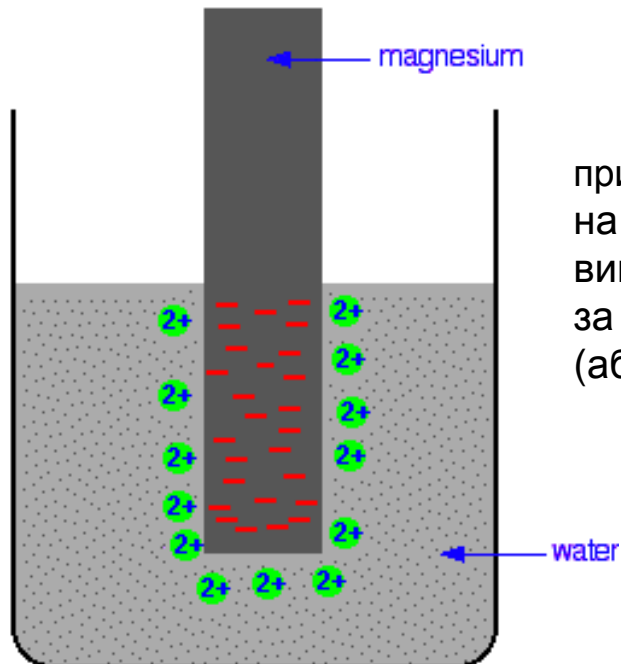


електрохімічний потенціал

кожний провідник має певний електричний потенціал

потенціал електрода у речовині залежить від складу електрода і речовини



приклад:

на поверхні металу у розчині солі цього металу
виникає **стрибок потенціалу**

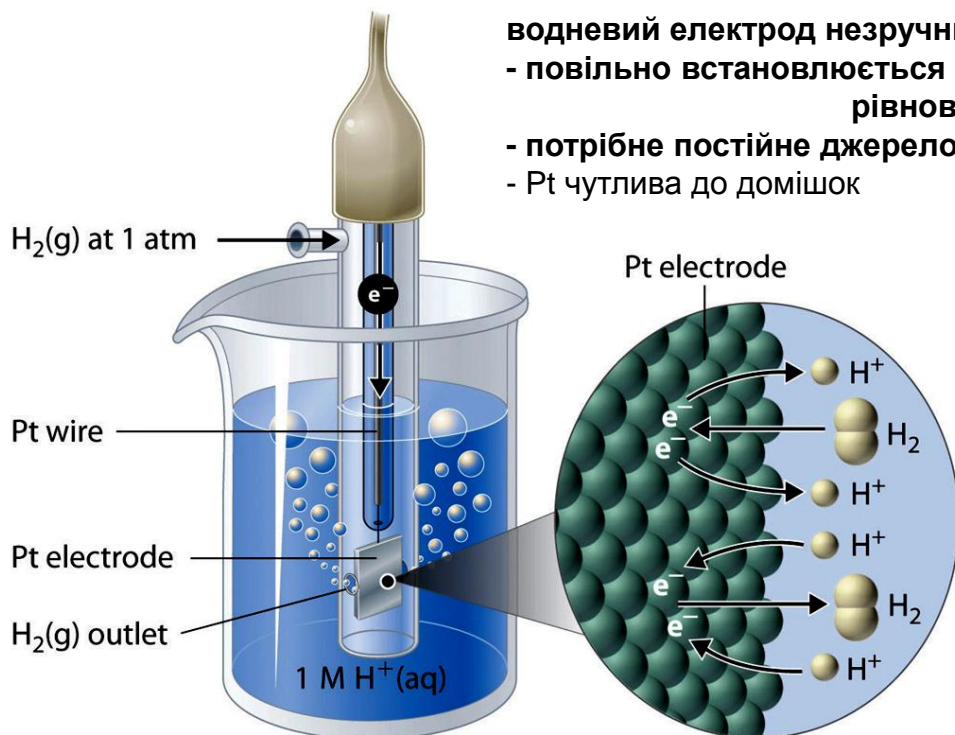
за рахунок переходу іонів металу у розчин
(або з розчину)

