

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

«Харківський політехнічний інститут»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до практичного заняття

та лабораторної роботи

за темою «Електродна рівновага»

з дисципліни «Теоретична електрохімія. Ч.1»
для студентів спеціалізацій «Технічна електрохімія» і
«Хімічні технології рідкісних розсіяних елементів та
матеріалів на їх основі» денної та заочної форм навчання

Затверджено

редакційно-видавничою

радою університету,

протокол № 2 від 25.06.2020 р.

Харків

НТУ «ХПІ»

2021

Методичні вказівки до практичного заняття та лабораторної роботи за темою «Електродна рівновага» з дисципліни «Теоретична електрохімія. Ч.1» для студентів спеціалізацій «Технічна електрохімія» і «Хімічні технології рідкісних розсіяних елементів та матеріалів на їх основі» денної та заочної форм навчання / уклад. Артеменко В. М., Майзеліс А. О., Дерібо С. Г. – Харків : Видавничий центр «МОДЕЛІСТ», 2021. – 38 с.

Укладачі: В. М. Артеменко, канд. техн. наук, доц.
 А. О. Майзеліс, докт. техн. наук
 С. Г. Дерібо, канд. техн. наук, доц.

Рецензент Г. Г. Тульський, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХП»

Кафедра технічної електрохімії

ВСТУП

Взаємне перетворення хімічної і електричної форм енергії можливе тільки в електрохімічних системах. Електрохімічна система складається з таких частин: електроліт, два електроди і зовнішнє коло.

Електроди слід розглядати як найважливішу частину електрохімічної системи. Саме на електродах, на межі розділу двох різних провідних фаз, відбувається пренесення заряду, тобто проходять електрохімічні реакції.

Розділ «Електродна рівновага» є одним з найбільш вагомих в курсі теоретична електрохімія. Для кращого засвоєння теоретичного матеріала по даному розділу передбачено проведення практичного і лабораторноо занять

1 Практичне заняття «КЛАСИФІКАЦІЯ ЕЛЕКТРОДІВ»

Мета роботи: ознайомлення з типами електродів та областями їх застосування. Розрахунки значення рівноважних потенціалів електродів різних типів.

Результатом практичного заняття є вміння безпомилково визначати тип електрода, записувати електродну реакцію, вираз для електродного потенціалу, розраховувати рівноважні потенціали електродів, а також освоєння вибору електродів порівняння та електродів для вимірювання рН розчинів.

1.1. ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПОЛОЖЕННЯ

1.1.1 Класифікація електродів

Залежно від природи електродної реакції електроди підрозділяються на:

- електроди першого роду;
- електроди другого роду;
- газові електроди;
- окиснювально-відновні електроди;
- іонно-селективні електроди;
- спеціальні типи електродів.

Потенціал будь-якого електрода визначається при заданих температурі і тиску значенням стандартного потенціалу і активностями речовин, що беруть участь у електродній реакції. Стандартний потенціал є константою, властивою кожному даному електроду, тоді як активності речовин, що беруть участь у реакції, можуть бути різними.

Рівноважний потенціал будь-якого електрода розраховується за загальним рівнянням електродного потенціалу (рівнянням Нернста) :

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{a_A^{v \cdot A} \dots}{a_L^{v \cdot L} \dots}, \quad (1.1)$$

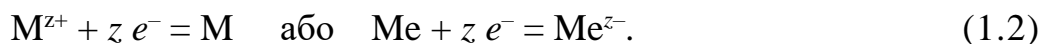
де E – потенціал електрода; E_0 – стандартний потенціал; R – універсальна газова стала; T – температура, К; z – число електронів; $a_A^{v \cdot A}$ – активність вихідних речовин; $a_L^{v \cdot L}$ – активність продуктів реакції.

1.1.2 Електроди першого роду

Електроди першого роду являють собою напівелемент, що складається з металу (або металоїду), зануреного у розчин, що містить іони даного металу (або металоїду).

Схематично *електрод I роду* металевий можна подати у вигляді $M^{z+}|M$, а металоїдний $Me^{z-}|Me$.

Електродну реакцію записують відповідно так:



Підстановка значень активностей речовин, що беруть участь в електродній реакції у загальне рівняння рівноважного потенціалу, дає для металевого електрода I роду :

$$E_{M^{z+}/M} = E_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} \quad (1.3)$$

і для металоїдного електрода I роду:

$$E_{\text{Me}^{z-}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{z-}/\text{Me}}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{z-}}} . \quad (1.4)$$

Якщо врахувати, що активність чистої твердої речовини при заданій температурі стала, і прийняти її умовно за одиницю, перейти від натурального логарифму до десятинного, то вирази для електродних потенціалів (1.3) і (1.4) можна спростити:

$$E_{\text{M}^{z+}/\text{M}} = E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^0 + \frac{b_0}{z} \lg a_{\text{M}^{z+}} ; \quad (1.5)$$

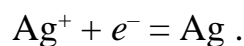
$$E_{\text{Me}^{z-}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{z-}/\text{Me}}^0 - \frac{b_0}{z} \lg a_{\text{Me}^{z-}} , \quad (1.6)$$

де $b_0 = 2,3(R \cdot T / z \cdot F) = 0,059$ В при $z = 1$ і $T = 298$ К.

З рівнянь (1.5) і (1.6) випливає, що потенціал електрода I роду залежить від активності лише одного певного виду іонів. Іони, які безпосередньо зумовлюють значення електродного потенціалу, називаються потенціалвизначальними. У разі металевих електродів I роду такими іонами є катіони металу, а в разі металоїдних електродів – аніони металоїду.

Типовими прикладами металевих електродів є срібло, занурене в розчин нітрату срібла, або мідь, занурена в розчин сульфату міді.

Срібний електрод I роду записують у вигляді $\text{Ag}^+|\text{Ag}$. У рівноважному стані на електроді перебігає реакція



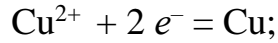
Його потенціалу відповідає рівняння

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + b_0 \cdot \lg a_{\text{Ag}^+} . \quad (1.7)$$

Після підстановки числових значень E_0 і b_0 при 298 К

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 + 0,059 \cdot \lg a_{\text{Ag}^+}. \quad (1.8)$$

Для *мідного електроду I роду* буде відповідно $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$

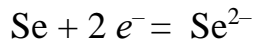


$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{b_0}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} \quad (1.9)$$

або при 25 °C (298 K):

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337 + 0,03 \cdot \lg a_{\text{Cu}^{2+}}. \quad (1.10)$$

Прикладом металоїдних електродів першого роду може бути *селеновий електрод* $\text{Se}^{2-} | \text{Se}$:



$$E_{\text{Se}^{2-}/\text{Se}} = E_{\text{Se}^{2-}/\text{Se}}^0 - \frac{b_0}{2} \lg a_{\text{Se}^{2-}} \quad (1.11)$$

або при 25 °C:

$$E_{\text{Se}^{2-}/\text{Se}} = -0,92 - 0,03 \cdot \lg a_{\text{Se}^{2-}}. \quad (1.12)$$

Електроди першого роду металеві мають більш практичне значення, ніж металоїдні. Вони застосовуються в гальванотехніці, гідроелектрометалургії, аналітичній хімії.

1.1.3 Електроди другого роду

Електроди другого роду являють собою напівелемент, що складається з металу, покритого шаром його важкорозчинної сполуки (солі, оксиду або гідроксиду) і зануреного у розчин, що містить той самий аніон, що й важкорозчинна сполука електродного металу.

