

КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

По классификации Делахея, Лайтинена и Шарло все электрохимические методы анализа можно разделить на три группы:

- методы, основанные на протекании электродной реакции (**группа А**);
- методы, не связанные с протеканием электродной реакции (**группа В**);
- методы, связанные с изучением изменения структуры двойного слоя (**группа С**).

Классификация по способу выполнения :

- **прямые методы**, в которых концентрация компонента определяется непосредственно из величины регистрируемого электрохимического параметра (ионометрия, прямая амперометрия, потенциостатическая кулонометрия);
- **косвенные методы** или **титриметрия** с электрохимическими способами индикации конечной точки титрования (потенциометрическое, амперометрическое, кулонометрическое титрование)
- **инверсионные методы**, в которых с помощью электрохимической реакции обычно на поверхности рабочего электрода проводят предварительное концентрирование анализируемого вещества, а затем его определение путем проведения той же реакции в обратном направлении (инверсионная вольтамперометрия)

Классификация по количеству вещества, участвующего в электрохимическом процессе:

- методы, в которых все количество определяемого вещества участвует в электрохимическом процессе (например, электрогравиметрия, прямая кулонометрия)
- методы, в которых лишь незначительная доля вещества подвергается электропревращению (например, вольтамперометрия)

Классификационным признаком может также являться измеряемый электрический параметр.

Группа	Название метода	Измеряемый параметр
Группа А Методы, основанные на протекании электрохимичес кой реакции	Потенциометрия Вольтамперомет рия Хронопотенциом етрия Кулонометрия Электрогравиме трия	ЭДС гальван. элемента Предельный ток Переходное время Количество вещества Масса вещества
Группа В Методы, основанные на процессах, протекающих в межэлектродном пространстве	Кодуктометрия Диэлектрметрия	Электрическая проводимость Диэлектрическа я проводимость
Группа С Методы, основанные на изменениях структуры	Тензаметрия (измерение нефарадеевского импедан-са) Измерение	Переменный ток Поверхностное напряжение

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

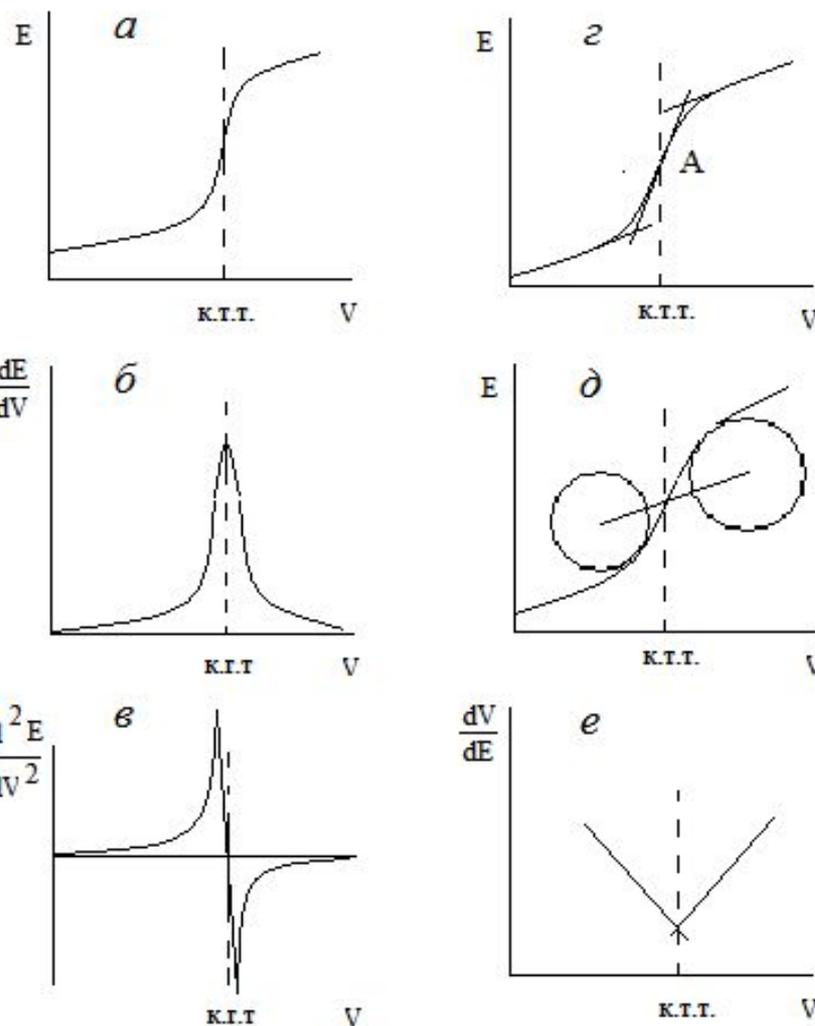
прямая потенциометрия (ионометрия)
косвенная потенциометрия
(потенциометрическое титрование).

Потенциометрический метод титрования, основан на определении конечной точки титрования (КТТ) по результатам измерения потенциала индикаторного электрода, реагирующего на изменение активности одного из участвующих в реакции веществ или продукта реакции.

По сравнению с визуальной индикацией КТТ потенциометрический метод имеет ряд преимуществ:

- как инструментальный метод исключает субъективные ошибки;
- позволяет осуществлять титрование в мутных и окрашенных растворах;
- дает возможность дифференцировано определять компоненты смесей из одной порции раствора;
- легко поддается автоматизации.

В потенциометрии могут быть использованы все четыре типа химических реакций: кислотно-основные, окисления-восстановления, осаждения и комплексообразования.



Методы определения конечной точки титрования

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ. ПРОТОЛИТОМЕТРИЯ

Титрование растворами оснований называют **алкалиметрия**, а растворами кислот - **ацидиметрия**

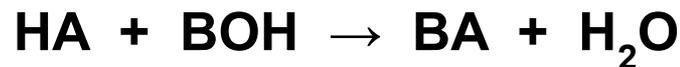
В кислотно-основном титровании независимо от природы определяемых кислот или оснований необходимо зарегистрировать величину или изменение концентрации ионов водорода, поэтому **достаточно иметь любой индикаторный электрод функционирующий как водородный (обратимый относительно ионов H^+)**.

К ним относятся **газовый водородный, хингидронный, металл-оксидные (например, сурьмяный) и стеклянный элетроды**.

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln[H^+] = E^0 + 0,059 \lg[H^+] = E^0 - 0,059 pH \quad (1)$$

Для каждого из выбранных водородных электродов эти уравнения будут отличаться только величиной E^0 , поэтому полученные с помощью разных электродов кривые потенциометрического титрования будут идти симбатно.

Титрование сильной кислоты в воде



Принцип электронейтральности раствора

$$[B^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-] \quad (2)$$

y – количество добавленной щелочи

Ионное произведение

$$[OH^-] = K_w / [H^+] \quad (3)$$

c_0 – исходная концентрация кислоты

Для сильной кислоты

$$y = [B^+] = [A^-] - [H^+] + K_w / [H^+] \quad (4)$$

$$[A^-] = c_0 \quad (5)$$

$$y = c_0 - [H^+] + K_w / [H^+] \quad (6)$$

Решая данное квадратное уравнение, получим:

$$[H^+] = \frac{c_0 - y}{2} + \sqrt{\left(\frac{c_0 - y}{2}\right)^2 + K_w} \quad (7)$$

Если $y = c_0$, то

$$[H^+]_{y=c_0} = \sqrt{K_w} \approx 10^{-7} \quad (8)$$

или $\text{pH} = 7$

Для оценки формы кривой титрования можно использовать “буферную емкость” (или для краткости “буферность”) системы

$$P = dy/dpH = d[B^+] / dpH \quad (9)$$

Дифференцировать уравнение (4) по рН для нахождения буферности нельзя. Учитывая, что

$$dpH = d(-lg[H^+]) = -0,43(dln[H^+]) = - d[H^+] / 2,3[H^+]$$

и умножая уравнение (4) на $2,3[H^+]$ и дифференцируя по $[H^+]$ получим:

$$P = \frac{dy}{dpH} = \frac{d[B^+]}{dpH} = \frac{(-2,3[H^+])(dy)}{d[H^+]} = (-2,3[H^+]) \left(-1 - \frac{K_w}{[H^+]^2} \right) = 2,3([H^+] + [OH^-])$$

$$P = 2,3([H^+] + [OH^-]) = 2,3([H^+] + K_w/[H^+]) \quad (10)$$

Используя это уравнение можно рассчитать зависимость P водных растворов сильных протолитов от рН

$[H^+]$	pH	$P=2,3([H^+]+[OH^-])$
1	0	$\approx 2,3$
$1 \cdot 10^{-1}$	1	$\approx 2,30 \cdot 10^{-1}$
$1 \cdot 10^{-2}$	2	$\approx 2,30 \cdot 10^{-2}$
$4 \cdot 10^{-3}$	2,4	$\approx 1,00 \cdot 10^{-2}$
.....		
$1 \cdot 10^{-6}$	6	$\approx 2,32 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-7}$	7	$4,60 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{-8}$	8	$\approx 2,32 \cdot 10^{-6}$
.....		
$2,5 \cdot 10^{-12}$	11,6	$\approx 1,00 \cdot 10^{-2}$
$1 \cdot 10^{-12}$	12	$\approx 2,30 \cdot 10^{-2}$
$1 \cdot 10^{-13}$	13	$\approx 2,30 \cdot 10^{-1}$
$1 \cdot 10^{-14}$	14	$\approx 2,30$

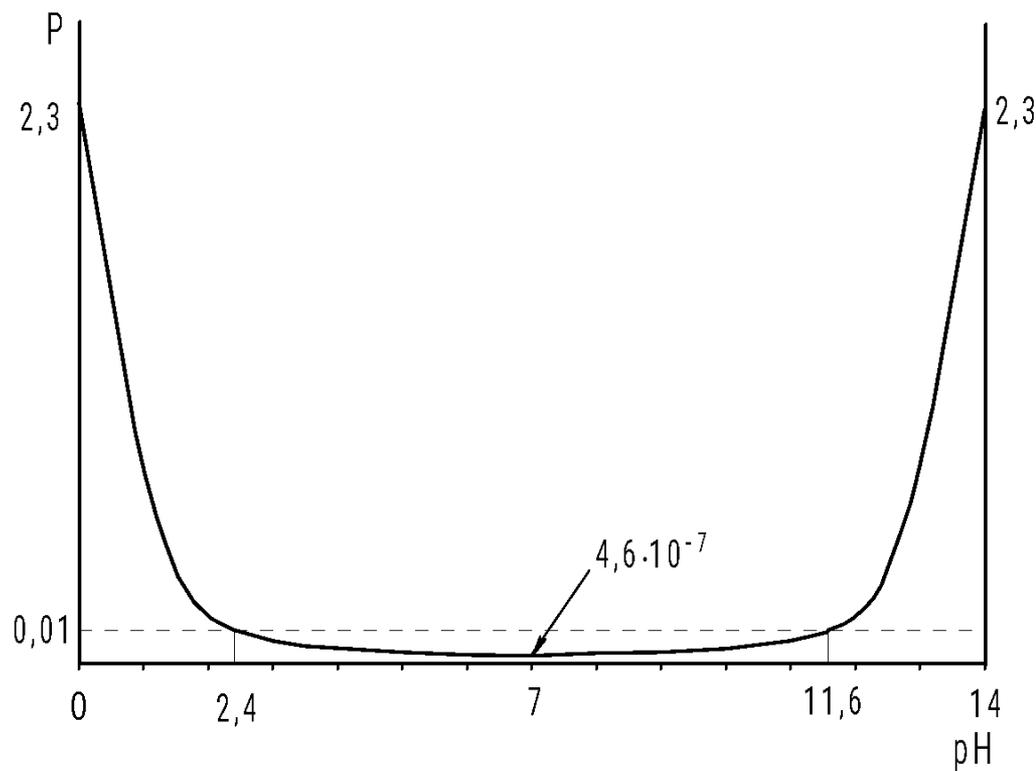
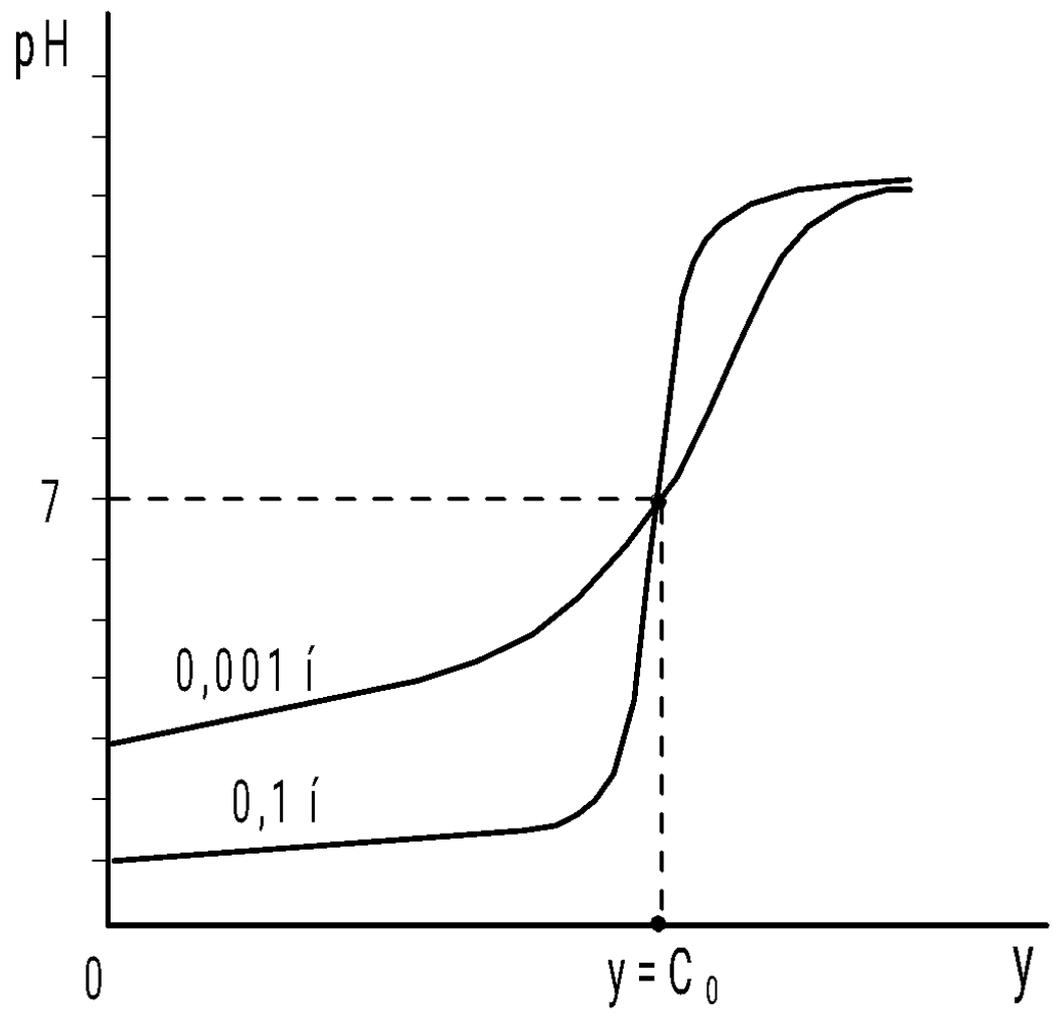


Диаграмма буферности водных растворов сильных протолитов



Нейтрализация сильной кислоты сильным основанием

Нейтрализация слабой кислоты сильным основанием

$$y = [B^+] = [A^-] - [H^+] + K_w / [H^+] \quad (4) \quad [A^-] \neq \text{const}$$

$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (5)$$

$$[HA] = c_0 - [A^-]$$

$$[A^-] = \frac{K_A c_0}{K_A + [H^+]}$$

$$y = [B^+] = \frac{K_A c_0}{K_A + [H^+]} - [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]} \quad (6)$$

Уравнение третьей степени, поэтому задачу всегда упрощают

$y=0$:

$$[H^+] = \frac{K_A c_0}{K_A + [H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]} \quad (7)$$

$$[H^+] = \frac{K_A}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{K_A}{2}\right)^2 + K_A C_0}$$

$$[H^+] \approx \sqrt{K_A C_0} \quad (8)$$

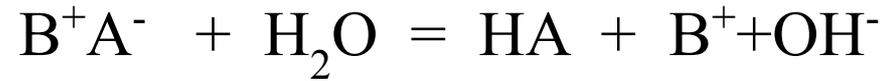
$y < C_0$:

$$[H^+] = K_A \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (5)$$

$$[H^+] \approx K_A \frac{C_0 - y}{y}; \quad pH = pK_A - \lg \frac{C_0 - y}{y}; \quad (9)$$

