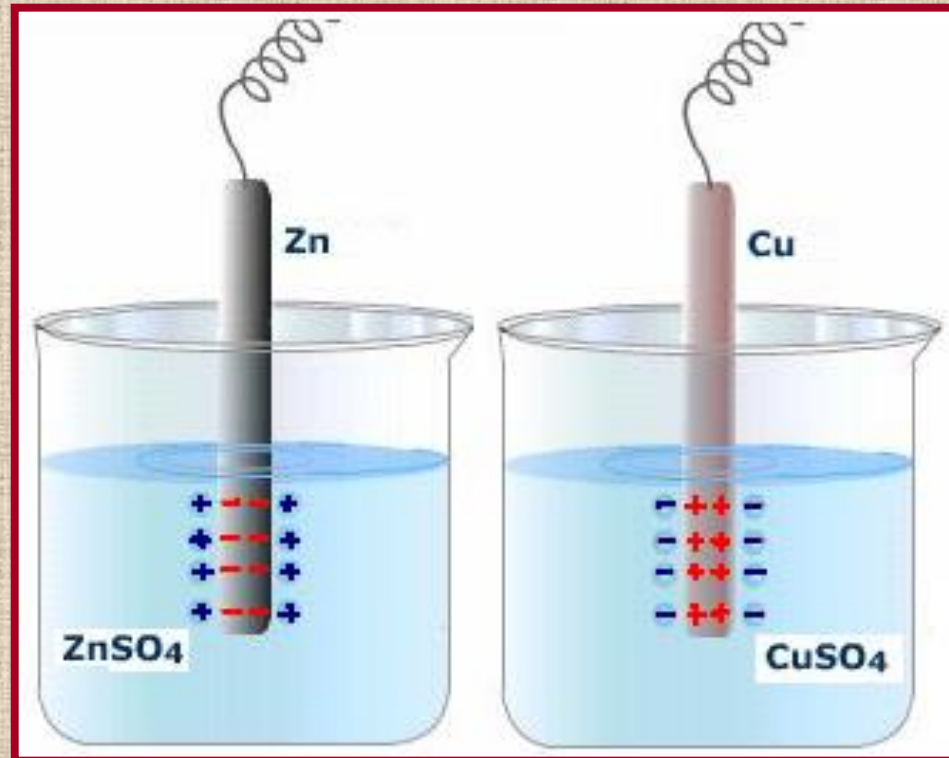
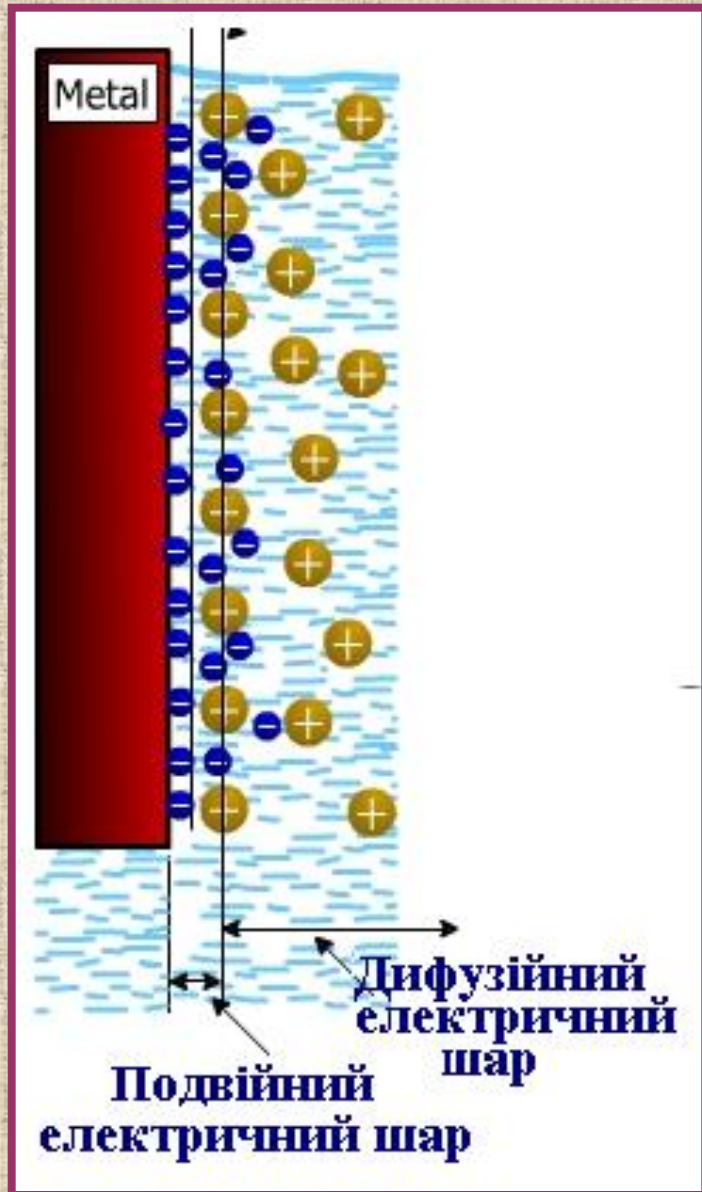