Схематично *електрод II роду* можна подати у вигляді $\text{A}^{z-} | \text{MA} | \text{M}$, а електродну реакцію, що в ньому відбувається як



Враховуючи, що активності металу M і твердої сполуки MA сталі, рівняння потенціалу електрода другого роду можна спростити:

$$E_{A^{z-}/MA/M} = E_{A^{z-}/MA/M}^0 - \frac{b_0}{z} \lg a_{A^{z-}}. \quad (1.14)$$

Отже, потенціал електрода другого роду визначається активністю аніонів важкорозчинної сполуки електродного металу. Проте електроди другого роду зворотні й відносно катіонів електродного металу, оскільки їх активності перебувають у взаємній залежності, що визначається добутком розчинності:

$$P_{MA} = a_M^{z+} a_{A^{z-}}. \quad (1.15)$$

Підставивши значення $a_{A^{z-}}$ з цього рівняння у рівняння електродного потенціалу електрода другого роду, отримаємо:

$$E_{A^{z-}/MA/M} = E_{A^{z-}/MA/M}^0 - \frac{b_0}{z} \lg P_{MA} + \frac{b_0}{z} \lg a_{M^{z+}}. \quad (1.16)$$

Із зіставлення отриманого рівняння (1.16) з рівнянням (1.5) для рівноважного потенціалу електрода першого роду випливає, що

$$E_{A^{z-}/MA/M}^0 - \frac{b_0}{z} \lg P_{MA} = E_{M^{z+}/M}^0. \quad (1.17)$$

Тобто, підставивши значення стандартних потенціалів відповідних електродів першого і другого роду, можна розрахувати добуток розчинності важкорозчинних солей:

$$\lg P_{MA} = \frac{(E_{M^{z+}/M}^0 - E_{A^{z-}/MA/M}^0) \cdot z}{b_0}. \quad (1.18)$$

Завдяки наявності у складі електродів другого роду важкорозчинних сполук, ці електроди мають стабільне значення електродного потенціалу і застосовуються як електроди порівняння. Найважливішими в практичному відношенні є хлоридсрібні, каломельні, ртутносульфатні і сурм'яні електроди.

① **Хлоридсрібні електроди** складаються зі срібла, на поверхню якого нанесено шар важкорозчинного хлориду срібла, як розчин використовується хлорид калію або хлоридна кислота. Схематично електрод можна подати таким чином: $\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}$.

Електродна реакція зводиться до відновлення хлориду срібла до металевого срібла і аніону хлору:

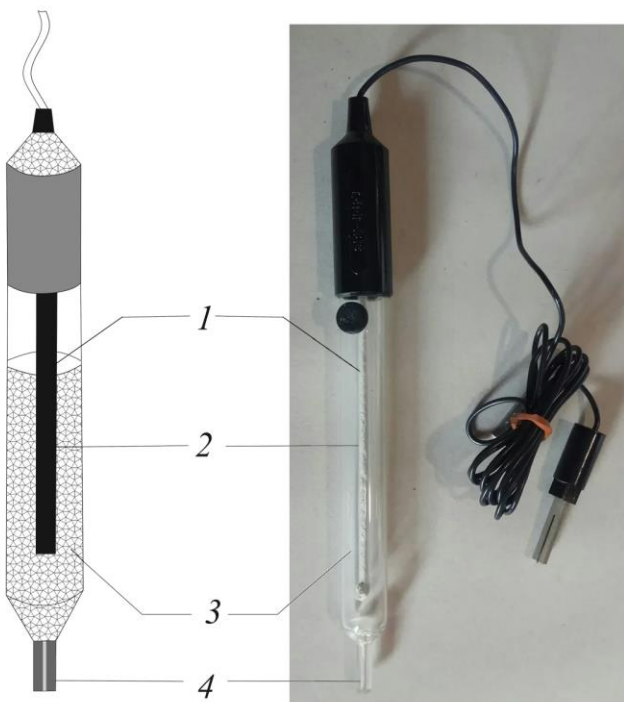
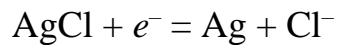


Рисунок 1.1 – Хлоридсрібний електрод порівняння:

- 1 – срібний дріт;
- 2 – хлорид срібла;
- 3 – насичений розчин KCl;
- 4 – електролітичний ключ.

Потенціал хлоридсрібного електрода оборотний щодо іонів хлору:

$$E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - b_0 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (1.19)$$

і визначається їх активністю. При 25 °С потенціал хлоридного електрода знаходять за рівнянням

$$E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}} = 0,2224 - 0,0592 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (1.20)$$

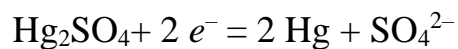
Хлоридсрібний електрод є універсальним і найчастіше застосовується як електрод порівняння, але найкращі результати вимірювань отримують, якщо досліджуваний напівелемент містить хлориди чи хлоридну кислоту. Для зменшення дифузійного потенціалу концентрацію хлоридів в електроді порівняння треба брати таку саму, як і в досліджуваному напівелементі. Якщо це неможливо, то для усунення дифузійного потенціалу між електролітами досліджуваного напівелемента і електрода порівняння розміщують сольовий місток, заповнений концентрованим розчином хлориду калію.

② *Ртутно-сульфатні електроди* схематично можна подати як $\text{SO}_4^{2-} | \text{Hg}_2\text{SO}_4 | \text{Hg}$



Вони аналогічні каломельним, з тією лише відмінністю, що ртуть тут покрита шаром з ртуті й сульфату ртуті (I), а як розчин використовується сульфатна кислота.

Електродна реакція полягає у відновленні сульфату ртуті (I) до металеві ртуті і сульфат-аніону:



Потенціал ртутно-сульфатного електрода розраховується за рівнянням

$$E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}} = E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}}^0 - \frac{b_0}{2} \lg a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (1.21)$$

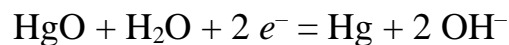
При 25 °С потенціал ртутно-сульфатного електрода дорівнює:

Рисунок 1.2 –
Ртутно-
сульфатний
електрод
порівняння

$$E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}} = 0,6156 - 0,0296 \cdot \lg a_{\text{SO}_4^{2-}}. \quad (1.22)$$

Ртутно-сульфатні електроди доцільно застосовувати в тих випадках, коли досліджуваний напівелемент як електроліт містить відповідно сульфатну кислоту чи сульфати. Для зменшення дифузійного потенціалу концентрації сульфат-іонів в електроді порівняння і в досліджуваному електроді повинні бути однаковими.

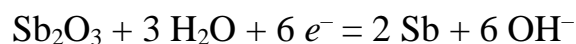
③ **Металоксидні електроди.** В цих електродах в ролі аніонів важкорозчинної сполуки електродного металу виступають іони гідроксилу. До них належать, наприклад, *ртутно-оксидний* і *сурм'яний електроди*. Схематично дані електроди можна подати як $\text{OH}^-|\text{HgO}|\text{Hg}$ і $\text{OH}^-|\text{Sb}_2\text{O}_3|\text{Sb}$ Рівняння електродної реакції на ртутно-оксидному електроді:



Даному рівнянню відповідає потенціал електрода:

$$E_{\text{OH}^-/\text{HgO}/\text{Hg}} = E_{\text{OH}^-/\text{HgO}/\text{Hg}}^0 - b_0 \cdot \lg a_{\text{OH}^-}. \quad (1.23)$$

Аналогічно для сурм'яного електрода:



$$E_{\text{OH}^-/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}} = E_{\text{OH}^-/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}}^0 - b_0 \cdot \lg a_{\text{OH}^-}. \quad (1.24)$$

Рівняння для електродних потенціалів даних електродів отримані з припущенням, що сталими є не тільки активності відповідних металів та їх оксидів, а й води, яка бере участь в електродній реакції. Таке припущення практично не позначається на точності рівнянь для електродних потенціалів і застосовується в тих випадках, коли концентрація розчину не дуже велика.