на потенціал електрода в розчині впливає також
адсорбція інших компонентів розчину

електрохімічний потенціал має умовну величину
в експерименті можна виміряти лише різницю потенціалів

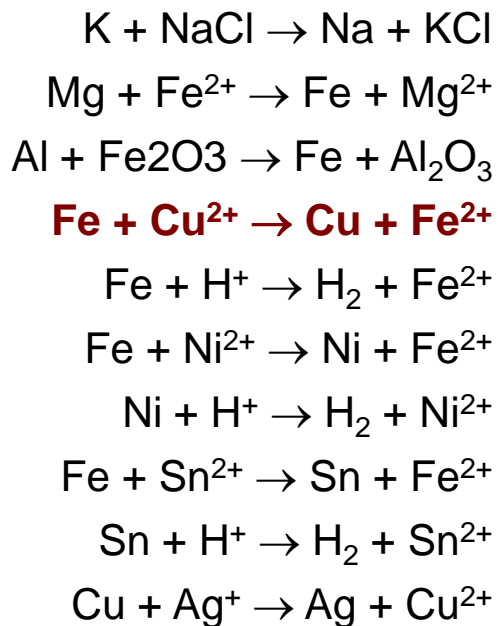
точка відліку: **потенціал**
стандартного водневого електрода
H₂, Pt/H⁺ ([H⁺]=1, p_{H₂} =1 атм)

водневий електрод незручний:
- повільно встановлюється
рівновага
- потрібне постійне джерело H₂
- Pt чутлива до домішок

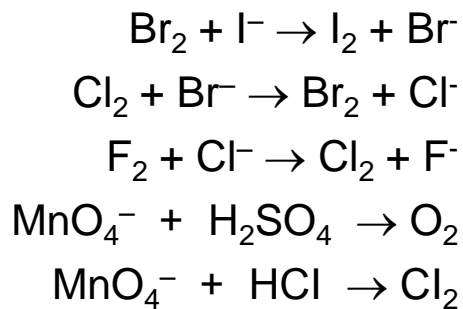


Li ⁺ + e ⁻ → Li	-3.04
K ⁺ + e ⁻ → K	-2.92
Ba ²⁺ + 2e ⁻ → Ba	-2.91
Ca ²⁺ + 2e ⁻ → Ca	-2.87
Na ⁺ + e ⁻ → Na	-2.71
Mg ²⁺ + 2e ⁻ → Mg	-2.37
Al ³⁺ + 3e ⁻ → Al	-1.67
Fe ²⁺ + 2e ⁻ → Fe	-0.44
Cr ³⁺ + 3e ⁻ → Cr	-0.42
Ni ²⁺ + 2e ⁻ → Ni	-0.25
Sn ²⁺ + 2e ⁻ → Sn	-0.13
2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ (g)	0.00
Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu	0.34
Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	0.8
Br ₂ + 2e ⁻ → 2Br ⁻	1.07
F ₂ (g) + 2e ⁻ → 2F ⁻	2.87

електрохімічний потенціал дає можливість прогнозувати перебіг окисно-відновної реакції



$\text{K}^{+} \rightarrow \text{K}$	-2.92
$\text{Na}^{+} \rightarrow \text{Na}$	-2.71
$\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Mg}$	-2.37
$\text{Al}^{2+} \rightarrow \text{Al}$	-1.67
$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}$	-0.44
$\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}$	-0.25
$\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}$	-0.13
$2\text{H}^{+} \rightarrow \text{H}_2$	0.00
$\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$	0.34
$\text{Ag}^{+} \rightarrow \text{Ag}$	0.8



