

ELEKTROTLAR

REFERANS ELEKTROTLAR

Ref. Enstrümantal Analiz, İndikatör Elektrotlar

Pek çok elektroanalitik uygulamalarda elektrotlardan birinin yarı-hücre potansiyelinin bilinmesi, sabit olması ve ortamdaki çözeltinin bileşiminden etkilenmemesi arzu edilir. Buna uygun bir elektrota "referans elektrot" denir. Referans elektrotla beraber kullanılan ikinci elektrot "indikatör elektrot"dur ve çözeltideki iyon veya moleküllerin konsantrasyonuna göre hareket eder.

Referans elektrot kolay hazırlanır, potansiyeli küçük akımların bulunması durumunda sabit ve tekrarlanabilir.

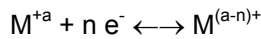
Elektrokimyasal ölçmeler rapor edilirken hangi referans yarı-hücresinin kullanıldığı belirtilmelidir; bu bilgi, elde edilen değeri, herhangi bir diğer referans yarı-hücre ile elde edilen ölçme değeriyle kıyaslama olanağı sağlar.

Referans elektrotlar üç grup altında toplanabilir:

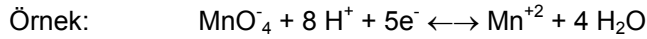
- Redoks Elektrotları
- Birinci Tip Elektrotlar
- İkinci Tip Elektrotlar

Redoks Elektrotları

a. İnert metal elektrot: Platin (Pt)

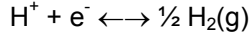


$$E = E_{Ma^{+}/M^{(a-n)+}}^0 - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{a_{M^{(a-n)+}}}{a_{Ma^{+}}}$$



2

b. Normal hidrojen elektrodu (NHE):



$$E = E^0 - \frac{2.303RT}{F} \log \frac{(\text{p}_{\text{H}_2})^{1/2}}{a_{\text{H}^+}}$$

$$F = 96500 \text{ C mol}^{-1}, R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, 2.303 \times 8.31 \times 298 / 96500 = 0.0591$$

$$E = E^0 - \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{96500} \log \frac{(\text{p}_{\text{H}_2})^{1/2}}{a_{\text{H}^+}}$$

$$E = E^0 - 0.0591 \log \frac{(\text{p}_{\text{H}_2})^{1/2}}{a_{\text{H}^+}}$$

$$E^0 = 0.000 \text{ V} \quad \text{p}_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm ise,}$$

$$E = E^0 - 0.0591 \text{ pH}$$

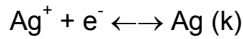
$$E = - 0.0591 \text{ pH}$$

Birinci Tip Elektrotlar

Metal, katyonla temas halindedir: $\text{M} | \text{M}^{+n}$

Potansiyel, doğrudan çevre ile elektrot yüzeyindeki bir reaksiyon tarafından tayin edilir; reaksiyon dengededir. Bu gruptaki elektrotlar iki fazlı sistemlerdir (katı elektrot ve sıvı çevre), çözeltildeki bileşenlere göre dönüşümlüdür.

Örnek: $\text{Ag} | \text{Ag}^+$



Nernst eşitliği:

$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \frac{2.303RT}{n F} \log \frac{1}{a_{\text{Ag}^+}}$$

a_{Ag^+} = gümüş iyonunun aktivitesidir.

$$E_{\text{ölçülen}} = E_{\text{hücre}} = E_{\text{indikatör/NHE}} = E_{\text{indikatör}} - E_{\text{NHE}}$$

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{indikatör}}$$

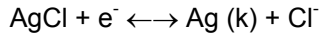
$$E_{\text{referans}} | \text{çözelti} | E_{\text{indikatör}}$$

İkinci Tip Elektrotlar

Metal, metal katyonu içeren ve az çözünen bir tuz ve elektrodu saran çözeltideki anyon $M | MX | X^{-n}$

Potansiyel, çözeltideki anyon ve tuz fazı arasındaki dönüşümlü reaksiyon tarafından tayin edilir.

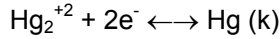
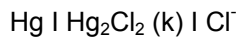
Örnek: Gümüş / gümüş halojenürler (Ag/AgX)



Nernst eşitliği:

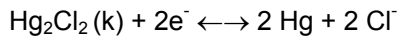
$$E = E_{AgCl/Ag}^0 - \frac{2.303RT}{nF} \log a_{Cl^{-}}$$

Örnek: Kalomel (civa / civa klorür; Hg/Hg₂Cl₂)



Nernst eşitliği:

$$E = E_{Hg_2^{+2}/Hg}^0 - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{1}{a_{Hg_2^{+2}}}$$



$$E = E_{Hg_2^{+2}/Hg}^0 - \frac{2.303RT}{nF} (\log a_{Cl^{-}})^2$$

$$\bullet K_{sp}^0 = a_{Hg} (a_{Cl^{-}})^2$$

Bu gruptaki elektrotlara diğer tipik örnekler:

Civa /civa sülfat (Hg/Hg₂SO₄)

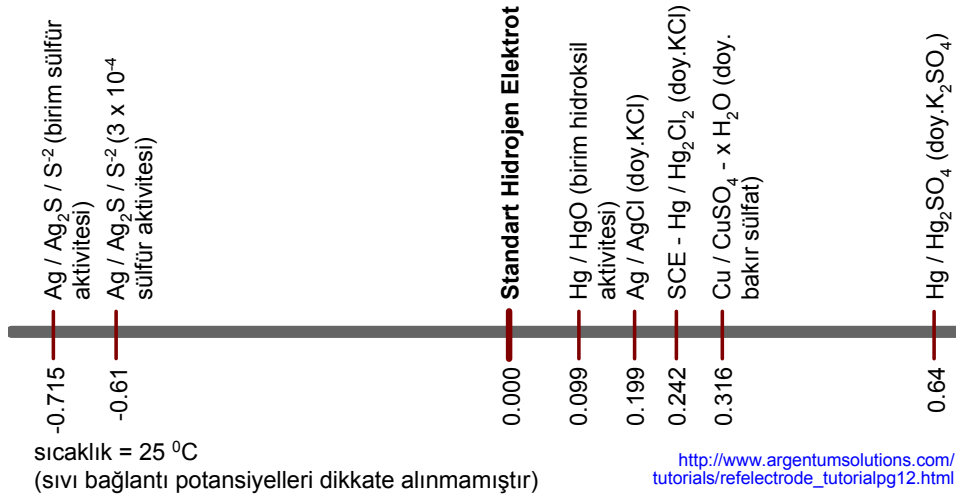
Bakır / bakır sülfat (Cu/CuSO₄•xH₂O)