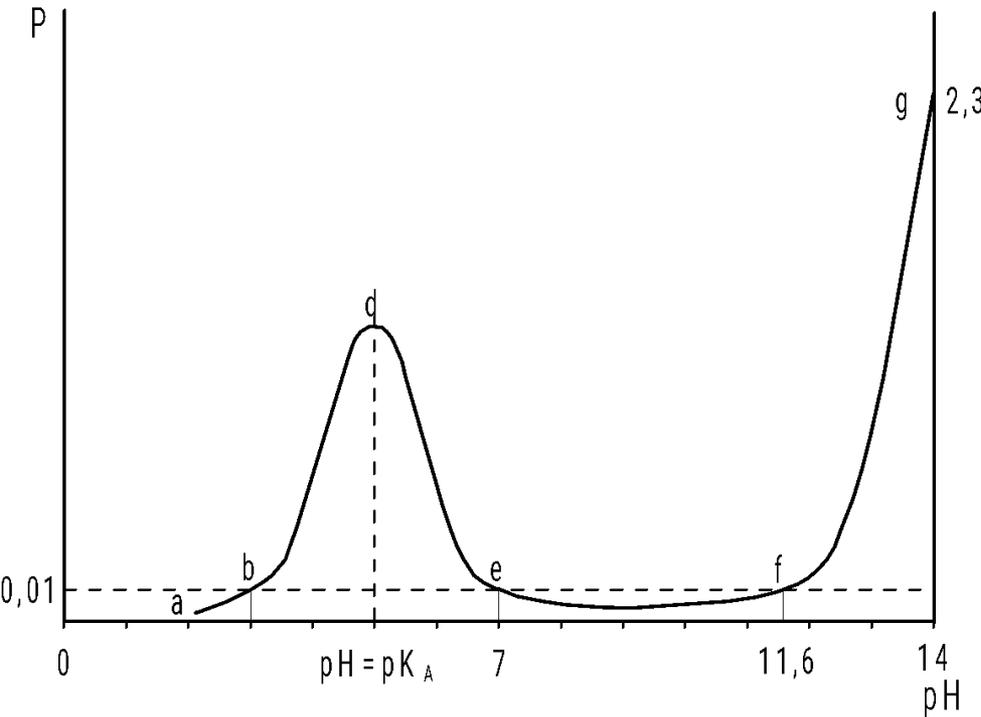
Если $y = 1/2 c_0$, то $[H^+] = K_A$ или $pH = pK_A \quad (10)$

$y=C_0$ рН рассчитывают с учетом гидролиза

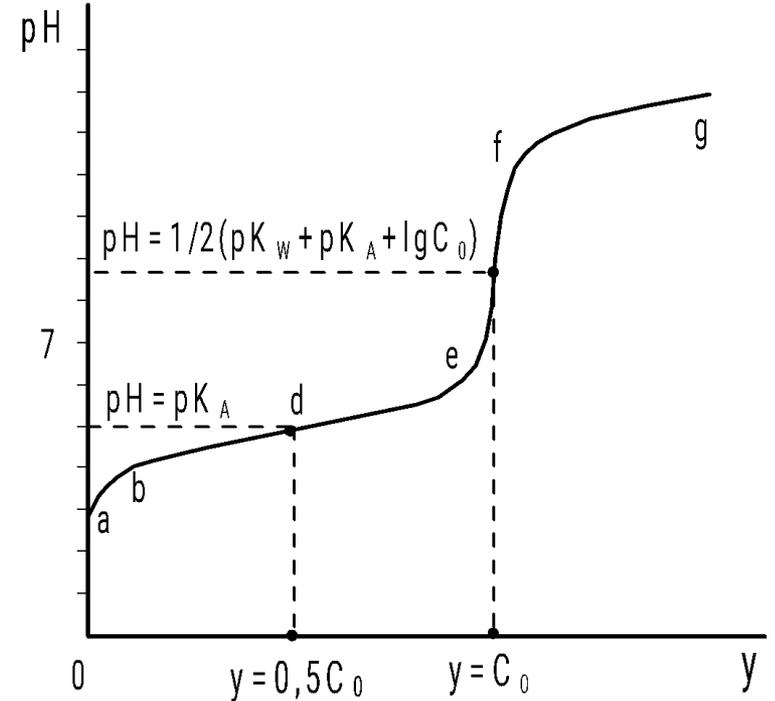


$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_A}{C}}$$

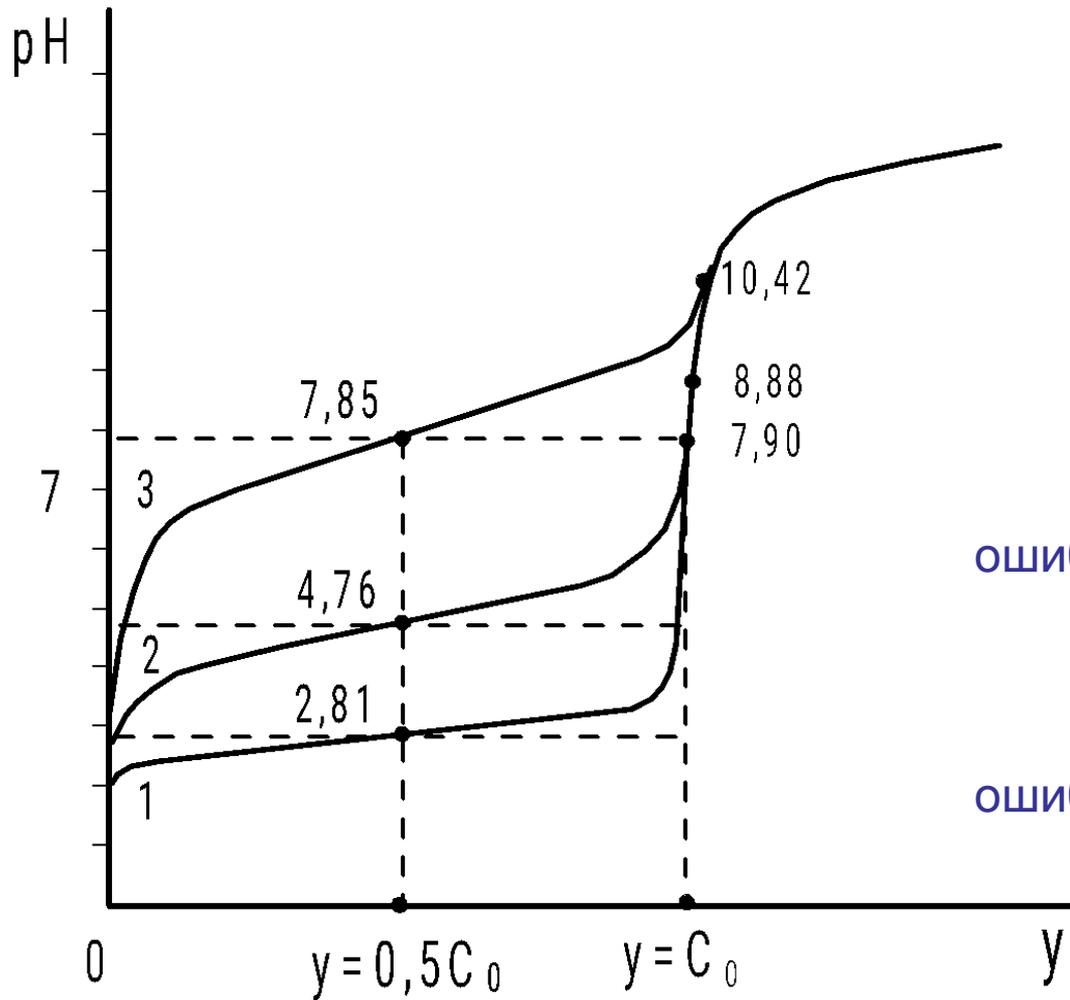
$$pH_{y=C_0} = 1/2(pK_w + pK_A + \lg C) \quad (11)$$



Изменение буферности при титровании слабой кислоты сильным основанием



Кривая титрования слабой кислоты ($K_A = 10^{-5}$) сильным основанием



$$pH = pK_A - \lg \frac{99,9}{0,1} \approx pK_A - 3$$

$$pH = pK_A - \lg \frac{0,1}{99,9} \approx pK_A + 3$$

$$\Delta pH = pK_A \pm 3$$

ошибка 0,1 %

$$pK_A \leq 8,6$$

$$C_0 K_A \geq 10^{-8,6}$$

ошибка 0,01 %

$$pK_A \leq 9,6$$

$$C_0 K_A \geq 10^{-9,6}$$

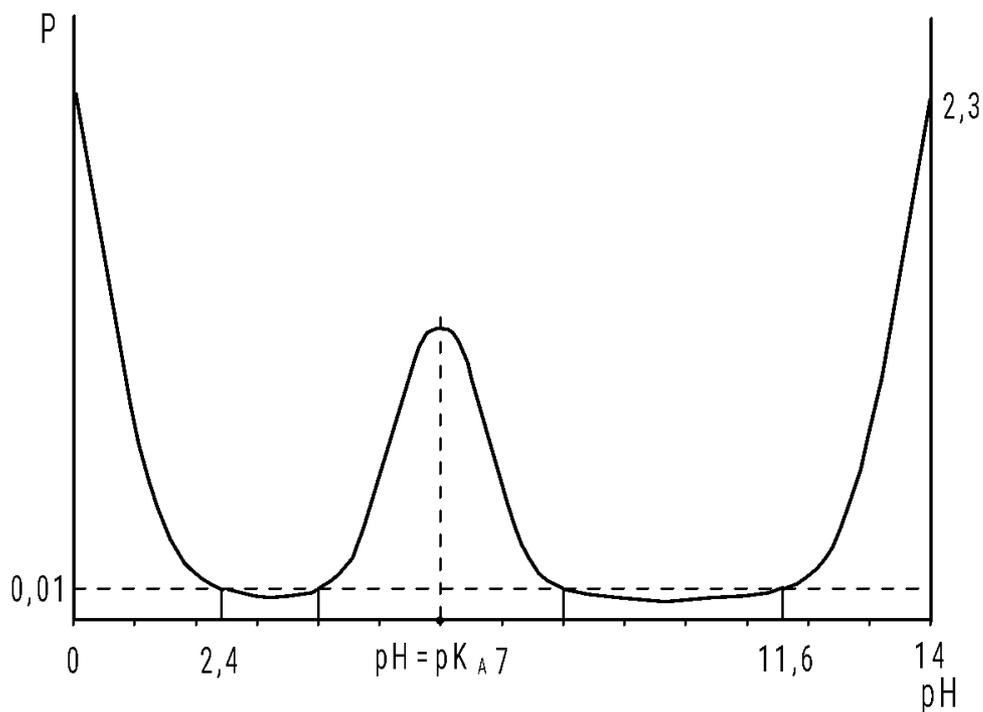
Титрование смесей протолитов

Допустим титруется смесь двух одноосновных кислот $\text{HA}_{(1)}$ и $\text{HA}_{(2)}$ различной силы, причем $pK_{A,1} < pK_{A,2}$, а начальная концентрация этих кислот составляет соответственно $C_{0,1}$ и $C_{0,2}$. Исходя из принципа электронейтральности раствора, будет справедливо равенство

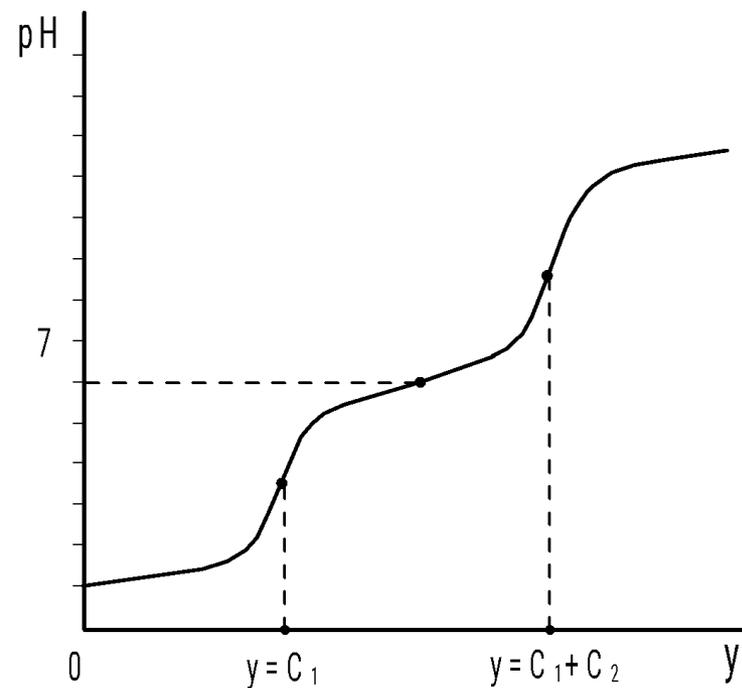
$$y = [\text{B}^+] = [\text{A}_{(1)}^-] + [\text{A}_{(2)}^-] - [\text{H}^+] + K_w / [\text{H}^+]$$

$$y = [\text{B}^+] = \frac{K_{A,1} C_{0,1}}{K_{A,1} + [\text{H}^+]} + \frac{K_{A,2} C_{0,2}}{K_{A,2} + [\text{H}^+]} - [\text{H}^+] + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

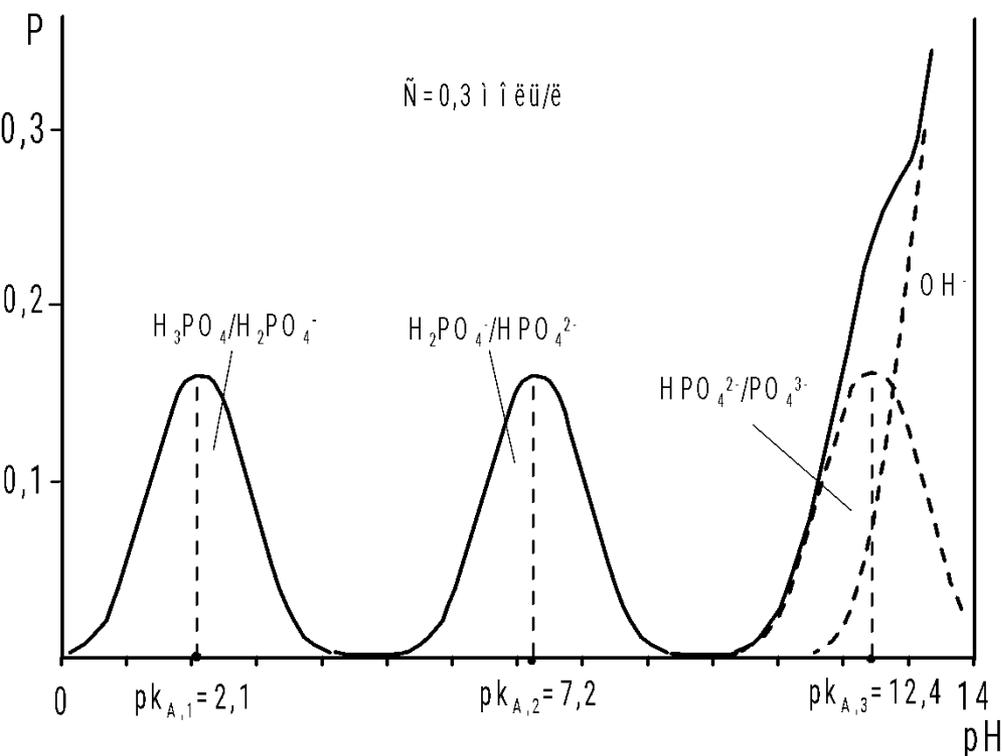
$$P = \frac{dy}{dpH} = \frac{(-2,3[\text{H}^+]) \cdot dy}{d[\text{H}^+]} = 2,3 \left(\frac{K_{A,1} C_{0,1} [\text{H}^+]}{(K_{A,1} + [\text{H}^+])^2} + \frac{K_{A,2} C_{0,2} [\text{H}^+]}{(K_{A,2} + [\text{H}^+])^2} + [\text{H}^+] + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right)$$



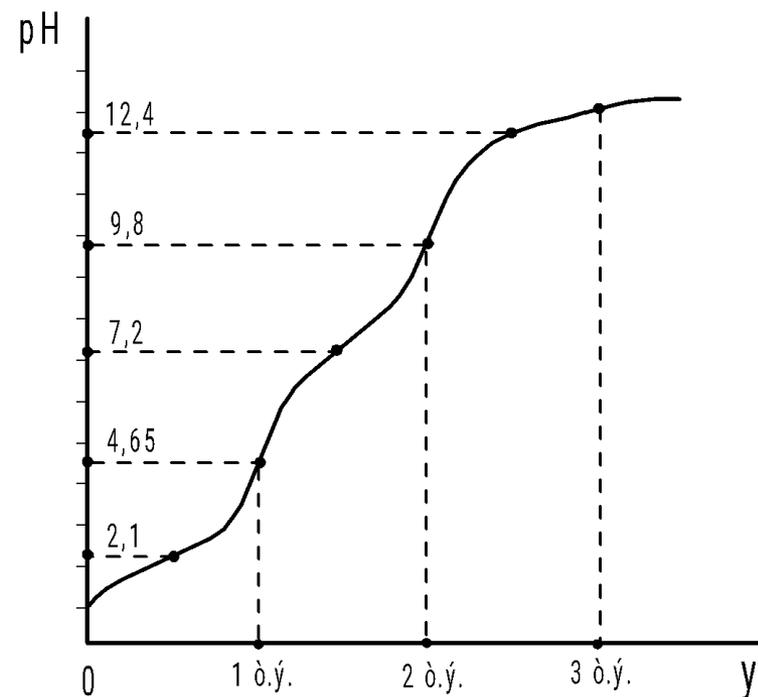
Изменение буферности в ходе титрования смеси сильной и слабой кислот сильным основанием



Кривая титрования смеси слабых кислот сильным основанием



Изменение буферности водного раствора фосфорной кислоты ($c=0,3$ моль/л) в ходе титрования сильным основанием



Кривая титрования фосфорной кислоты сильным основанием

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

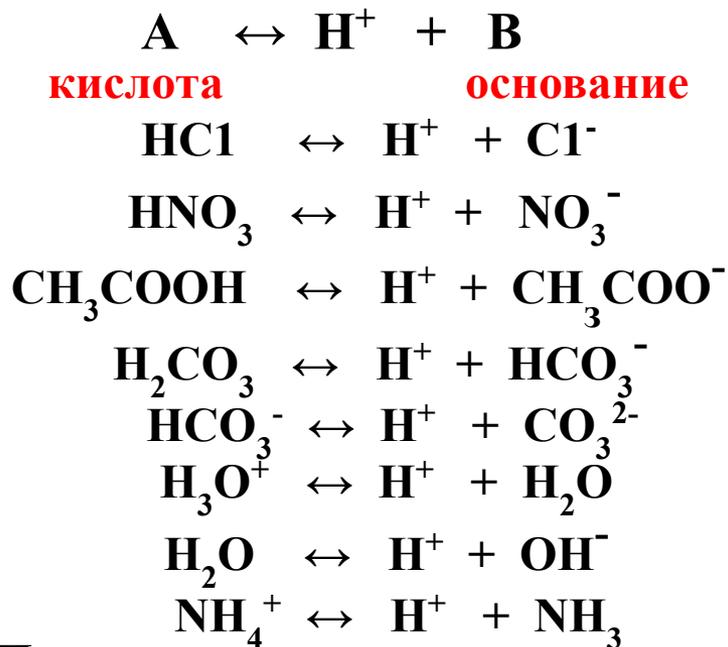
В подходящей неводной среде можно титровать смеси кислот, константы, диссоциации которых различаются менее чем на четыре порядка. Например, при потенциометрическом титровании в *трет-*бутанольном растворе смеси H_2SO_4 и HCl раствором гидроксида тетрабутиламмония в изопропаноле на кривой титрования наблюдаются два скачка: первый соответствует титрованию HCl и половины количества H_2SO_4 , а второй – нейтрализации HSO_4^- до SO_4^{2-} .