Металоксидні електроди другого роду, як і металсольові електроди другого роду, можна звести до відповідних електродів першого роду, тому вони оборотні відносно не тільки іонів гідроксиду, а й іонів електродного металу. Крім того, металоксидні електроди оборотні відносно іонів водню, тому що іонний добуток

води $K_W = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$ для даної температури сталий для будь-якого водного розчину електроліту. Підстановка значення a_{OH^-} з останнього рівняння дає відповідно:

$$E_{\text{OH}^-/\text{HgO}/\text{Hg}} = E_{\text{OH}^-/\text{HgO}/\text{Hg}}^0 - b_0 \cdot \lg K_W + b_0 \cdot \lg a_{\text{H}^+} = E_{\text{H}^+/\text{HgO}/\text{Hg}}^0 - b_0 \cdot \text{pH}; \quad (1.25)$$

$$E_{\text{OH}^-/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}} = E_{\text{OH}^-/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}}^0 - b_0 \cdot \lg K_W + b_0 \cdot \lg a_{\text{H}^+} = E_{\text{H}^+/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}}^0 - b_0 \cdot \text{pH}. \quad (1.26)$$

При 25 °С рівняння після підстановки в них числових значень постійних величин набувають такого вигляду:

$$E_{\text{OH}^-/\text{HgO}/\text{Hg}} = 0,92 - 0,059 \cdot \text{pH}; \quad (1.27)$$

$$E_{\text{OH}^-/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}} = 0,145 - 0,059 \cdot \text{pH}. \quad (1.28)$$

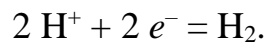
Металоксидні електроди можна застосовувати як електроди порівняння в будь-яких розчинах кислот і лугів, оскільки потенціаловизначальними іонами тут є іони водню або гідроксилу. Проте ртутно-оксидний електрод внаслідок помітної розчинності оксидів ртуті в кислотах можна рекомендувати лише для розчинів з $\text{pH} > 7$. Сурм'яний електрод через нестійкість складу його поверхневого оксиду застосовувати як електрод порівняння не можна. Він використовується як індикаторний електрод вимірювання рН у помірно кислих і в нейтральних розчинах та при потенціометричному титруванні.

1.1.4 Газові електроди

Загальна характеристика. Будь-який газовий електрод є напівелементом, що складається з металевого провідника, який контактує одночасно з відповідним газом і розчином, що містить іони цього газу. Сконструювати газовий електрод і вимірювати потенціал системи газ – розчин іонів газу без металевого провідника неможливо, так само, як і будь-який інший електрод немислимий без провідника з електронною провідністю. Але у газових електродах метал повинен не тільки

створювати електропровідний електричний контакт між газом і іонами газу у розчині, а й прискорювати електродну рівновагу, тобто бути каталізатором електродної реакції. Крім того, будучи каталізатором реакції між газом і його іонами, метал газового електрода водночас повинен бути інертним щодо інших можливих реакцій. Нарешті, метал у газовому електроді повинен забезпечувати створення максимально розвинутої поверхні розділу між фазами, на якій могла б відбуватися оборотна реакція переходу газу в іонний стан. Усі ці вимоги найкраще задовольняє платина. Для створення розвинутої поверхні платину покривають електролітичною платиною черню, і в результаті отримують так звану платиновану платину Pt(Pt).

① **Водневий електрод.** Газовий водневий електрод можна подати схемою $\text{H}^+|\text{H}_2|\text{Pt}$. Йому відповідає електродна реакція



Даній реакції відповідає рівняння для електродного потенціалу

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 2,303 \frac{R \cdot T}{2F} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}, \quad (1.29)$$

або

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + b_0 \cdot \lg a_{\text{H}^+} - \frac{b_0}{2} \lg p_{\text{H}_2}. \quad (1.30)$$

З виразів (1.29) і (1.30) видно, що потенціал водневого електрода визначається не тільки активністю іонів гідрогену, а й парціальним тиском газоподібного водню. Отже, водневий електрод, як і інші газові електроди, складніший, ніж електроди першого або другого роду, потенціали яких залежать від активності одного сорту частинок.

Відповідно до визначення умовної шкали електродних потенціалів прийнято, що стандартний потенціал водневого електрода $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$ при всіх температурах дорівнює нулю, тому можна написати:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 2,303 \frac{RT}{2F} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}. \quad (1.31)$$

Коли парціальна пружність водню дорівнює 101,3 кПа (1атм), рівняння спрощується до

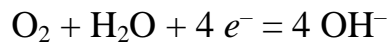
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = b_0 \cdot \lg a_{\text{H}^+}, \quad (1.32)$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -b_0 \cdot \text{pH}. \quad (1.33)$$

Отже, за певних умов потенціал водневого електрода дає безпосередньо значення рН.

② *Кисневий газовий електрод* зображають у вигляді схеми $\text{OH}^-|\text{O}_2|\text{Pt}$

На ньому відбувається електродна реакція



На цій підставі можна отримати такі вирази для потенціалу оборотного газового кисневого електрода:

$$E_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 + 2,303 \frac{R \cdot T}{4F} \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4}; \quad (1.34)$$

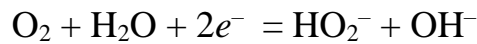
$$E_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 + \frac{b_0}{4} \lg p_{\text{O}_2} - b_0 \cdot \lg a_{\text{OH}^-}, \quad (1.35)$$

причому у величину E^0 включено активність води. При 25 °С значення стандартного потенціалу кисневого електрода дорівнює +0,401 В, тому при 25 °С і $p = 101,3$ кПа вираз для рівноважного кисневого електрода можна записати у вигляді

$$E_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = 0,401 - 0,0592 \cdot \lg a_{\text{OH}^-}. \quad (1.36)$$

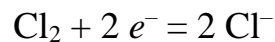
Проте реалізувати кисневий електрод, поведінка якого описувалася б виведеними рівняннями, на практиці дуже важко. Це зумовлено особливостями,

характерними для всіх газових електродів і здатністю кисню (особливо у вологій атмосфері) окиснювати метали. Тому на основну електродну реакцію накладається реакція, що відповідає металоксидному електроду другого роду. Навіть на платині можуть утворюватись оксидні плівки, і поведінка кисневого електрода не відповідатиме теоретичним рівнянням. Крім того, встановлено, що частина кисню відновлюється на електроді не до води, а до іонів пероксиду водню:



Тому значення потенціалу кисневого електрода, отримані експериментально, звичайно не збігаються з теоретичними.

③ *Хлорний електрод.* Схематично хлорний електрод можна подати у вигляді $\text{Cl}^-|\text{Cl}_2|\text{Pt}$. Теоретична електродна реакція проста:



і електродний потенціал можна описати рівнянням

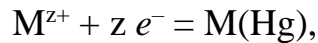
$$E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^0 + 2,303 \frac{R \cdot T}{2F} \lg \frac{p_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2}. \quad (1.37)$$

Проте треба мати на увазі, що на основний електродний процес накладаються побічні реакції з участю хлору, які призводять до утворення продуктів його гідролізу – гіпохлоритів і хлоратів. Високе значення стандартного потенціалу хлорного електрода (+1,358 В) при 25 °С утруднює підбір досить стійкого матеріалу електрода, який не реагував би з хлором. Та все ж при додержанні певних заходів ряду авторів удалося отримати дослідні значення потенціалів хлорного електрода, які збігаються з теоретичною величиною.

1.1.5 Амальгамні електроди

Амальгамний електрод є напівелементом, у якому амальгама металу перебуває в контакті з розчином, що містить іони даного металу: $M^{z+}|M(Hg)$.

При цьому припускається, що потенціал амальгамного електрода визначається реакцією

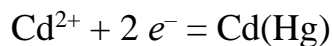


тобто ртуть поводить ся як інертне середовище, в якому розчинено метал M , а потенціал визначальними іонами є іони цього металу. Потенціал амальгамного електрода описується рівнянням

$$E_{M^{z+}/M(Hg)} = E_{M^{z+}/M(Hg)}^0 + 2,303 \frac{R \cdot T}{zF} \lg \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M(Hg)}} \quad (1.38)$$

і залежить від активності іонів металу не тільки в розчині, а й в амальгамі.

Амальгамні електроди широко застосовуються в техніці і в лабораторній практиці. Одним з таких електродів є *амальгамний кадмієвий електрод* $Cd^{2+}|Cd(Hg)$, на якому відбувається реакція



Потенціал амальгамного кадмієвого електрода визначається формулою

$$E_{Cd^{2+}/Cd(Hg)} = E_{Cd^{2+}/Cd(Hg)}^0 + \frac{b_0}{2} \lg \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd(Hg)}}. \quad (1.39)$$

У вигляді амальгами, в якій міститься 12,5 % кадмію, цей електрод використовується при виготовленні стандартних елементів Вестона, ЕРС яких практично не змінюється з часом.

1.1.6 Окиснювально-відновні, або редоксі-електроди

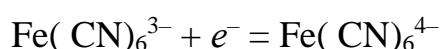
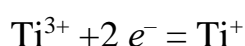
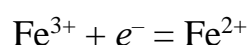
Окиснювально-відновний електрод являє собою напівелемент, який складається з інертного металу (платини), зануреного у розчин, що містить окиснену і відновлену форму речовини. Метал у редоксі-електроді обмінюється

електронами з учасниками окиснювально-відновної реакції та приймає потенціал, який відповідає редоксі-рівновазі, що встановилася. До металевого провідника ставлять ті ж самі вимоги, що й до металу газових електродів. Розрізняють прості і складні редоксі-електроди.