ЕЛЕКТРОДНІ ПОТЕНЦІАЛИ ТА ЕЛЕКТРОРУШІЙНІ СИЛИ

План

- 1. Електродний потенціал**
- 2. Класифікація електродів**

Електроодний потенціал



Рівноважний потенціал електроду ϕ - різниця потенціалів, яка виникає на межі метал-розчин

Стандартний електродний потенціал -
потенціал редокс-пари, виміряний відносно водневого електроду за стандартних умов

Реальний електродний потенціал -
потенціал редокс-системи виміряний за реальних умов

Рівняння Нернста

$$\varphi_{Me^{z+}/Me} = \varphi_{Me^{z+}/Me}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}$$

де $\varphi_{Me^{z+}/Me}^0$ стандартний електродний потенціал;

R – газова стала, 8.314 Дж/моль · К

T – абсолютна температура, К;

F – число Фарадея, 96500 Кл;

a – активність іонів металу в розчині

Z – кількість електронів, що беруть участь у процесі

У розбавлених розчинах

$$a_{Me^{n+}} = C_{Me^{n+}}$$

$$\ln = 2.303 \lg$$

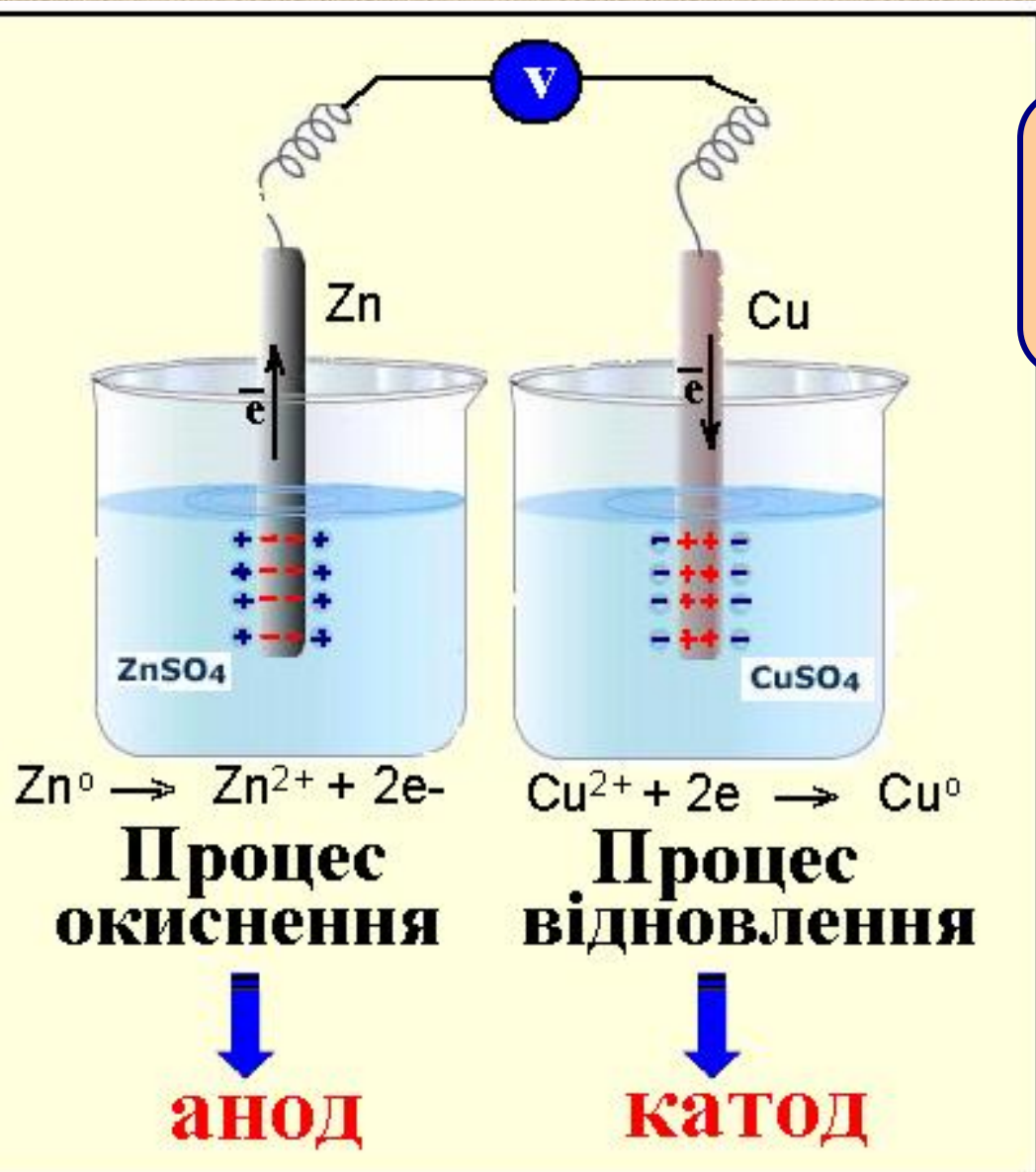
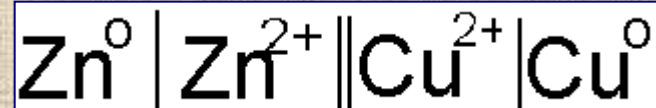
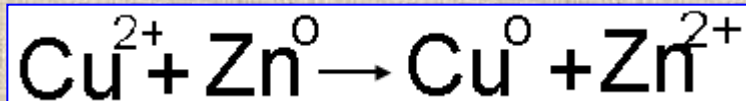
$$\varphi_{Me^{z+}/Me} = \varphi_{Me^{z+}/Me}^0 + \frac{2,303RT}{zF} \lg \alpha_{Me^{z+}}$$

$$\Theta = \frac{2,303RT}{F}$$

Θ/z - крутість
електродної функції.

ГАЛЬВАНІЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ

*Елемент
Якобі - Данієля*



Гальванічний (електрохімічний) елемент

- це електрохімічна система, в якій за рахунок хімічних реакцій здійснюється електрична робота

Загальна схема гальванічного елемента :

метал 1 | розчин 1 | розчин 2 | метал 2

Максимальна різниця в потенціалах електродів гальванічного елемента – **електрорушійна сила**

$$E = \varphi_1 - \varphi_2$$

Класифікація електродів

I роду

Металічна платівка
внесена у розчин
солі того ж металу

Обернений до **катіону**

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln[Me^{z+}]$$

II роду

Метал, вкритий
малорозчинною сіллю
цього металу і внесена у
розчин солі того ж металу

Обернений до **аніону**

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{zF} \ln[A^-]$$

Гальванічний
елемент

=

індикаторний
електрод

+

електрод
порівняння

потенціал залежить
від концентрації
досліджуваного
іона.