Наибольший интерес представляют методы кислотно-основного титрования неводных растворов органических веществ, анализ которых в водных растворах невозможен.

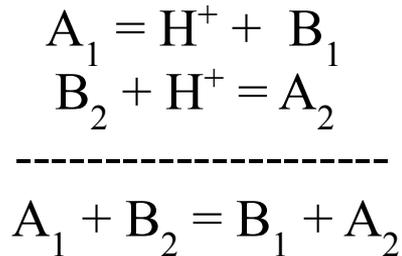
Предел обнаружения F^- при титриметрическом определении в смеси предельный спирт–вода снижается на 2 - 3 порядка.

Уменьшение растворимости AgCl за счет введения в водный раствор 70% метанола позволяет определять $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л Cl^- с хлорсеребряным-электродом.

Протолитическая теория кислот (Бренстед и Лоури)



Протолитическая реакция



Константа кислоты (1)

$$K^a_A = (\text{H}^+)(\text{B})/(\text{A})$$

(i) – активность компонента i

константа основания

$$K^a_B = (\text{A})/[(\text{H}^+)(\text{B})] \quad (2)$$

$$K^a_A = 1/K^a_B \quad (3)$$

Термодинамическая константа (K^a) протолитического равновесия

$$K^a = \frac{(\text{B}_1)(\text{A}_2)}{(\text{A}_1)(\text{B}_2)} = \frac{K^a_{A_1}}{K^a_{A_2}} = K^a_{A_1} K^a_{B_2} \quad (4)$$

Органические растворители *в соответствии с донорно-акцепторными свойствами по отношению к протону можно разделить* на **апротонные** (непротолитические), не участвующие в протолитических реакциях, и **протонные** (протолитические).

Апротонные: (бензол, гексан, хлороформ, четыреххлористый углерод и т. п.)

Протонные растворители:

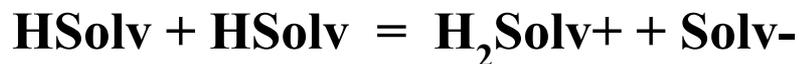
кислотные (протогенные), способные отщеплять протон (НСООН, CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ и др.),

основные (протофильные), способные связывать протон (жидкий аммиак, этилендиамин, пиридин и др.)

амфотерные (амфипротные), обладающие кислотной и основной группами (этанол, пропанол, трет-бутанол, этиленгликоль и др.).

По способности изменять силу электролитов растворители делятся на дифференцирующие и нивелирующие

Амфипротонный растворитель HSolv способен к автопротолизу (самоионизации),



B_2

A_1

A_2

B_1

ион лиония лиат ион

Константа автопротолиза

$$K_{HSolv}^a = \frac{(H_2Solv^+)(Solv^-)}{(HSolv)^2}$$

Для чистого растворителя $(HSolv) = 1$

$$K_{HSolv}^a = (H_2Solv^+)(Solv^-), \quad (5)$$

$$pK_{HSolv}^a = -\lg K_{HSolv}^a;$$

$$pK_{HSolv}^a = pH + pSolv$$

$$pK_{H_2O}^a = pH + pOH$$

$$pH = -\lg(H_2Solv^+);$$

ИОН ЛИОНИЯ

$$pSolv = -\lg(Solv^-)$$

ЛИАТ ИОН

Нейтральная среда:

$$(H_2Solv^+) = (Solv^-); \quad pH = pSolv; \quad pH = 1/2 pK_{HSolv}^a;$$

$$(H_3O^+) = (OH^-); \quad pH = pOH; \quad pH = 1/2 pK_{H_2O}^a$$

Кислая среда :

$$(H_2Solv^+) > (Solv^-); \quad pH < pSolv;$$

Щелочная среда :

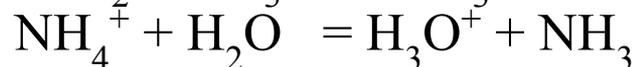
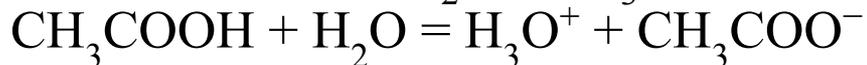
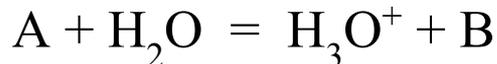
$$(H_2Solv^+) < (Solv^-); \quad pH > pSolv;$$

Нормальная шкала кислотности: от $pH=0$ до $pH=pK_{HSolv}^a$

Автопротолиз некоторых амфипротонных растворителей

Растворитель HSolv	Ион люния H_2Solv^+	Ион лигата $Solv^-$	$pH = -\lg(H_2Solv^+)$	Константа автопротолиза $K_{HSolv}^a = (H_2Solv^+)(Solv^-)$	pH нормальной шкалы кислотности	Нейтральная среда: $pH = \frac{1}{2} pK_{HSolv}^a$
H_2SO_4	$H_3SO_4^+$	HSO_4^-	$-\lg(H_3SO_4^+)$	$10^{-3,6}$	0—3,6	1,8
HCOOH	$HCOOH_2^+$	$HCOO^-$	$-\lg(HCOOH_2^+)$	$10^{-6,7}$	0—6,7	3,35
H_2O	H_3O^+	OH^-	$-\lg(H_3O^+)$	$10^{-14,0}$	0—14,0	7,0
CH_3COOH	$CH_3COOH_2^+$	CH_3COO^-	$-\lg(CH_3COOH_2^+)$	$10^{-14,4}$	0—14,4	7,2
CH_3OH	$CH_3OH_2^+$	CH_3O^-	$-\lg(CH_3OH_2^+)$	$10^{-17,3}$	0—17,3	8,65
C_2H_5OH	$C_2H_5OH_2^+$	$C_2H_5O^-$	$-\lg(C_2H_5OH_2^+)$	$10^{-19,0}$	0—19,0	9,5
$CH_3-C \equiv N$ (ацетонитрил)	CH_3CNH^+	CH_2CN^-	$-\lg(CH_3CNH^+)$	$10^{-19,5}$	0—19,5	9,75
NH_3 (жидкий)	NH_4^+	NH_2^-	$-\lg(NH_4^+)$	$10^{-22,0}$	0—22,0	11,0

Если растворенный **протолит** по отношению к молекулам растворителя **проявляет кислые свойства**, устанавливается следующее равновесие:



Константу этого равновесия называют *константой кислоты протолитической пары «А, В» в растворителе HSolv*.

$$K_{A\{HSolv\}}^a = \frac{(H_2Solv)(B)}{(A)(HSolv)} = \frac{(H^+)(B)}{(A)} \frac{(H_2Solv^+)}{(HSolv)(H^+)} = \frac{K_A^a}{K_{H_2Solv^+,HSolv}^a} = K_A^a \cdot K_{HSolv,H_2Solv^+}^a \quad (7)$$

$K_{HSolv,H_2Solv^+}^a$ — *константа основания протолитической пары «H₂Solv⁺, HSolv»*,
 константа основности растворителя: $HSolv + H^+ = H_2Solv^+$

В водных растворах уксусная кислота принадлежит к слабым кислотам и равновесие $CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$ смещено влево.

В жидком аммиаке уксусная кислота сильная кислота и равновесие

$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$ смещено вправо.

Если растворенный **протолит** по отношению к молекулам растворителя **проявляет основные свойства**, устанавливается равновесие:



Константу этого равновесия называют **константой основания протолитической пары «А, В» в растворителе HSolv**.

$$K_{B\{HSolv\}}^a = \frac{(A)(Solv^-)}{(B)(HSolv)} = \frac{(H^+)(A)}{(B)} \frac{(Solv^-)}{(HSolv)(H^+)} = \frac{K_B^a}{K_{Solv^-,HSolv}^a} = K_B^a \cdot K_{HSolv,Solv^-}^a \quad (9)$$

где $K_{HSolv,Solv^-}^a$ – **константа кислоты растворителя**, т.е. константа равновесия процесса $HSolv = Solv^- + H^+$,

Между константами $K_{A\{HSolv\}}^a$ и $K_{B\{HSolv\}}^a$ одной и той же протолитической пары в одном и том же растворителе существует простая зависимость.

Если перемножить уравнения (7) и (9), получим

$$K_{A\{HSolv\}}^a \cdot K_{B\{Solv\}}^a = (H_2Solv^+)(Solv^-) = K_{HSolv}^a \quad (10)$$

$$pK_{A\{HSolv\}}^a + pK_{B\{HSolv\}}^a = pK_{HSolv}^a \quad (11)$$

pK^a_A	Кислота А	Основание В	pK^a_B
	В водных растворах		
~-9	$\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_4^-$		~23
~-8	$\text{HI} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{I}^-$		~22
~-7	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$		~21
~-3	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$		~17
-1,4	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$		15,4
0,0	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$		14,0
2,1	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$		11,9
3,2	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$		10,8
3,8	$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCOO}^-$		10,2
4,8	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$		9,2
6,4	$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$		7,6
7,0	$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HS}^-$		7,0
7,2	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$		6,8
9,2	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3$		4,8
9,3	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$		4,7
9,9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$		4,1
10,3	$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$		3,7
12,4	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{PO}_4^{3-}$		1,6
14,0	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$		0,0
23	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_2^-$		-9
24	$\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}^{2-}$		-10

В этанольных растворах		
3,6	$\text{HNO}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+ + \text{NO}_3^-$	15,4
9,2	$\text{HCOOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_6\text{OH}_2^+ + \text{HCOO}^-$	9,8
10,3	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	8,7
В безводной уксусной кислоте		
2,9	$\text{HClO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + \text{ClO}_4^-$	11,5
4,1	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + \text{HSO}_4^-$	10,3
5,0	$\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + \text{Cl}^-$	9,4
9,4	$\text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + \text{NO}_3^-$	5,0

Сильными называют протолиты, при растворении которых равновесия **(6)** или **(8)** смещены вправо. 27

Для кислот $pK^a_A < 0$ ($K^a_A > 1$), для оснований $pK^a_B < 0$; ($K^a_B > 1$).

Протолиз протекает сильнее в растворителях, имеющих высокие значения диэлектрической постоянной ϵ .

1. Титрование очень слабой кислоты следует проводить в полярном растворителе с высокой основностью. Наоборот, слабых оснований — в кислых растворителях, также по возможности с высокой диэлектрической постоянной.

2. Если замена растворителя невозможна, то при анализе очень слабого протолита в среде выбранного растворителя можно применять метод обратного титрования.

Например, в воде фенол очень слабая кислота ($K_A\{\text{H}_2\text{O}\} \approx 10^{-10}$) и не может быть определен титрованием сильным основанием. Сопряженное фенолу основание — фенолят-ион ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$), будет достаточно сильным основанием в воде.

3. При анализе смесей протолитов важно, чтобы растворитель был высоко дифференцирующим. Дифференцирующее действие растворителей зависит от кислотно-основных свойств, диэлектрической проницаемости, способности к образованию водородных связей и сольватирующей способности.

В протогенных растворителях происходит дифференцирование силы кислот, т. е. большое количество веществ, которые в воде проявляют кислотные свойства, в кислых растворителях уже не являются кислотами. В среде муравьиной и уксусной кислот проявляют кислые свойства только минеральные кислоты, в то время как карбоновые кислоты таких свойств не проявляют.

По отношению к основаниям увеличение кислых свойств растворителя приводит к нивелированию силы оснований. В среде муравьиной кислоты почти все основания нивелированы по силе, а в среде уксусной кислоты основания, pK_B которых в воде более 10, также нивелированы.

Основные растворители, наоборот, нивелируют силу кислот и дифференцируют силу оснований. Органические соединения, проявляющие в некоторых растворителях основные свойства, не проявляют основных свойств в основных растворителях, сильные же в воде основания оказываются в них дифференцированными по силе.

4. Растворители амфипротонного характера обладают более высоким дифференцирующим действием как в отношении кислот, так оснований.

Чем меньше константа автопротолиза, т.е. чем больше нормальная шкала рН растворителя, тем больше наблюдаемые при титровании в среде такого растворителя скачки титрования и тем больше возможность дифференцированного титрования смесей электролитов.

Однако *константы автопротолиза определены для немногих растворителей*, в число которых не вошли некоторые растворители, получившие наибольшее практическое применение в аналитической химии (например, кетоны, нитропроизводные углеводов, смешанные растворители). Поэтому *практический интерес представляет определение относительной шкалы кислотности органических растворителей* путем титрования в их среде наиболее сильных кислот и оснований, например хлорной кислоты и гидроокиси тетраариламмония. Указанные электролиты обычно используются в качестве наиболее сильных кислых или основных титрантов при определении оснований и кислот в неводных растворах.

Относительную шкалу кислотности данного растворителя выражают числом милливольт, получаемым путем вычитания потенциала полунейтрализации гидроокиси тетраэтиламмония из потенциала полунейтрализации хлорной кислоты как электролитов, которые занимают крайние положения на шкале кислотности:

$$E_{Solv} = E_{1/2(A)} - E_{1/2(B)}$$

где E_{Solv} – относительная шкала кислотности растворителя, мВ;

$E_{1/2(A)}$ – потенциал полунейтрализации HClO_4 ;

$E_{1/2(B)}$ – потенциал полунейтрализации $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$.

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость	pK_{Solv}	E_{Solv} МВ
Вода	80,0	14,00	510
Этиленгликоль	37,7	15,60	620
Метиловый спирт	32,6	16,70	660
Этиловый спирт	24,3	18,95	740
Бутиловый спирт	17,1	—	830
Нитробензол	34,8	—	1070
Нитрометан	35,9	—	1140
Ацетонитрил	37,5	26,5	1340
Ацетон	20,7	—	1350
Метилэтилкетон	18,5	—	1350
Диметилформамид	27,0	18,0	1150
Пиридин	12,3	—	710
Бензол—метанол (4:1)	8,4*	—	840
Бензол—ацетонитрил (4:1)	9,3*	—	1120
Хлорбензол—ацетон (4:1)	8,6*	—	1040
Бензол—ацетон (4:1)	6,0*	—	1080

5. Величина диэлектрической проницаемости растворителей также оказывает влияние на дифференцирующее действие растворителей. Дифференцирующая способность уксусной кислоты ($\epsilon = 6$) значительно выше, чем у муравьиной кислоты ($\epsilon = 57$)

6. Дифференцирующее действие растворителей зависит от сольватирующей способности и способности молекул растворителя образовывать водородные связи с молекулами электролита.

