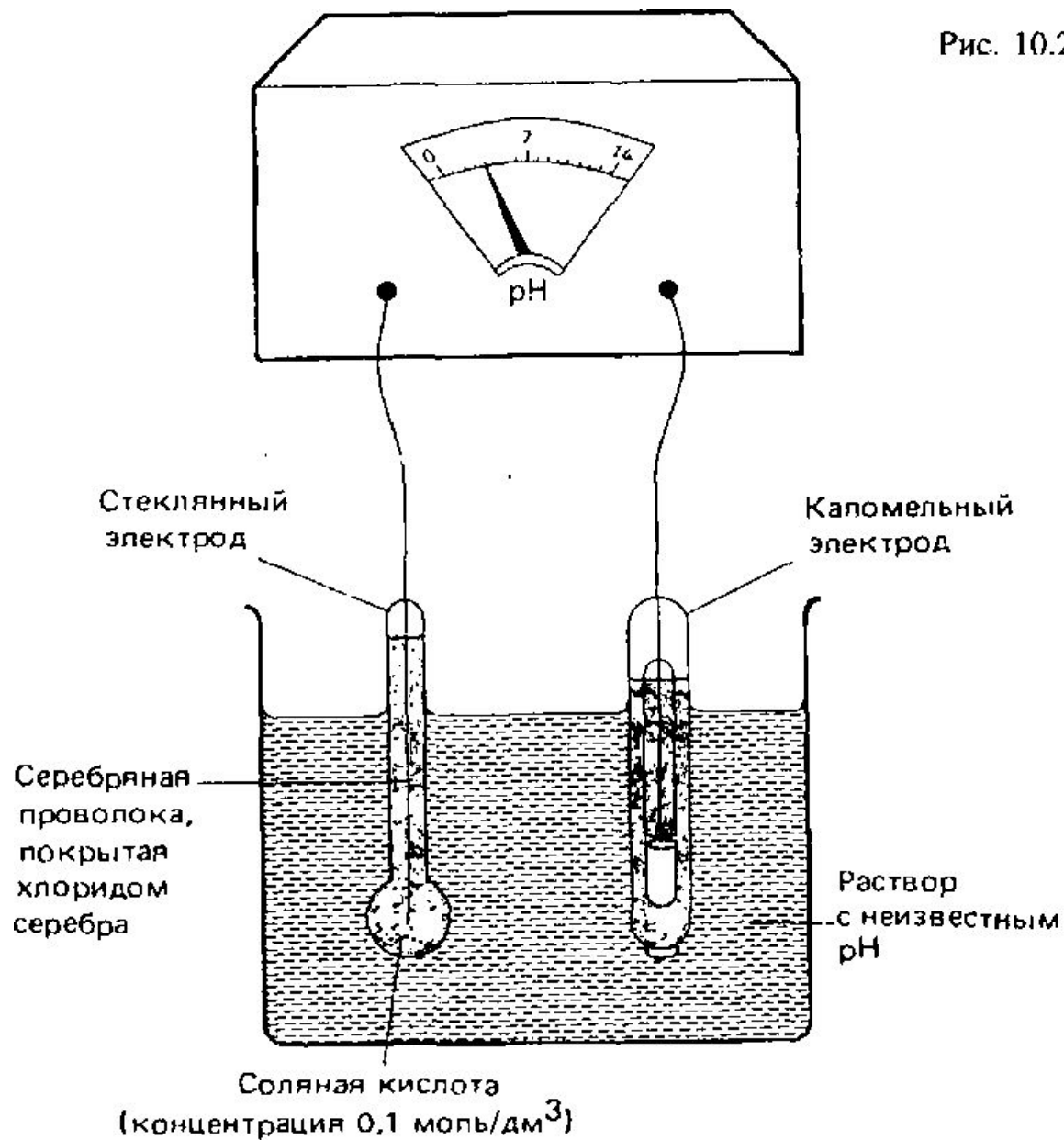


Рис. 5.1. Стекланный электрод и электрод сравнения:

- 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 — стекланный электрод

Рис. 10.20. рН-метр.



Одним из лучших стекол для приготовления стеклянных электродов с водородной функцией является стекло "Корнинг 015", состав % (мол): SiO_2 – 72,7; CaO – 6,4; Na_2O – 21,4.



$$E_{\text{эс}} \quad E_1 \quad E_2 \quad E_{\text{всп}}$$

$$E = E_{\text{эс}} + E_1 + E_2 + E_{\text{всп}}$$

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

$$E = \text{const} + E_1$$

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

