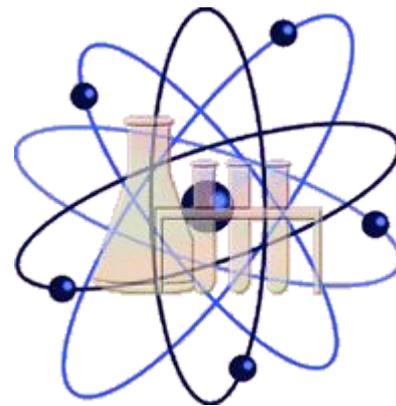


ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Общие вопросы
Вольтамперометрия
Потенциометрия
Другие э/х методы



ЭХМА

- Особенность ЭХМА: используются процессы, связанные с переносом электрических зарядов.



Классификация ЭХМА

- По природе измеряемого параметра

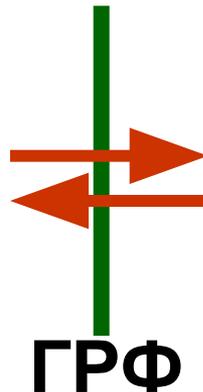
Метод	Параметр	Условия
Потенциометрия	E , В	$I = 0$
Вольтамперометрия	I , мкА	$I = f(E)$
Кулонометрия	Q , Кл	I или $E = \text{const}$
Кондуктометрия	κ , Ом/см	I_{\sim} (1000 Гц)
Электрогравиметрия	m , г	I или $E = \text{const}$

Электрохимическая ячейка

- **Ячейка = электроды + электролит**
- **Электрод** – ГРФ, на которой направленное движение носителей заряда одного типа меняется на направленное движение носителей заряда другого типа

**направленное
движение
электронов**

электрод



**направленное
движение
ионов**

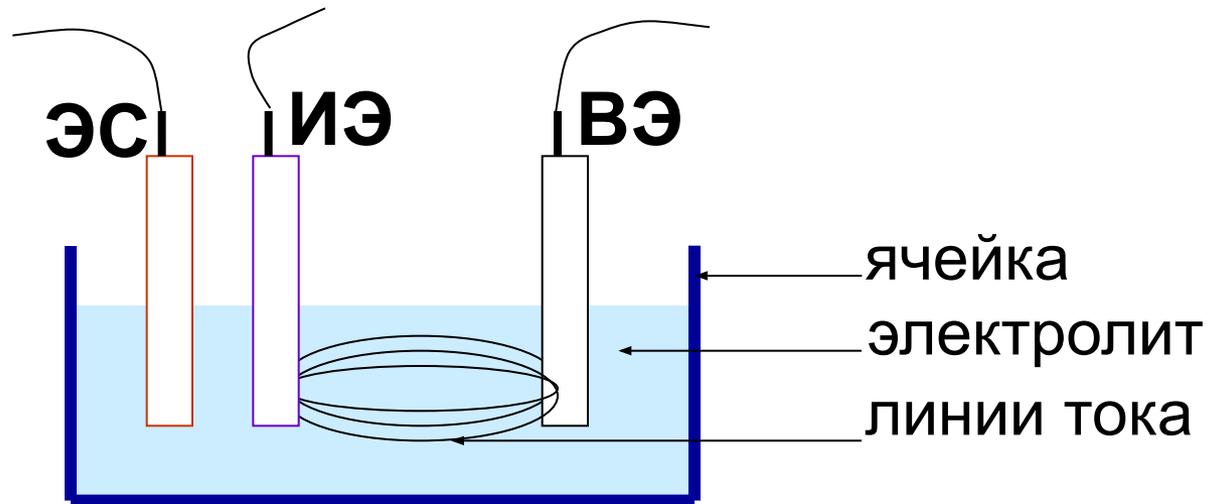
электролит

Электрохимическая ячейка

- **Электролит** – раствор, обеспечивающий направленное движение ионов.
- **2X-электродная ячейка:** ЭС и ИЭ
- **3X-электродная ячейка:** ЭС, ИЭ и ВЭ
- **ИЭ** – датчик, чувствительный к процессам, протекающим с участием электронов или ионов, т.е. к составу электролита.
- **ЭС** – неполяризуемый электрод, имеет постоянный потенциал, который не зависит от состава электролита.

Электрохимическая ячейка

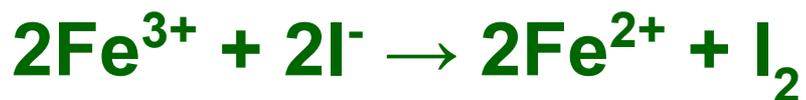
- Если через ячейку протекает большой ток и электролит имеет высокое сопротивление



Электрохимическая ячейка

- **Инертный электрод** – материал электрода не принимает участия в химических и электрохимических реакциях, протекающих на его поверхности.