Диссоциация электролита в растворе часто идет по схеме:

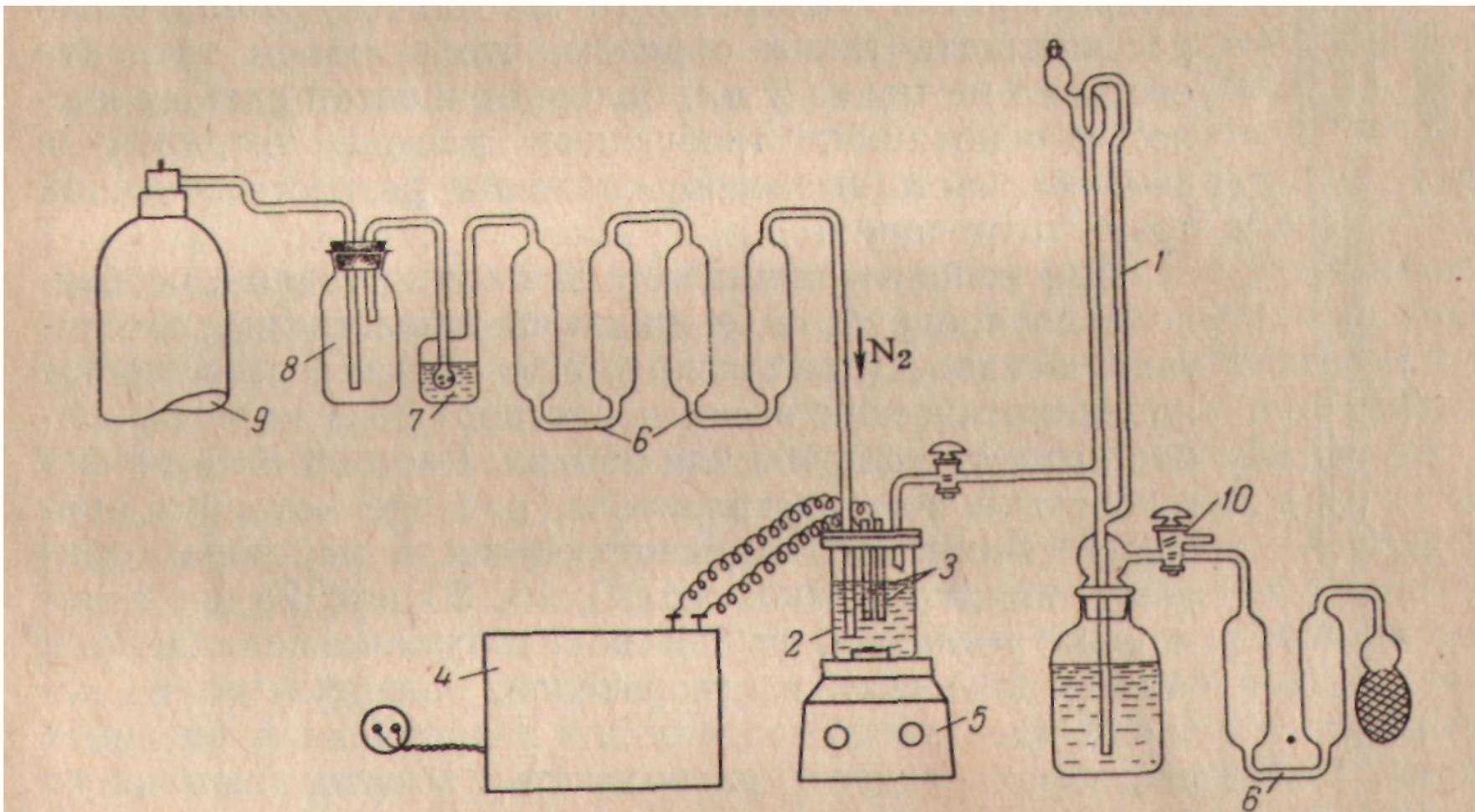


Удобным методом оценки влияния растворителей на силу кислот и оснований, также как и для оценки относительной шкалы кислотности растворителей, является **метод определения относительной кислотности электролитов по потенциалам полунейтрализации**. В момент, когда нейтрализовано 50% определяемой слабой кислоты или слабого основания, $pH = pK$. Следовательно, величина потенциала полунейтрализации определяется величиной константы ионизации титруемого электролита и может характеризовать его относительную силу в неводных растворах.

В качестве стандарта при определении потенциалов полунейтрализации кислот обычно **используют бензойную кислоту**, а при определении потенциалов **полунейтрализации оснований — дифенилгуанидин**. Разность $E_{(1/2)}$ исследуемой кислоты (или основания) и стандартного вещества дает представление о возможности дифференцированного титрования смеси кислот (оснований), т.е. величина $\Delta E_{(1/2)}$ может служить критерием их силы в неводных растворах

$$\Delta E_{(1/2)} = E_{(1/2),x} - E_{(1/2),cm.}, \quad (13)$$

где $\Delta E_{(1/2),x}$ и $\Delta E_{(1/2),cm.}$ — потенциалы полунейтрализации исследуемого и стандартного вещества. При определении $\Delta E_{(1/2)}$ существенную роль играют сила растворенных кислот и оснований, а также природа растворителя и растворенного вещества. Чем больше величина $\Delta E_{(1/2)}$, тем выше сила протолита и дифференцирующая способность растворителя. Различие потенциалов полунейтрализации в 200 - 300 мВ в большинстве случаев оказывается достаточным для осуществления избирательного титрования.



Титрование в неводных растворах осуществляют полумикрометодом (рис. 15) с автоматическими микробюретками (5, 2 или 1 мл с ценой деления 0,01 мл). В диапазоне рН 6-8 поглощение CO_2 вызывает дрейф показаний прибора и затрудняет получение точного значения э.д.с. Для сведения к минимуму поглощения диоксида углерода через анализируемый раствор целесообразно пропускать газообразный азот.

В качестве титрантов используют в основном неводные растворы хлорной кислоты. Хлорная кислота наиболее сильная кислота в среде неводных растворителей, что и обуславливает ее широкое применение. В качестве титрантов применяются также **алкил- или арилсульфоновые кислоты.** В уксуснокислой среде фторсульфоновая кислота является более сильной по сравнению с хлорной кислотой, а стабильность ее растворов и простота приготовления позволяют считать ее одним из лучших титрантов. Иногда используются также **растворы салициловой, пикриновой, трихлоруксусной, иодной, азотной и серной кислот**

Из неорганических оснований наиболее широко применяются **метаноловые, этаноловые, изопропаноловые** и смешанные стандартные **растворы едкого кали и едкого натра.** С успехом используются **уксуснокислые растворы ацетатов щелочных металлов,** которые по силе не уступают спиртовым растворам щелочей. Широко применяются спиртовые растворы **алкоголятов щелочных металлов: метилаты, этилаты, изопропилаты натрия, калия, лития в среде спиртов** и **аминоэтилат натрия в среде этилендиамина.**

Самыми сильными основными титрантами в среде органических растворителей являются **растворы четвертичных аммониевых оснований:** гидроокиси тетраметил-, тетраэтил- и тетрабутиламмония, а также некоторые их производные, например, **трибутилметил-, триметилбензил-, гексадецилтриметил-, тетрапропил-, триметилфениламмония** и другие.

Расчет кривой протолитического титрования в неводных средах

35



протолитическая пара

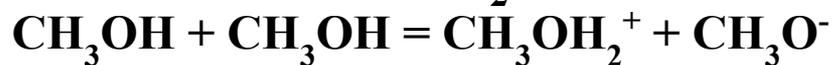
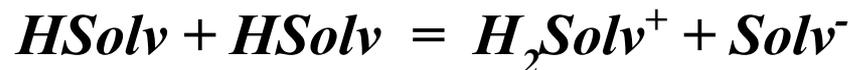
$$K^a_A = (H^+)(B)/(A)$$

константа кислоты

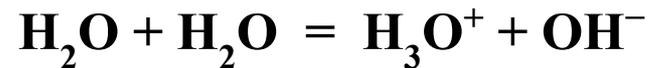
$$K^a_B = (A)/[(H^+)(B)]$$

константа основания

Автопротолиз неводного растворителя



Ион лиония лиат ион



Автопротолиз воды

$$K^a_{HSolv} = \frac{(H_2Solv^+)(Solv^-)}{(HSolv)^2}$$

стандартные
условия
(HSolv)=1:

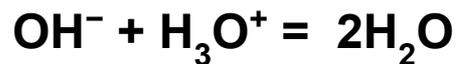
$$K^a_{HSolv} = (H_2Solv^+)(Solv^-)$$

$$K^c_{HSolv} = [H_2Solv^+][Solv^-]$$

Титрование раствора сильного протолита раствором сильного протолита



(алкалиметрия)



(ацидиметрия)

Константа равновесия в данном случае

$$K^c = 1/K^c_{HSolv}$$

$$0 < \tau < 1; \quad \text{pH} = -\text{lg}c_0 - \text{lg}(1 - \tau)$$

$$\tau = 1; \quad \text{pH} = -\text{lg}c_0 + \frac{1}{2}\text{lg} K^c c_0^2 = \frac{1}{2}\text{p}K^c_{\text{HSolv}}$$

$$\tau > 1; \quad \text{pH} = -\text{lg}c_0 + \text{lg} K^c c_0^2 + \text{lg}(\tau - 1) = \text{lg}c_0 + \text{p}K^c_{\text{HSolv}} + \text{lg}(\tau - 1)$$

Титрование сильного основания сильной кислотой (ацидиметрия)

$$0 < \tau < 1 \quad \text{pH} = \text{p}K^c_{\text{HSolv}} + \text{lg}c_0 - \text{lg}(1 - \tau)$$

$$\tau = 1; \quad \text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K^c_{\text{HSolv}}$$

$$\tau > 1; \quad \text{pH} = -\text{lg}c_0 - \text{lg}(\tau - 1)$$

Расчет pH кривой титрования сильной кислоты сильным основанием

$$\tau = 0; \quad c = c_0 = 0,1 \text{ моль/л}; \quad p_c = p_H = 1;$$

$$\tau = 0,9; \quad c = 0,1c_0 = 0,01 \text{ моль/л}; \quad p_c = p_H = 2;$$

$$\tau = 0,99; \quad c = 0,01c_0 = 0,001 \text{ моль/л}; \quad p_c = p_H = 3;$$

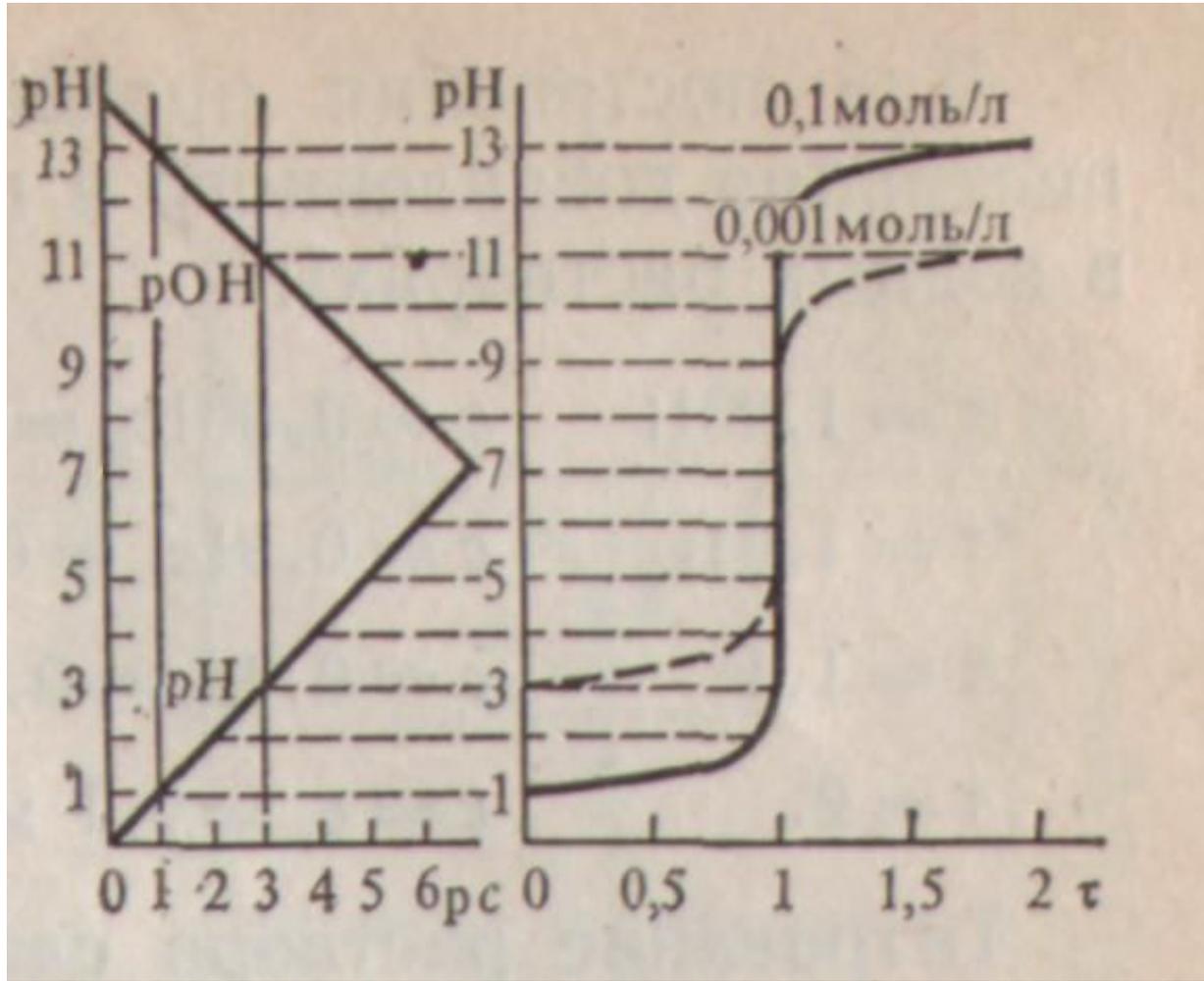
$$\tau = 0,999; \quad c = 0,001c_0 = 0,0001 \text{ моль/л}; \quad p_c = p_H = 4.$$

$$\tau = 1,001; \quad c = 0,001c_0 = 0,0001 \text{ моль/л}; \quad p_c = p_{OH} = 4; \quad p_H = 10;$$

$$\tau = 1,01; \quad c = 0,01c_0 = 0,001 \text{ моль/л}; \quad p_c = p_{OH} = 3; \quad p_H = 11;$$

$$\tau = 1,1; \quad c = 0,1c_0 = 0,01 \text{ моль/л}; \quad p_c = p_{OH} = 2; \quad p_H = 12;$$

$$\tau = 2; \quad c = c_0 = 0,1 \text{ моль/л}; \quad p_c = p_{OH} = 1; \quad p_H = 13.$$



Кривые титрования водных растворов сильных кислот растворами щелочей



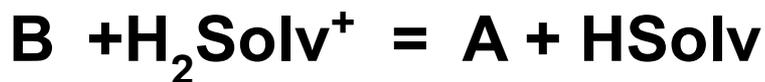
$\tau = 0$; $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_A^c - \frac{1}{2} \lg c_0$ T - степень оттитрованности

$0 < \tau < 1$; $\text{pH} = \text{pK}_A^c + \lg[c_0 \tau / c_0(1 - \tau)] = \text{pK}_A^c + \lg[\tau / (1 - \tau)]$

$\tau = 1$; $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_{\text{HSolv}}^c + \frac{1}{2}\lg K_A^c + \frac{1}{2}\lg c_0$

$\tau > 1$; $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_{\text{HSolv}}^c + \lg c_0(\tau - 1)$

Расчет кривой титрования слабого основания сильной кислотой

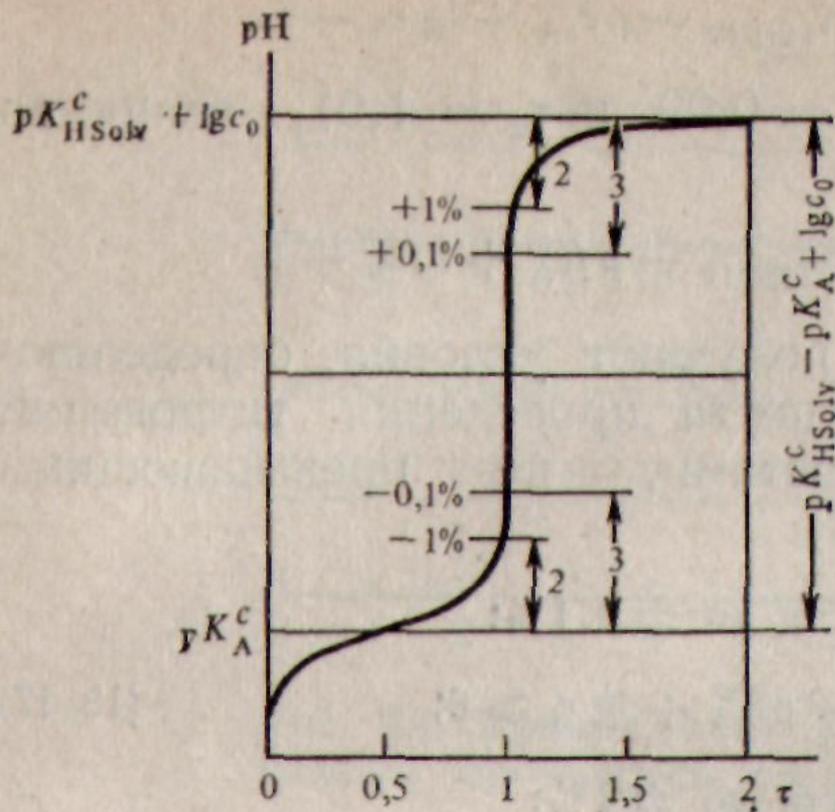


$\tau = 0$; $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_{\text{HSolv}}^c + \frac{1}{2}\lg K_A^c + \frac{1}{2}\lg c_0$