① *Прості редоксі-електроди.* У простих редоксі-електродах електродна реакція зводиться до зміни ступеня окиснення іонів без зміни їх складу. Прикладами простих редоксі-електродів є такі:

- $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}|\text{Pt}$
- $\text{Ti}^+, \text{Ti}^{3+}|\text{Pt}$
- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}|\text{Pt}$.

На даних електродах перебігають такі реакції:



Якщо позначити окиснені іони Ox, а відновлені Red, то всі наведені вище реакції можна виразити загальним рівнянням



Простий редоксі-електрод записують у вигляді схеми Red,Ox/Pt, а його потенціал подається рівнянням

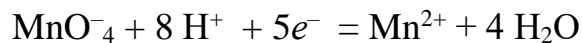
$$E_{\text{Red,Ox}} = E_{\text{Red,Ox}}^0 + 2,303 \frac{R \cdot T}{zF} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}. \quad (1.41)$$

② *Складні редоксі-електроди.* У складних редоксі-електродах електродна реакція відбувається не тільки зі зміною ступеня окиснення частинок, що реагують, а й зі зміною їх складу. В електродних реакціях беруть участь також

іони гідрогену і молекули води. Активність води, за винятком дуже концентрованих розчинів, лишається сталою і прирівнюється до одиниці.

Схематично *складний редоксі-електрод* можна подати як **Red,Ох,Н⁺|Pt**

Потенціал складного редоксі-електрода є функцією не тільки активностей окиснених і відновлених частинок, а й активності іонів гідрогену. Розглянемо кілька прикладів складних редоксі-електродів: **MnO₄⁻, Mn²⁺, Н⁺|Pt**. До складу даного електрода входять частинки, що містять іон Mn²⁺ з нижчим ступенем окиснення мангану +2, та іон MnO₄⁻, в якому манган має вищий ступень окиснення +7. На електроді відбувається реакція:

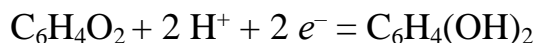


Потенціал електрода подається рівнянням

$$E_{\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^-} = E_{\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^-}^0 + 2,303 \frac{R \cdot T}{5F} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}. \quad (1.42)$$

До складних редоксі-електродів належить *хінгідронний електрод*, до складу якого входять органічні речовини в окисненій – хінон C₆H₄O₂ (х) і відновленій гідрохінон C₆H₄(ОН)₂ (гх) формах.

На електроді перебігає реакція



Потенціалу електрода відповідає рівняння

$$E_{\text{х,гх}} = E_{\text{х,гх}}^0 + 2,303 \frac{R \cdot T}{2F} \lg \frac{a_{\text{х}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{гх}}}. \quad (1.43)$$

Хінгідронний електрод, до складу якого входить еквімолярна суміш хінона і гідрохінону, використовується для вимірювання рН. Якщо вважати, що відношення концентрацій дорівнює відношенню активностей, тобто

$$\frac{c_X}{c_{ГХ}} = \frac{a_X}{a_{ГХ}} = 1,$$

то рівняння для електродного потенціалу спрощується:

$$E_{X,ГХ} = E_{X,ГХ}^0 + b_0 \cdot \lg a_{H^+} = E_{X,ГХ}^0 - b_0 \cdot \text{pH} \quad (1.44)$$

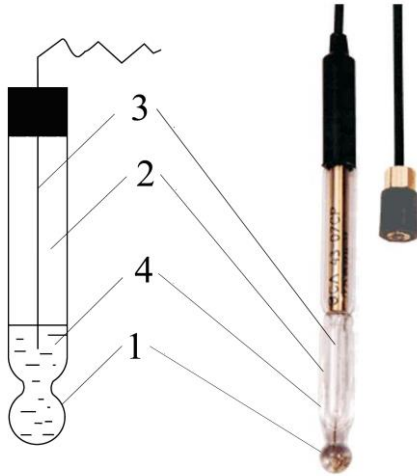
і потенціал такого електрода визначатиметься значенням рН розчину.

1.1.7 Іоноселективні електроди

Іоноселективні електроди відрізняються від усіх розглянутих раніше тим, що в них обидві межуючі фази – мембрана і розчин – мають іонну провідність і тому на їх межі не відбувається власне електрохімічна реакція з переносом електронів. Процес зводиться тут до обміну іонами між мембраною і розчином. Міжфазну межу перетинають тільки іони, заряд яких при цьому не змінюється. При відповідному доборі складу і структури мембрани потенціал на міжфазній межі залежатиме від активності лише одного якогось виду іонів. Отже, таким електродам властива селективність, і це дає змогу вимірювати активність окремих іонів.

Мембрани іоноселективних електродів можуть бути твердими й рідкими. Твердими мембранами є скляні, кристалічні і гетерогенні. До рідких мембран належать незмішувані з водою органічні розчинники з низькою діелектричною сталою (хлорбензол, толуол та ін.).

Скляні електроди (рис. 3), оборотні щодо іонів водню, були першими іоноселективними електродами. У склі певною рухливістю характеризуються лише низькозарядні катіони, насамперед іони лужних металів, а силікати, алюмосилікати або інші оксиди утворюють практично нерухому сітку.



Розглянемо скляний електрод, оборотний по відношенню до іонів гідрогену. Електродна реакція такого електрода зводиться до обміну іонами гідрогену між двома фазами – розчином і склом:



Рисунок 1.3 – Скляний електрод:

1 – кулька зі спеціального скла;
2 – хлорид срібла; 3 – срібний дріт; 4 – розчин HCl 0,1 моль/дм³

Оскільки заряд іона гідрогену дорівнює +1, то в рівнянні для потенціалу скляного електрода $z = 1$:

$$E_s = E_s^0 + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_s^+}} \quad (1.46)$$

Проте фактично в реакцію обміну залучаються також іони лужного металу, що входить до складу скла:



Даному рівнянню відповідає константа обміну $K_{\text{обм}}$:

$$K_{\text{обм}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{M}_s^+}}{a_{\text{H}_s^+} \cdot a_{\text{M}^+}} \quad (1.48)$$

Припустивши, що в склі даного сорту сума активностей іонів металу і водню стала й дорівнює активності іонів металу у вихідному склі,

$$a_{\text{H}_s^+} + a_{\text{M}_s^+} = a$$

і, вирішивши дане рівняння відносно $\frac{a_{H^+}}{a_{H_3^+}}$, отримаємо

$$\frac{a_{H^+}}{a_{H_3^+}} = \frac{a_{H^+} + K_{обм} \cdot a_{M^+}}{a}. \quad (1.48)$$

Підставимо отримане співвідношення у рівняння для скляного електрода:

$$E_S = E_S^0 + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{a_{H^+} + K_{обм} \cdot a_{M^+}}{a}. \quad (1.50)$$

Включивши константу $\frac{R \cdot T}{F} \ln a$ в значення стандартного потенціалу, отримаємо

$$E_S = E_S^{\prime} + \frac{R \cdot T}{F} \ln (a_{H^+} + K_{обм} \cdot a_{M^+}). \quad (1.51)$$

Таким чином, потенціал скляного електрода визначається в загальному випадку активностями іонів H^+ і лужного металу M^+ .

При $a_{H^+} \gg K_{обм} \cdot a_{M^+}$, що справедливо для кислих розчинів, нейтральних і слабколужних розчинів, рівняння спрощується до

$$E_S = E_S^{\prime} + \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{H^+} = E_S^{\prime} - b_0 \cdot \text{pH}, \quad (1.52)$$

тобто в таких розчинах потенціал скляного електрода залежить тільки від активності іонів водню.

Якщо $a_{H^+} \ll K_{обм} \cdot a_{M^+}$, тобто в лужній області, рівняння також спрощується й набирає вигляду

$$E_S = E_S^{\prime\prime} + b_0 \cdot \lg a_{M^+}, \quad (1.53)$$

де до величини $E_S^{0''}$ входить доданок, що містить константу обміну $\frac{R \cdot T}{F} \lg K_{\text{обм}}$.