потенціал
постійний

ЕРС дослідного гальванічного елемента :

$$E = \varphi_{\text{порівняння}} - \varphi_{\text{індикаторного}}$$

Індикаторні електроди

Вимоги:

- **швидке встановлення значення потенціалу**
- **відтворюваність значення потенціалу**
- **достатня хімічна стійкість електроду**

КЛАСИФІКАЦІЯ ІНДИКАТОРНИХ ЕЛЕКТРОДІВ

Металічні електроди I роду (Cu, Cr, Co)

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{2,3RT}{nF} \lg [Cu^{2+}]$$

Амальгамні електроди

Редокс-електроди (Pt, Au, Ir, графіт)

Іонселективні мембранні електроди
(H^+ , K^+ , Na^+ , Br^- , NO_3^- селективні)

Водневий електрод : $\text{H}^+ | \text{H} | \text{Pt}$

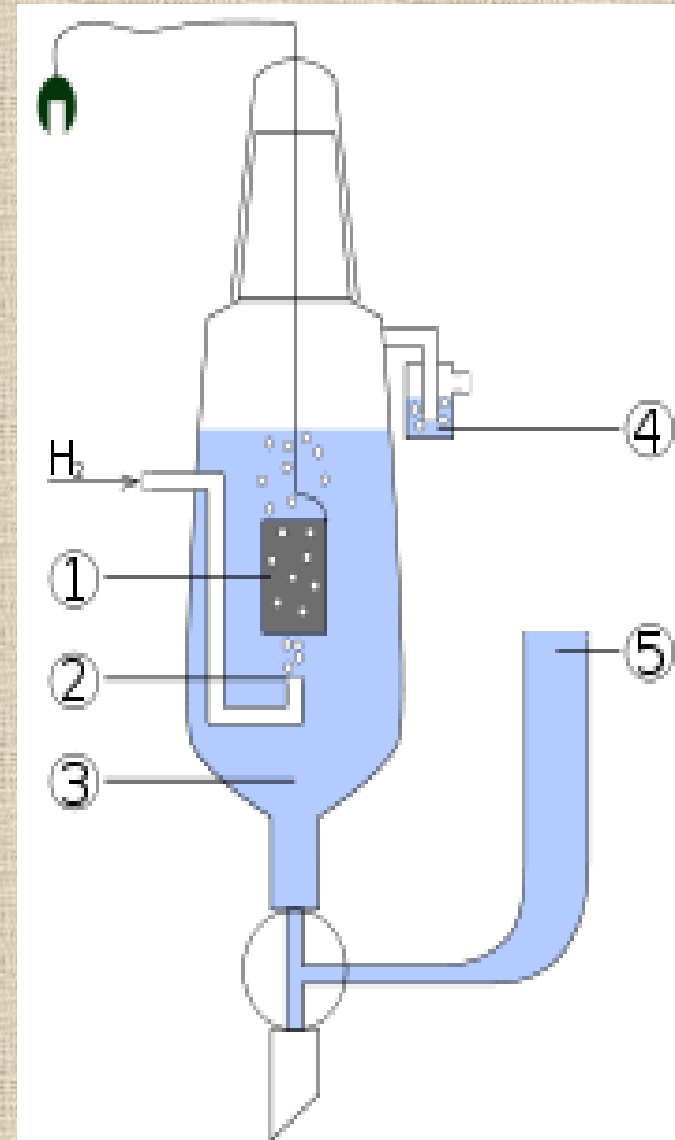
Реакція: $2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2$.