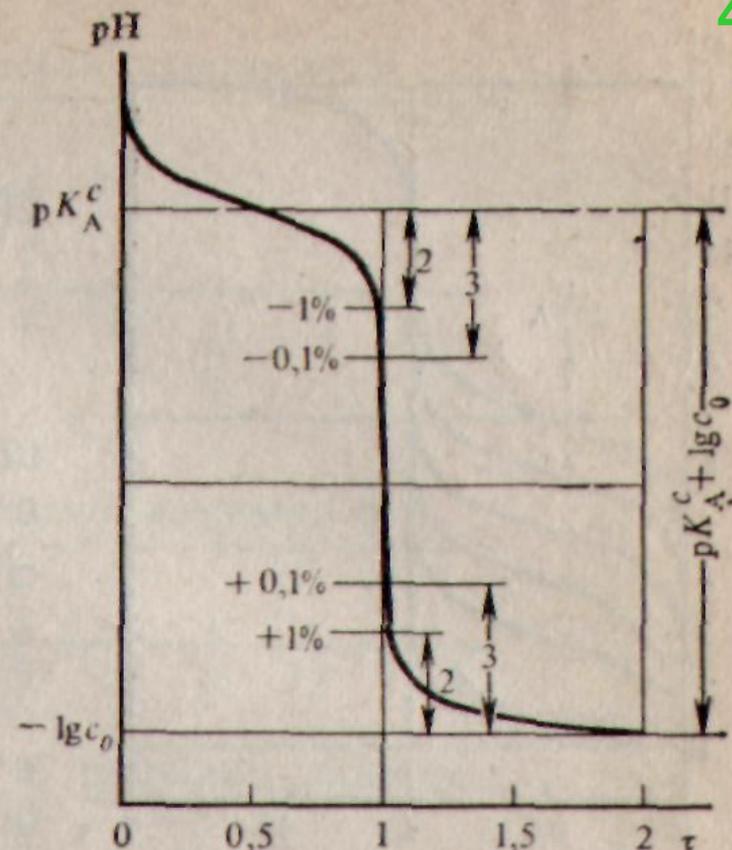
$0 < \tau < 1$; $\text{pH} = \text{pK}_A^c + \lg[(1 - \tau) / \tau]$

$\tau = 1$; $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_A^c - \frac{1}{2}\lg c_0$

$\tau > 1$; $\text{pH} = -\frac{1}{2}\lg c_0(\tau - 1)$



Кривая титрования слабой кислоты раствором сильного основания



Кривая титрования слабого основания раствором сильной кислоты



$$E_{Ox,Red} = E_{Ox,Red}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (1)$$



$$E_{MnO_4^-,H^+,Mn^{2+}} = E_{MnO_4^-,H^+,Mn^{2+}}^0 + \frac{RT}{5F} \cdot \ln \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$



$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{n_1F} \cdot \ln \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} \quad (3)$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{n_2F} \cdot \ln \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \quad (4)$$

$$K = \frac{[Ox_1]^a [Red_2]^b}{[Red_1]^a [Ox_2]^b} \quad (5)$$

Константу равновесия окислительно-восстановительного процесса легко рассчитать, зная стандартные потенциалы E_1^0 и E_2^0

В равновесии $E_1 = E_2$, поэтому приравнявая правые части уравнений 3 и 4, получим

$$E_1^0 + \frac{RT}{an_1F} \cdot \ln \frac{[Ox_1]^a}{[Red_1]^a} = E_2^0 + \frac{RT}{bn_2F} \cdot \ln \frac{[Ox_2]^b}{[Red_2]^b}$$

Учитывая, что $n_1a = n_2b = q$, где q – общее число электронов, получим

$$\frac{RT}{qF} \cdot \ln K = E_2^0 - E_1^0$$

$$\lg K = \frac{(E_2^0 - E_1^0) \cdot q}{0,059} \quad (6)$$

Для реакции, схема которой соответствует уравнению 4, в момент эквивалентности

$$\frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = \frac{[Red_2]}{[Ox_2]}$$

$$K = \left(\frac{[Ox_1]}{[Red_1]} \right)^{a+b} = \left(\frac{[Red_2]}{[Ox_2]} \right)^{a+b} \quad (7)$$

$$\frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = K^{\frac{1}{a+b}} \quad (8)$$

Отношение $[Ox_1] / [Red_1]$ характеризует **полноту протекания реакции**, а обратная величина – ошибку титрования, т.е. долю исходного вещества не вступившего в реакцию.

Расчет кривой титрования и анализ ее формы

Когда $y < C_0$ удобно использовать уравнение 3, если $y > C_0$ – уравнение 4

В точке эквивалентности, когда $y = C_0$, общий потенциал смеси для можно рассчитать, используя уравнения 3, 8 и 6:

$$E_{Y=C_0} = E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{n_1} \cdot \lg \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = E_1^0 + \frac{0,059}{n_1(a+b)} \cdot \lg K =$$

$$= E_1^0 + \frac{0,059 \cdot (E_2^0 - E_1^0) \cdot q}{n_1(a+b) \cdot 0,059} \quad (9)$$

Учитывая, что $q = n_1 a$, уравнение 9 можно переписать в виде

$$E_{Y=C_0} = \frac{bE_1^0 + aE_2^0}{a+b}$$

(10) В частном случае, когда $a = b = 1$

$$E_{Y=C_0} = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} \quad (11)$$

Начальную точку кривой титрования, когда титрант еще не добавлен и $y=0$, **рассчитать невозможно**. Этот момент формально соответствует полностью восстановленной системе, при этом $E_1 = -\infty$.

Расчет кривой титрования и анализ ее формы

Когда $y < C_0$ удобно использовать уравнение 2, если $y > C_0$ – уравнение 3

В точке эквивалентности, когда $y = C_0$, общий потенциал смеси для можно рассчитать, используя уравнения 2, 8 и 6:

$$E_{Y=C_0} = E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{n_1} \cdot \lg \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = E_1^0 + \frac{0,059}{n_1(a+b)} \cdot \lg K =$$

$$= E_1^0 + \frac{0,059 \cdot (E_2^0 - E_1^0) \cdot q}{n_1(a+b) \cdot 0,059} \quad (9)$$

Учитывая, что $q = n_1 a$, уравнение 9 можно переписать в виде

$$E_{Y=C_0} = \frac{bE_1^0 + aE_2^0}{a+b} \quad (10)$$

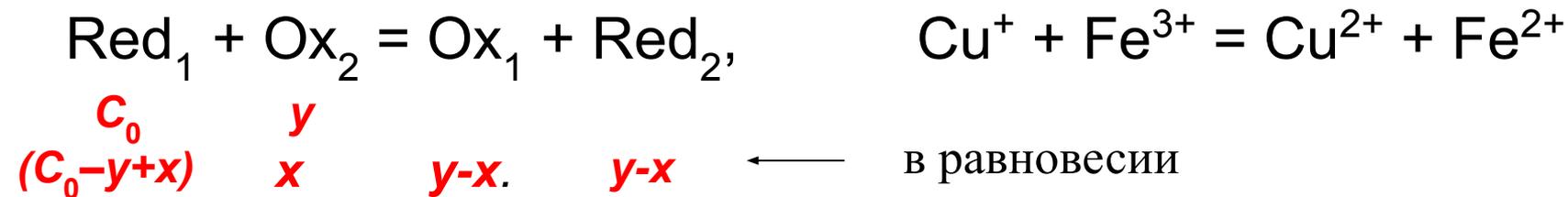
В частном случае, когда $a = b = 1$

$$E_{Y=C_0} = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} \quad (11)$$

Начальную точку кривой титрования, когда титрант еще не добавлен и $y=0$, рассчитать невозможно. Этот момент формально соответствует полностью

восстановленной системе, при этом $E_1 = -\infty$.

Все остальные точки кривой титрования можно рассчитать, зная исходную концентрацию C_0 определяемого вещества и концентрацию y добавленного титранта.



x – концентрация исходного вещества, образовавшегося за счет обратимости реакции.

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \cdot \ln \frac{y - x}{C_0 - y + x} \quad (12)$$

$$K = \frac{(y - x)^2}{(C_0 - y + x) \cdot x} \quad (13)$$

Практически всю кривую титрования, **пренебрегая обратимостью реакции**, можно рассчитать по уравнению (14)

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \cdot \ln \frac{y}{C_0 - y} \quad (14)$$

Если ввести степень окисленности (оттитрованности) системы α (% или доля)

$C = [\text{Ox}] + [\text{Red}], \quad \alpha = ([\text{Ox}] / C) \cdot 100$
 $[\text{Ox}] = \alpha C / 100$
 $[\text{Red}] = (100 - \alpha) C / 100$

$$E_{\text{Ox,Red}} = E_{\text{Ox,Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{\alpha}{(100 - \alpha)} \quad (15)$$

Форма кривых редоксиметрических титрований

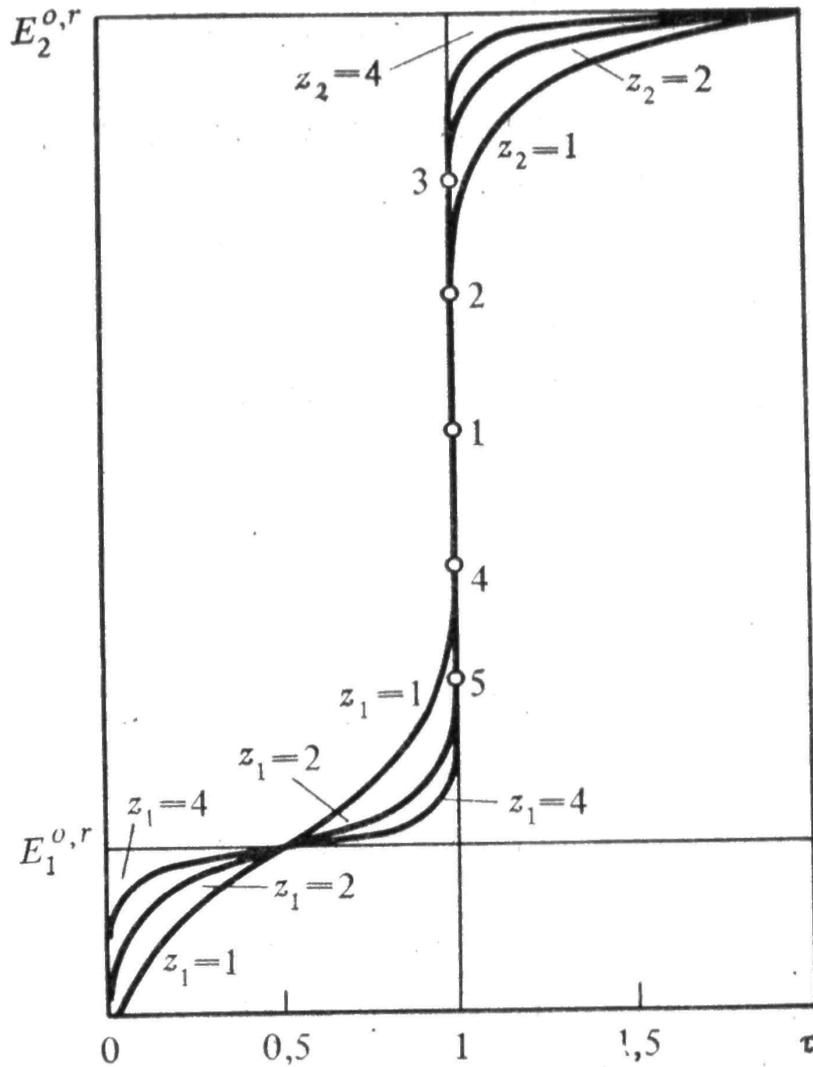
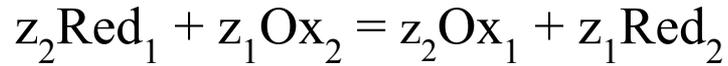


Рис. 45. Кривые оксидиметрических титрований при $z_1 = 1; 2; 4$ и $z_2 = 1; 2; 4$



$$E_{Y=C_0} = E_{steh} = \frac{z_1 E_1^0 + z_2 E_2^0}{z_1 + z_2}$$

Точка стехиометричности (1) находится в середине скачка только при $z_1 = z_2$.

Когда $z_1 \neq z_2$, точка стехиометричности смещена к одной из ветвей кривой титрования.

Если $z_1 > z_2$, она смещена к левой ветви, если $z_2 > z_1$ — к правой ветви.

При $z_1 = 1$ и $z_2 = 2$ точка стехиометричности 2;
 при $z_1 = 1$ и $z_2 = 4$ точка стехиометричности 3;
 при $z_1 = 2$ и $z_2 = 1$ точка стехиометричности 4;
 при $z_1 = 4$ и $z_2 = 1$ точка стехиометричности 5.

Вычислить скачок можно задаваясь допустимой погрешностью анализа. Допустим, устраивает погрешность 0,1%, тогда в конце титрования восстановителя (начало скачка) редокси-потенциал:

$$E = E_1^{0,r} + \frac{0,059}{z_1} \lg \frac{0,999}{1 - 0,999} = E_1^{0,r} + \frac{0,177}{z_1}$$

Конец скачка:

$$E = E_2^{0,r} + \frac{0,059}{z_2} \lg \frac{0,001}{1 - 0,001} = E_2^{0,r} - \frac{0,177}{z_2}$$

Величина скачка:

$$\Delta E^{0,r} = \frac{0,177}{z_1} + \frac{0,177}{z_2}$$

Как должны различаться стандартные потенциалы реагирующих систем, чтобы можно было с заданной точностью зарегистрировать конец титрования.

Допустим устраивает погрешность 0,1%.

Если ($z_1=z_2=1$), то минимальная разность $\Delta E^0 = (E_2^0 - E_1^0) = 0,354$ В

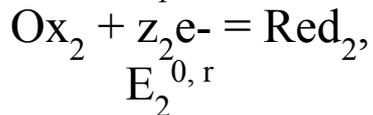
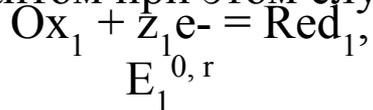
Если $z_1=1$ и $z_2=2$, то $\Delta E^0=0,265$ В; при $z_1=1$ и $z_2=3$ $\Delta E^0 = 0,236$ В.

Концентрация титруемого раствора не влияет на кривые редоксиметрических титрований, если только не меняется число частиц; например, из одной частицы окисленной формы возникают несколько частиц восстановленной формы той же пары или наоборот.

Титрование смесей восстановителей (окислителей)

Рассмотрим оксидиметрическое титрование смеси двух восстановителей Red_1 и Red_2 .