З останнього рівняння випливає, що в лужних розчинах потенціал скляного електрода залежить від активності катіона лугу і, отже, його можна використовувати як індикаторний електрод для визначення іонів відповідного лужного металу.

Якщо джерелом катіонів є тільки розчин лугу, то $a_{M^+} = a_{OH^-}$, а оскільки $a_{H^+} a_{OH^-} = K_w$, то для лужної області розчинів можна написати:

$$E_S = E_S^{0''} - b_0 \cdot \lg a_{H^+} = E_S^{0''} + b_0 \cdot \lg pH, \quad (1.54)$$

звідки випливає, що в кислих і лужних розчинах потенціал скляного електрода є функцією активності іонів водню (рис. 4).

Кожній області рН відповідає при цьому своє значення стандартного потенціалу E_S^0 скляного електрода, а нахили прямих $E^0 - pH$ у кислій і лужній областях однакові за величиною, але протилежні за знаком. Залежність потенціалу скляного електрода від рН описується кривою з максимумом, положення якого залежить від сорту скла, і визначається його константою обміну.

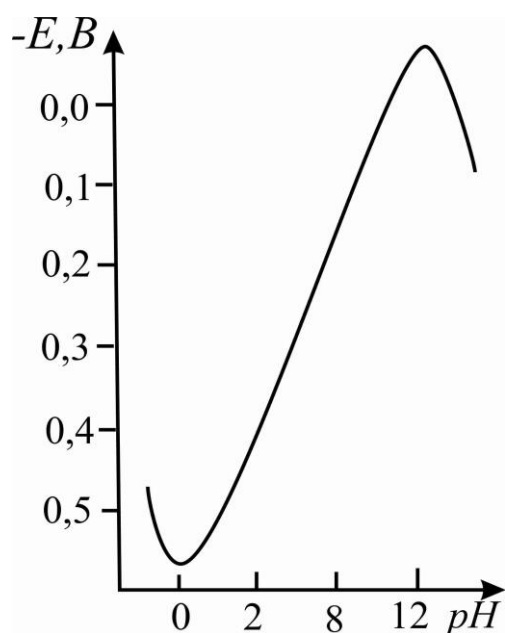


Рисунок 1.4 – Залежність потенціалу скляного електрода від рН розчину

Контрольні запитання

1. Принцип класифікації електродів.
2. Електроди першого роду, металеві. Схематичний запис, струмоутворююча реакція, рівняння для рівноважного потенціалу. Навести приклади.
3. Електроди першого роду, металоїдні. Схематичний запис, струмоутворююча реакція, рівняння для рівноважного потенціалу. Навести приклади.
4. Електроди другого роду. Схематичний запис, струмоутворююча реакція, рівняння для рівноважного потенціалу. Навести приклади.
5. Хлоридсрібний електрод. Схематичний запис, струмоутворююча реакція, рівняння для рівноважного потенціалу. Область застосування.
6. Ртутно-сульфатний електрод. Схематичний запис, струмоутворююча реакція, рівняння для рівноважного потенціалу. Область застосування.
7. Ртутно-оксидний електрод. Схематичний запис, струмоутворююча реакція, рівняння для рівноважного потенціалу. Область застосування.
8. Сурм'яний електрод. Схематичний запис, струмоутворююча реакція, рівняння для рівноважного потенціалу. Область застосування.
9. Чому електроди другого роду застосовуються як електроди порівняння? Принцип вибору електрода порівняння.
10. Газові електроди. Визначення. Роль інертного металу у складі електродів.
11. Газові електроди. Схематичний запис, струмоутворююча реакція, рівняння для рівноважного потенціалу. Область застосування.
12. Кисневий газовий електрод. Схематичний запис, струмоутворююча реакція, рівняння для рівноважного потенціалу.
13. Хлорний газовий електрод. Схематичний запис, струмоутворююча реакція, рівняння для рівноважного потенціалу. Область застосування.
14. Амальгамні електроди. Схематичний запис, струмоутворююча реакція, рівняння для рівноважного потенціалу. Область застосування.

15. Окиснювально-відновні, або редоксі-електроди. Визначення простих і складних редоксі-електродів.
16. Приклади простих редоксі-електродів. Струмоутворюючі реакції,
17. Приклади складних редоксі-електродів. Написати струмоутворюючі реакції, рівняння для рівноважного потенціалу.
18. Хінгідронний електрод. Схематичний запис, струмоутворююча реакція, рівняння для рівноважного потенціалу. Область застосування.
19. Іоноселективні електроди. Чим ці електроди принципово відрізняються від інших типів електродів?
20. Скляний електрод. Вивід рівняння для рівноважного потенціалу скляного електрода в кислому і лужному середовищі.

1.2 ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

1.2.1 Завдання

Відповідно до варіанта завдання для кожного з електродів визначити його тип, написати струмоутворюючу реакцію, рівняння для рівноважного потенціалу та розрахувати його значення.

Таблиця 1.1 – Вихідні дані для виконання завдання

Схематичний запис електроду	Стандартний потенціал E_0 , В	Активності потенціал-визначальних іонів, моль/дм ³	Температура t , °С	Контрольне число E_p , В
1	2	3	4	5
Варіант 1				
CN ⁻ AgCN Ag	-0,017	0,74 (CN ⁻)	21	-0,0093
SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , OH ⁻ Pt	-0,93	0,15 (SO ₄ ²⁻), 0,17 (SO ₃ ²⁻), 0,3 (OH ⁻)	29	-0,8994
Cu ²⁺ Cu	0,337	0,35 (Cu ²⁺)	22	0,3236
OH ⁻ HgO Hg	0,098	0,1 (OH ⁻)	23	0,1567
Mn ²⁺ Mn	-1,18	1,33 (Mn ²⁺)	27	-1,1763
V ³⁺ , V ²⁺ Pt	-0,255	0,4 (V ³⁺), 0,7 (V ²⁺)	24	-0,2693

1	2	3	4	5
Варіант 2				
$\text{Ni}^{2+} \text{Ni}$	-0,25	0,43 (Ni^{2+})	36	-0,2612
NO_3^- , NO_2^- , $\text{OH}^- \text{Pt}$	0,01	0,75 (NO_3^-), 0,25 (NO_2^-), 0,3 (OH^-)	17	0,0538
$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	-0,76	1,25 (Zn^{2+})	28	-0,7571
$\text{OH}^- \text{Fe}(\text{OH})_2 \text{Fe}$	-0,877	1,15 (OH^-)	69	-0,8811
$\text{Br}^- \text{AgBr} \text{Ag}$	0,071	0,92 (Br^-)	19	0,0689
U^{4+} , $\text{U}^{3+} \text{Pt}$	-0,255	0,24 (U^{4+}), 0,32 (V^{3+})	12	-0,614
Варіант 3				
$\text{J}^- \text{AgJ} \text{Ag}$	-0,152	0,16 (J^-)	29	-0,1043
ClO_4^- , ClO_3^- , $\text{OH}^- \text{Pt}$	0,36	0,54 (ClO_4^-), 0,86 (ClO_3^-), 0,1 (OH^-)	22	-0,8994
$\text{Co}^{2+} \text{Co}$	-0,277	0,64 (Co^{2+})	44	-0,283
$\text{Cl}^- \text{CuCl} \text{Cu}$	0,137	0,19 (Cl^-)	22	0,1792
$\text{Cr}^{3+} \text{Cr}$	-0,744	0,52 (Cr^{3+})	52	-0,7501
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \text{Pt}$	0,36	0,1 ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$), 0,45 ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$)	41	0,3193
Варіант 4				
Ce^{4+} , $\text{Ce}^{3+} \text{Pt}$	1,61	0,8 (Ce^{4+}), 0,1 (Ce^{3+})	16	1,6618
$\text{SO}_4^{2-} \text{PbSO}_4 \text{Pb}$	-0,359	0,2 (SO_4^{2-})	38	-0,3374
$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	-0,44	0,37 (Fe^{2+})	35	-0,4531
$\text{S}^{2-} \text{Cu}_2\text{S} \text{Cu}$	-0,89	0,67 (S^{2-})	27	-0,8848
$\text{Cd}^{2+} \text{Cd}$	-0,403	0,15 (Cd^{2+})	41	-0,4286
ClO_4^- , ClO_3^- , $\text{H}^+ \text{Pt}$	1,19	0,54 (ClO_4^-), 0,86 (ClO_3^-), 0,25 (H^+)	31	1,1476
Варіант 5				
$\text{Sn}^{2+} \text{Sn}$	-0,136	0,21 (Sn^{2+})	15	-0,1553
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr^{3+} , $\text{H}^+ \text{Pt}$	1,33	0,13 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), 0,27 (Cr^{3+}), 0,27 (H^+)	33	-0,8994
$\text{Hg}^{2+} \text{Hg}$	0,854	1,13 (Hg^{2+})	33	0,8556
$\text{OH}^- \text{Ni}(\text{OH})_2 \text{Ni}$	-0,72	0,54 (OH^-)	18	-0,7045
Cu^{2+} , $\text{Cu}^+ \text{Pt}$	0,153	0,3 (Cu^{2+}); 0,6 (Cu^+)	27	0,1332
$\text{OH}^- \text{AgO} \text{Ag}$	-0,345	1,5 (OH^-)	36	0,3342