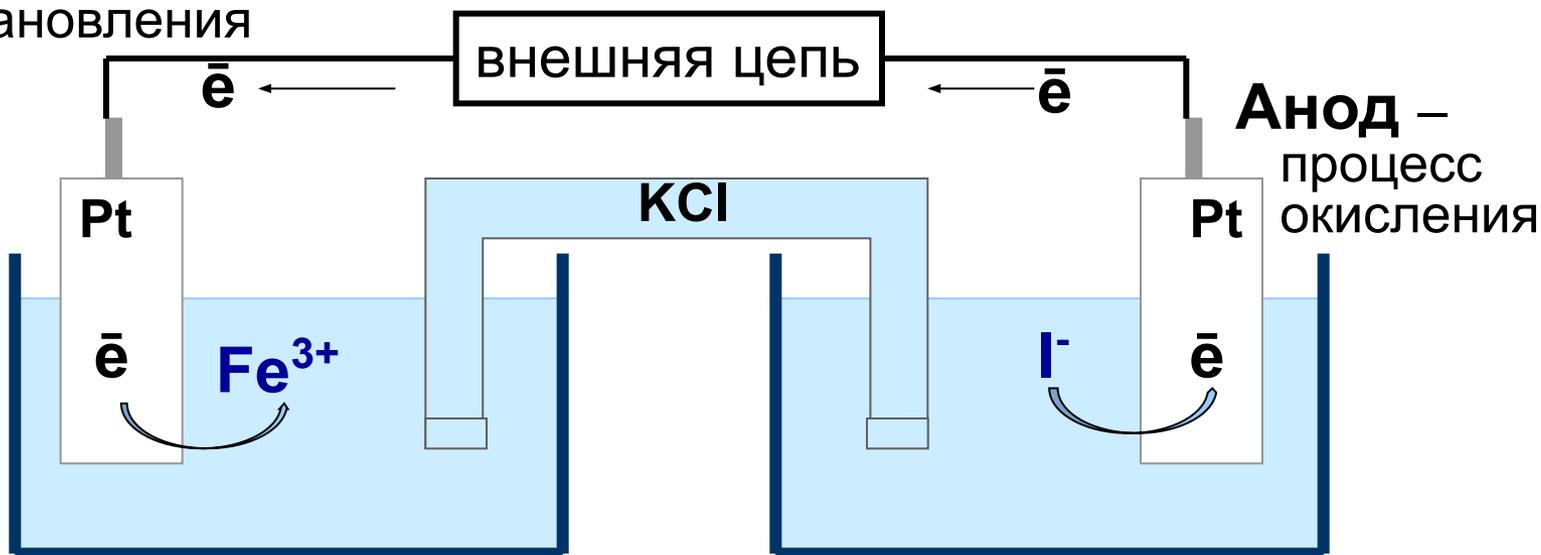
Электрохимическая ячейка



Окислитель – принимает электроны и восстанавливается

Восстановитель – отдает электроны и окисляется

Катод – процесс восстановления

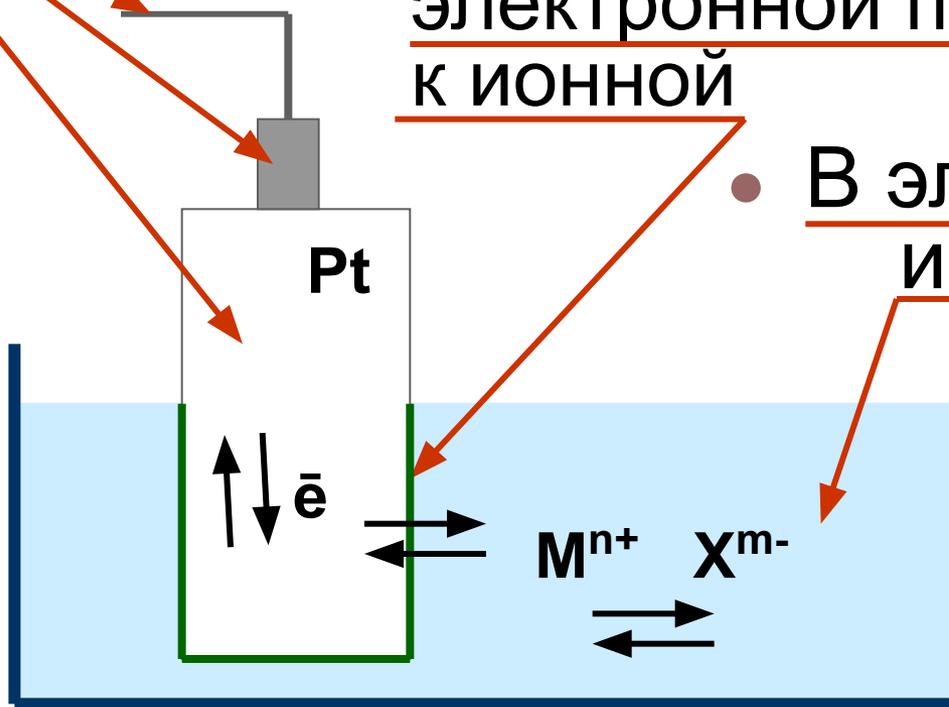


Механизм проводимости

- В проводниках - электронный

- На ГРФ – переход от электронной проводимости к ионной

- В электролите – ионный

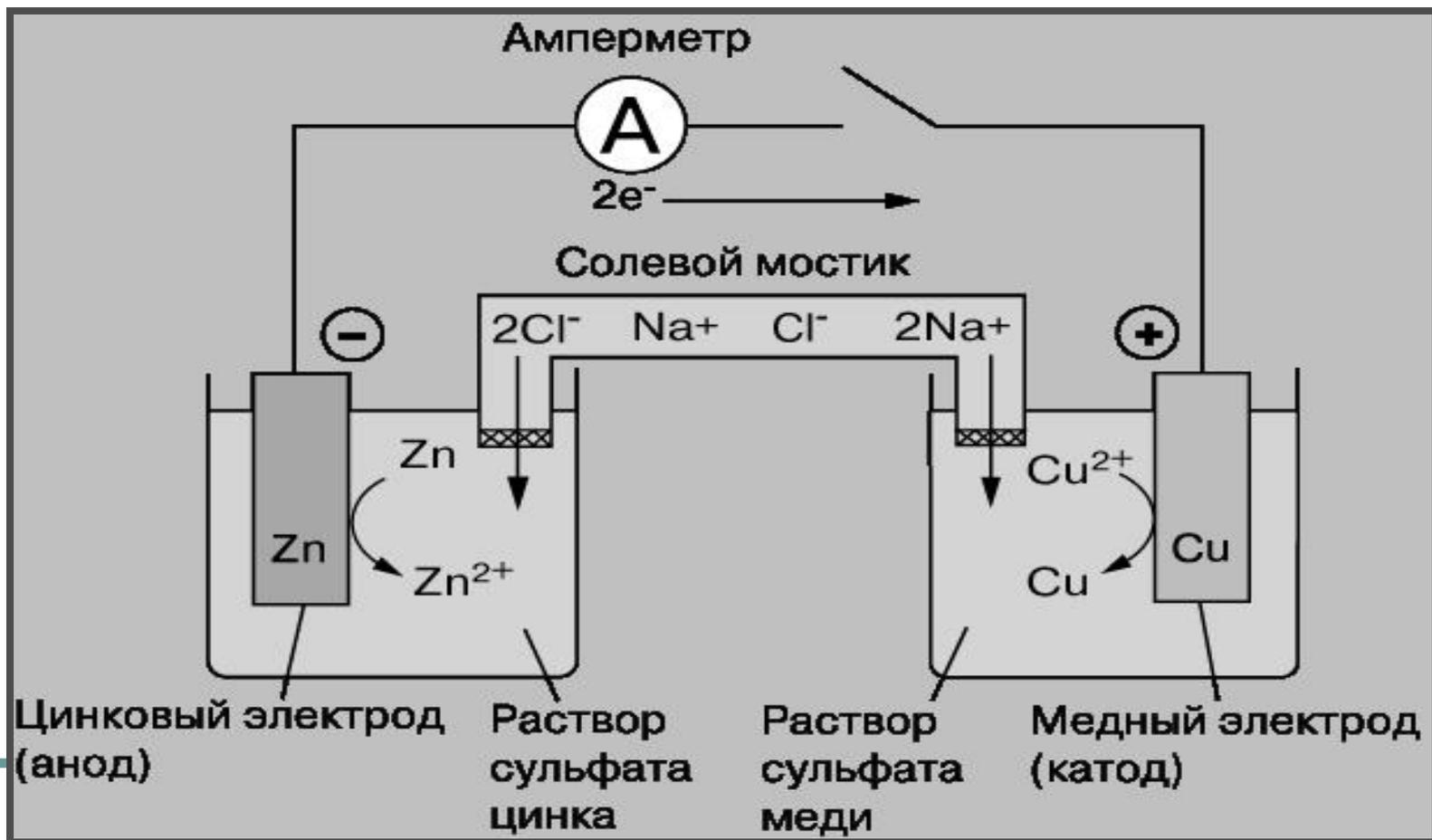


- На **катоде** – катодный ток (ток восстановления)
- На **аноде** – анодный ток (ток окисления)
- Токи, обусловленные электрохимическими реакциями, - **фарадеевские**.



Гальванический элемент

– ячейка, в которой ток возникает в результате самопроизвольной реакции



Потенциал

Количественное описание окислительно-восстановительной реакции – **потенциал системы:**

$$E = -\frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox1}][\text{Red2}]}{[\text{Red1}][\text{Ox2}]}$$

R – молярная газовая константа (8.314 Дж/моль·К)

n – число электронов

F – константа Фарадея (96 500 Кл)

E – ЭДС гальванического элемента

ΔG – энергия Гиббса, **-ΔG = A** (работа по электрохимическому превращению 1 моль вещества)

СЭП

Если концентрации всех компонентов равны 1
**стандартный
электродный
потенциал**

$$E = - \frac{\Delta G^0}{nF}$$

Для измерения СЭП – **эталон**.

