

1. RODZAJE ELEKTROD

Bardzo ważną rolę w pomiarach potencjometrycznych odgrywają elektrody. Ze względu na mechanizm działania elektrody możemy podzielić na:

- 1. ELEKTRODY PIERWSZEGO RODZAJU**
- 2. ELEKTRODY DRUGIEGO RODZAJU**
- 3. ELEKTRODY TRZECIEGO RODZAJU**
- 4. ELEKTRODY UTLENIAJĄCO-REDUKUJĄCE**
- 5. ELEKTRODY WSKAŹNIKOWE**
- 6. ELEKTRODY PORÓWNAWCZE**

1. ELEKTRODY PIERWSZEGO RODZAJU

Są to elektrody odwracalne względem kationu i anionu. Zbudowane są one z metalu zanurzonego do roztworu własnych jonów. Największe znaczenie mają elektrody odwracalne względem kationu.

Reakcje przebiegające na takich elektrodach przedstawia poniższe równanie:

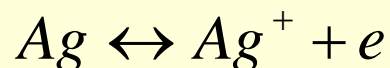


Elektrody pierwszego rodzaju przedstawia się schematycznie: M/Mⁿ⁺.

Typową elektrodą pierwszego rodzaju jest:

a) **elektroda srebrowa**, która to jest odwracalna względem jonów Ag⁺.

reakcja elektrodowa:



potencjał elektrody:

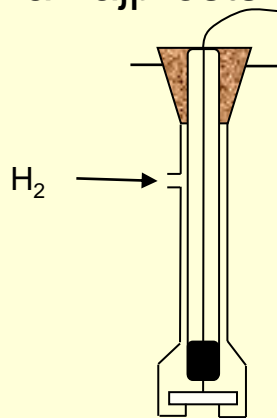
$$E_{Ag} = E_{Ag}^0 + 0,059 \log a_{Ag^+}$$

Potencjał tej elektrody zależy od aktywności (stężenia) jonów srebra w roztworze.

b) **elektroda wodorowa**, która to jest elektrodą odwracalną względem jonów H^+ . W przeciwieństwie do elektrod metalicznych, tworzących układ metal-kation, stanowi ona układ gaz-kation (H_2/H^+).

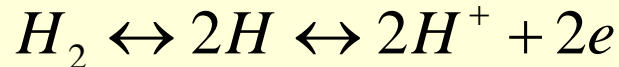
Elektrodę wodorową stanowi najczęściej blaszka platynowa pokryta czernią platynową, zanurzona częściowo lub całkowicie w roztworze zawierającym jony H^+ , omywana gazowym wodorem.

Na rys. 1 przedstawia najprostszy typ elektrody wodorowej:



Rys. 1. Najprostszy typ elektrody wodorowej z doprowadzeniem wodoru od góry

Na powierzchni elektrody ustala się równowaga:



Zgodnie z równaniem Nernsta potencjał elektrody w temp. $25^{\circ}C$ można wyrazić wzorem:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}}$$

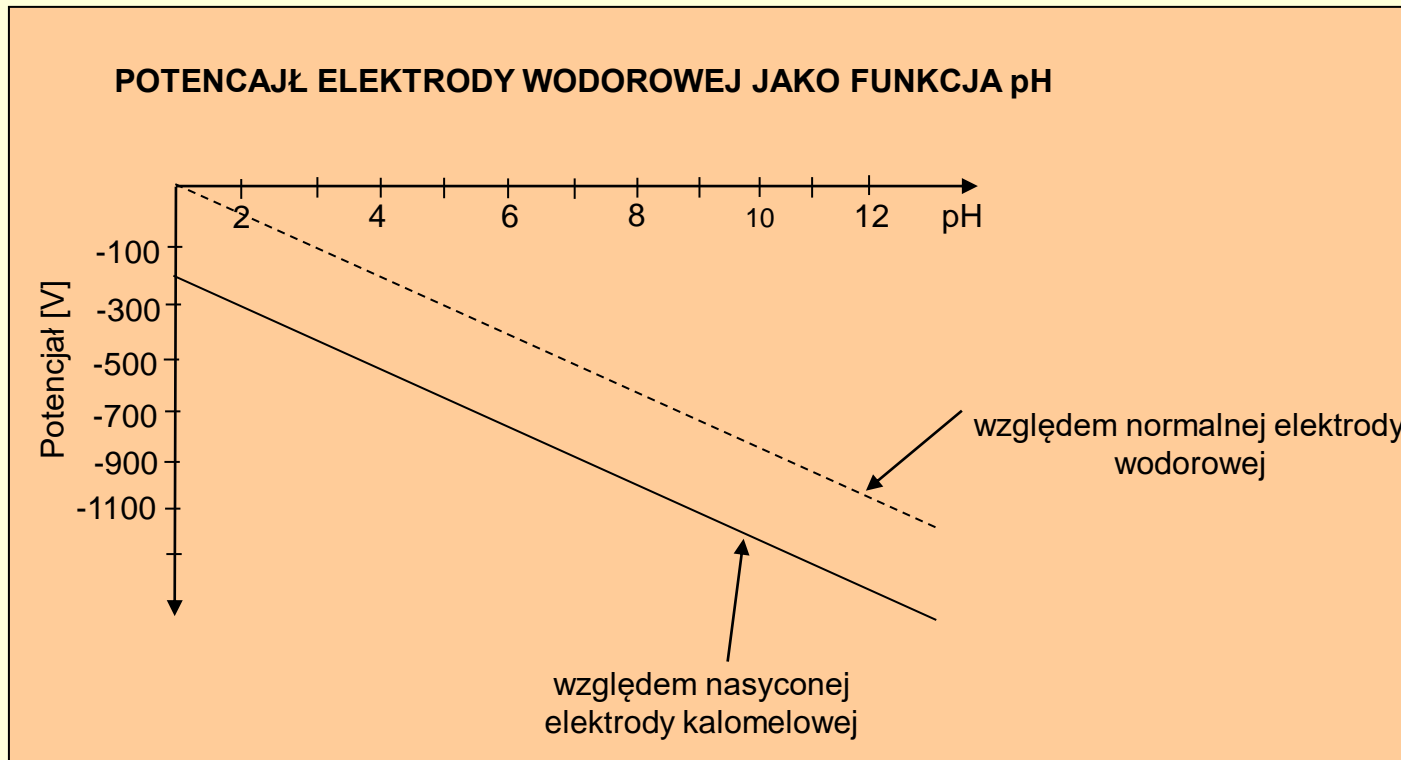
W normalnej elektrodzie wodorowej ciśnienie cząstkowe wodoru wynosi 1 atm, a aktywność jonów wodorowych również jest równo jedności, zatem: $E = E^0$. Wstawiając $E^0 = 0$ do powyższego równania otrzymuje się:

$$E = 0,059 \log a_{H^+}$$

stąd:

$$pH = -\frac{E}{0,059}$$

Elektroda wodorowa ma prostoliniową charakterystykę (zależność $E = f(pH)$ w całym zakresie pH:

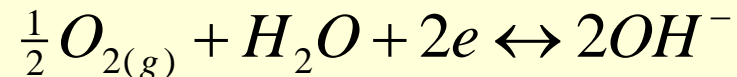


c) **elektroda chlorowa**, która to jest elektrodą odwracalną względem anionu. Tego typu elektrody mają małe znaczenie. Na powierzchni tych elektrod następuje przemiana anionów w cząsteczki pierwiastka gazowego i odwrotnie. Jako przykład można wymienić elektrodę chlorową (a) lub tlenową (b):

a)



b)



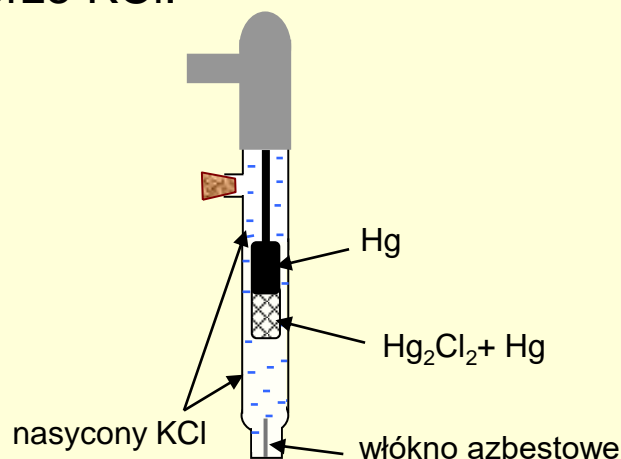
2. ELEKTRODY DRUGIEGO RODZAJU

Są to elektrody odwracalne względem wspólnego anionu. Składają się z metalu pokrytego trudno rozpuszczalną solą tego metal. Ten układ zanurzony jest w roztworze soli dobrze rozpuszczalnej, zawierającej ten sam anion, co sól trudno rozpuszczalna.

Typowymi elektrodami drugiego rodzaju, odgrywającymi szczególną rolę w elektroanalizie potencjometrycznej są:

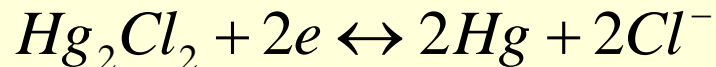
- a) **elektroda kalomelowa** - $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{KCl}$
- b) **elektroda chlorosrebrowa** - $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$

Elektroda kalomelowa zbudowana jest z warstwy rtęci stykającej się z chlorkiem rtęci (I) w roztworze KCl.



Rys. 2. Elektroda kalomelowa stosowana w pehametrach.