1	2	3	4	5
Варіант 6				
$\text{SO}_4^{2-} \text{Hg}_2\text{SO}_4 \text{Hg}$	0,615	0,15 (SO_4^{2-})	11	0,6382
$\text{Tl}^{3+}, \text{Tl}^+ \text{Pt}$	1,25	0,37 (Tl^{3+}), 0,16 (Tl^+)	28	1,2609
$\text{Fe}^{3+} \text{Fe}$	-0,036	0,16 (Fe^{3+})	24	-0,0516
$\text{Cl}^- \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{Hg}$	0,268	0,76 (Cl^-)	24	0,275
$\text{Ag}^+ \text{Ag}$	0,799	0,61 (Ag^+)	31	0,786
$\text{PbO}_2, \text{Pb}^{2+}, \text{H}^+ \text{Pt}$	1,455	0,13 (Pb^{2+}), 0,57 (H^+)	35	1,4522
Варіант 7				
$\text{Cl}^- \text{AgCl} \text{Ag}$	-0,017	0,75 (Cl^-)	31	0,2295
$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} \text{Pt}$	0,15	0,15 (Sn^{4+}); 0,8 (Sn^{2+})	47	0,1269
$\text{Cu}^+ \text{Cu}$	0,521	0,85 (Cu^+)	26	0,5165
$\text{CrO}_4^{2-} \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{Ag}$	0,464	1,1 (CrO_4^{2-})	48	0,4626
$\text{MnO}_4^-, \text{MnO}_2, \text{OH}^- \text{Pt}$	0,588	0,72 (MnO_4^-) 0,24 (OH^-)	26	0,6573
$\text{Hg}^{2+} \text{Hg}$	-0,255	1,13 (Hg^{2+})	33	0,8556

1.2.2 Порядок оформлення звіту з практичного завдання

Оформити звіт зі завдання за планом:

- назва роботи;
- мета роботи;
- основні теоретичні положення;
- завдання на проведення розрахунку (викласти суть завдання);
- результати розрахунку;
- обговорення отриманих результатів;
- висновки;
- дати виконання роботи та її захисту:

Роботу виконано «__» _____ 20_ р.

Роботу зараховано «__» _____ 20_ р.

Лабораторна робота «ЕЛЕКТРОДИ ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ рН РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ»

Мета роботи: ознайомлення з електродами, придатними для вимірювання рН розчинів, та областями їх застосування.

2.1 ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПОЛОЖЕННЯ

Однією з важливих характеристик водних розчинів електролітів є водневий показник рН, який являє собою десятинний логарифм концентрації іонів гідрогену, взятий зі зворотним знаком, тобто

$$\text{pH} = -\lg (C_{\text{H}^+}), \quad (2.1)$$

де C_{H^+} – концентрація іонів гідрогену. В концентрованих розчинах електролітів замість концентрації треба вживати активність іонів гідрогену a_{H^+} , тоді

$$\text{pH} = -\lg (a_{\text{H}^+}). \quad (2.2)$$

Для визначення рН застосовують електроди, потенціал яких залежить тільки від концентрації (активності) іонів гідрогену. До таких електродів належать: водневий, сурмяно-оксидний, хінгідронний та скляний.

2.1.1 Водневий електрод

Водневий електрод відноситься до газових електродів. Рівноважний потенціал водневого електрода розраховується за формулою

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 2,303 \frac{R \cdot T}{2F} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}, \quad (2.3)$$

де R – універсальна газова стала; F – стала Фарадея; a_{H^+} – активність іонів гідрогену; p_{H_2} – парціальний тиск газоподібного водню.

При $p_{\text{H}_2} = 101,3$ кПа (1 атм) і $T = 298$ К рівняння спрощується до:

$$E_p = 0,059 \cdot \lg(a_{H^+}) = -0,059 \cdot \text{pH}. \quad (2.4)$$

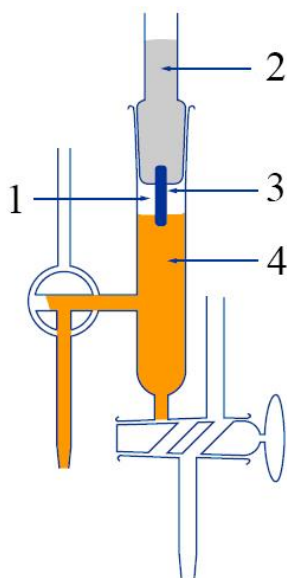


Рисунок 2.1 – Водневий електрод:

- 1 – водень; 2 – ртуть;
3 – платинова чернь;
4 – досліджуваний розчин

Таким чином, рівноважний потенціал водневого електрода безпосередньо залежить від значення рН розчину, але його використання для вимірювання рН є обмеженим. Водневий електрод не можна застосовувати для вимірювання рН в тих середовищах, які містять окиснювально-відновні системи, де мають місце інші реакції за участю електронів, або де реалізуються електроди з більш позитивним значенням електродного потенціалу, наприклад такі, як Cu^{2+}/Cu ($E_p = +0,34 \text{ В}$) або Ag^+/Ag ($E_p = +0,799 \text{ В}$), оскільки буде здійснюватися контактне витиснення іонів Cu^{2+} , Ag^+ . Недоліком водневого електрода є необхідність використання газоподібного водню з певним тиском, що також ускладнює його використання на практиці.

2.1.2 Сурм'яно-оксидний електрод

Сурм'яно-оксидний електрод є електродом другого роду. Він складається з сурми, вкритої шаром важкорозчинної сполуки – оксиду сурми Sb_2O_3 .

На електроді перебігає реакція



Рівноважний потенціал розраховується за формулою

$$E_p = E_0 - \frac{R \cdot T}{F} \lg(a_{\text{OH}^-}). \quad (2.4)$$

Активність іонів OH^- можна виразити через іонний здобуток води:

$$K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}, \quad (2.5)$$

звідки

$$a_{OH^-} = \frac{K_w}{a_{H^+}}. \quad (2.6)$$

Після підстановки $\frac{K_w}{a_{H^+}}$ замість a_{OH^-} в рівняння для рівноважного

потенціалу отримаємо:

$$E_p = E_0 - \frac{R \cdot T}{F} \lg K_w + \frac{R \cdot T}{F} \lg a_{H^+} \quad (2.7)$$

Перші два члени у правій частині рівняння є сталими, тому їх можна поєднати в єдину величину, яка після підстановки числових значень становить 0,512 В. Таким чином, рівняння для рівноважного потенціалу сурм'яно-оксидного електрода набуває вигляду

$$E_p = 0,152 - 0,059 \cdot \text{pH}. \quad (2.8)$$

З останньої формули видно, що рівноважний потенціал сурм'яно-оксидного електрода залежить від рН розчину. Але при використанні цього електрода треба враховувати такі ж самі обмеження, що і для водневого електрода, тобто відсутність у розчині інших окиснювально-відновних систем та іонів металів з більш позитивним потенціалом, ніж сурма. Окрім цього, через нестійкість Sb_2O_3 сурм'яно-оксидний електрод можна використовувати лише в помірно кислих і нейтральних розчинах (рН = 6 – 8).