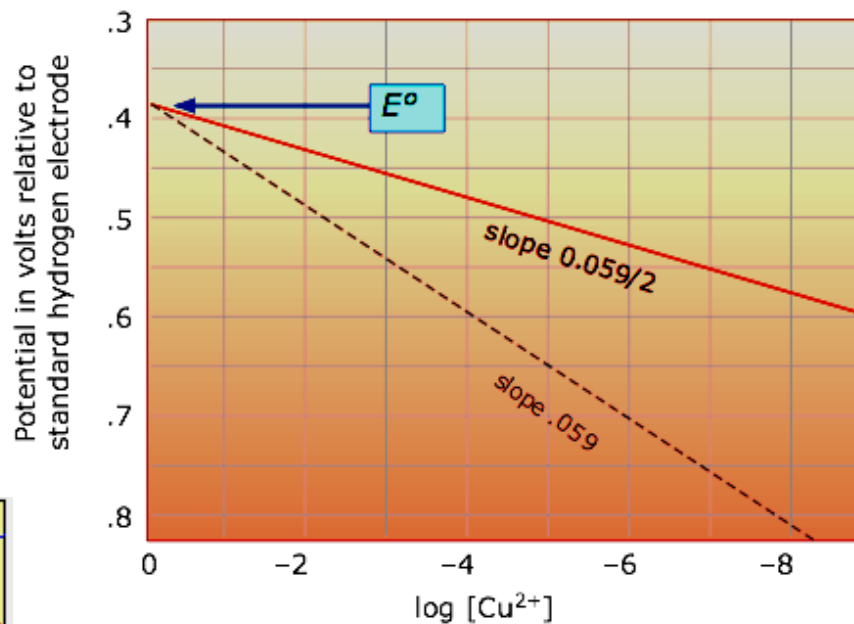
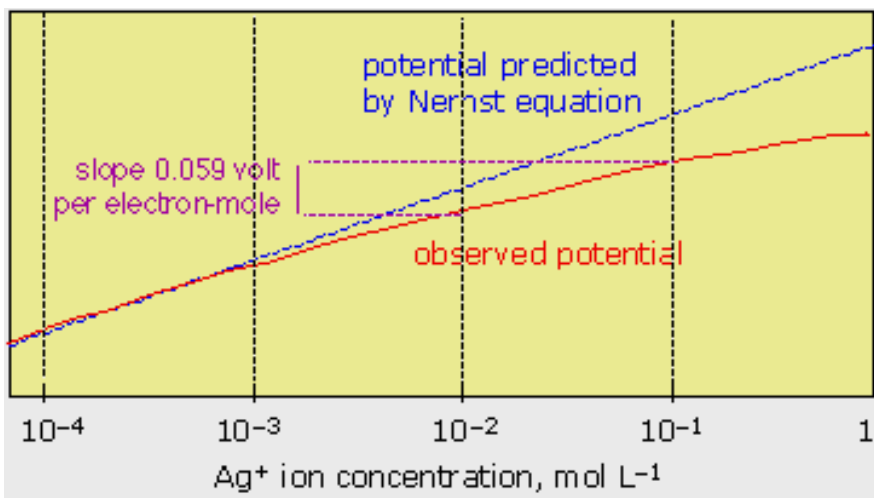
$\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}^{-}$	0.54
$\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}^{-}$	1.07
$\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^{-}$	1.36
$\text{MnO}_4 \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	1.51
$\text{F}_2 \rightarrow 2\text{F}^{-}$	2.87

рівняння Нернста:

$$E = E_0 - \left(\frac{R \cdot T}{n \cdot F} \right) \cdot \ln \left(\frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]} \right)$$

$$E = E_0 - 0,059 \cdot \lg \left(\frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]} \right)$$

рівняння Нернста справджується лише в розведених розчинах (іонна сила $< 10^{-3} \text{ M}$)