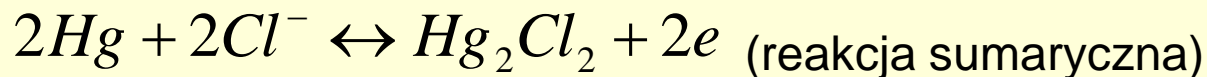
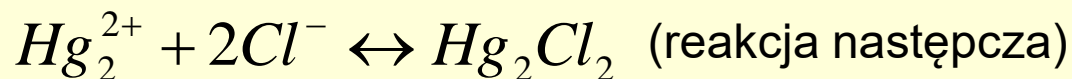
Reakcja elektrochemiczna zachodząca na powierzchni elektrody zależy od kierunku przepływu prądu przez ogniwo. Jeżeli elektroda kalomelowa jest biegunem dodatnim ogniwa, wówczas do niej dopływają elektrony z części zewnętrznej obwodu i następuje redukcja Hg_2Cl_2 zgodnie z równaniem reakcji:



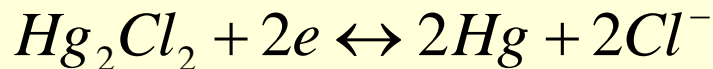
Gdy przepływ prądu jest wymuszony w kierunku przeciwnym i elektroda jest biegunem ujemnym, to następuje na niej utlenienie rtęci, podczas którego atomy rtęci przechodzą w jony rtęci (I).'



Jony rtęci (I), które przeszły do roztworu, reagują z jonami Cl^- z wytrąceniem kalomelu:



Ogólne przemiany zachodzące więc na elektrodzie można więc zapisać w postaci:



Potencjał elektrody kalomelowej jako elektrody metalicznej zależy od aktywności jonu rtęci (I) Hg^{2+}_2 , która jest związana z aktywnością jonów Cl^- iloczynem rozpuszczalności Hg_2Cl_2 .

$$\left[a_{Hg^{2+}_2} \right] \cdot \left[a_{Cl^-} \right]^2 = K_s, Hg_2Cl_2$$

stąd aktywność jonów rtęci (I)

$$\left[a_{Hg^{2+}_2} \right] = \frac{K_s}{\left(a_{Cl^-} \right)^2}$$

potencjał
elektrody:

$$E_{Hg, Hg_2Cl_2} = E_{Hg}^0 + 0,059/2 \log K_s - 0,059 \log a_{Cl^-}$$

Potencjał elektrody kalomelowej zależy od aktywności jonów chlorkowych, im ona jest większa, tym mniejszy jest potencjał elektrody.

Aktywność jonów chlorkowych zależy od stężenia chlorku potasu i temperatury.

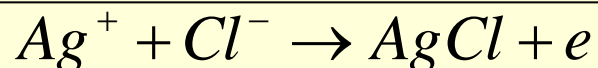
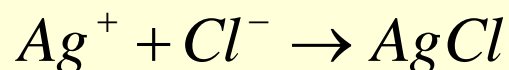
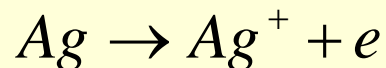
Potencjał elektrody kalomelowej, w zależności od stężenia KCl w temp. 25 °C wynosi: 0,1 mol/l roztw. KCl – 333,7 mV

1 mol/l roztw. KCl – 251,1 mV

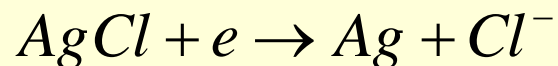
nasycony roztw. KCl – 247,7 mV

Elektrodę chlorosrebrną stanowi zazwyczaj drut srebrny pokryty elektrolitycznie AgCl, zanurzony w roztworze zawierającym jony chlorkowe, pochodzące z chlorku lub kwasu solnego.

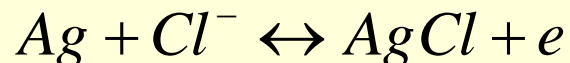
Proces elektrodowy, gdy elektroda jest biegunem ujemnym, przebiega w myśl reakcji (utlenianie srebra):



a gdy elektroda jest biegunem dodatnim, to:



Przemiany zachodzące na elektrodzie można więc przedstawić w postaci równania:



Elektrodę tę można traktować jako elektrodę odwracalną względem jonu chlorkowego.

potencjał elektrody srebrowej:

$$E_{Ag} = E_{Ag}^0 + 0,059 \log a_{Ag^+}$$

Elektrodę chlorosrebrową można traktować jako elektrodę reagującą na aktywność jonu Ag^+ , która jest uzależniona od aktywności jonu Cl^- przez iloczyn rozpuszczalności $AgCl$:

$$a_{Ag^+} a_{Cl^-} = K_{s,AgCl}$$

$$a_{Ag^+} = \frac{K_{s,AgCl}}{a_{Cl^-}}$$

więc

$$E_{Ag} = \boxed{E_{Ag}^0 + 0,059 \log K_{s,AgCl}} - 0,059 \log a_{Cl^-}$$

constans

$$E_{Ag,AgCl} = E_{Ag,AgCl}^0 - 0,059 \log a_{Cl^-}$$

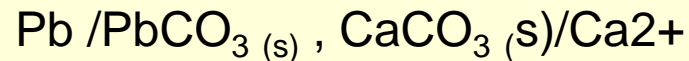
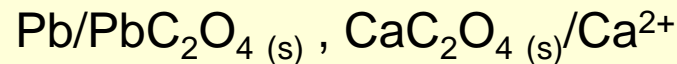
Potencjał elektrody chlorosrebrnej zależy od aktywności jonów chlorkowych, a gdy aktywność jest stała, wówczas potencjał elektrody ma stałą wartość.