Civa / civa oksit (Hg/HgO)

Bazı Referans Elektrotların Denge Potansiyelleri, 25 °C'de

| | Denge reaksiyonu | Nernst eşitliği |
|-----------------------------------|--|-----------------------------------|
| Standart hidrojen elektrodu (SHE) | $2H^+ + 2e^- \longleftrightarrow H_2$ | $E^0 - 0.0591 \text{ pH}$ |
| Gümüş klorür | $AgCl (k) + e^- \longleftrightarrow Ag (k) + Cl^-$ | $E^0 - 0.0591 \log a_{Cl^-}$ |
| Kalomel | $Hg_2Cl_2(k) + 2e^- \longleftrightarrow 2Hg (s) + 2Cl^-$ | $E^0 - 0.0591 \log a_{Cl^-}$ |
| Civa sülfat | $Hg_2SO_4 + 2e^- \longleftrightarrow 2Hg (k) + SO_4^{2-}$ | $E^0 - 0.0295 \log a_{SO_4^{2-}}$ |
| Civa oksit | $HgO (k) + 2H^+ + 2e^- \longleftrightarrow Hg (s) + H_2O$ | $E^0 - 0.0591 \text{ pH}$ |
| Bakır sülfat | $Cu^{+2} + 2e^- \longleftrightarrow Cu \text{ (sülfat çözeltisi)}$ | $E^0 + 0.0295 \log a_{Cu^{+2}}$ |

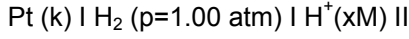
Bazı Referans Elektrotların Potansiyellerinin SHE'a Göre Relatif Konumları



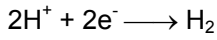
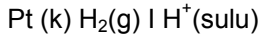
1. Standard Hidrojen Elektrot (SHE)

Standart hidrojen elektrodu (SHE) bağıl yarı-hücre potansiyelleri hakkında bilgi veren genel bir referanstır ve bir gaz elektrottur.

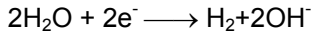
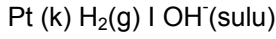
Yarı-hücre diyagramı: $H_2(g)$, $H^+(sulu)$, Pt levha



Asidik hidrojen elektrodu; denge reaksiyonu:

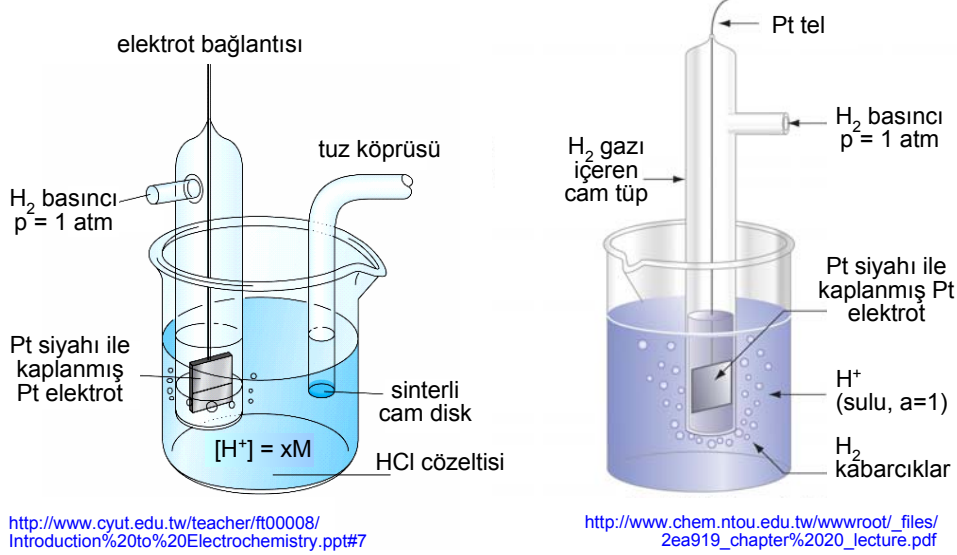


Bazik hidrojen elektrodu; denge reaksiyonu:



Nernst eşitliği: $E = E^0 - 0.0591 \text{ pH}$

Parantez içindeki terimlerden anlaşıldığı gibi platin yüzeyde oluşan potansiyel, çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonuna ve çözeltiyi doymun hale getirmek için kullanılan hidrojenin kısmi basıncına bağlıdır.



Şekil-1: Tipik standart hidrojen elektrotları (SHE)

Yukarıdaki şekilde bir hidrojen elektrodunun kısımları görülmektedir. İletken kısım, platin levhadan hazırlanmış ve çok ince platin tozlardan oluşan bir tabaka ile kaplanmıştır. Kaplama işlemi kloroplatinik asitten (H_2PtCl_4) elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu ile platinin (platin siyahı) ayrılmasıyla yapılır. Platin siyahının yüzey alanı çok büyüktür ve elektrot yüzeyinde çift yönlü



reaksiyonun hızla cereyan etmesini sağlar. Hidrojen akımı ile elektrot çevresindeki çözelti gaz ile doymun halde tutulur.

Potansiyel Nernst eşitliğiyle verilir.

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2}}{a_{(H^+)}^2}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} pH - \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2}$$

$p_{(H_2)}$ hidrojen gazının kısmi basıncı, $a_{(H^+)}$ hidrojen iyonunun aktivitesidir. Bu reaksiyon için, her sıcaklıktaki $E^0 = 0.000$ V'dur.

Hidrojen elektrodu, bulunduğu yarı-hücrenin özelliğine göre anot veya katot gibi hareket edebilir. Hidrojen, anotta hidrojen iyonuna yükseltgenir, katotta ise bunun tersi reaksiyon olur. Özel koşullar altında hidrojen elektrodu elektrokimyasal olarak çift yönlü, yani dönüşümlüdür.

Bir hidrojen elektrodunun potansiyeli sıcaklık, çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu (daha doğru olarak aktivite) ve elektrot yüzeyindeki hidrojenin basıncına bağlıdır. Yarı- hücre reaksiyonunun referans konumunda olması için bu parametrelerin çok dikkatli seçilmesi gerekir.