Требования к эталону:

- обратимая реакция
- простая конструкция электрода
- постоянный и воспроизводимый потенциал электрода

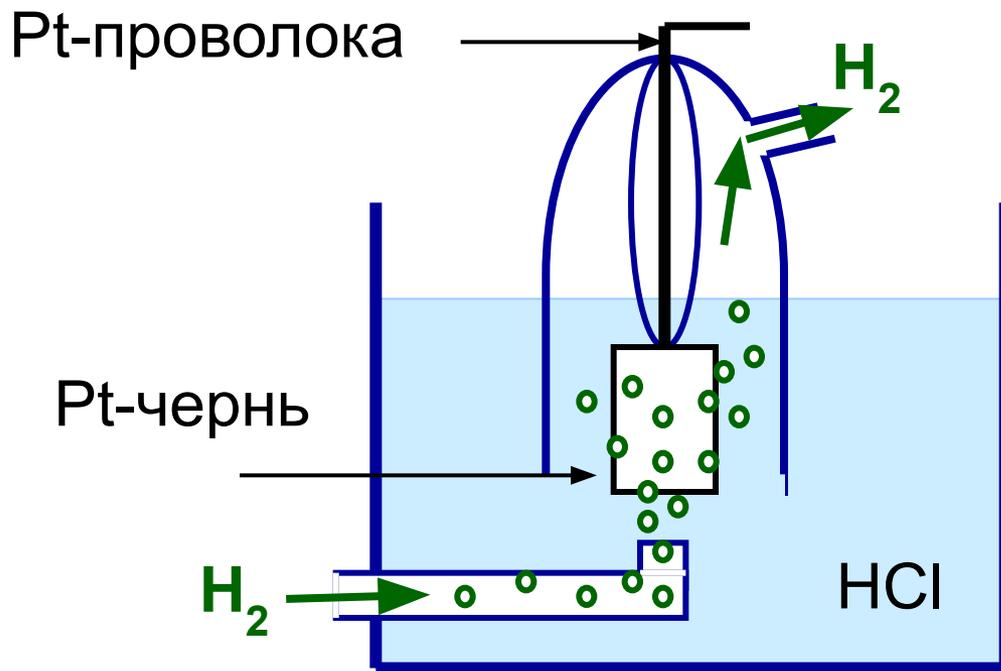
СВЭ



$$[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$$

$$p(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}$$

$$E_{\text{СВЭ}} = 0 \text{ В}$$



Уравнение Нернста

Равновесный электродный потенциал,
где E^0 – СЭП полуреакции

$$E_{\text{ox/red}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Равновесные э/х-системы



$U_1 = U_2$, ток во внешней цепи не идет

**Обратимые
системы**

Подчиняются уравнению
Нернста, $n = 1 \div 2$,
структура не меняется

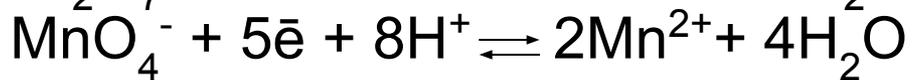
Примеры:



**Необратимые
системы**

Не подчиняются уравнению
Нернста, n велико, перенос \bar{e}
→ перестройка структуры

Примеры:



Неравновесные э/х-системы



$U_1 \neq U_2$, во внешней цепи идет ток;
поляризация электродов;
электролитическая ячейка.

Обратимые
системы

$$U_{\text{ox}} \approx U_{\text{red}} \ll U_t$$

Необратимые
системы

$$U_{\text{ox}} \approx U_{\text{red}} \gg U_t$$

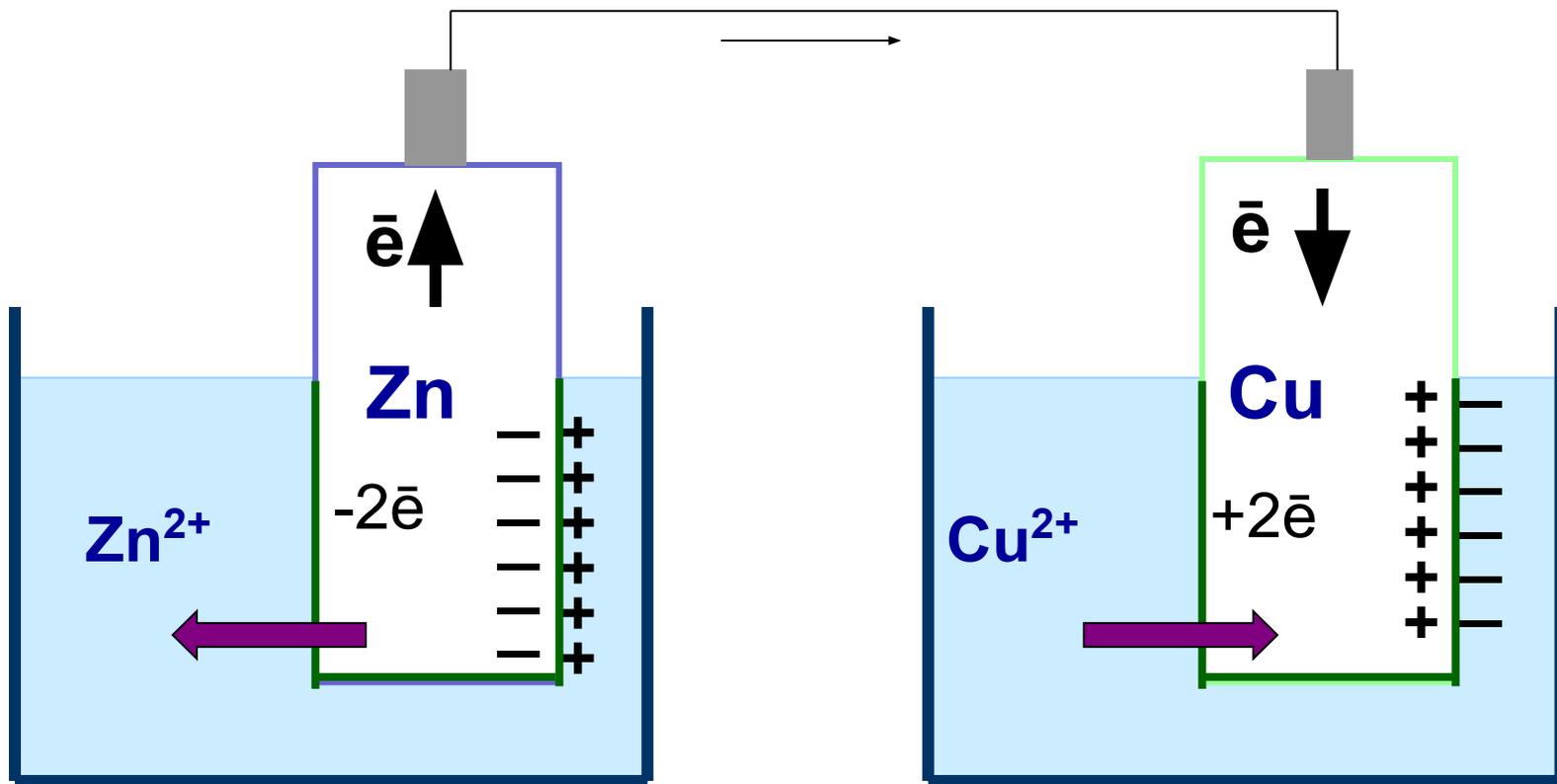
$U_{\text{ox}}, U_{\text{red}}$ – скорость диффузии,
 U_t – скорость э/х реакции