ELEKTRODY TRZECIEGO RODZAJU

Są to elektrody odwracalne względem wspólnego kationu. Zbudowane są one z metalu, jego trudno rozpuszczalnej soli i drugiej trudno rozpuszczalnej soli o wspólnym anionie z pierwszą (np. Pb, PbCO₃, CaCO₃). Elektroda jest zanurzona w roztworze zawierającym dobrze rozpuszczalną sól o wspólnym kationie z drugą trudno rozpuszczalną solą.

Warunkiem prawidłowej pracy tego typu elektrod jest znacznie większa rozpuszczalność drugiej soli w porównaniu z pierwszą.

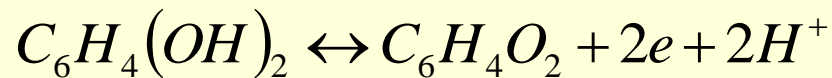
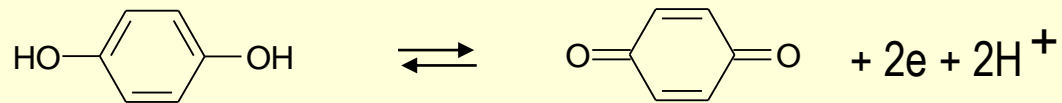
Przykładem elektrod trzeciego rodzaju mogą być elektrody:



ELEKTRODY UTLENIAJĄCA-REDUKUJĄCE

Są to elektrody zbudowane z obojętnie chemicznie metalu, np. Pt, Au, zanurzonego w roztworze zawierającym substancje zarówno w formie utlenionej, jak i zredukowanej.

Przykładem takiej elektrody jest elektroda chinhydronowa, służąca do pomiaru stężenia jonów wodorowych. Elektroda chinhydronowa jest to blaszka platynowa zanurzona w roztworze chinhydronu. Chinhydron jest równomolowym addycyjnym połączeniem chinonu i hydrochinonu. Przebiegający proces elektrodowy można opisać równaniem:



a potencjał elektrody można wyrazić wzorem:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[C_6H_4O_2][H^+]^2}{[C_6H_4(OH)_2]}$$

Ze względu na aktywność chinonu i hydrochinonu, zawierający te aktywności człon równania staje się zerem i wzór na potencjał elektrody chinhydronowej przybiera postać:

$$E = E^0 + 0,059 \cdot \log a_{H^+}$$

Elektroda chinhydronowa należy do elektrod wskaźnikowych, a jej potencjał zależy od pH roztworu, w którym się znajduje

$$E = E^0 - 0,059pH$$

Potencjał normalny elektrody chinhydronowej wynosi 0,6998 V. Stosowanie tej elektrody jako elektrody wskaźnikowej stężenia jonów wodorowych napotyka na pewne ograniczenia:

1. Nie można stosować tej elektrody w roztworze zawierającym utleniacze silniejsze, niż chinon i reduktory silniejsze niż hydrochinon.
2. Powyżej pH = 8,5 elektroda chinhydronowa traci liniową zależność potencjału od pH, stąd ograniczenie zakresu pomiarowego do tej wartości pH. Można ją stosować w zakresie pH 1,1-8,5

ELEKTRODY PORÓWNAWCZE

Elektrody te zwane są również elektrodami odniesienia. Dla tych elektrod zakłada się stałość potencjału, a także jego niezależność od stężenia badanego roztworu. Elektrody porównawcze winny charakteryzować się:

1. Stałością potencjału,
2. Odtwarzalnością potencjału i brakiem histerezy temperaturowej,\
3. Uniwersalnością zastosowań i prostotą obsługi,
4. Małym oporem elektrycznym
5. Odtwarzalnym i niskim potencjałem dyfuzyjnym,
6. Małym wpływem elektrolitu elektrody do badanego roztworu.

Najczęściej jako elektrody odniesienia stosowane są elektrody drugiego rodzaju: elektroda chlorosrebrowa i nasycona elektroda kalomelowa.