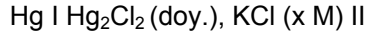
Standart hidrojen elektrodu şartnameleri, bu elektrodu, hidrojen iyonu aktivitesi 1 ve hidrojen gazının kısmi basıncını 1 atm. olan; veya, potansiyeli her sıcaklıkta tam olarak sıfır olan elektrot, şeklinde tarif eder.

Bir elektrot ile standart hidrojen elektrodunun bulunduğu bir hücrenin elektrot potansiyellerine "hücre potansiyelleri" denir. Elektrot potansiyellerinin relatif değerler olduğu daima bilinmelidir.

2. Kalomel Elektrot, Hg/Hg₂Cl₂

Doygun kalomel elektrot (SCE), hazırlanması kolay olduğundan analitik kimyacıların çok kullandıkları bir elektrottur. Ancak molar ve desimolar tiplere göre sıcaklık katsayısı bir miktar yüksektir.

Yarı-hücre diyagramı: M | MX | Xⁿ⁻

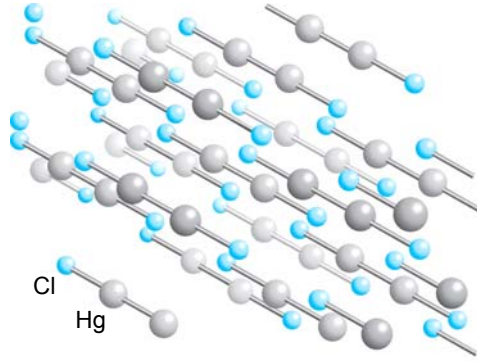
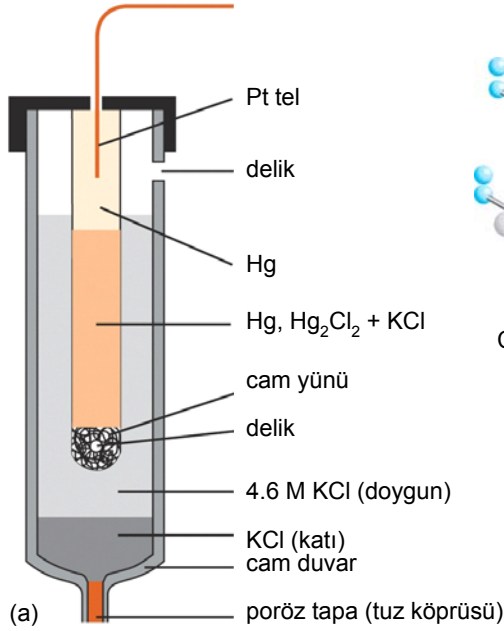


Denge reaksiyonu:



Nernst eşitliği:

$$E = E^0 - 0.0591 \log a_{\text{Cl}^-}$$



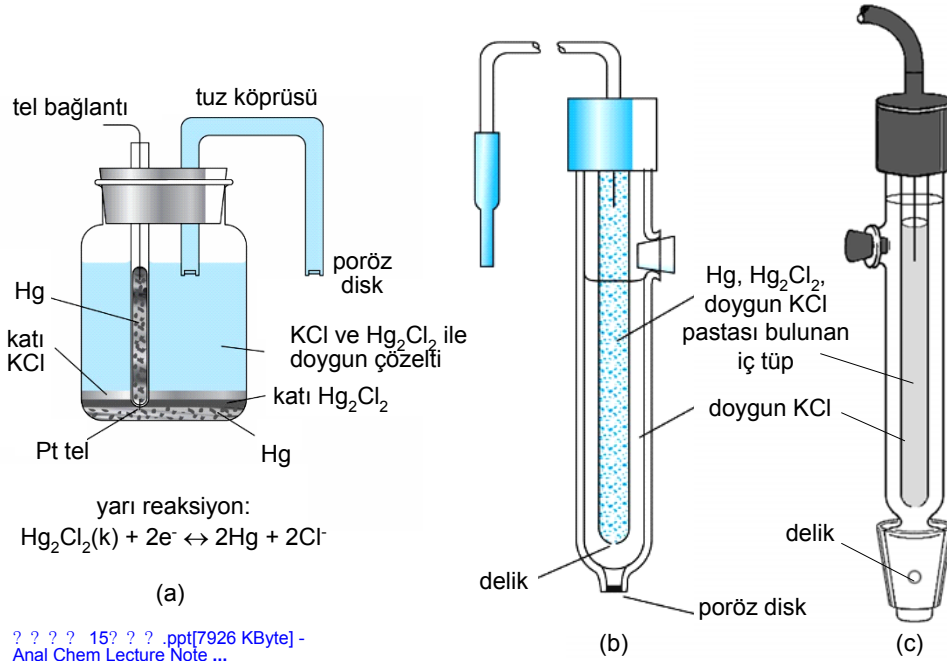
Kalomelin (Hg₂Cl₂) kristal yapısı
kalomelin sudaki çözünürlüğü
çok azdır:

$$(b) \quad K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-18}$$

?? ?? 15? ?? .ppt[7926 KByte] - Anal
Chem Lecture Note ...

Şekil-2: (a): Tipik bir kalomel elektrodun, ve (b) kalomel kristalinin şematik görünümü

Basit ve kolaylıkla hazırlanabilen doymun bir kalomel elektrot Şekil-3(a)'da görülmektedir. Doymun potasyum klorürle doldurulmuş U şeklinde bir tüp olan tuz köprüsü, indikatör elektrodun bulunduğu çözelti ile elektrik bağlantı sağlar. Tuz köprüsünün bir ucunda poröz bir cam disk veya pamuk bir tıkaç bulunur; böylece hücre sıvının sifonla geçmesi ve çözeltilerin yabancı iyonla kirlenmesi önlenir, veya test tüpüne %5'lik agar jeli konur ve potasyum klorürle doyurulur.



?? ?? 15? ?? .ppt[7926 KByte] - Anal Chem Lecture Note ...