стандартний

при $a_{\text{H}_2} = 1$, $p_{\text{H}} = 101,3$ кПа,

$$\phi_{\text{H}_2/2\text{H}^+} = \phi^0 + \ominus \lg a_{\text{H}^+}$$

1. платиновий електрод.
2. водень.
3. р-н НСІ, ($\text{C H}^+ = 1$ моль/л).
4. Водяний затвор
5. Електролітичний міст .



Редокс-електроди (*окисно-відновні*)

- електроди, метал яких не бере участі в електродній реакції, а тільки переносить електрони від відновника до окисника.

Схема електроду:

Red, Ox | Pt

електродна реакція

Ox + ze — Red

Електродний потенціал

$$\varphi_{Pt|Ox,Red} = \varphi^0 + \frac{\ominus}{z} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

Хінгідронний електрод.

Хінгідрон – кристал. (хінон $C_6H_4O_2$ + гідрохінон $C_6H_4(OH)_2$.)

Схема хінгідронного електрода:



Електродна реакція: $C_6H_4O_2 + 2 H^+ + 2e = C_6H_4(OH)_2$

$$\varphi_{x.z.} = \varphi_{x.z.}^0 + \theta \lg a_{H^+}$$

Використовують для вимірювання рН.

$$pH = - \lg H^+$$

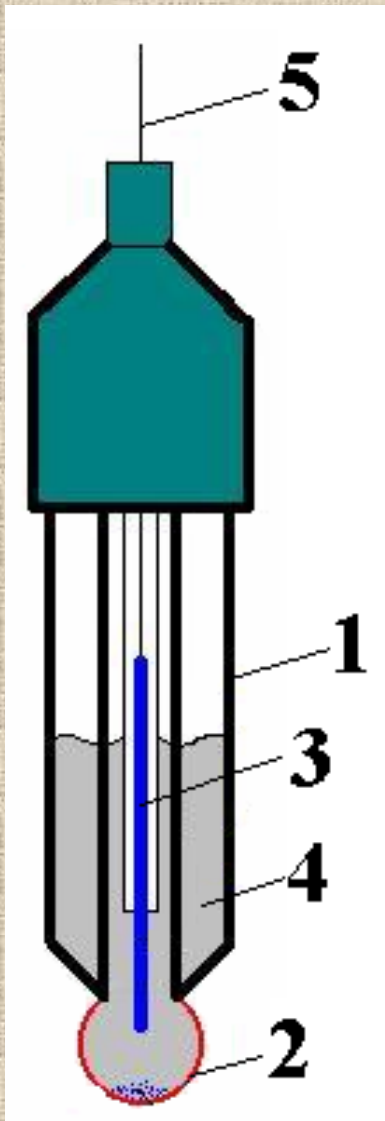
Іонселективні мембранні електроди –

їх потенціали визначаються процесами розподілу іонів між мембраною і розчином.

Електродний матеріал - це мембрана:

- а) тверда (F^- , Ag^+ , Cl^-)
- б) рідка (Ca^{2+})
- в) скляна (H^+ , K^+ , Na^+)

Скляний електрод (H^+ -селективний)



1 – корпус;

2 - кулька;

3 – контактний напівелемент;

4 – розчин хлоридної кислоти
($C_M=0,1$ моль/дм³)

5 - контакт

$Ag | AgCl | 0,1 M KCl |$ Скляна мембрана
(кулька)

Значення рН різних систем організму

Система	рН
Сироватка крові	7,35 - 7,40
Спинно-мозкова рідина	7,35 - 7,45
Слина	6,35 - 6,85
Чистий шлунковий сік	Близько 0,9
Секрет шлункової залози	7,5 - 8,0
Сеча	4,8 - 7,5
Слізна рідина	7,4
Молоко	6,6 - 6,9