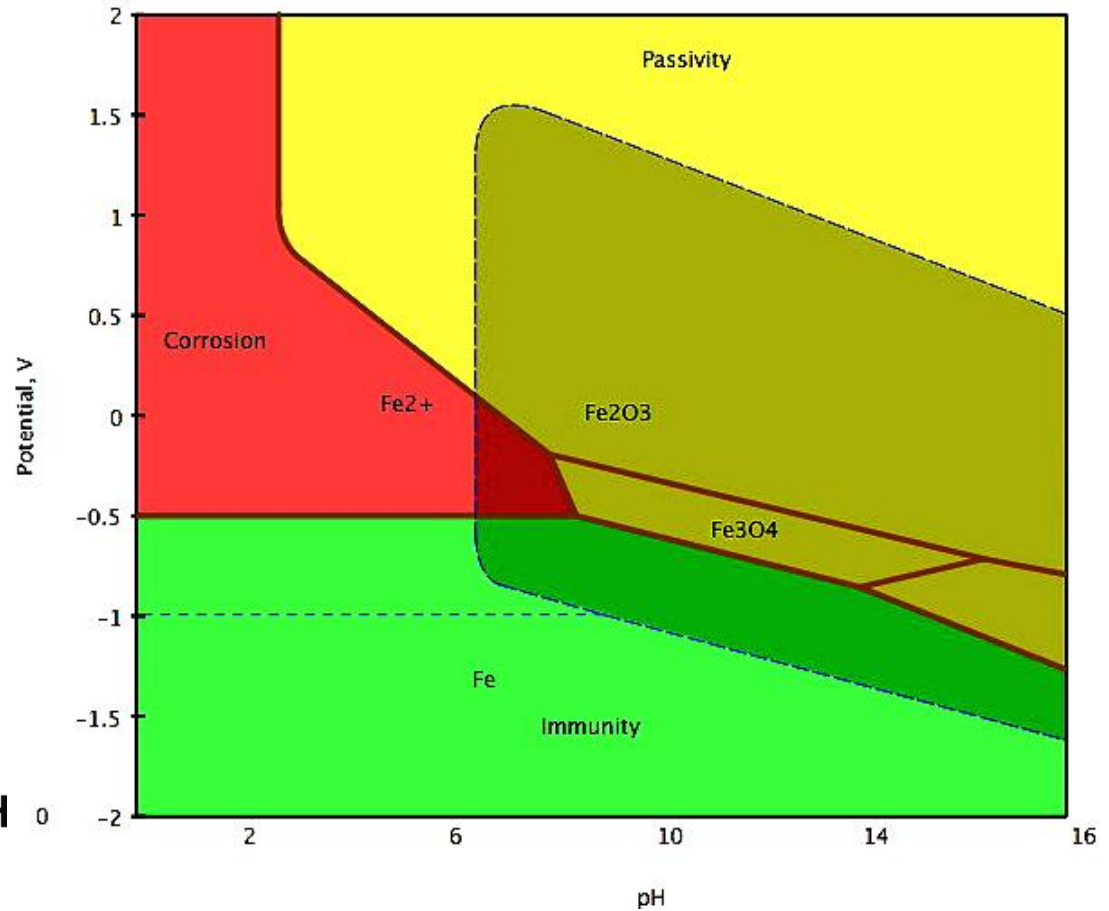
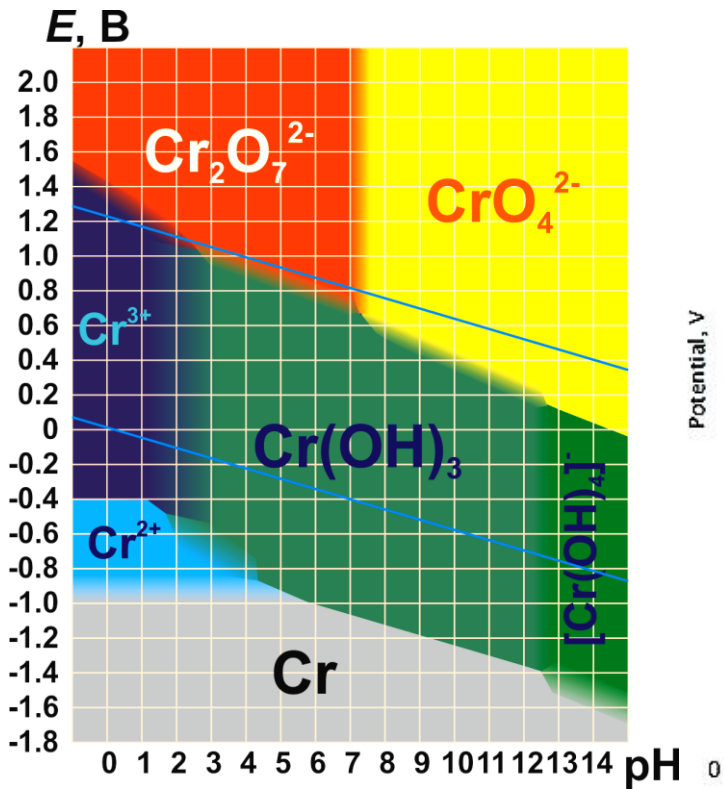