Редоксипереходы:
Титрантом при этом служит раствор окислителя Ox . Редоксипереходы:



титрант



У первой точки стехиометричности имеется скачок, если выполнены условия:

погрешность до $\pm 0,1\%$

$$E_2^{0,r} - E_1^{0,r} \geq \frac{0,177}{z_1} + \frac{0,177}{z_2}$$

вторая точка стехиометричности

$$E^{0,r} - E_2^{0,r} \geq \frac{0,177}{z_1} + \frac{0,177}{z_2}$$

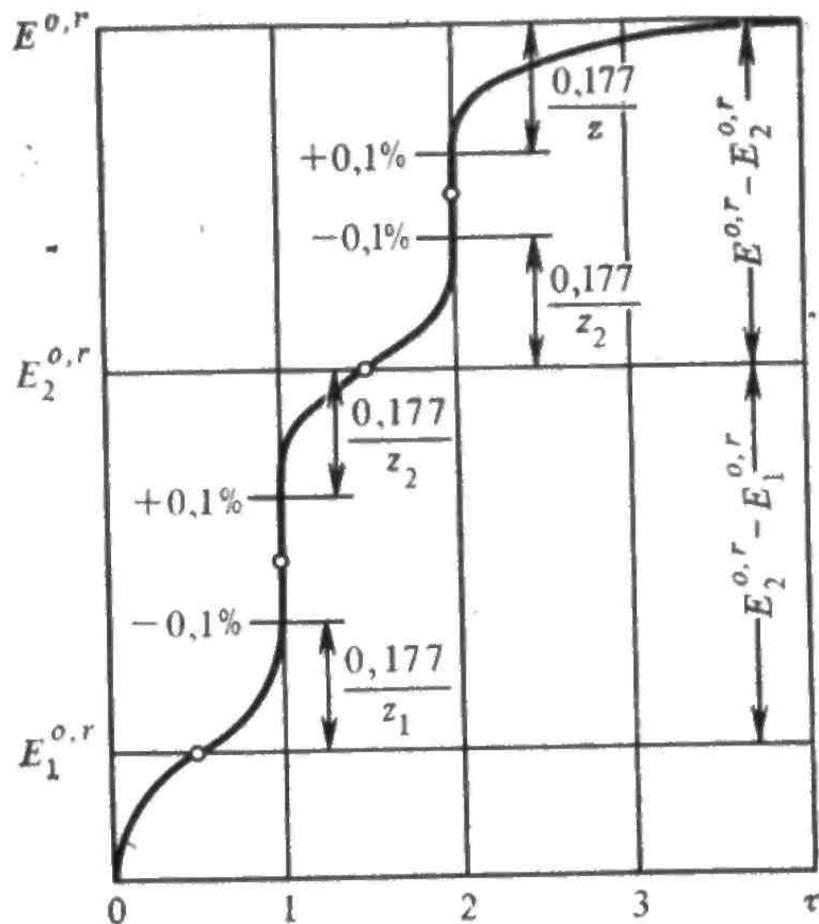
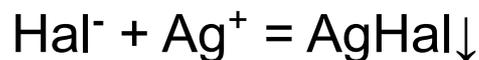


Рис. 48. Кривая титрования смеси двух восстановителей

ОСАДИТЕЛЬНОЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ



Индикаторный электрод - серебрянный

До точки эквивалентности ($y < c_0$):

$$E_1 = E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 + 0,059 \lg[\text{Ag}^+] = E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 + 0,059 \lg \text{PP}_{\text{AgHal}} - 0,059 \lg[\text{Hal}^-] \quad (1)$$

После точки эквивалентности ($y > c_0$):

$$E_2 = E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 + 0,059 \lg[\text{Ag}^+] \quad (2)$$

Если проводить титрование 0,1 моль/л раствора галогенида 0,1 моль/л раствором нитрата серебра, то при степени оттитрованности 99,9% (погрешность 0,1%)

$$E_1 = E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 + 0,059 \lg \text{PP}_{\text{AgHal}} - 0,059 \lg 10^{-4} \quad (3)$$

При появлении избытка Ag^+ в таком количестве чтобы $[\text{Ag}^+] = 10^{-4}$ моль/л

$$E_2 = E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 + 0,059 \lg 10^{-4} \quad (4)$$

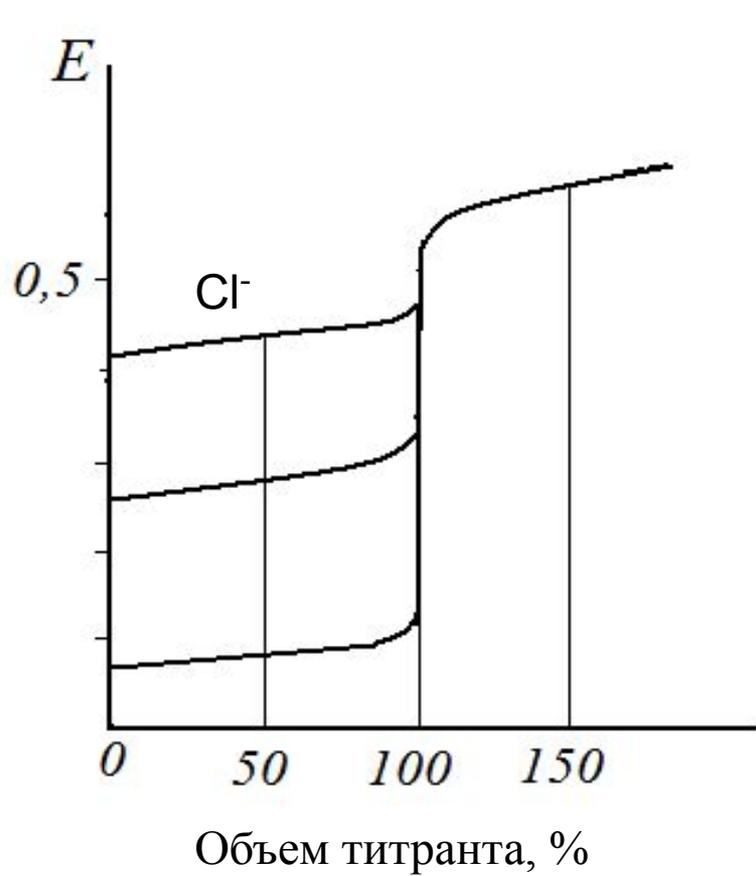
Величина скачка

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 0,059 \lg 10^{-8} - 0,059 \lg \text{PP}_{\text{AgHal}} \quad (5)$$

Потенциал в точке эквивалентности

$y = c_0$

$$E_{y=c_0} = E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 + 0,059 \lg \sqrt{\text{PP}_{\text{AgHal}}} \quad (6)$$



$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} \sim 10^{-10}$$

$$\text{ПР}_{\text{AgBr}} \sim 10^{-13}$$

$$\text{ПР}_{\text{AgI}} \sim 10^{-16}$$

Кривые титрования галогенид-ионов
раствором AgNO₃

$$[B^+] = \frac{\text{ПР}_{\text{BA}(1)}}{[A_{(1)}^-]} = \frac{\text{ПР}_{\text{BA}(2)}}{[A_{(2)}^-]} = \dots = \frac{\text{ПР}_{\text{BA}(n)}}{[A_{(n)}^-]},$$

$$\frac{\text{ПР}_{\text{BA}(1)}}{\text{ПР}_{\text{BA}(2)}} = \frac{[A_{(1)}^-]}{[A_{(2)}^-]}, \quad \frac{\text{ПР}_{\text{BA}(n-1)}}{\text{ПР}_{\text{BA}(n)}} = \frac{[A_{(n-1)}^-]}{[A_{(n)}^-]}, \quad \frac{\text{ПР}_{\text{BA}(1)}}{\text{ПР}_{\text{BA}(2)}} = \frac{10^{-3} C_1}{C_2}, \quad \frac{\text{ПР}_{\text{BA}(2)}}{\text{ПР}_{\text{BA}(3)}} = \frac{10^{-3} C_2}{C_3} \approx 10^{-3}.$$



$$[B^+] = \frac{\text{ПР}_{\text{BA}_{\text{I}}}}{[A_{\text{I}}^-]} = \frac{\sqrt{\text{ПР}_{\text{B}_2A_{\text{II}}}}}{\sqrt{[A_{\text{II}}^{2-}]}} \quad \frac{[A_{\text{I}}^-]}{\sqrt{[A_{\text{II}}^{2-}]}} = \frac{\text{ПР}_{\text{BA}_{\text{I}}}}{\sqrt{\text{ПР}_{\text{B}_2A_{\text{II}}}}}$$

Например, ионом серебра титруется смесь анионов Cl^- и CrO_4^{2-} . Произведения растворимости хлорида и хромата серебра приблизительно равны, соответственно, 10^{-10} и 10^{-12} . Первым осаждается хлорид-ион, хромат-ион начнет осаждаться, когда

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{\sqrt{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \frac{10^{-10}}{\sqrt{10^{-12}}}$$

В момент начала осаждения хромата серебра концентрация недотитрованного хлорид-иона составит

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-4} \sqrt{[\text{CrO}_4^{2-}]}$$

Эта величина и определяет абсолютную ошибку титрования.

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ



Потенциал индикаторного электрода 1-го рода до точки эквивалентности

$$E_1 = E_{B^{n+}/B\downarrow}^o + \frac{0,059}{n} \lg[B^{n+}] \quad (2)$$

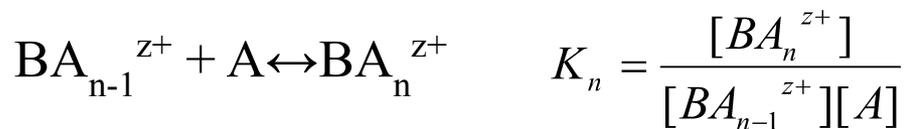
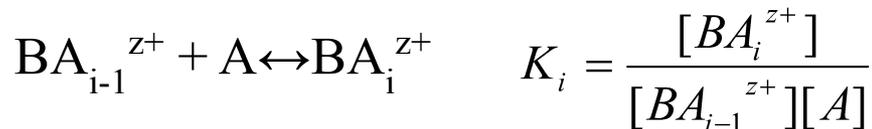
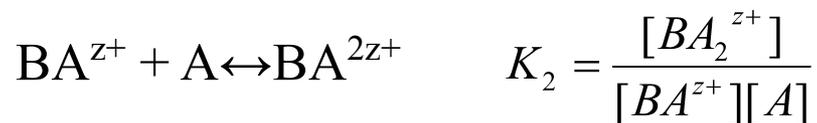
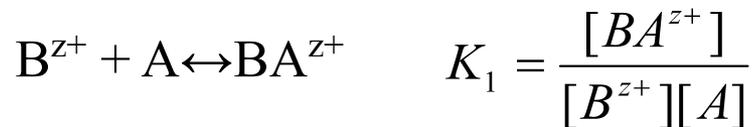
а после точки эквивалентности:

$$E_2 = E_{BA_p/B\downarrow, A^{z-}}^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[BA_p^{(n-pz)}]}{[A^{z-}]^p} \quad (3) \quad , \quad \text{где}$$

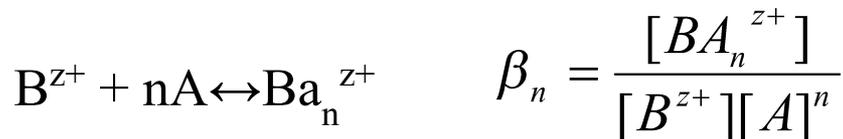
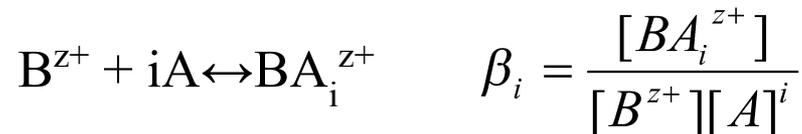
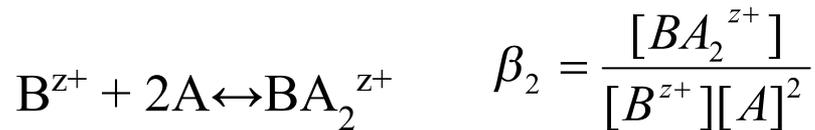
$$E_{BA_p/B\downarrow, A^{z-}}^o = E_{B^{n+}/B\downarrow}^o - \frac{0,059}{n} \lg \beta \quad (4)$$

ОСЛОЖНЕНИЯ

Ступенчатые константы прочности



Общие константы прочности

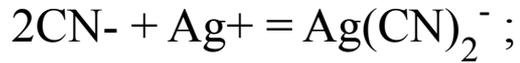


Из сравнения K и β видно, что

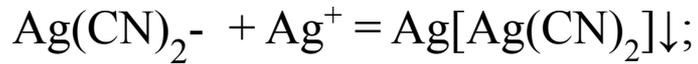
$$\beta_1 = K_1; \quad \beta_2 = K_1 K_2; \quad \beta_i = K_1 K_2 \dots K_i; \quad \beta_n = K_1 K_2 \dots K_i \dots K_n.$$

Осложнения в проведении анализа могут быть связаны с **различной растворимостью** образующихся в ходе титрования комплексных соединений.

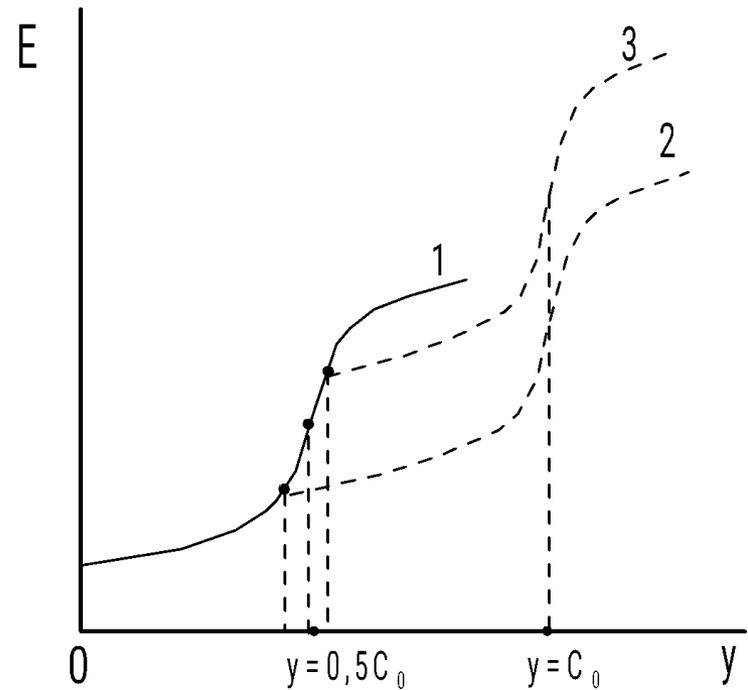
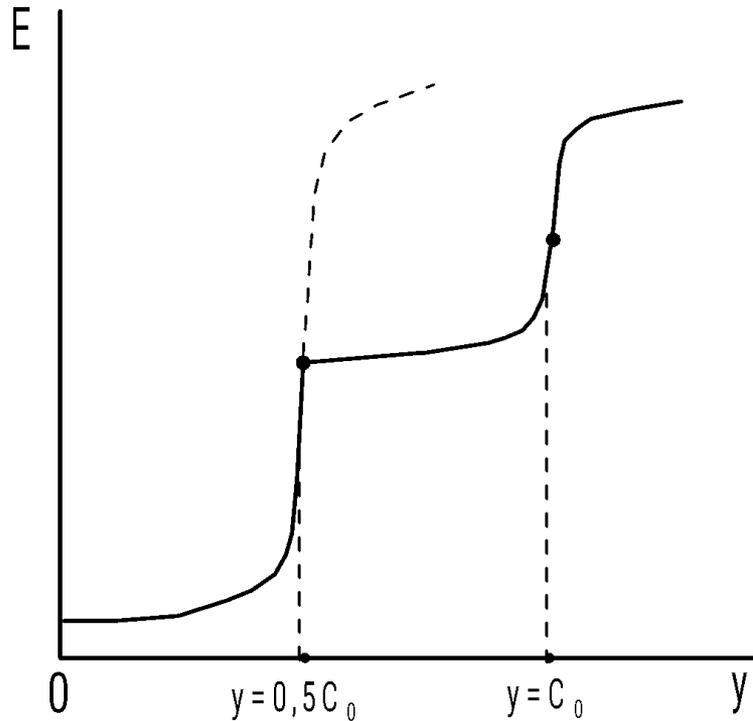
Метод Либиха:



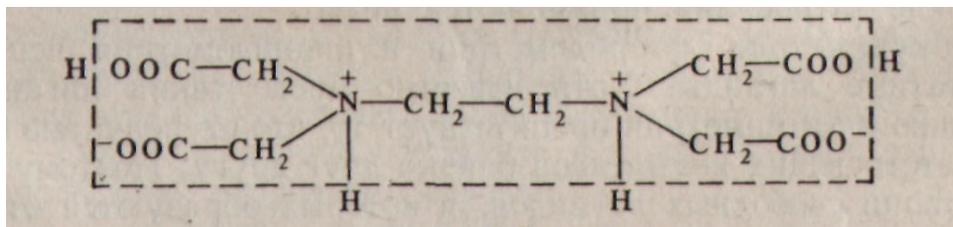
$$K_{\text{Ag}(\text{CN})_2} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} \approx 10^{21}$$



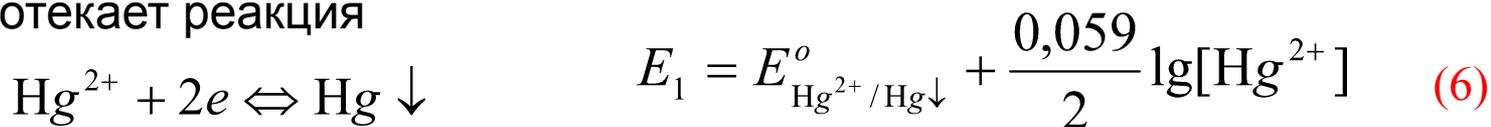
$$\text{PP}_{\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]} = [\text{Ag}^+][\text{Ag}(\text{CN})_2^-] \sim 10^{-12}$$



Хелатометрия (комплексометрия)



При использовании ртутного электрода как индикаторного на его поверхности протекает реакция



При добавлении в раствор ЭДТА образуется устойчивый комплексонат ртути HgY^{2-} ($\lg\beta_{\text{HgY}^{2-}}=21,8$), который диссоциирует в очень небольшой степени

$\text{HgY}^{2-} = \text{Hg}^{2+} + \text{Y}^{4-}$, что и определяет величину потенциала ртутного электрода:

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^o + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{HgY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}]\beta_{\text{HgY}^{2-}}} \quad (7)$$

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{HgY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}] \beta_{\text{HgY}^{2-}}} \quad (7)$$

