

Задание:

1. Изучить теоретическую часть.
2. Письменно ответить на контрольные вопросы.
3. Отчеты отправить на эл. почту bandreeva68@mail.ru не позже окончания занятия по расписанию.

Классификация электродов

По типу электродной реакции все электроды можно разделить на две группы (в отдельную группу выделяются окислительно-восстановительные электроды).

Электроды первого рода

К *электродам первого рода* относятся электроды, состоящие из металлической пластинки, погруженной в раствор соли того же металла. При обратимой работе элемента, в который включен электрод, на металлической пластинке идет процесс перехода катионов из металла в раствор либо из раствора в металл. Т.о., электроды первого рода обратимы по катиону и их потенциал связан уравнением Нернста с концентрацией катиона (к электродам первого рода относят также и водородный электрод).

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ}_{\text{M}} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{M}^{z+}} \approx \varepsilon^{\circ}_{\text{M}} + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}]$$

Электроды второго рода

Электродами второго рода являются электроды, в которых металл покрыт малорастворимой солью этого металла и находится в растворе, содержащем другую растворимую соль с тем же анионом. Электроды этого типа обратимы относительно аниона и зависимость их электродного потенциала от температуры и концентрации аниона может быть записана в следующем виде:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln [A^{z-}]$$

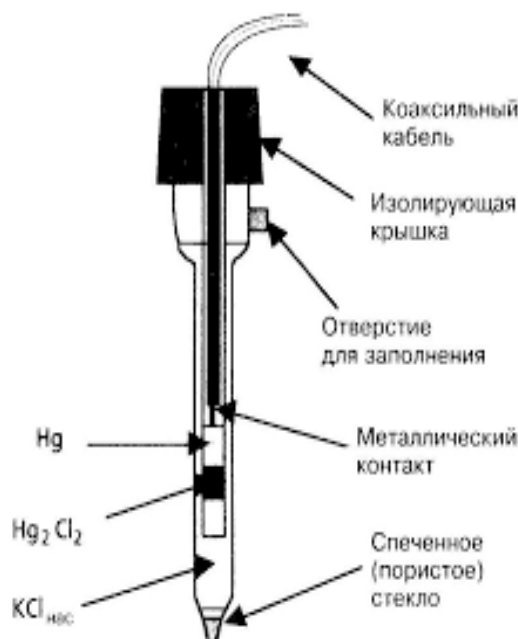
Электроды сравнения

Для определения электродного потенциала элемента необходимо измерить ЭДС гальванического элемента, составленного из испытуемого электрода и электрода с точно известным потенциалом –

электрода сравнения. В качестве примеров рассмотрим каломельный и хлорсеребряный электроды.

Каломельный электрод. Каломельный электрод состоит из ртутного электрода, помещенного в раствор KCl определенной концентрации и насыщенный каломелью Hg_2Cl_2 :

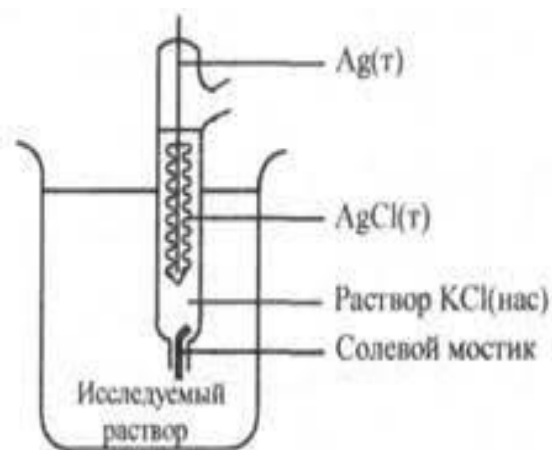
Hg / Hg_2Cl_2 , KCl



Каломельный электрод обратим относительно анионов хлора, и уравнение Нернста для него имеет вид:

$$\varepsilon_{\text{ккм}} = \varepsilon_{\text{ккм}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^-]$$

Хлорсеребряный электрод. В качестве электрода сравнения используют также другой электрод второго рода – хлорсеребряный, представляющий собой серебряную проволоку, покрытую хлоридом серебра и помещённую в раствор хлорида калия.



Хлорсеребряный электрод также обратим относительно анионов хлора:

Ag / AgCl, KCl

Величина потенциала хлорсеребряного электрода зависит от активности ионов хлора; данная зависимость имеет следующий вид:

$$\varepsilon_{\text{хс}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{хс}} - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^-]$$

Чаще всего в качестве электрода сравнения используется насыщенный хлорсеребряный электрод, потенциал которого зависит только от температуры. В отличие от каломельного, он устойчив при повышенных температурах и применим как в водных, так и во многих неводных средах.

Индикаторные электроды.