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

- **Потенциометрический анализ** – метод определения концентрации ионов, основанный на измерении равновесного э/х потенциала ИЭ, погруженного в анализируемый раствор.
- Используется **уравнение Нернста**, связывающее равновесный потенциал и концентрацию ионов **$E = f(C)$**

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

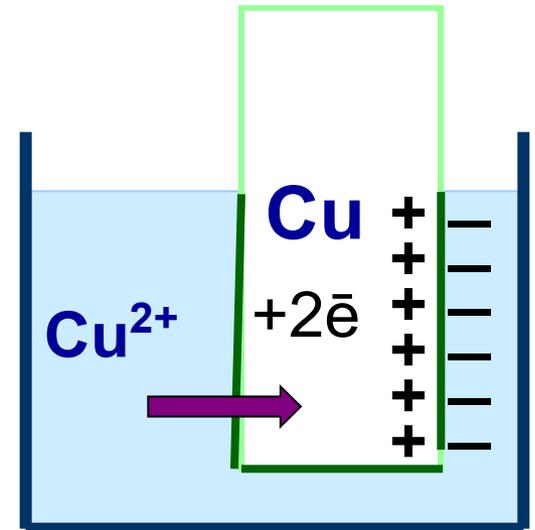
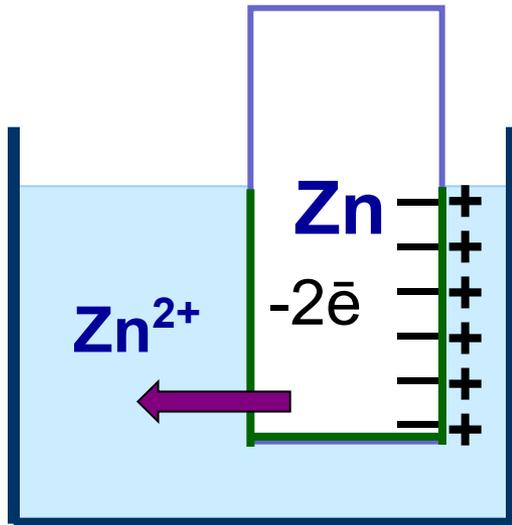
- На ГРФ формируется **ДЭС**



Равновесный потенциал

Образуется ДЭС → → устанавливается
разность потенциалов между электродом и
раствором: **Zn** – заряжается отрицательно,

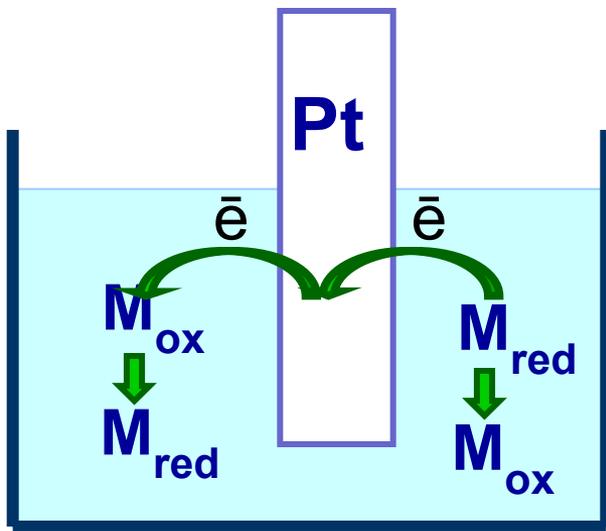
Cu – заряжается
положительно



$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg [M^{n+}]$$

Равновесный потенциал

Если в растворе – ионы одного металла в разных степенях окисления ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), то – инертный ИЭ, на ГРФ – одновременные процессы окисления-восстановления.