Şekil-3: (a) Laboratuarda hazırlanan bir doymun kalomel elektrot, (b) ve (c) tipik ticari kalomel elektrotlar

Şekil-3(b) ve 3(c)'de tipik iki kalomel elektrot örneği verilmiştir. İçteki tüpte civa/civa(1) klorür pastası bulunur ve dış tüp ile iç tüp arasındaki doymun potasyum klorür çözeltisi ile küçük bir delik yoluyla ilişki halindedir. Şekil-3(b)'de elektrodunun ikinci yarı-hücre ile bağlantılı dış tüpün ucundaki poröz cam disk

veya poröz fiber ile oluşur. Bu tip bağlantının direnci oldukça yüksektir (2000-3000 ohm) ve akımı taşıma kapasitesi sınırlıdır; diğer taraftan çözeltinin sızma nedeniyle kirlenmesi en düşük düzeydedir. Şekil-3(c)'de görülen elektrodun direnci ise çok daha düşüktür, fakat örnek içine bir miktar doymuş potasyum klorür sızıntısı yapar. Kullanmadan önce bu elektrodun yuvarlak cam giriş bağlantısı gevşetilerek döndürülür ve delikten bir-iki damla potasyum klorür çözeltisi akıtılarak yuvarlak iç kısmın tamamının ıslatılması sağlanır. Böylece çözeltiyle daha iyi bir elektrik bağlantısı sağlanır.

Hücre potansiyeli:

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{2} \log [Cl^-]^2 = 0.244 \text{ V}$$

Sıvı bağlantılı doymuş kalomel elektrodun, standart hidrojen elektroduna karşı 25 °C deki potansiyeli, aşağıdaki tabloda görüldüğü gibi, bağlantı potansiyelinden ileri gelen hata nedeniyle 0.244 voltur; oysa, sıvı bağlantısı olmadığı halde bu değer 0.241 V dolayındadır.

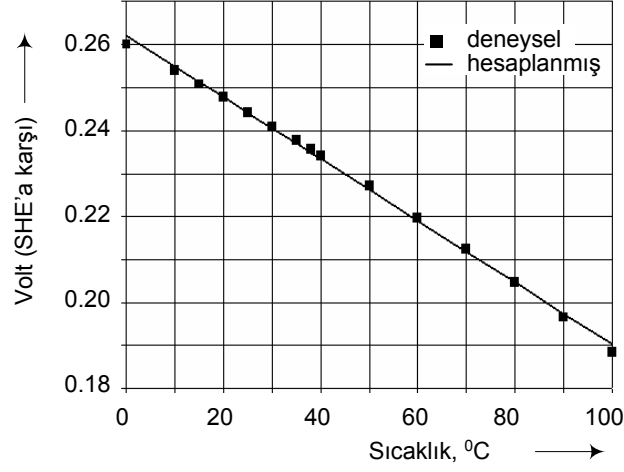
| Kalomel Elektrot | Potansiyel, 25°C | | |
|--|------------------|-------------|------------------------|
| | SHE'a karşı | SCE'a karşı | |
| Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl (0.1M) | 0.333 | 0.092 | |
| | 0.336 | 0.092 | sıvı bağlantılı |
| Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl (1M) | 0.280 | 0.039 | |
| | 0.283 | 0.039 | sıvı bağlantılı |
| Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl (3.5M) | 0.250 | 0.006 | sıvı bağlantılı |
| Hg/Hg₂Cl₂, KCl (doy.) | 0.241 | 0 | |
| | 0.244 | 0 | sıvı bağlantılı |
| Hg/Hg ₂ Cl ₂ , NaCl (doy.) | 0.236 | -0.005 | |

Potansiyel-Sıcaklık İlişkisi

Potansiyel, sıcaklığın fonksiyonu olarak değişir; 0 – 100 °C arasında doymuş kalomel elektrodun SHE'a karşı elde edilen deneysel potansiyel değerleri,

$$V_T = 0.244 - 0.00072 (T - 25)$$

denklemlerle elde edilen hesaplama sonuçlarıyla uyum içindedir.



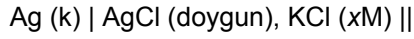
http://www.argentumsolutions.com/tutorials/reference_electrode_tutorialpg4.html

Doymun kalomel elektrot (SCE), hazırlanması kolay olduğundan analitik kimyacıların çok kullandıkları bir elektrottur. Ancak molar ve desimolar tiplere göre sıcaklık katsayısı bir miktar yüksektir.

3. Gümüş Klorür Elektrot, Ag/AgCl

Gümüş klorür elektrot, gümüş klorür ile doymun potasyum klorür çözeltisine daldırılmış bir gümüş elektrottur.

Yarı-hücre diyagramı: $M | MX | X^{-n}$



Denge reaksiyonu:

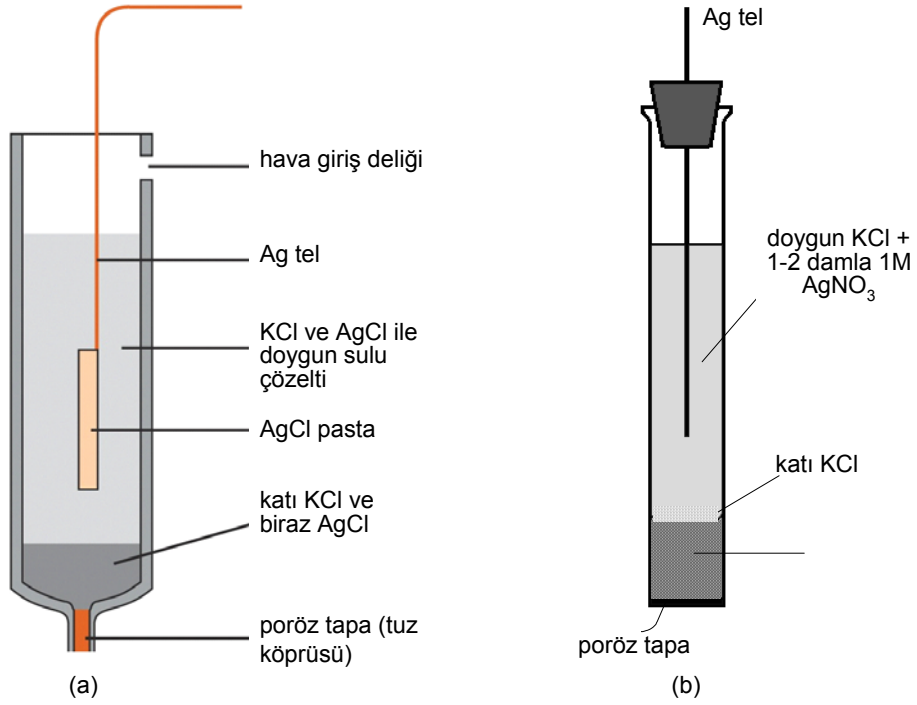


Nernst eşitliği:

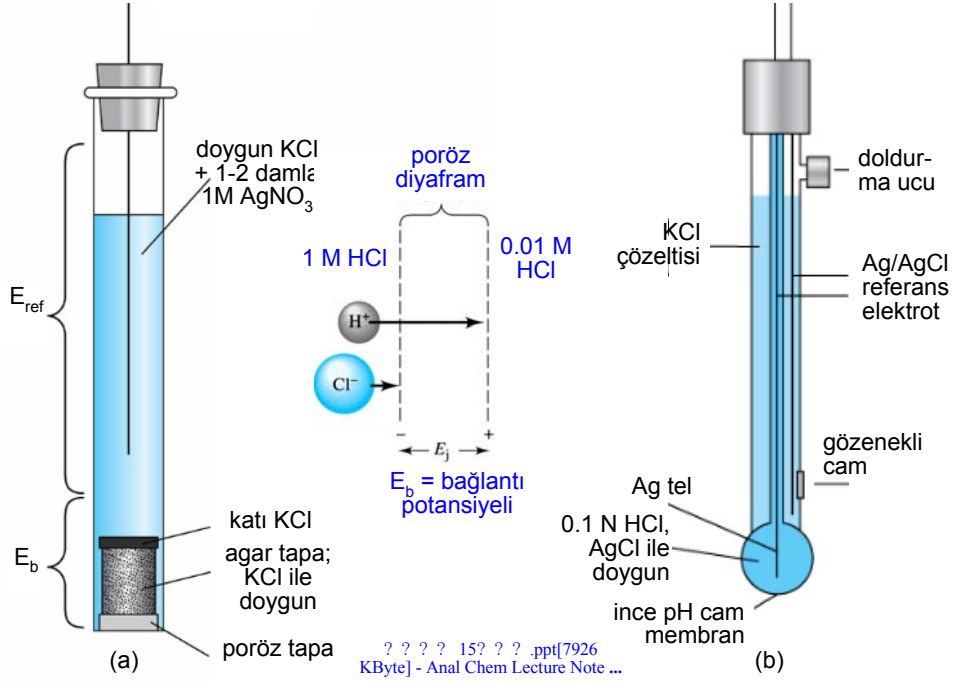
$$E = E^0 - 0.0591 \log a_{Cl^{-}}$$

Gümüş klorür elektrotlar ticari olarak bulunabildiği gibi laboratuvar koşullarında da yapılabilir. Elektrodun yapısı basittir (Şekil-4a) ve Şekil 4(b)'de görüldüğü gibi kolaylıkla hazırlanabilir; burada elektrot, bir ucunda 10 mm poröz cam bulunan pyreks bir tüp içine konmuştur. Poröz diskin üzerine potasyum klorürle doymun bir agar jeli tapa konularak yarı-hücrenden çözelti sızması önlenmiştir. Tapa

aşağıda tarif edildiği gibi hazırlanır: 4-6 gr saf agar 100 ml suda çözülüp berrak bir çözelti elde edilinceye kadar ısıtılır; sonra 35 gr kadar potasyum klorür ilave edilir. Bu çözeltinin bir kısmı hala sıcakken, tüpün içine dökülür; soğuduğu zaman, elektrik direnci düşük bir jel halinde katılaşır. Jelin üstüne bir tabaka katı potasyum klorür konur ve tüp doymuş potasyum klorür çözeltisi ile doldurulur. Sonra bir veya iki damla 1M gümüş nitrat çözeltisi damlatılır ve bu çözeltiye 1-2 mm kalınlığında gümüş bir tel daldırılır.



Şekil-4: (a) Bir gümüş/gümüş klorür elektrodun şematik görünümü, (b) laboratuarda hazırlanabilen gümüş/gümüş klorür elektrodu



Şekil-5: (a) Tipik bir gümüş/gümüş klorür referans elektrot, ve (b) bir cam indikatör ve bir gümüş/gümüş referans elektrottan oluşan kombinasyon prob

Referans elektrodun potansiyeli, doldurma çözeltisindeki klorür iyonun konsantrasyonuna bağlıdır.

$$E = E^0 (\text{Ag}/\text{Ag}^+) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{\text{SP}}}{a_{\text{Cl}^-}} \right)$$

$$E^0 (\text{Ag}/\text{AgCl}) = E^0 (\text{Ag}/\text{Ag}^+) + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{SP}}$$

$$E = E^0 (\text{Ag}/\text{AgCl}) - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Doygun potasyum klorür çözeltisiyle hazırlanmış elektrodun standart hidrojen elektroduna karşı 25 °C deki potansiyeli aşağıdaki tabloda görüldüğü gibi, bağlantı potansiyelinden ileri gelen hata nedeniyle 0.199 volt, sıvı bağlantısı olmadığı halde ise 0.197 V dolayındadır.

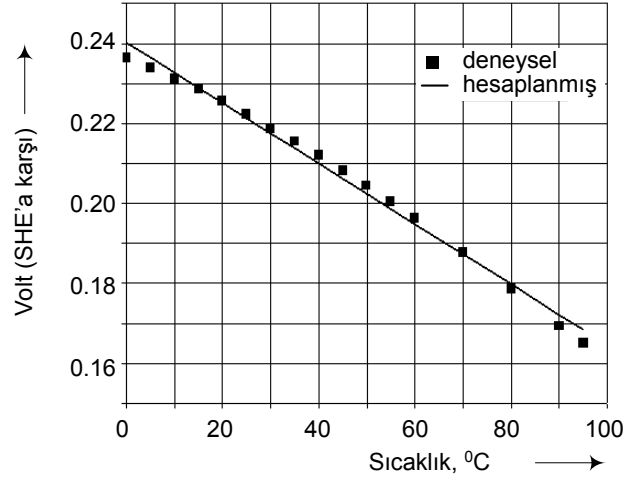
| Gümüş/gümüş klorür | Potansiyel, 25°C | | |
|---------------------------|------------------|---------------|------------------------|
| | SHE'a karşı | SCE'a karşı | |
| Ag/AgCl, KCl (0.1M) | 0.2881 | 0.047 | |
| Ag/AgCl, KCl (3M) | 0.210 | -0.032 | |
| Ag/AgCl, KCl (3.5M) | 0.205 | -0.039 | sıvı bağlantılı |
| Ag/AgCl, KCl (doy) | 0.197 | -0.045 | |
| | 0.199 | -0.045 | sıvı bağlantılı |
| Ag/AgCl, NaCl (3M) | 0.209 | -0.035 | sıvı bağlantılı |
| Ag/AgCl, NaCl (doy.) | 0.197 | -0.047 | sıvı bağlantılı |
| Ag/AgCl, deniz suyu | 0.25 | 0.01 | |

Potansiyel-Sıcaklık ilişkisi

Standart potansiyel [$E^0(\text{Ag}/\text{AgCl})$] sıcaklıkla değişir; 0 °C ve 100 °C arasındaki potansiyel değişiklikleri, deneysel olarak ve,

$$V = 0.2214 - 7.6 \times 10^{-4} (T - 25)$$

formülüyle hesaplanarak aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. T, °C olarak sıcaklığı gösterir.