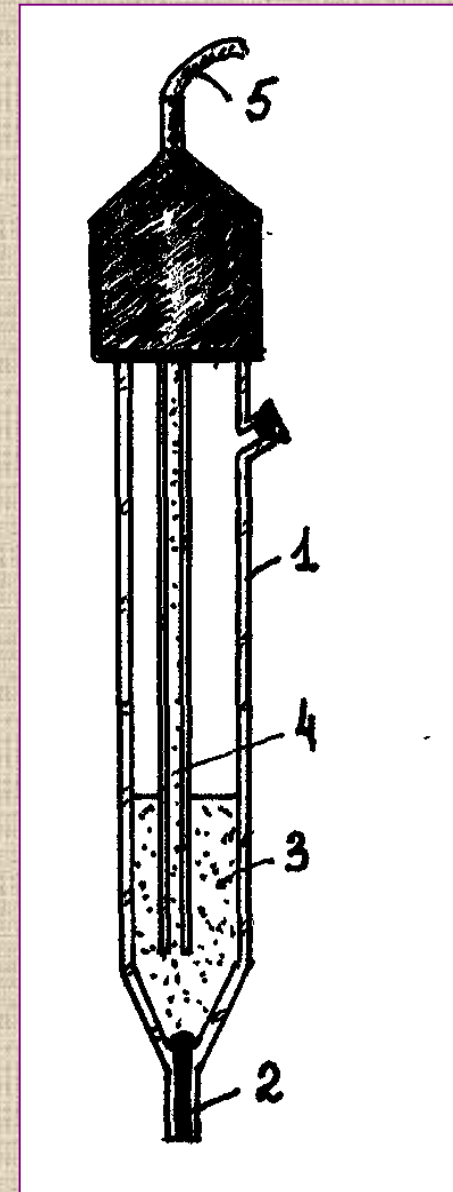
Електроди порівняння

Хлорсрібний електрод – Ag | AgCl, KCl.

Реакція: $\text{AgCl} + e \longrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$.

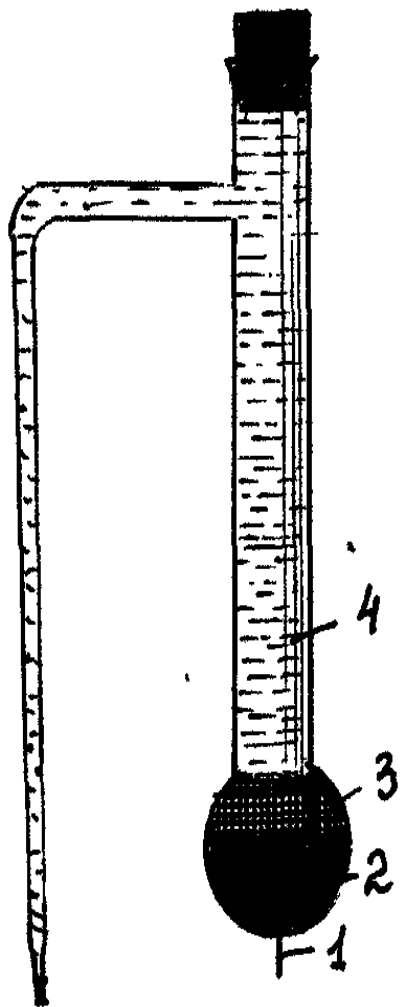
$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}} = \varphi^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{Cl}^-}$$

- 1 – корпус;
- 2- контакт - азбестова нитка;
- 3 –нас. розчин KCl;
- 4- електролітичний ключ;
- 5 – ковпак



Каломельный электрод – Hg | Hg₂Cl₂, KCl.

$$\varphi_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = \varphi^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{Cl}^-}$$



1 – контакт (Pt);

2 – Hg;

3 – паста з Hg, Hg₂Cl₂ та KCl;

4 – агар – агар з KCl.