Проте цей електрод дуже корисний при вимірюванні рН в мутних електролітах або в колоїдних розчинах, оскільки такий стан розчинів не впливає на точність виміру.

2.1.3 Хінгідронний електрод

Хідгідронний електрод належить до складних окиснювально-відновних електродів (редоксі-електродів). Він складається з платинового провідника, зануреного в розчин, який вміщує суміш хінон (х) – гідрохінон (гх), і носить назву хінгідрон. Молярне співвідношення хінону і гідрохінону в суміші складає 1:1.

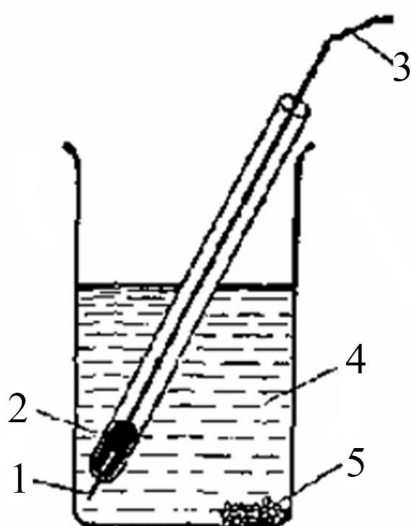
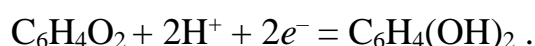


Рисунок 2.2 – Хінгідронний електрод: 1 – платиновий дріт; 2 – ртуть; 3 – мідний дріт; 4 – розчин, у якому розчинено хінгідрон; 5 – кристалічний надлишковий хінгідрон

На електроді перебігає реакція



Потенціалу електрода відповідає рівняння

$$E_{\text{х,гх}} = E_{\text{х,гх}}^0 + 2,303 \frac{R \cdot T}{2F} \lg \frac{a_{\text{х}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{гх}}} . \quad (2.9)$$

Після заміни активності іонів гідрогену на рН і підстановки чисельних значень в рівняння для рівноважного потенціалу отримуємо:

$$E_p = 0,699 - 0,059 \cdot \text{pH} . \quad (2.10)$$

Хінгідронний електрод можна використовувати для вимірювання кислотності розчинів в діапазоні $\text{pH} = 0 - 8$. В лужних середовищах система хінон-гідрохінон втрачає стабільність і руйнується. До обмежень щодо застосування хінгідронного електрода, окрім наявності в розчині інших окиснювально-відновних систем, відносяться колоїдні розчини, суспензії, на яких можуть адсорбуватися складові хінгідронної суміші, що порушує співвідношення хінону до гідрохінону.

2.1.4 Скляний електрод

Скляний електрод належить до іоноселективних електродів. На відміну від попередньо розглянутих електродів, у скляного електрода потенціал виникає на межі двох фаз: тверда мембрана (скло) – розчин, обидві вони мають іонну провідність. Електродна реакція відбувається без участі електронів тільки завдяки обміну іонами.



Оскільки заряд іона гідрогену дорівнює +1, то в рівнянні для потенціалу скляного електрода $z = 1$:

$$E_s = E_s^0 + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_s^+}} . \quad (2.12)$$

Проте фактично в реакцію обміну залучаються також іони лужного металу, що входить до складу скла:



Даному рівнянню відповідає константа обміну $K_{\text{обм}}$:

$$K_{\text{обм}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{M}_s^+}}{a_{\text{H}_s^+} \cdot a_{\text{M}^+}} \quad (2.14)$$

Припустивши, що в склі даного сорту сума активностей іонів металу і водню стала й дорівнює активності іонів металу у вихідному склі ,

$$a_{\text{H}_s^+} + a_{\text{M}_s^+} = a \quad (2.15)$$

і, розв'язавши дане рівняння відносно $\frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_s^+}}$, отримаємо

$$\frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_3^+}} = \frac{a_{\text{H}^+} + K_{\text{обм}} \cdot a_{\text{M}^+}}{a}. \quad (2.16)$$

Підставимо отримане співвідношення у рівняння для скляного електрода:

$$E_S = E_S^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} + K_{\text{обм}} \cdot a_{\text{M}^+}}{a}. \quad (2.17)$$

У кислому, нейтральному і слабколужному середовищі $a_{\text{H}^+} \gg K_{\text{обм}}$, тобто в інтервалі рН (0 –12) формула спрощується до:

$$E_p = E_0 + \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{\text{H}^+} = 0,61 - 0,059 \cdot \text{pH}. \quad (2.18)$$

Область застосування скляного електрода значно ширша, ніж інших електродів. Його можна використовувати в розчинах колоїдів та суспензій, а головне – в розчинах, що вміщують окиснювально-відновні системи, оскільки реакція на скляному електроді перебігає без участі електронів. Тому скляний електрод називають універсальним. Проте він непридатний для вимірювання рН розчинів, які містять сполуки фтору і можуть розчинювати скло: флюориди, борфлюориди, кремнійфлюориди (F^- , BF_4^- , SiF_6^-).

На даний час найбільш застосовуваними є саме скляні електроди. Найбільш типовими є комбіновані електроди (рис. 2.3), у яких робочий скляний електрод виготовляється у єдиному корпусі з хлоридсрібним електродом порівняння. Часто такі електроди мають спрощену конструкцію – не містять отвору для розчину хлориду калію у ємність хлоридсрібного електрода порівняння, а сам цей розчин загущений полімерами.

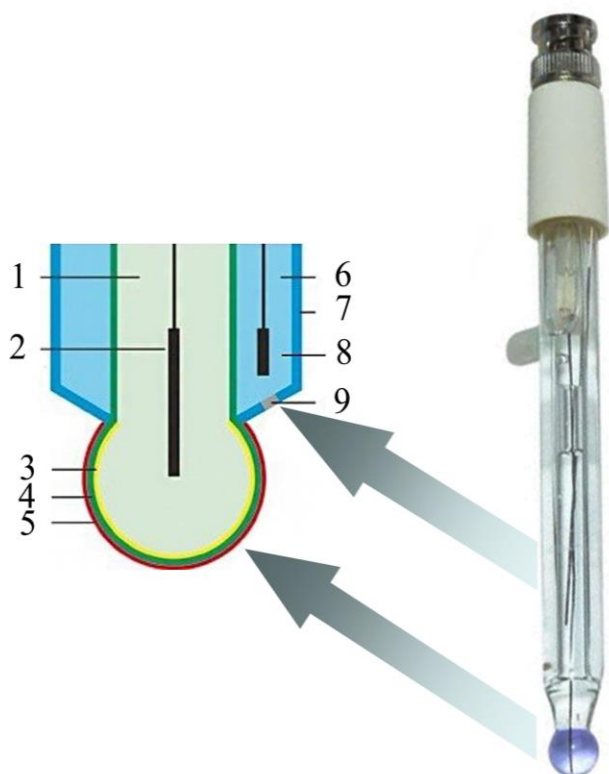


Рисунок 2.3 – Комбінований електрод, що складається з скляного електрода та хлоридсрібного електрода порівняння :

1 – електроліт КСl скляного електрода;
 2 – Ag/AgCl-вимірювальний електрод;
 3 – внутрішній гелевий шар скляної мембрани; 4 – скляна мембрана;
 5 – зовнішній селевий шар скляної мембрани; 6 – електроліт КСl електрода порівняння; 7 – скляний корпус;
 8 – Ag/AgCl-електрод порівняння;
 9 – керамічна порувата мембрана.

2.2 ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

2.2.1 Завдання для виконання лабораторної роботи на ПК

Відповідно до отриманого варіанта завдання (табл. 2.1) студенту необхідно для кожного із зазначених у завданні розчинів обрати електрод, придатний для вимірювання рН у даному розчині, після чого розрахувати різницю потенціалів між вимірювальним електродом ($E_{\text{вимір}}$) та хлоридсрібним електродом порівняння ($E_{\text{пор}} = 0,201 \text{ В}$) при заданому значенні рН:

$$\Delta E = E_{(+)} - E_{(-)}, \quad (2.1)$$

де $E_{(+)}$ та $E_{(-)}$ – потенціал позитивнішого та негативнішого електродів.