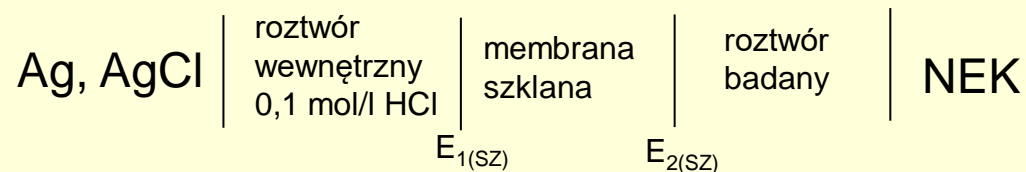
ELEKTRODY WSKAŹNIKOWE

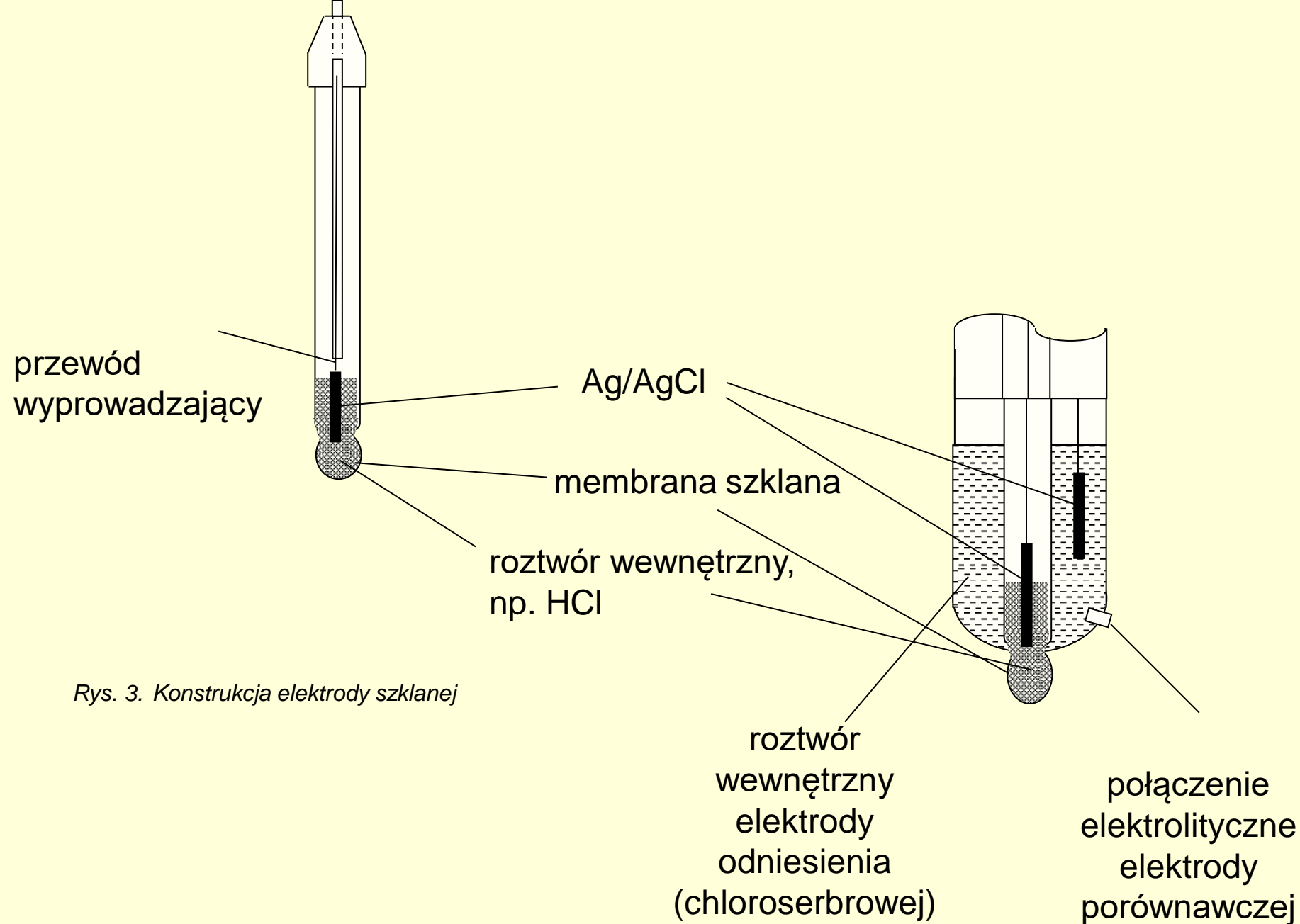
Są to elektrody regulujące zmiany potencjału na obecność badanych jonów w roztworze. Potencjał takiej elektrody zależy zatem od aktywności (stężenia) roztworu, w jakim się znajduje. Ważną rolę odgrywają tutaj elektroda srebrowa, rtęciowa, czy wodorowa. Zanurzone w roztworach własnych jonów reagują zmianą potencjału na zmianę stężenia jonów.

Najpopularniejszym typem elektrod wskaźnikowych jest **elektroda szklana**. Znalazła ona powszechne zastosowanie do oznaczeń pH.