При титровании, например, ионов кальция собирают цепь



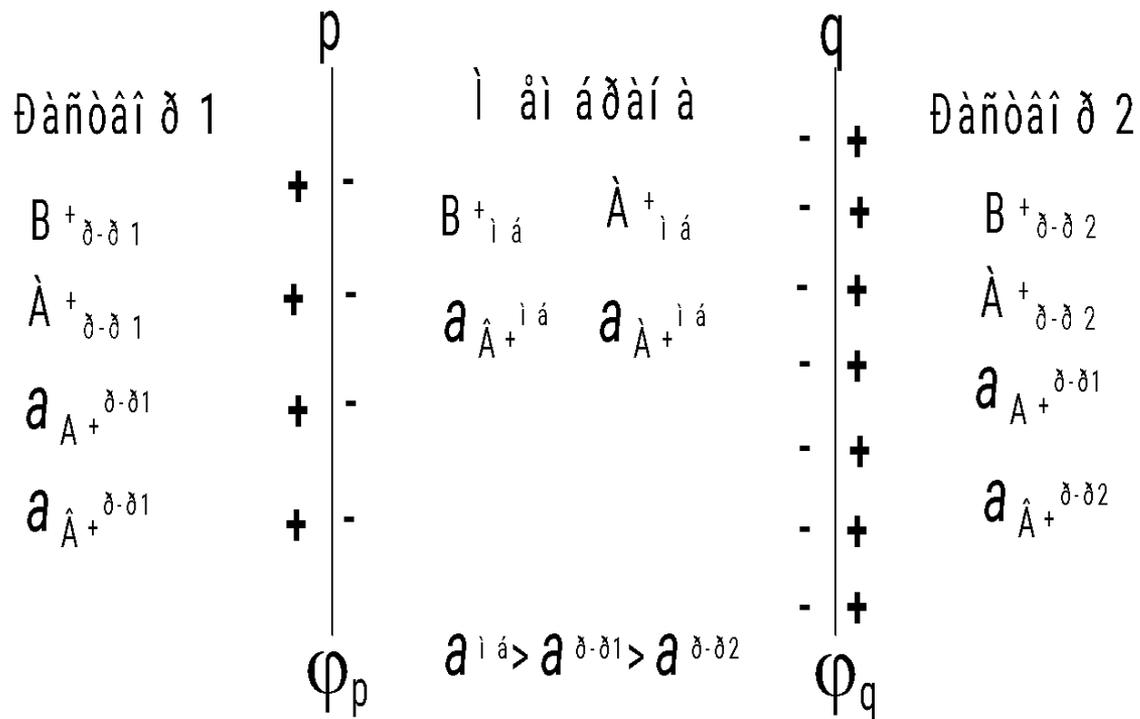
Образующийся при титровании комплексонат CaY^{2-} характеризуется константой устойчивости $\beta_{\text{CaY}^{2-}}$:

$$\beta_{\text{CaY}^{2-}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} \quad (8) \quad \text{Из уравнения (8) находим } [\text{Y}^{4-}] \text{ и подставляем в (7):}$$

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{HgY}^{2-}][\text{Ca}^{2+}]\beta_{\text{CaY}^{2-}}}{[\text{CaY}^{2-}]\beta_{\text{HgY}^{2-}}} \quad (9)$$

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{HgY}^{2-}]\beta_{\text{CaY}^{2-}}}{[\text{CaY}^{2-}]\beta_{\text{HgY}^{2-}}} + 0,0295 \lg[\text{Ca}^{2+}] \quad (10) \quad \text{или}$$

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = \text{const} + 0,0295 \lg[\text{Ca}^{2+}] \quad (11)$$



$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_i^{p-p}}{\alpha_i^{m\delta}} = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_i^{p-p} \gamma_i^{p-p}}{C_i^{m\delta} \gamma_i^{m\delta}} \quad (1)$$

$$\varphi_p = \varphi_p^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_K^{p-p(1)}}{\alpha_K^{m\delta}} \quad (2)$$

$$\varphi_q = \varphi_q^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_K^{p-p(2)}}{\alpha_K^{m\delta}} \quad (3)$$

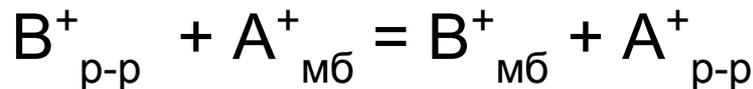
$$A^+_{p-p} = A^+_{мб},$$

$$K_A = a_A^{p-p} / a_A^{мб} \quad (4)$$

$$B^+_{p-p} = B^+_{мб}$$

$$K_B = a_B^{p-p} / a_B^{мб} \quad (5)$$

Отношение $K_A/K_B = K_{обм}$ является константой обмена реакции



$$K_{обм(A-B)} = \frac{a_A^{p-p} a_B^{мб}}{a_A^{мб} a_B^{p-p}} = \frac{K_A}{K_B} \longrightarrow$$

$$K_{обм(A-B)} = \frac{a_A^{p-p} (a - a_A^{мб})}{a_A^{мб} a_B^{p-p}}$$

$$K_{обм(A-B)} a_B^{p-p} = \frac{a_A^{p-p}}{a_A^{мб}} a - \frac{a_A^{p-p}}{a_A^{мб}} a_A^{мб}$$

$$\frac{a_A^{p-p}}{a_A^{мб}} = \frac{a_A^{p-p} + K_{обм(A-B)} a_B^{p-p}}{a}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln(a_A^{p-p} + K_{обм(A-B)} a_B^{p-p}) \quad (6)$$

$$a = a_A^{мб} + a_B^{мб}$$

Уравнение (6) не учитывает диффузионный потенциал внутри мембраны, возникающий из-за различий в активностях потенциалопределяющих ионов в поверхностных слоях мембраны, прилегающих к внутреннему и внешнему раствору. Его величина зависит от чисел переноса t ионов в мембране;

$$t_A = \frac{u_A a_A}{u_A a_A + u_B a_B} \quad (7)$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(a_A^{p-p} + \frac{u_B}{u_A} K_{обм(A-B)} a_B^{p-p} \right) \quad (8)$$

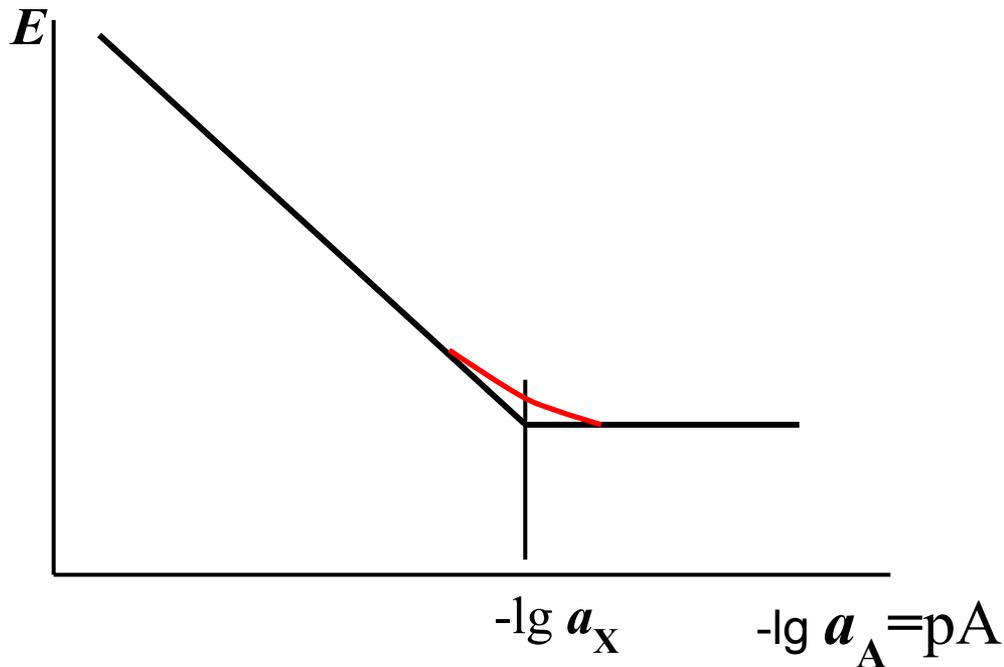
Величина $(u_B/u_A)K_{обм(A-B)}$ в этом выражении называется **коэффициентом селективности** ($K_{A/B}$) электрода по отношению к ионам A^+ и является основным параметром, характеризующим селективность мембранного электрода. Селективность электрода зависит также от соотношения активностей определяемых и мешающих ионов (a_A/a_B) . Чем меньше $(K_{A/B})$, тем более селективен электрод по отношению к определяемому иону.

Коэффициент селективности можно определить экспериментально,

Метод смешанных растворов. Измеряют потенциал электрода в растворах с постоянной активностью мешающего иона a_B и изменяющейся активностью определяемого иона a_A . Значение $K_{A/B}$ рассчитывают из соотношения

$$a_X = K_{A/B} (a_B)^{n_A/n_B} \quad (9)$$

где n_A и n_B – заряды ионов; a_X – активность иона A^+ в точке, в которой наблюдается заметное отклонение потенциала электрода от нернстовской функции.



Метод отдельных растворов. Измеряют потенциал электрода в растворе определяемого иона в отсутствие мешающего иона (E_A), а затем в растворе мешающего иона в отсутствие определяемого иона (E_B), причем активности ионов в этих растворах должны быть одинаковыми $a_A = a_B$. Если соответствующие значения потенциалов для обоих ионов описываются уравнением Нернста, то $\lg K_{A/B}$ можно рассчитать из зависимости:

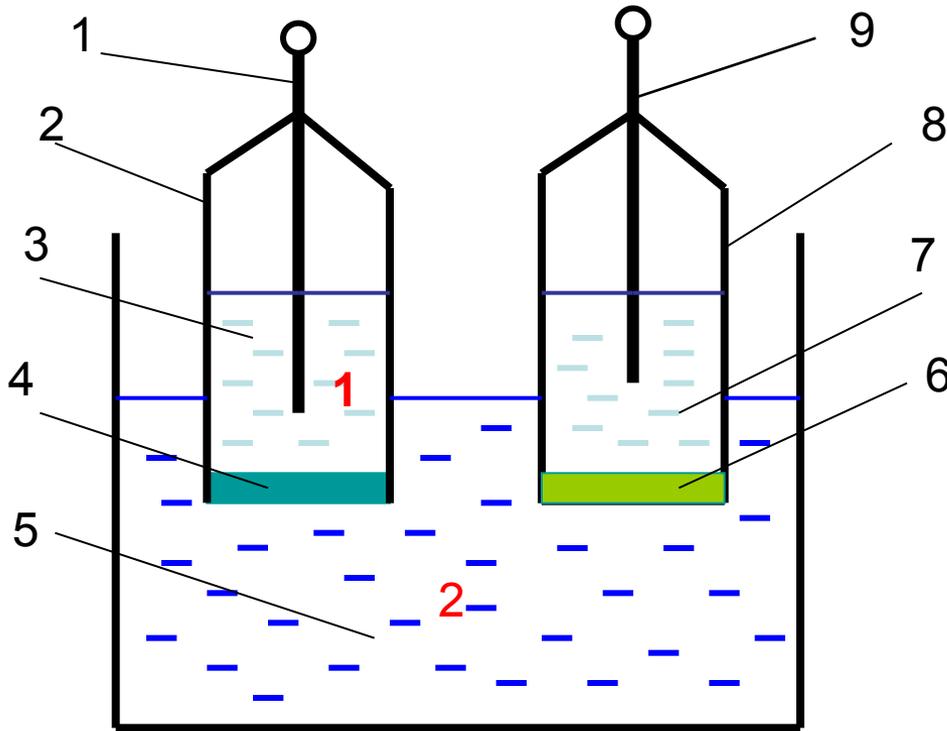
$$\lg K_{A/B} = \frac{E_B - E_A}{2,303RT / n_A F} + \left(1 + \frac{n_A}{n_B} \right) \lg a_A \quad (10)$$

В общем случае влияние мешающих ионов на потенциал мембранного электрода можно выразить с помощью **уравнения Никольского**:

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{n_A F} \ln \left[a_A + \sum K_{A/B} a_B^{n_A/n_B} \right] \quad (11)$$

где знак «+» для катионов, а «-» – для анионов; n_A и n_B – заряды определяемых и мешающих ионов; a_A и a_B – соответствующие активности ионов в растворе; $K_{A/B}$ – коэффициент селективности.

Мембраны в ИСЭ чаще всего представляют собой **моно-** или **поликристаллы** трудно растворимых в воде солей. В этих мембранах обычно один из двух составляющих соль ионов способен под действием электрического поля перемещаться в кристаллической решетке по ее дефектам.



- 1 – внутренний электрод ИСЭ;
- 2 – корпус ИСЭ;
- 3 – внутренний раствор 1 (ИСЭ);
- 4 – мембрана;
- 5 – исследуемый раствор 2;
- 6 – диафрагма;
- 7 – внутренний раствор ЭС;
- 8 – корпус ЭС;
- 9 – внутренний электрод ЭС

$$E = const + \frac{2,303RT}{nF} \lg a_i$$

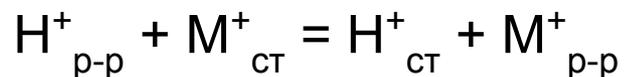
Внутренний электрод ИСЭ	Внутренний раствор 1	Мембрана	Исследуемый раствор 2	Диафрагма	Внутренний раствор ЭС 3	Внутренний электрод ЭС
			a_i	φ_q		

Электроды с кристаллической мембраной

Электрод	Мембрана	Определяемый ион	Мешающие ионы	pH
1. Лантан-фторидный	LaF_3	F^- $10^0 - 10^{-6} \text{ M}$	$\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Li}^+, \text{Th}^{4+}$ OH^-	≈ 5
2. Сульфид-серебряные электроды	Ag_2S	$\text{Ag}^+; \text{S}^{2-}$ $10^0 - 10^{-7} \text{ M}$ $10^{-2} - 10^{-7} \text{ M}$	$\text{Hg}^{2+}; \text{CN}^-$	
	$\text{AgCl-Ag}_2\text{S}$	$\text{Ag}^+; \text{Hal}^-$ $[\text{Cl}^-] > 5 \cdot 10^{-5}$	сильные восстановители	
	$\text{AgBr-Ag}_2\text{S}$	$[\text{Br}^-] > 5 \cdot 10^{-6}$		
	$\text{AgI-Ag}_2\text{S}$	$[\text{I}^-] > 5 \cdot 10^{-8}$		
	$\text{AgCN-Ag}_2\text{S}$	$[\text{CN}^-] > 10^{-6}$		
	$\text{AgSCN-Ag}_2\text{S}$	$[\text{SCN}^-] > 5 \cdot 10^{-6}$		
Ионоселект. CN^- и SCN^- - электроды	$\text{CuS-Ag}_2\text{S}$	$10^{-1} > [\text{Me}^{2+}] > 10^{-7}$		
Электроды на основе $\text{MeS+Ag}_2\text{S}$	$\text{PbS-Ag}_2\text{S}$			
Гетероген. мембраны Пунгора	$\text{CdS-Ag}_2\text{S}$		$\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{S}^{2-},$ $\text{Ag}^+, \text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+},$ $\text{SO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-},$	

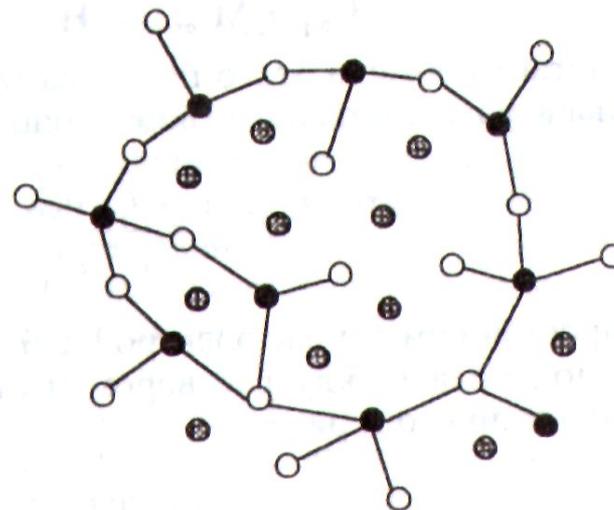
Электроды с жесткой матрицей. Стеклянный электрод

Ag, AgCl | HCl (0,1 моль/л) | стекло | исследуемый раствор



Конструкция стеклянного электрода
1- 0,1 моль/л HCl; 2 – стеклянная мембрана; 3 – Ag/AgCl

$$K_{обм} = \frac{a_{H^+}^{p-p} a_{M^+}^{ст}}{a_{H^+}^{ст} a_{M^+}^{p-p}} \quad (12)$$



Структура стекла

● – Si; ○ – кислород; + – катионы

В простейшем случае электродный процесс сводится к обмену ионами водорода между раствором и стеклом и отвечает перемещению единичного заряда:

$$E_{cm} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{H^+}^{p-p}}{\alpha_{H^+}^{cm}} \quad (13)$$

Если предположить, что сумма активностей ионов водорода и щелочного металла в стекле постоянна и выразить отношение активностей ионов в (13) через константу обмена, то получим выражение