Стеклянный электрод, являющийся наиболее распространенным индикаторным электродом, относится к ионоселективным или мембранным электродам. В основе работы таких электродов лежат ионообменные реакции, протекающие на границах мембран с растворами электролитов; ионоселективные электроды могут быть обратимы как по катиону, так и по аниону. Стекла, содержащие катионы Na, Li, Ca, обладают сродством к ионам H⁺, введением в состав стекла оксидов Al и В удалось создать ИСЭ для ионов Na⁺, K⁺, NH⁺ Li⁺, Ag⁺, Tl⁺ и др.

Принцип действия мембранного электрода заключается в следующем. Мембрана, селективная по отношению к некоторому иону (т.е. способная обмениваться этим ионом с раствором), разделяет два раствора с различной активностью этого иона. Разность потенциалов, устанавливающаяся между двумя сторонами мембраны, измеряется с

помощью двух электродов. При соответствующем составе и строении мембраны её потенциал зависит только от активности иона, по отношению к которому мембрана селективна, по обе стороны мембраны.

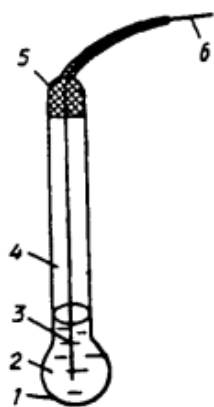


Рис. 2.5 Стекланный электрод для измерения рН:
 1 — стеклянная рН-чувствительная мембрана; 2 — 0,1 М раствор HCl, насыщенный AgCl; 3 — серебряная проволочка; 4 — стеклянная трубка; 5 — изоляция; 6 — токоотвод



Наиболее часто употребляется стеклянный электрод в виде трубки, оканчивающейся тонкостенным стеклянным шариком. Шарик заполняется раствором HCl с определенной активностью ионов водорода; в раствор погружен вспомогательный электрод (обычно хлорсеребряный). Потенциал стеклянного электрода с водородной функцией (т.е. обратимого по отношению к иону H^+) выражается уравнением

$$\varepsilon_{ст} = \varepsilon_{ст}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln[H^+] = \varepsilon_{ст}^{\circ} - 2.3 \frac{RT}{F} \text{pH} \quad (\text{III.53})$$

Необходимо отметить, что стандартный потенциал $\varepsilon_{ст}^{\circ}$ для каждого электрода имеет свою величину, которая со временем изменяется; поэтому стеклянный электрод перед каждым измерением рН калибруется по стандартным буферным растворам с точно известным рН.

Окислительно-восстановительные электроды

В отличие от описанных электродных процессов в случае окислительно-восстановительных электродов процессы получения и отдачи электронов атомами или ионами происходят не на поверхности

электрода, а только в растворе электролита. Если опустить платиновый (или другой инертный) электрод в раствор, содержащий двух- и трехзарядные ионы железа и соединить этот электрод проводником с другим электродом, то возможно либо восстановление ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} за счет электронов, полученных от платины, либо окисление ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} с передачей электронов платине. Сама платина в электродном процессе не участвует, являясь лишь переносчиком электронов. Такой электрод, состоящий из инертного проводника первого рода, помещенного в раствор электролита, содержащего один элемент в различных степенях окисления, называется *окислительно-восстановительным* или *редокс-электродом*.

Приборы и техника измерений.

Подготовка приборов и электродов к работе

Принцип работы приборов для измерения рН основан на измерении электродвижущей силы элемента, состоящего из электрода сравнения с известной величиной потенциала и индикаторного электрода, потенциал которого обусловлен концентрацией ионов водорода в испытуемом растворе.

Для измерения рН существуют приборы: рН-метры и ионометры. Все приборы для измерения рН состоят из двух основных элементов — измерительного прибора, шкала которого градуирована в единицах рН, с устройством для автоматической компенсации температуры и устройством для настройки и калибровки прибора по буферным растворам; а также штатива с укрепленными электродами.

При температуре исследуемого раствора 0-40°C настройку прибора производят по буферным растворам с 20 и 50 °С, а при 15-100° температура буферного раствора должна быть 20 и 80 °С.

Прибор включают в сеть и прогревают не менее 30 мин. Все рН-метры требуют периодической настройки. Для этого измерительный электрод и электрод сравнения погружают в стандартные буферные растворы с точно известным рН 3,57; 4,00; 5,00; 6,88; 9,22 при температуре 20°C и регулируют прибор таким образом, чтобы стрелка измерительного прибора показывала точное значение рН буфера. В первые несколько дней эксплуатации прибора или нового стеклянного электрода настройку рН-метра следует производить по буферным или контрольным растворам каждый день. При последующей работе с прибором настройку можно производить один раз в неделю. После проверки электроды тщательно промывают дистиллированной водой.

Затем концы электродов погружают в предварительно подготовленный испытуемый раствор, и после того, как показания прибора примут установившееся значение, отсчитывают величину рН по шкале прибора.

Контрольные вопросы:

1. Классификация электродов.
2. Что такое электрод сравнения?
3. Преимущества хлорсеребряного электрода перед каломельным.
4. К какому типу относится стеклянный электрод? Из чего состоит?