Elektroda szklana składa się z rurki szklanej zakończonej cienkościnną banieczką ze szkła elektrodowego. Wewnątrz rurki znajduje się elektroda wewnętrzna (wyprowadzająca), którą jest elektroda chlorosrebrowa (Ag/AgCl) zanurzona w roztworze wewnętrznym stałej aktywności jonów, w stosunku do których jest ona odwracalna. W przypadku elektrod szklanych do pomiaru pH roztworem wewnętrznym jest $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3 \text{ HCl}$.

Potencjał elektrody szklanej określa pomiar SEM ogniwa złożonego z elektrody szklanej i elektrody porównawczej. Schemat takiego ogniwa jest następujący:





Rys. 3. Konstrukcja elektrody szklanej

Rys. 4. Konstrukcja elektrody szklanej kombinowanej

Siła elektromotoryczna takiego ogniwa wynosi:

$$\begin{aligned} SEM &= (E_{Ag,AgCl} - E_{1(SZ)}) - (E_{NEK} - E_{2(SZ)}) = \\ &= E_{AG,AgCl} - E_{1(SZ)} + E_{2(SZ)} - E_{NEK} \end{aligned}$$

Ponieważ $E_{Ag,AgCl}$, $E_{1(SZ)}$, E_{NEK} są stałe, to siłę elektromotoryczną ogniwa można wyrazić w postaci zależności:

$$SEM = const + E_{2(SZ)}$$

Potencjał elektrody szklanej $E_{2(SZ)}$ zależy od aktywności jonów wodorowych i sodu w roztworze badanym, stąd:

$$E_{2(SZ)} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left[a_{H^+(r)} + K_{H^+,Na^+} + a_{Na^+(r)} \right]$$

gdzie K jest **współczynnikiem selektywności elektrody**:

$$K_{H^+,Na^+} = \frac{a_{Na^+(m)} \cdot a_{H^+(r)}}{a_{H^+(m)} \cdot a_{Na^+(r)}}$$

Wartość K dla drobnych elektrod szklanych może wynosić 10^{-15} , co wskazuje, że elektroda jest bardziej czuła na jony wodorowe, niż sodowe.

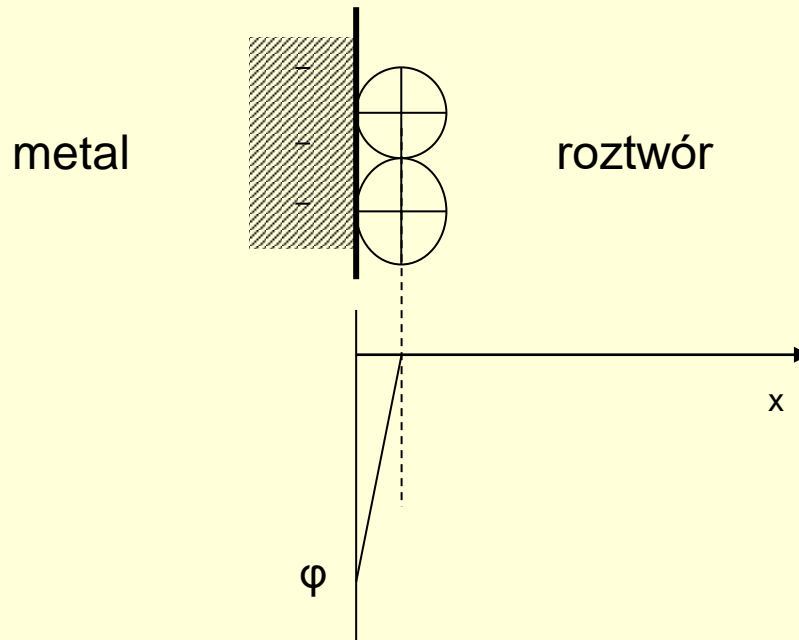
2. Podwójna warstwa elektryczna

Na granicy rozdziału faz metal/roztwór elektrolitu istnieje obszar różniący się strukturą i składem chemicznym od wnętrza obu graniczących faz. Jest to **podwójna warstwa elektryczna (p.w.e.)**, którą tworzą ładunki elektryczne znajdujące się na powierzchni metalu, a od strony roztworu jony i dipole cząsteczek obojętnych. Jest to zjawisko powszechnie występujące, a możemy mieć do czynienia z warstwą elektrochemiczną na granicy faz:

- ciecz/ciecz,
- ciecz/powietrze,
- elektroda/gaz,
- elektroda roztwór.