4. Bakır Sülfat Elektrot, Cu/CuSO₄

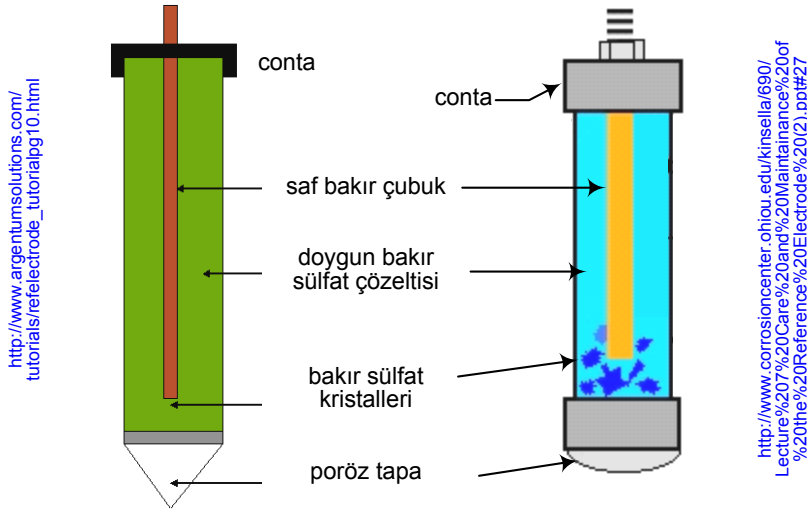
Bakır-bakır(II) sülfat elektrodu, redoks reaksiyonuna göre çalışan bir referans elektrottur. Elektrokimyasal potansiyel ölçmede kullanılır ve katodik koruma kontrol sistemlerinin testinde referans elektrot olarak kullanımı oldukça yaygındır.

Yarı-hücre diyagramı: $M | M^{+n}$

Denge reaksiyonu:



Nernst eşitliği: $E = E^0 + 0.0295 \log a_{Cu^{+2}}$



Şekil-6: Bakır/bakır sülfat elektrotları şematik diyagramları

Aşağıda görüldüğü gibi, Nernst eşitliği, bakır iyonları konsantrasyonuna veya aktivitesine, bakır-bakır(II) sülfat elektrodunun bağıllığını gösterir.

$$E = E^0(Cu/Cu^{+2}) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{K_{SP}}{a_{SO_4^{-2}}} \right)$$

$$E^0(Cu/CuSO_4) = E^0(Cu/Cu^{+2}) + \frac{RT}{2F} \ln K_{SP} \quad \text{olduğundan,}$$

$$E = E^0(\text{Cu}/\text{CuSO}_4) - \frac{RT}{2F} \ln (a_{\text{SO}_4^{2-}})$$

K_{SP} , CuSO_4 'ın çözünürlük sabitidir (solubility product)

Bakır sülfatın en kararlı hali, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dur; için elektrot reaksiyonları:

$$E = E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{K_{\text{SP}}}{a_{\text{SO}_4^{2-}}} \right)$$

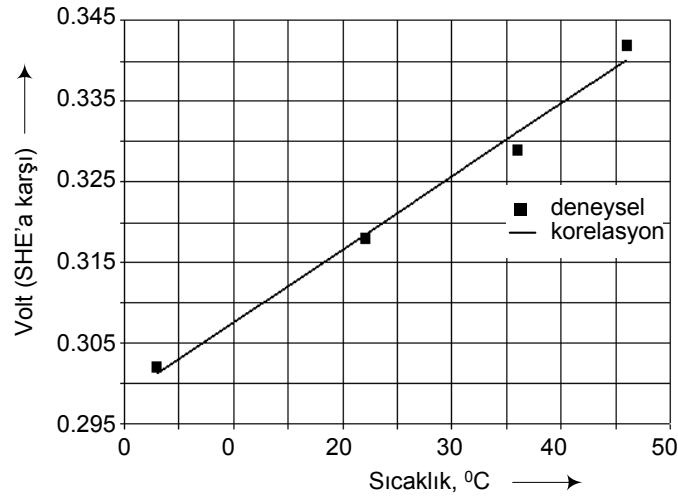
$$E^0(\text{Cu}/\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) + \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{SP}} \quad \text{olduğundan,}$$

$$E = E^0(\text{Cu}/\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) - \frac{RT}{2F} \ln (a_{\text{SO}_4^{2-}})$$

K_{SP} , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'ın çözünürlük sabitidir (solubility product); Cu^{2+} , SO_4^{2-} , ve su.

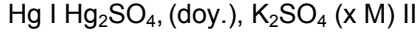
Potansiyel-Sıcaklık İlişkisi

Bakır-bakır(II) sülfat elektrodunun voltajına sıcaklığın etkisi aşağıdaki şekilde görülmektedir. Doğrunun eğimi elektromotor kuvvette $\sim 9 \times 10^{-4}$ volt/ $^{\circ}\text{C}$ kadar değişiklik olduğunu gösterir. Bu durum, yukarıdaki iki bakır sülfat tuzu için verilen $E - a_{\text{SO}_4^{2-}}$ eşitliklerinden de anlaşılmaktadır.