для двоелектронних процесів нахил становить 0,0295 mV/decade:



$$E = (-0,337) - (0,059/2) \lg[\text{Cu}^{2+}]$$

в багатьох окисно-відновних реакціях беруть участь іони H^+ і OH^-
діаграма в координатах: потенціал Нернста / рН (Pourbaix diagram)
ілюструє стабільність речовин

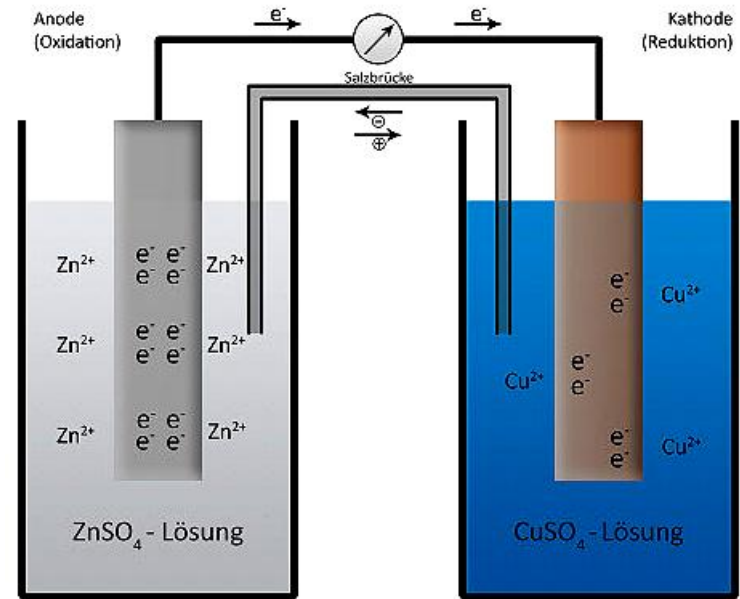


гальванічний елемент



$$E_0 = 0,337 - (-0,763) = 1,1 \text{ V}$$

$$E = E_0 - 0,058/n \cdot \lg (a_{\text{Zn}^{2+}}^+ / a_{\text{Cu}^{2+}}^+)$$



концентраційний елемент

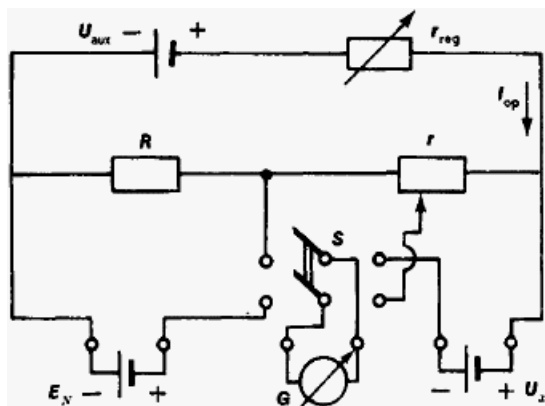
$$\Delta E \approx \lg (c_1 / c_2)$$

вимірювання ЕРС

повинно здійснюватись в рівноважних умовах ($I \approx 0$)