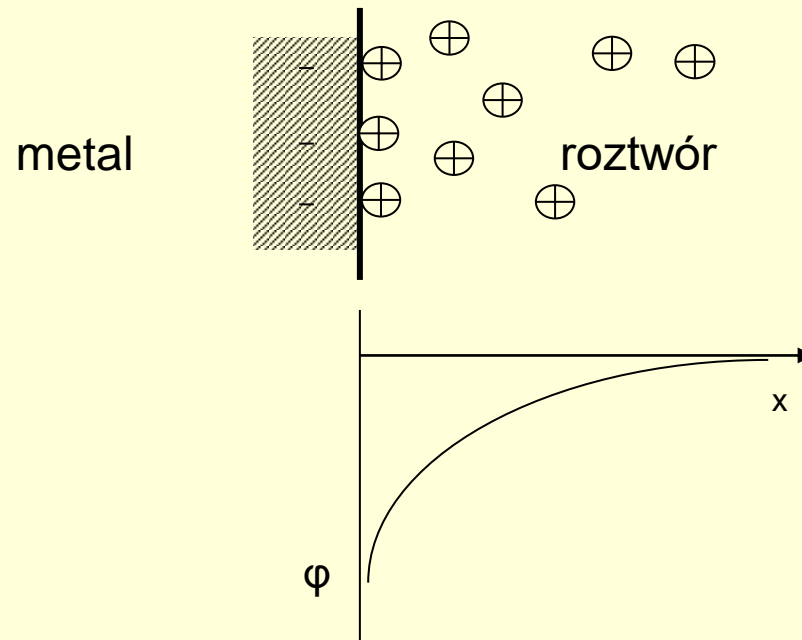
O strukturze p.w.e. najwięcej informacji można uzyskać poprzez pomiar napięcia powierzchniowego oraz pomiar pojemności różniczkowej. Badania te uzupełniają się.

Teoria powstawania p.w.e. ewaluowała na przestrzeni lat. Pierwsze informacje na temat jej powstania pochodziły od **Hermana L. F. von Helmholtza**. Uważał on, że dodatni lub ujemny ładunek znajdujący się na powierzchni metalu jest neutralizowany przez tworzącą się warstewką ściśle przylegającą do powierzchni metalu:



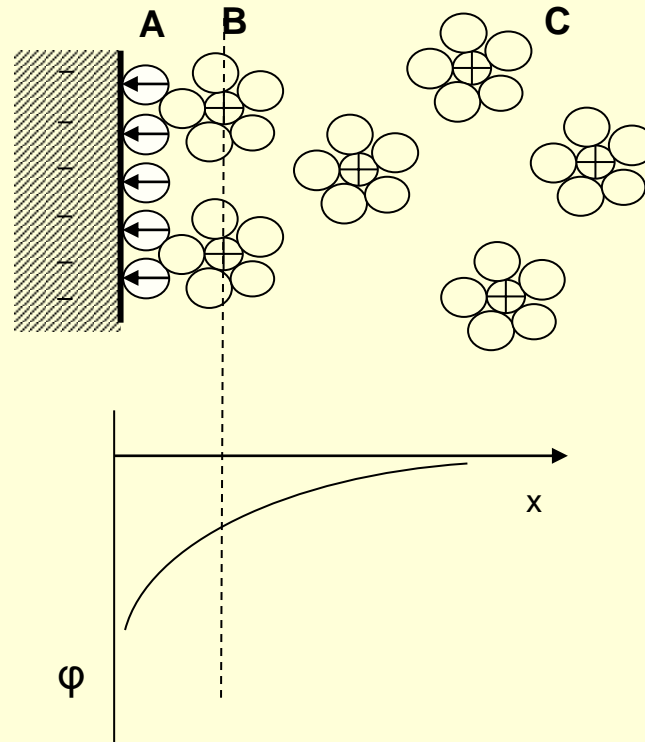
Rys. 5. Model podwójnej warstwy elektrycznej według propozycji Helmholtza. Zwraca uwagę na liniowy spadek potencjału wraz ze wzrostem odległości od elektrody

Następnie Louis-Georg **Gouy** zwrócił uwagę na fakt, iż termiczne ruchy jonów w roztworze przeciwdziałają idealnemu uporządkowaniu jonów w warstwie elektrochemicznej, powodując „rozmytą” strukturę:



Rys. 6. Model podwójnej warstwy elektrycznej według propozycji Gouya. Spadek potencjału w zależności od odległości obliczył Chapman uwzględniając jego hiperboliczną zmianę $\varphi = f(x)$

Połączeniem tych dwóch poglądów jest teoria **Otto Sterna**, obowiązująca z modyfikacjami do dnia dzisiejszego. Otóż w myśl tej teorii warstwa elektrochemiczna składa się z dwóch części: warstwy sztywnej i rozmytej (stąd termin warstwa podwójna).