- якщо знак робочого електрода (+), то $\Delta E = E_{\text{вимір}} - E_{\text{пор}}$.
- якщо знак робочого електрода (-), то $\Delta E = E_{\text{пор}} - E_{\text{вимір}}$.

За допомогою програми *Excel* перевірити правильність вибору електрода для вимірювання рН та розрахунку.

Таблиця 2.1 – Вихідні дані для розрахунку рН розчинів

№ вар.	Склад розчину		рН розчину	№ вар.	Склад розчину		рН розчину
I	1	Sn(BF ₄) ₂ , H ₂ SO ₄ , клей столярний, фенол	1,5	IV	1	CdSO ₄ , H ₂ SO ₄ , OC-20	0,5
	2	NiF ₂ , HF	2,0		2	Zn(BF ₄) ₂ , H ₃ BO ₃ , желатин	5,0
	3	Zn(BF ₄) ₂ , H ₃ BO ₃ , клей столярний	5,2		3	Sn(BF ₄) ₂ , HBF ₄	1,0
II	1	NiCl ₂ , NaF, H ₃ BO ₃ , желатин	4,5	V	1	CdCl ₂ , H ₃ BO ₃ , NH ₄ F, клей мездровий	6,0
	2	ZnSO ₄ , H ₂ SO ₄ , клей столярний	1,8		2	CuSO ₄ , H ₂ SO ₄ , декстрин	1,0
	3	Cd(BF ₄) ₂ , HBF ₄	1,0		3	CuCN, NaCN, NaOH	10,0
III	1	NiSO ₄ , NaCl, H ₃ BO ₃ , H ₂ O ₂	4,0	VI	1	ZnO, NaOH,	11,0
	2	SnCl ₂ , NaF, желатин	5,0		2	CuSO ₄ , H ₂ SO ₄ , HF	0,75
	3	Zn(BF ₄) ₂ , HBF ₄	1,0		3	Pb(CH ₃ COO) ₂ , CH ₃ COONa, клей столярний	6,0

2.2.2 Методика виконання роботи

1. Виходячи зі складу електролітів та значення рН для кожного випадку обрати один з електродів для вимірювання рН: сурм'яно-оксидний електрод, хінгідронний електрод або скляний електрод.

2. Розрахувати різницю потенціалів між робочим електродом та хлоридсрібним електродом порівняння для кожного з трьох розчинів.

3. Перевірити правильність обраних робочих електродів та проведених розрахунків для кожного з розчинів у програмі *Excel*, для чого необхідно відповісти на ряд запитань стосовно розчинів:

- Чи наявні у розчині окиснювачі та відновники? Оберіть «Так» або «Ні».
- Чи реалізується електрод з потенціалом, що є більш позитивним потенціалом за 0,0 В? Оберіть «Так» або «Ні».
- Введіть значення рН, зазначене у завданні (табл. 2.1).
- Чи є розчин колоїдним? Оберіть «Так» або «Ні».
- Чи містить розчин фториди, борфториди, кремнійфториди? Оберіть «Так» або «Ні».

Потім необхідно вибрати у запропонованому списку обраний електрод.

Далі потрібно ввести значення розрахованої різниці потенціалів між робочим електродом та електродом порівняння (E , В).

Якщо обраний електрод можна застосовувати у заданому розчині, а також значення E розраховане з похибкою не більше 5 %, то з'явиться надпис «Завдання виконано ВІРНО».

4. Роздрукувати сторінку програми.

2.2.3 Порядок оформлення звіту до лабораторної роботи

Оформити звіт до лабораторної роботи за планом:

- назва роботи;
- мета роботи;
- основні теоретичні положення;
- завдання на проведення експерименту (викласти суть завдання);
- методика експерименту;
- результати експерименту;

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	Лабораторна робота										
2	ЕЛЕКТРОДИ ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ pH РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ										
3											
4	Електрод порівняння										
5	Хлоридсрібний (Eр = 0,201 В)										
6											
7											
8	Надайте відповіді на запитання:										
9											
10	1. Наявність у розчині окиснювачів та відновників ("Так"/"Ні"):										
11	Ні										
12											
13	2. Має місце у розчині електрод з потенціалом, що є більш позитивним потенціалом										
14	у порівнянні з робочим електродом ("Так"/"Ні"):										
15	Ні										
16											
17	3. Значення pH розчину:										
18	5										
19											
20	4. Розчин колоїдний ("Так"/"Ні"):										
21	Так										
22											
23	5. Розчин містить фториди, борфториди, кремнійфториди ("Так"/"Ні"):										
24	Ні										
25											
26	Який робочий електрод Ви обрали?										
27	Скляний електрод										
28											
29	Введіть розраховане Вами значення ЕРС (В) між робочим та електродом										
30	порівняння при заданому pH:										
31	0,11										
32											
33	Завдання виконано										
34	ВІРНО										
35											
36											
37											
38											

Рисунок 2.4 – Приклад виконання завдання у програмі *Excel*

- обговорення отриманих результатів та проведення розрахунків;
- висновки;
- дати виконання роботи та її захисту:

Роботу виконано «__»_____20_р.

Роботу зараховано «__»_____20_р.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Антропов Л. І. Теоретична електрохімія : підручник / Л. І. Антропов; пер. з рос. В. П. Ріжко. – Київ : Либідь, 1993. – 544 с.
2. Тульський Г. Г. Теоретична електрохімія. Ч.1 : навч. посібник / Тульський Г. Г., Артеменко В. М., Дерібо С. Г. – Харків : НТУ «ХП», Видавництво Іванченко І. С., 2019. – 182 с.
3. Newman J., Thomas-Alyea K. E. Electrochemical systems. John Wiley & Sons, 2012. – 647 p.
4. Дамаскин Б. Б. Электрохимия: учеб. пособ. 3-е изд. / Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. – СПб.: Изд-во «Лань», 2015. – 672 с.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
1 Практичне заняття «КЛАСИФІКАЦІЯ ЕЛЕКТРОДІВ»	3
1.1. ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПОЛОЖЕННЯ.....	3
1.1.1 Класифікація електродів.....	4
1.1.2 Електроди першого роду	4
1.1.3 Електроди другого роду.....	6
1.1.4 Газові електроди	11
1.1.5 Амальгамні електроди	15
1.1.6 Окиснювально-відновні, або редоксі-електроди	16
1.1.7 Іоноселективні електроди	18
1.2 ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА	23
1.2.1. Завдання	23
1.2.2 Порядок оформлення звіту з практичного завдання	25
2 Лабораторна робота «ЕЛЕКТРОДИ ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ рН РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ»	26
2.1 ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПОЛОЖЕННЯ.....	26
2.1.1 Водневий електрод.....	26
2.1.2 Сурм'яно-оксидний електрод.....	27
2.1.3 Хінгідронний електрод	29
2.1.4 Скляний електрод	30
2.2 ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА	32
2.2.1 Завдання для виконання лабораторної роботи на ПК	32
2.2.2 Методика виконання роботи	33
2.2.3 Порядок оформлення звіту до лабораторної роботи	34
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	36

Навчальне видання

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до практичного заняття
та лабораторної роботи
за темою «Електродна рівновага»
з дисципліни «Теоретична електрохімія. Ч.1»
для студентів спеціалізацій «Технічна електрохімія» і
«Хімічні технології рідкісних розсіяних елементів та
матеріалів на їх основі» денної та заочної форм навчання

Укладачі: АРТЕМЕНКО Валентина Мефодіївна
МАЙЗЕЛІС Антоніна Олександрівна
ДЕРІБО Світлана Германівна

Відповідальний за випуск проф. Тульський Г. Г.
Роботу до видання рекомендував проф. Пітак Я. М.

Редактор М.П. Єфремова

План 2020 р., поз. 143

Підп. до друку 30.06.2021. Формат 60×84 1/16. Папір офсетний. Друк – цифровий.
Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк. 1,9. Наклад 50 прим. Зам. № _____.
Ціна договірна.

Надруковано у копії-центрі «МОДЕЛІСТ».
(ФО-П Миронов М.В., свідоцтво про державну реєстрацію ВО4 № 022953)
м. Харків, вул. Мистецтв, 3, літер Б-1
тел.: +38-067-91-93-922, www.modelist.in.ua