мілівольтметр з великим вхідним опором ($\sim 10\text{G}\Omega$) =
рН метр

ЕРС залежить від температури →
рН-метр завжди містить вбудований вимірювач
+ автоматично компенсує зміни температури



компенсаційний метод:
порівняння з допоміжним елементом Вестона
- $\text{Cd,Hg} \mid \text{Cd SO}_4, \text{aq} \parallel \text{HgSO}_4, \text{aq} \mid \text{Hg}$ +
тривалий час зберігає постійну ЕРС
$$E = 1,0183 - 3,2 \cdot 10^{-5} \cdot (T - 293) - 6,51 \cdot 10^{-7} \cdot (T - 293)^2$$

електроди I роду: метал + іони металу (в розчині)

M^+/M : $E = E_0 - 0,058 / n \cdot \lg a^+$ (активність атомів у металі =1)

Cu^{2+}/Cu : $E (Cu^{2+}/Cu) = 0,337 + 0,0129 \lg a_{Cu^{2+}}$

Se^{2-}/Se : $E (Se^{2-}/Se) = -0,92 - 0,0129 \lg a_{Se^{2-}}$

$H^+/H_2, Pt$: $E = E_0 + 0,058 \cdot \lg (a_{H^+}/p_{H_2}^{0,5}) = 0,058 \cdot pH - 0,0129 \lg (p_{H_2})$

$M^+/M(Hg)$ амальгамні : $E = E_0 + (0,058/n) \cdot \lg (a_{p-n}^+ / a_{амальг}^+)$

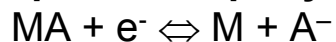
вимірювання ЕРС дає можливість визначити:

концентрації іонів

добутки розчинності

константи рівноваги

електроди 2-го роду: метал + малорозчинна сіль + аніон солі



$$E = E_0 - 0,058/n \cdot \lg (a_{MA} / a_M a_A) = E_0 - 0,058/n \cdot \lg a_{A^-} \quad (a_{MA} \approx 1, a_M \approx 1)$$

мають стійкий потенціал і добру відтворюваність
широко застосовуються як електроди порівняння

приклад: хлорсрібний електрод:

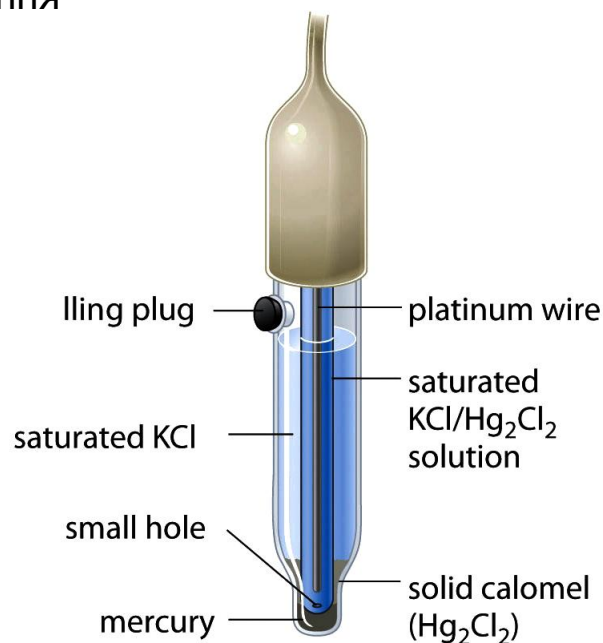


$$E = 0,230 - 0,059 \cdot \lg a_{Cl^-}$$

приклад: каломельний електрод:



$$E = 0,2444 - 0,0258 \cdot \lg a_{Cl^-}^2$$



Saturated calomel electrode (SCE)