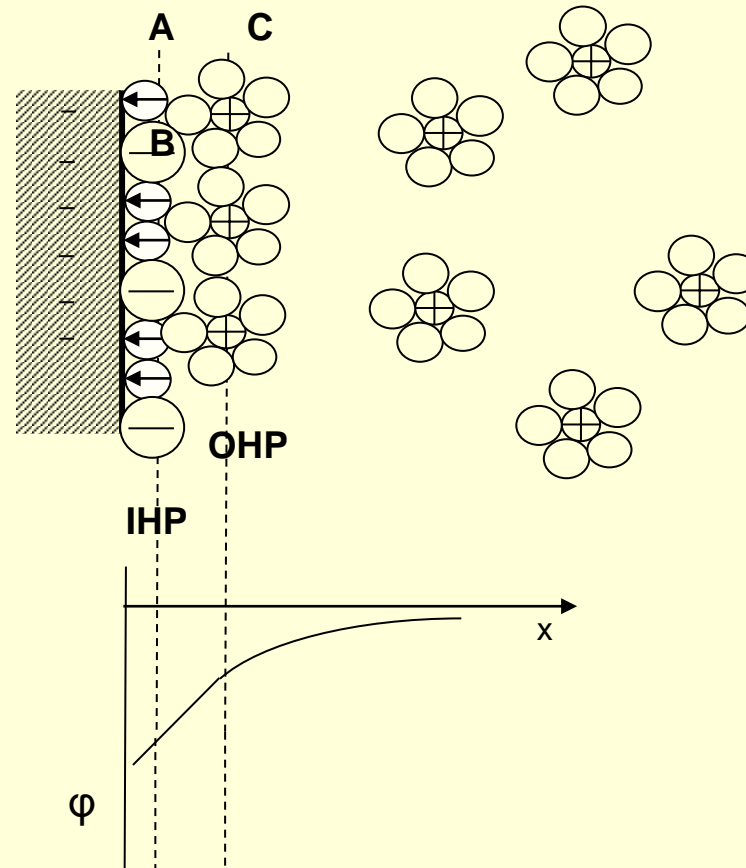


Rys. 7. Model podwójnej warstwy elektrycznej według propozycji Sterna. Stąd zmiana potencjałów zależności od grubości warstwy ma początkowo charakter liniowy, a później ekstrapolacyjny.

- A – zaadsorbowane dipole wody,*
- B – hydratowane jony tworzące warstwę Helmholtza (OHP),*
- C - hydratowane jony w warstwie rozmytej.*

Uzupełnieniem teorii Sterna było zaproponowanie modelu warstwy podwójnej z:

a) uwzględnieniem specyficznies zaadsorbowanych jonów:



Rys. 8. Współczesna propozycja modelu podwójnej warstwy elektrycznej:

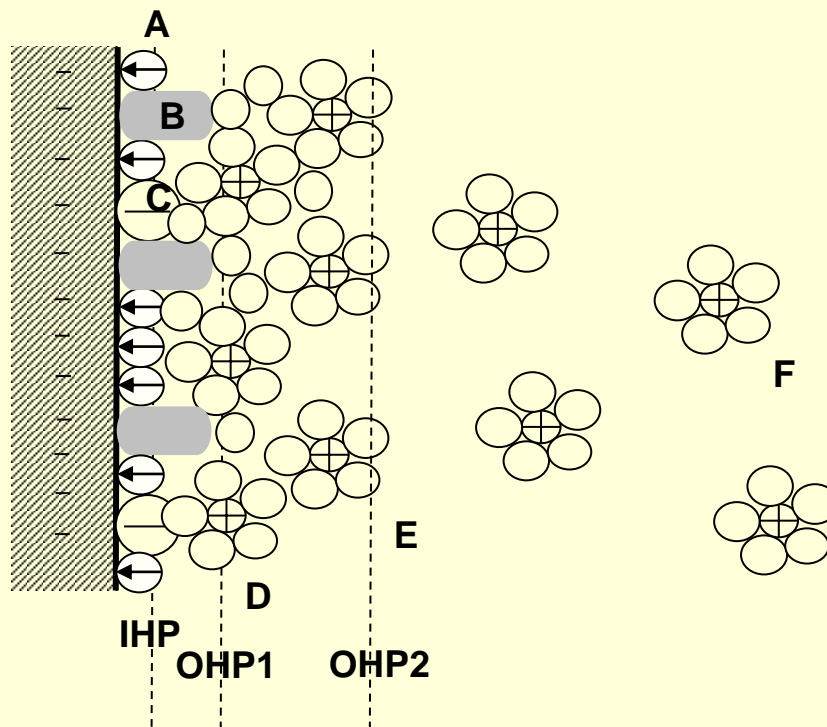
A – zaadsorbowane dipole wody,

B – specyficznies zaadsorbowane jony,

C – hydratowane jony tworzące warstwę Helmholtza (OHP),

D - hydratowane jony w warstwie rozmytej.

b) uwzględnieniem adsorpcji obojętnej elektrycznie, ale tworzących dipole, cząsteczek związków organicznych:



Rys. 9. Współczesna propozycja modelu podwójnej warstwy elektrycznej w roztworze zawierający powierzchniowo czynne cząsteczki organiczne:

A – zaadsorbowane dipole wody,

B - zaadsorbowane molekuły organiczne,

C – specyficznie zaadsorbowane jony,

D – hydratowane jony tworzące warstwę OHP1,

E – OHP2 odległa od elektrody w zależności od oddziaływań molekuł organicznych,

F – hydratowane jony w warstwie dyfuzyjnej