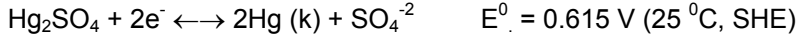


5. Civa Sülfat Elektrot, Hg/Hg₂SO₄

Yarı-hücre diyagramı: M | MX | Xⁿ



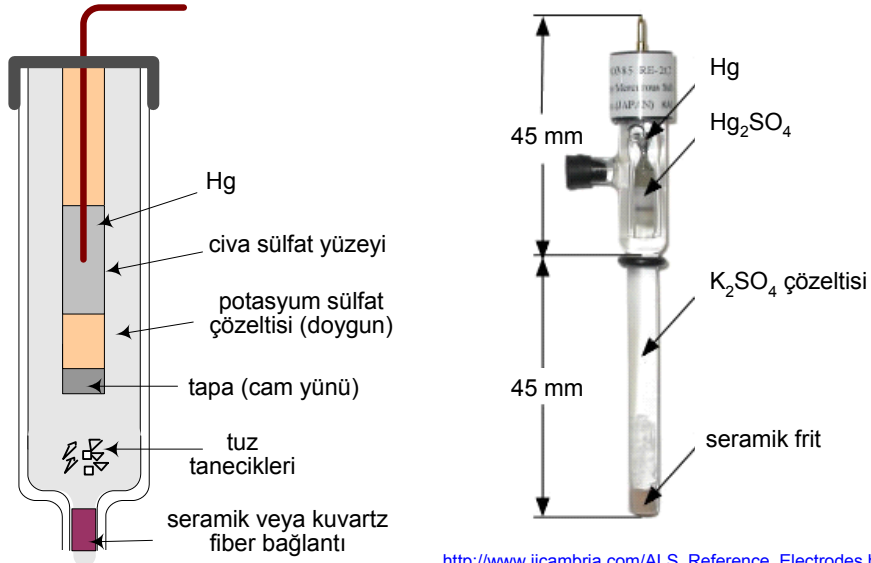
Denge reaksiyonu:



Nernst eşitliği:

$$E = E^0 - 0.0295 \log a_{\text{SO}_4^{-2}}$$

Civa sülfat referans elektrotların bir dezavantajı civa içermeleridir. Civa sülfat tuzu, sulu çözeltilerdeki çözünürlüğünün yüksek olması nedeniyle hidrolizlenir. Çözünürlüğün yüksek olması çözeltilerdeki potasyum sülfat tuzu çözeltisinin doymun olmasını gerektirir; bu nedenle ortamda zorunlu olarak bir miktar kristal halde tuz bulunur. Diğer taraftan, çözünürlüğün yüksekliği, polarizasyonun azalmasına yol açar ki bu da deneylerin tekrarlanabilirliği yönünden olumlu bir durumdur.



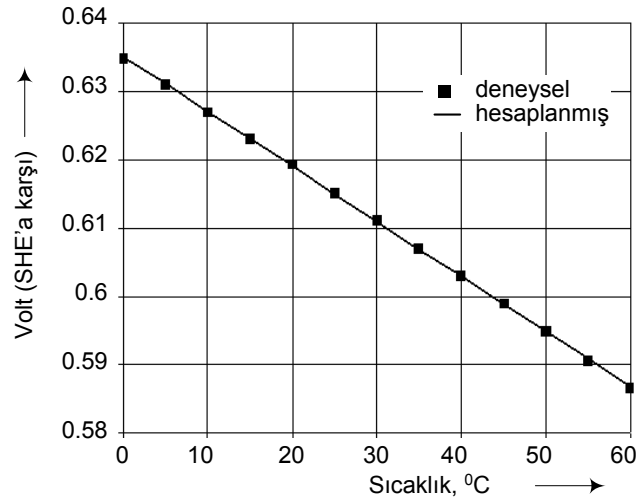
Şekil-7: Bii civa/civa sülfat elektrodun şematik görünümü ve bir ticari civa/civa sülfat elektrodu

Elektrot tabanındaki poröz tapa, çözeltiliyle bağlantıyı sağlar. Bu elektrotların uygulama alanlarından biri, süfürik asitli ortamdaki elektrokimyasal korozyon çalışmalarında dış referans elektrot olarak kullanılmasıdır.

Potansiyel-Sıcaklık İlişkisi

Sıvı bağlantılı doymun civa/civa sülfat elektrodun, standart hidrojen elektroduna karşı 25 °C deki potansiyeli, bağlantı potansiyelinden ileri gelen hata nedeniyle 0.658 voltur; oysa, sıvı bağlantısı olmadığı halde bu değer 0.650 V dolayındadır.

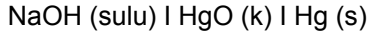
Elektrot genellikle oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda kullanılır. Aşağıdaki grafik standart potansiyelin $[E(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4)]$ 0-60 °C arasındaki sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Sıcaklık katsayısı $8.1 \times 10^{-4} \text{V}^\circ\text{C}$ 'dir.



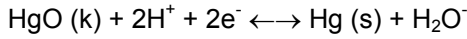
6. Civa Oksit Elektrot, Hg/HgO

Civa-civa oksit elektrodu alkali çözeltilerde kullanılır ve çok yüksek sıcaklıklarda kullanıma uygundur. Potansiyeli, standart hidrojen elektroduna karşı ölçülür; SHE potansiyelinin her sıcaklıktaki potansiyeli 0 kabul edilir.

Yarı-hücre diyagramı:



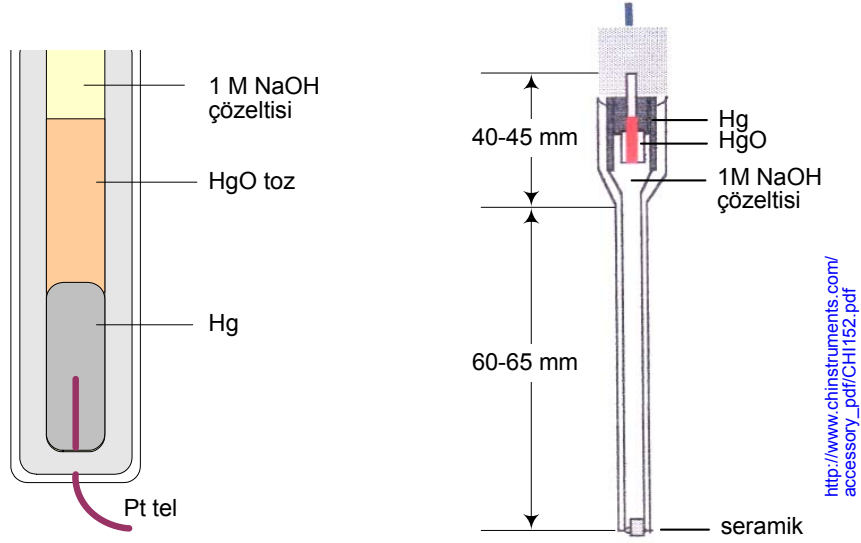
Denge reaksiyonu:



$$E^0 = 0.098 \text{ V (25 } ^\circ\text{C, SHE)}$$

Nernst eşitliği:

$$E = E^0 - 0.0591 \text{ pH}$$

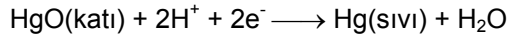


Şekil-8: Bii civa/civa oksit elektrodun şematik görünümü ve bir ticari civa/civa oksit elektrodu