окисно-відновні електроди

інертний метал + окисник і відновник в розчині

(Ox + Red) / Pt

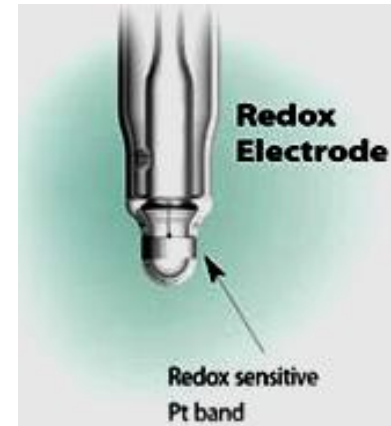
$$E = E_0 - 0,058/n \cdot \lg (a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}})$$

приклад: $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$

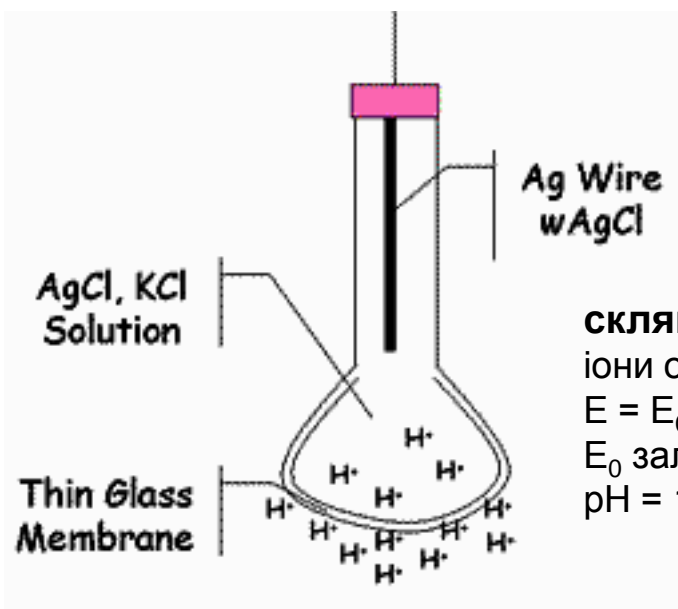
$$E = E_0 - 0,058 \cdot \lg (a_{\text{Fe}^{3+}} / a_{\text{Fe}^{2+}})$$

приклад: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

$$E = E_0 - 0,058/n \cdot \lg (a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8 / a_{\text{Mn}^{2+}})$$



вимірювання концентрації іонів водню (pH)



скляний електрод:

іони обмінюються через скло

$$E = E_0 - 0,058 \cdot \text{pH}$$

E_0 залежить від сорту скла

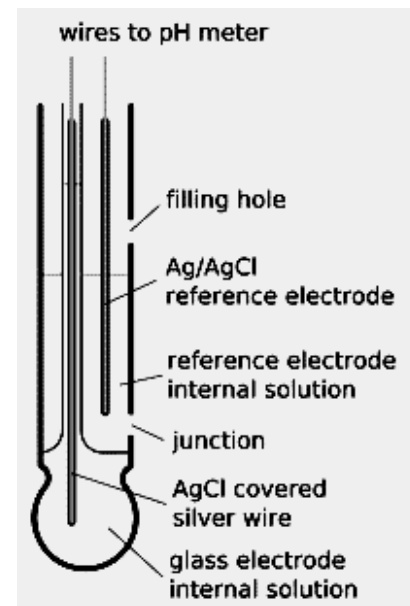
$$\text{pH} = 1/0,058 (E_0 - E_{\text{пор}} - E)$$

+ широкий діапазон вимірювання pH : від 1 до 12

- необхідно електроди тримати постійно в розчині

- необхідна попередня калібровка

комбінований електрод =
скляний + хлорсрібний



застосування потенціометрії

потенціометричне титрування:

- визначення концентрацій кислот, лугів
- визначення концентрацій сумішей к-т
- визначення концентрацій окисників-відновників
- визначення констант дисоціації