$$E = E_n^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Потенциометрия

- **Прямая потенциометрия**
 - Ионметрия:
анионометрия
катионометрия,
в т.ч. рН-метрия
 - Ферментные датчики
- **Потенциометрическое титрование**
- **Достоинства:**
 - Простота
 - Дешевизна
 - Экспрессность
 - Возможность анализа «на месте»

Потенциометрическое титрование

- **Зависимость равновесного потенциала электрода от состава раствора (концентрации ионов)**
- **Достоинства по сравнению с обычным титрованием:**
 - исключены субъективные ошибки при определении конечной точки титрования (КТТ)
 - бóльшая чувствительность
 - можно титровать мутные и окрашенные растворы
 - можно титровать смеси веществ
 - можно автоматизировать процесс
 - высокая точность нахождения КТТ

Потенциометрическое титрование

- **Требование к индикаторному электроду:**
равновесный потенциал должен устанавливаться быстро.

- **Вид титрования:**

кислотно-основное

редокс-титрование

осадительное

комплексиметрическое

- **Индикаторные**

- **электроды:**

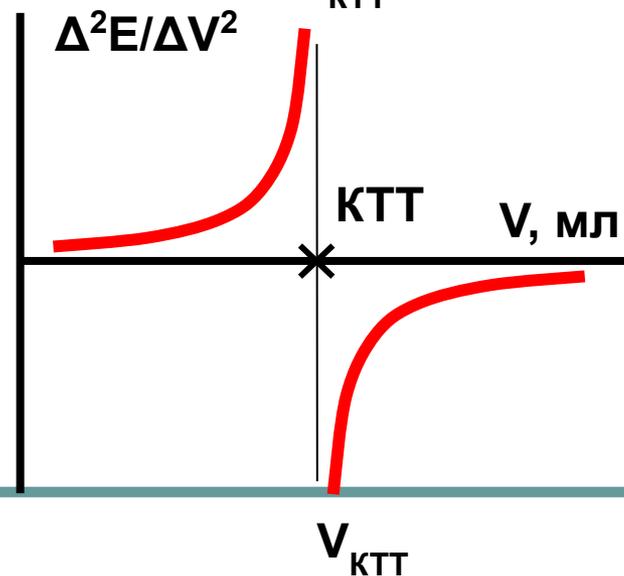
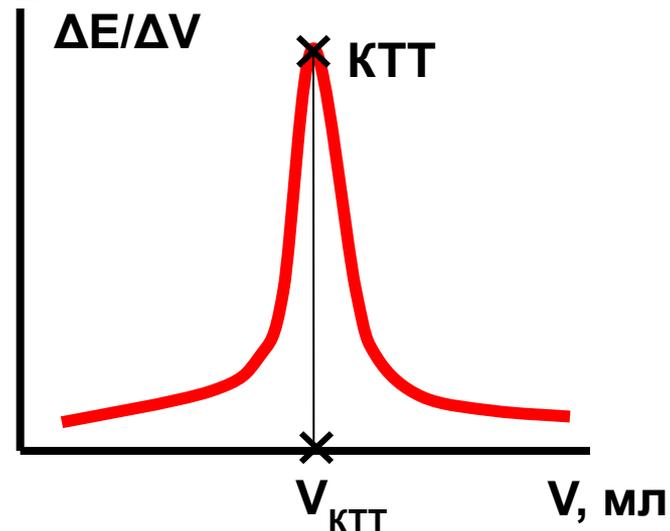
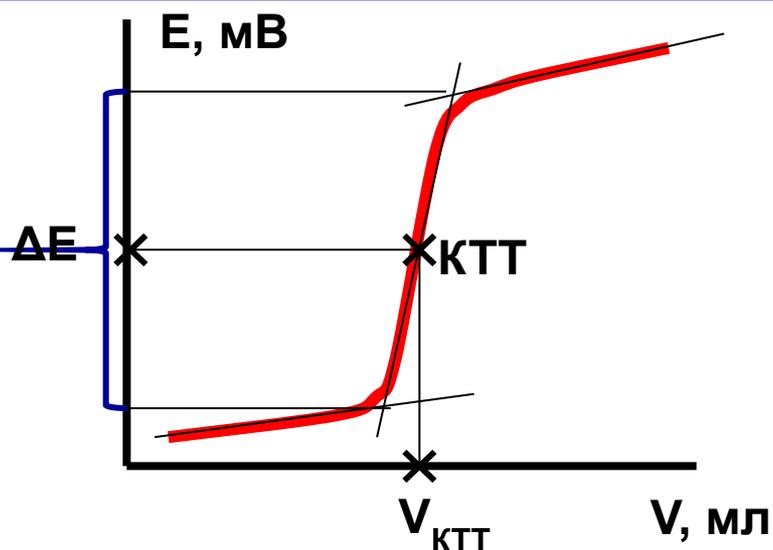
– рН-электроды