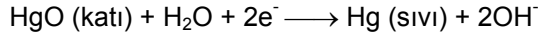
Referans yarı-hücrenin potansiyeli, OH^- iyonu aktivitesine, dolayısıyla $[\text{NaOH}]$ değerine bağlıdır.

$$E = 0.098 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{OH}^-}}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2}}$$

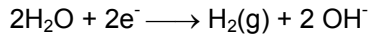
Civa-civa oksit elektrodunun potansiyeli bazı teknik raporlarda hem asit ve hem de baz potansiyeli olarak verilmektedir;



Reaksiyonu için standardt asit potansiyeli 298K (25 °C)'de 0.927 voltuttur.



Reaksiyonu için, hidrojen elektroduna karşı standart baz potansiyeli, 298K (25 °C)'de 0.098 voltuttur. Literatürde genellikle bu potansiyel değerine rastlanır. Bazik çözeltide hidrojen elektrodunun reaksiyonu aşağıdaki gibidir.

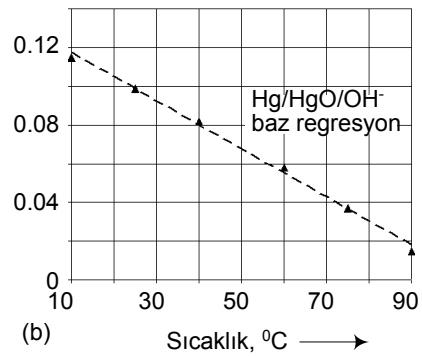
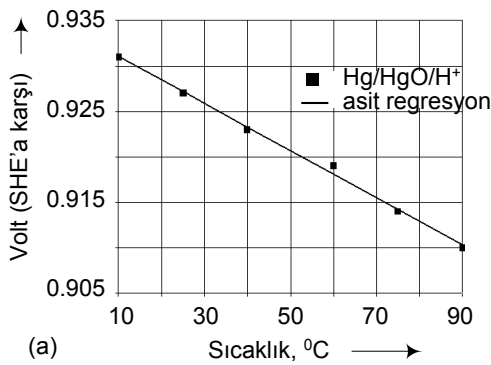


Potansiyel-Sıcaklık İlişkisi

Şekil (a), asit potansiyellerinin, şekil (b), baz potansiyellerinin 10 °C ve 90 °C arasındaki sıcaklıklarda sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Hesaplamalarda aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır.

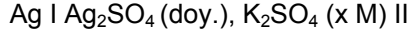
$$\text{Volt (SHE karşı)} = 0.994 - 2.6 \times 10^{-4} T \quad (\text{Şekil-a})$$

$$\text{Volt (SHE karşı)} = 0.130 - 1.25 \times 10^{-3} T \quad (\text{Şekil-b})$$

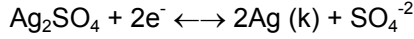


7. Gümüş Sülfat Elektrot, Ag/Ag₂SO₄

Yarı-hücre diyagramı: M | MX | Xⁿ⁻



Denge reaksiyonu:



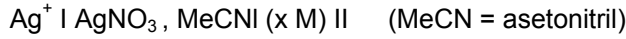
Nernst eşitliği:

$$E = E^0 - 0.0295 \log a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

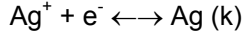
Sıvı bağlantılı gümüş/gümüş sülfat elektrodun, standart hidrojen elektroduna karşı 25 °C deki potansiyeli, bağlantı potansiyelinden ileri gelen hata nedeniyle 0.70 voltur; sıvı bağlantısı olmadığı halde bu değer 0.68 V dolayındadır.

8. Susuz Ortam Elektrodu

Yarı-hücre diyagramı: M | MX | Xⁿ⁻



Denge reaksiyonu:



Ag⁺/AgNO₃ elektrodun 25 °C'de, sıvı bağlantılı ortamda standart kalomel elektrota karşı yaklaşık potansiyelleri:

$$\text{Ag}/\text{AgNO}_3 (0.01\text{M}), \text{MeCN'de} \quad E^0 = 0.30 \text{ N}$$

$$\text{Ag}/\text{AgNO}_3 (0.1\text{M}), \text{MeCN'de} \quad E^0 = 0.36 \text{ V}$$

Susuz solventlerle yapılan çalışmalarda hidrojen/oksijen aşırı potansiyeli ölçmeyi etkilemez. Bunun yerine destek elektroliti ve susuz solventin bozunma potansiyeli önemli hale gelir. Ayrıca, susuz solventteki sudan ileri gelebilecek safsızlık, suyun miktarına bağlı olarak, bir potansiyel oluşmasına neden olur.

Yararlanılan Kaynaklar

D.A.Skoog, D.M.West 'Principles of Instrumental Analysis', (second ed), 1981

http://www.argentumsolutions.com/tutorials/refelectrode_tutorialpg1.html

http://www.chem.ntou.edu.tw/wwwroot/_files/2ea919_chapter%2020_lecture.pdf

http://www.chinstruments.com/accessory_pdf/CHI152.pdf

[http://www.corrosioncenter.ohiou.edu/kinsella/690/Lecture%207%20Care%20and%20Maintainance%20of%20the%20Reference%20Electrode%20\(2\).ppt#27](http://www.corrosioncenter.ohiou.edu/kinsella/690/Lecture%207%20Care%20and%20Maintainance%20of%20the%20Reference%20Electrode%20(2).ppt#27)

<http://www.cyut.edu.tw/teacher/ft00008/Introduction%20to%20Electrochemistry.ppt#7>

http://www.ijcambria.com/ALS_Reference_Electrodes.htm

분석강의 15장전위.ppt[7926 KByte] - Anal Chem Lecture Note ...