- Pt-электрод

- I или II рода

- III рода

Кривые титрования



- Интегральные
- Дифференциальные
- По 2 производной

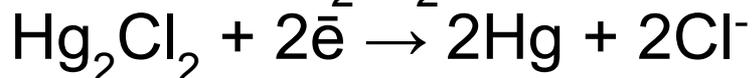
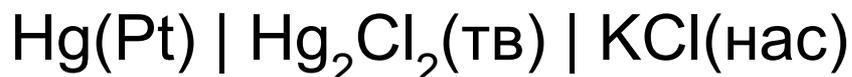
Электроды сравнения

- **Обладают постоянным потенциалом, не зависящим от состава раствора**
- **Требования:**
 - низкое электрическое сопротивление
 - отсутствие влияния на состав раствора
 - простота конструкции
 - быстрое установление потенциала
 - обратимый, воспроизводимый, стабильный

ЭС

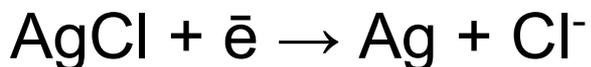
- **Стандартный водородный**

- **Каломельный**



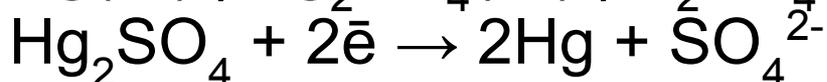
$$E = E^0 - 0.059 \lg[\text{Cl}^-]$$

- **Хлоридсеребряный**

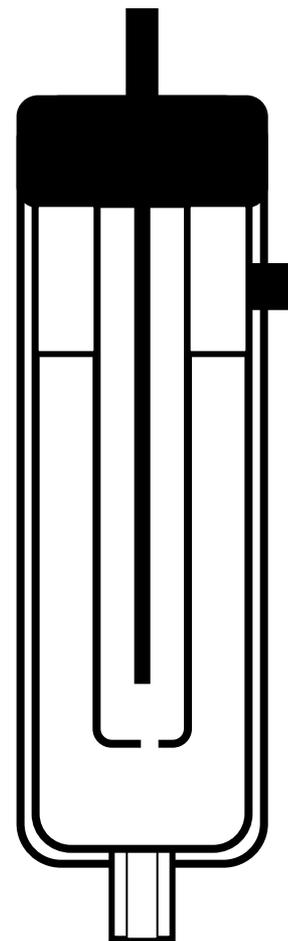


$$E = E^0 - 0.059 \lg[\text{Cl}^-]$$

- **Ртутносльфатный**

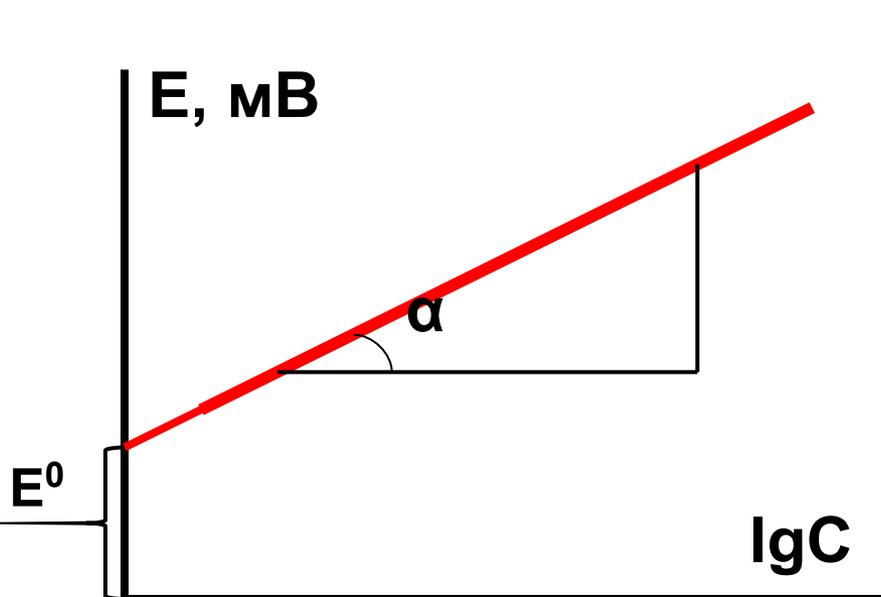


$$E = E^0 - 0.028 \lg[\text{SO}_4^{2-}]$$



Электроды в потенциометрии

- **Основное требование: обратимость**, т.е. подчинение уравнению Нернста



$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg C$$

$$\operatorname{tg} \alpha = 0.059/n$$

Электроды I рода

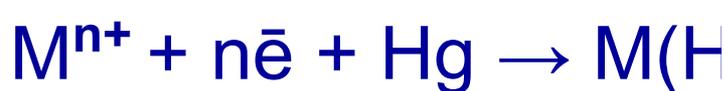
- Катионные:

- металлические



$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg[M^{n+}]$$

- амальгамные



$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[M^{n+}]}{[M(Hg)]}$$

- водородный

$$E = E^0 + 0.059 \lg[H^+], E^0 = 0,$$



$$E = -0.059pH$$

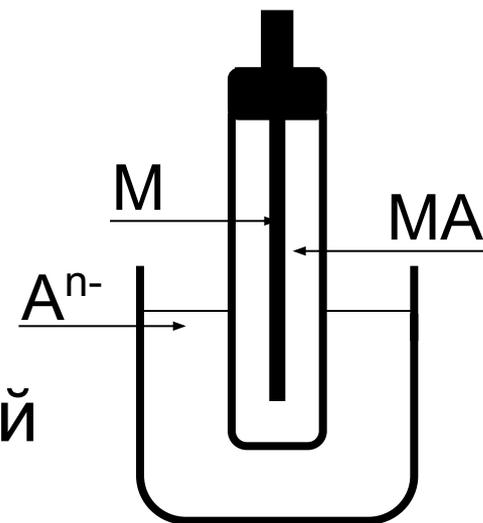
- Анионные



$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \lg[A^{n-}]$$

Электроды II рода

- $M | MA | A^{n-}$
- $M^0 \rightleftharpoons M^{n+} + \bar{e}, A^{n-}(тв) \rightleftharpoons A^{n-}(р-р)$
- $E = E^0 - (0.059/n) \lg[A^{n-}]$
- Хлоридсеребряный, бромидсеребряный, каломельный
- Сурьмяный $Sb | Sb_2O_3 | OH^-$
 $Sb_2O_3 + 6H^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons 2Sb + 3H_2O$
 $E = E^0 + 0.059 \lg[H^+]$
- Ртутнооксидный $Hg | HgO | OH^-$
 $Hg + 2OH^- \rightleftharpoons HgO + H_2O + 2\bar{e}, \quad E = E^0 - 0.059 \lg[OH^-]$

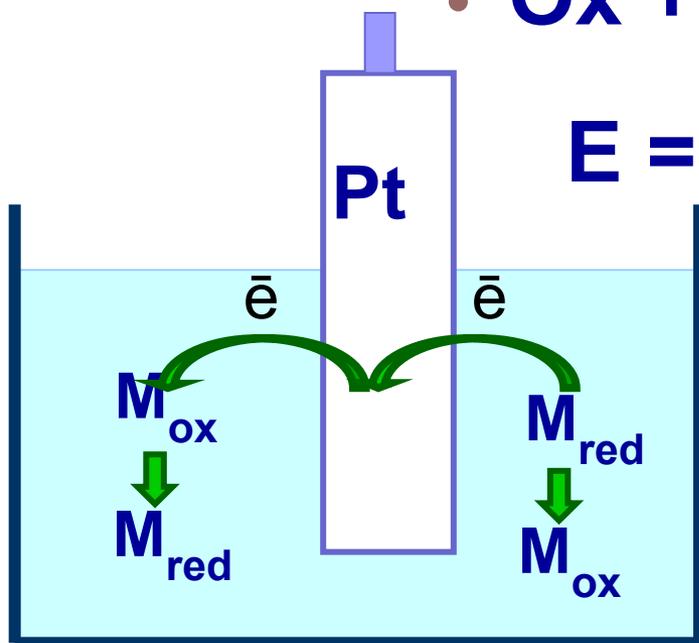


Электроды III рода

- $M | MA(\text{нас}) | M^+A(\text{нас}) | M^+(p-p)$
- $E = E^0 + (0.059/n) \lg[M^{n+}]$
- **Ртутный**
- $Hg | Hg_2C_2O_4 | Ca_2C_2O_4 | Ca^{2+}$
- $Hg_2C_2O_4 + Ca^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Hg + Ca_2C_2O_4$
- $E = E^0 + 0.029 \lg[Ca^{2+}]$

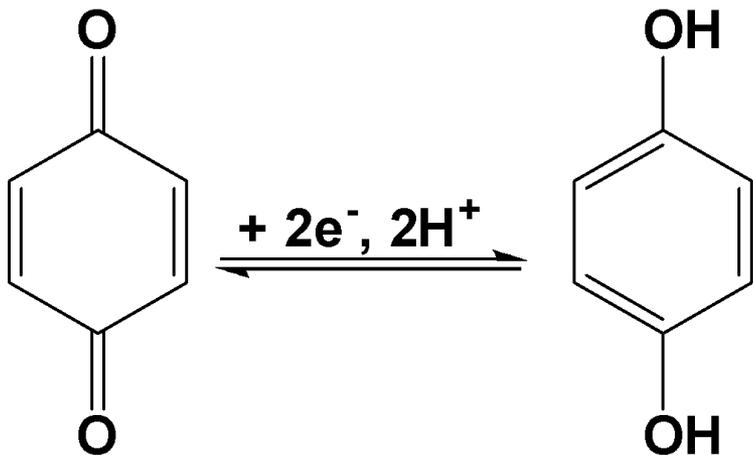
Редокс-электроды

- Pt, Au, Hg
- Pt | Ox, Red
- $\text{Ox} + n\bar{e} \rightleftharpoons \text{Red}$



$$E = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Хингидронный электрод



$$E = E_{Q/QH_2} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[Q][H^+]^2}{[QH_2]} = \overbrace{E_{Q/QH_2} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[Q]}{[QH_2]}}^{E_0} + 0.059 \log [H^+]$$

$$E = E_0 - 0.059 \text{ pH} \Rightarrow \text{pH} = \frac{E_0 - E}{0.059}$$