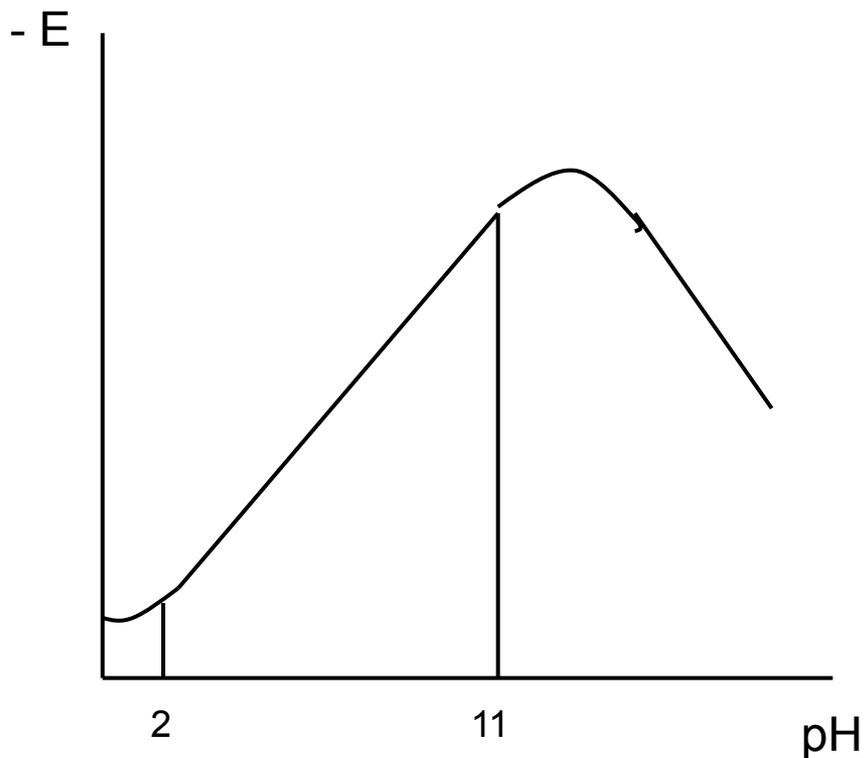
$$E_{cm} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+} + K_{обм} a_{M^+}) \quad (14)$$

Если $a_{H^+} \gg K_{обм} a_{M^+}$, то:

$$E_{cm} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E^0 + \frac{2,303RT}{F} \lg a_{H^+} = E^0 - 0,059 pH \quad (15)$$

Если $a_{H^+} \ll K_{обм} a_{M^+}$, то

$$E_{cm} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{M^+} \quad (15)$$



pH < 2: в кислой среде с высокой ионной силой активность воды по обеим сторонам стеклянной мембраны не остается одинаковой, поэтому в воде возникает концентрационная ячейка, потенциал которой также входит в измеряемую разность потенциалов.

pH > 9: щелочная ошибка возникает, когда $a_{H^+} \approx K_{обм} a_{M^+}$,

Натриевое стекло, состоящее из 72% SiO₂, 6% CaO и 22% Na₂O

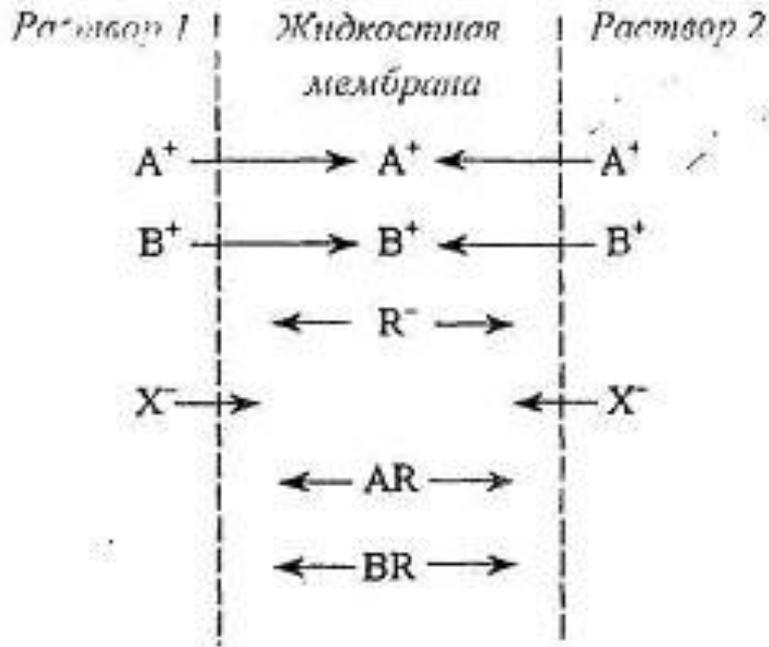
Литиевое стекло:

72% SiO₂, 6% CaO и 22% Li₂O.

Стекло натрий-чувствительных электродов: 11% Na₂O, 18% Al₂O₃ и 71% SiO₂; $K_{Na/K} = 10^{-3} - 10^{-5}$

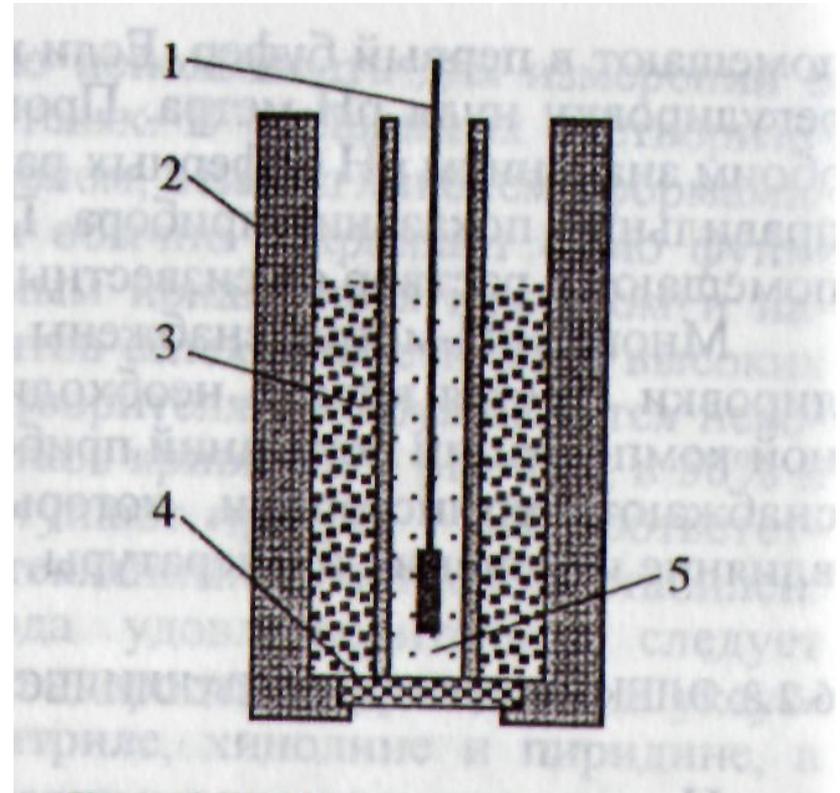
Электроды на основе халькогенидных стекол (28% Ge, 60% Se, 12% Sb), легированных Fe (≈2%) имеют нернстовский отклик к ионам **Fe (III)** и **Cu (II)**. Еще один электрод из халькогенидного стекла состава Cu₆As₄S₉ чувствителен к ионам Cu (II),

Ионоселективные электроды с жидкими мембранами



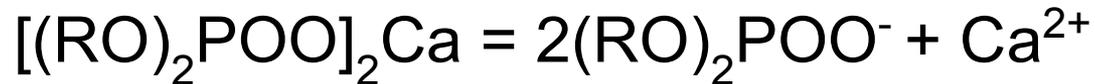
$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(a_A^{p-p} + \frac{u_B k_B}{u_A k_A} a_B^{p-p} \right)$$

- 1 – внутренний электрод;
- 2 – корпус;
- 3 – жидкий ионит;
- 4 – мембрана;
- 5 – внутренний раствор



Кальциевый электрод

Первым ИСЭ с жидкой мембраной был **кальций-селективный электрод** на основе **кальциевой соли додецилфосфорной кислоты, растворенной в диоктилфенилфосфате**. В выпускаемых в настоящее время электродах для определения кальция в качестве ионофоров применяют **эфиры фосфорной кислоты с двумя алифатическими радикалами**, содержащими от 8 до 16 углеродных атомов, или нейтральные переносчики. В случае эфиров фосфорной кислоты на поверхности мембраны устанавливается равновесие

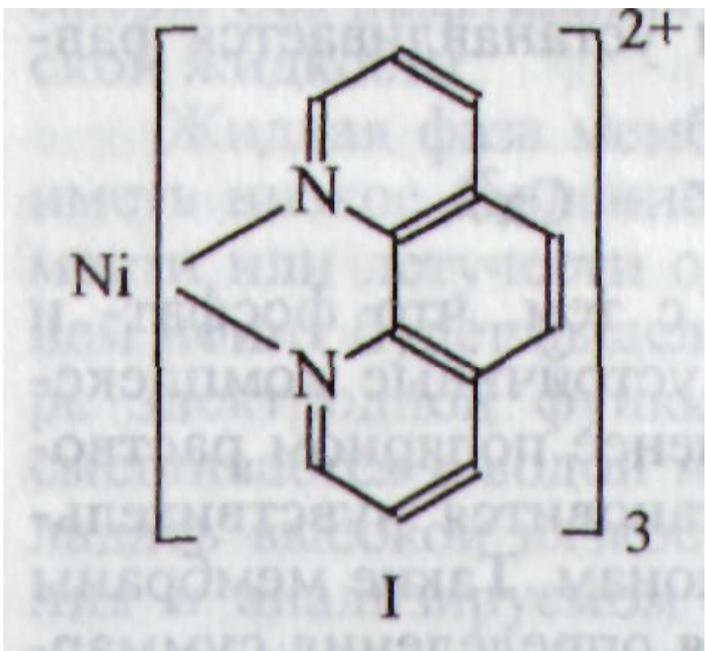


$[\text{Ca}^{2+}]$: $10^{-1} - 10^{-5}$ М. Определению кальция мешают ионы стронция, магния, бария

Высокой селективностью по отношению к ионам тяжелых металлов обладают иониты с активными группами, содержащими серу (замещенные тиогликолевой кислоты и др.). Использование таких электродов ограничено из-за склонности серосодержащих соединений к окислению и взаимодействию с ионами водорода.

Электроды с анионной функцией

К электродам с анионной функцией относятся мембраны, которые в качестве ионитов содержат комплексы положительно заряженных переходных металлов с нейтральными органическими лигандами, например с **о-фенантролином**. Комплексные соли типа $ML_3(NO_3)_2$, где **L** - лиганд, функционируют как анионообменники. На основе комплексов с **Ni** разработаны электроды, селективные к ионам ClO_4^- , NO_3^- , BF_4^- , Cl^- .



$$E = const - \frac{RT}{F} \ln a_{NO_3^-}$$

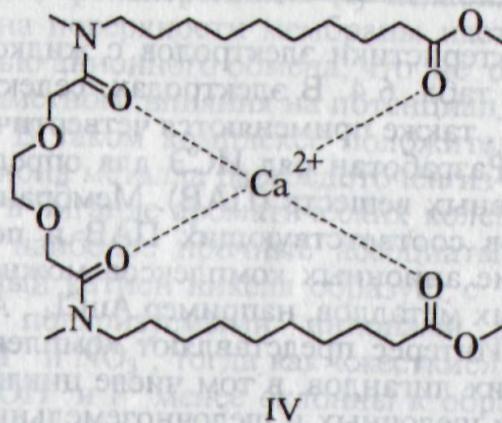
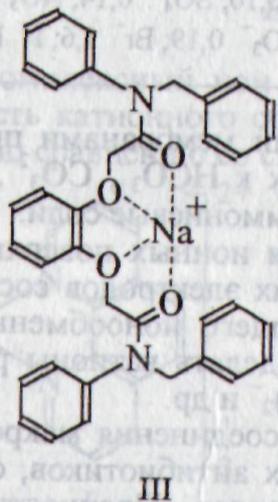
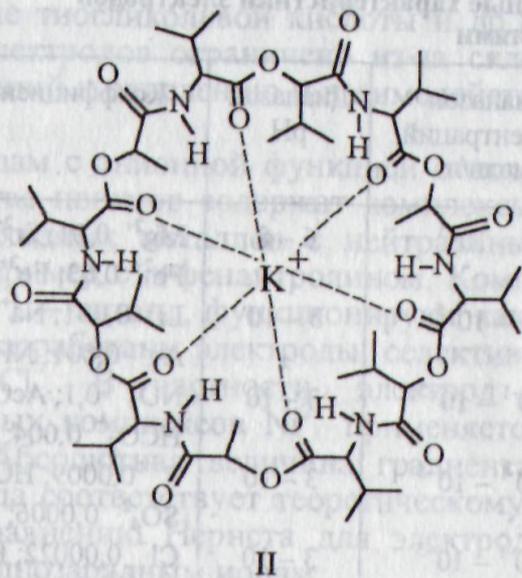
Фенантролиновые комплексы **Co** используются для определения ионов ClO_4^- , Br^- и I^- .

Для определения **нитрат-ионов** используются также четвертичные аммониевые и фосфониевые соли. Электроды характеризуются крутизной электродной функции, близкой к теоретической, в диапазоне концентраций от 10^{-1} до 10^{-5} моль/л. Коэффициенты селективности по отношению к ионам Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-} не превышают 10^{-2} .

Ионообменники на основе солей тетраалкиламмония применяют для изготовления хлоридных электродов. В качестве органического катиона в них используется **диметилдистеариламмоний**. Электроды можно применять для измерения активности ионов хлора в присутствии сульфид-ионов,

Комплексные соединения макроциклических лигандов, в том числе циклических антибиотиков, **с катионами щелочных и щелочноземельных металлов**. Прочность комплексов, состав которых обычно отвечает соотношению 1:1, определяется тем, что в них **катион металла**, попадая во внутреннюю полость, **удерживается** в ней электростатическим **притяжением атомов кислорода**, электронные пары которых ориентированы внутрь цикла. Основное условие для образования таких комплексов - **соответствие внутримолекулярной полости лиганда размерам иона металла**.

Благодаря хорошей растворимости макроциклов в неводных средах они способны переводить катионы щелочных и щелочноземельных металлов из водной фазы в органическую. При этом макроциклические соединения можно уподобить челноку, снующему через границу раздела мембрана/анализируемый раствор. Подобные соединения называют еще **мембрано-активными комплексонами (МАК)** или **нейтральными переносчиками**.

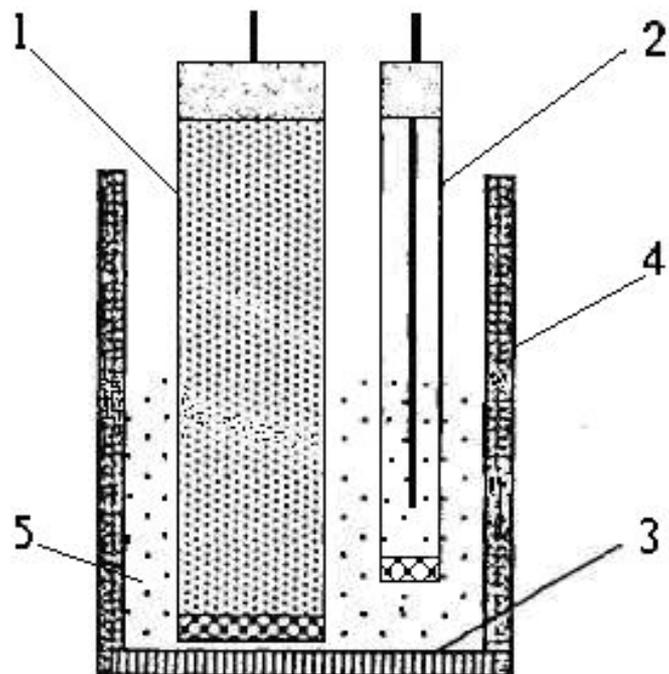


Структурные формулы
валиномицина (II) и некоторых
соединений с открытой цепью
(III, IV), являющихся
нейтральными переносчиками

Раствор **валиномицина в
дифениловом эфире** является
основой мембраны калий-
селективного электрода. При
определении калия в
присутствии натрия **коэффици-
циент селективности $< 10^{-4}$** .
Электрод позволяет
определять калий в диапазоне
концентраций от 10^{-1} до 10^{-5}
моль/л. Единственным
мешающим ионом, является
ион аммония.

Известны специфические нейтральные переносчики (депсипептиды, макротетролиды, полиэфиры, диамиды карбоновых кислот и др.), которые используются в электродах, селективных к ионам Li^+ , Na^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} .

Газочувствительные электроды



Схематическое изображение газочувствительного электрода:

- 1 - индикаторный электрод;
- 2 - электрод сравнения;
- 3 - газопроницаемая мембрана;
- 4 - пластиковая трубка;
- 5 - внутренний раствор

Типы газочувствительных электродов

Определяемое вещество	Равновесие во внутреннем растворе	Ион, к которому чувствителен электрод
NH ₃	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ $x\text{NH}_3 + \text{M}^{n+} = \text{M}(\text{NH}_3)_x^{n+}$	H ⁺
SO ₂	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	Ag ⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺
NO ₂	$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- + 2\text{H}^+$	H ⁺
H ₂ S	$\text{H}_2\text{S} = \text{S}^{2-} + 2\text{H}^+$	H ⁺ , NO ₃ ⁻
HCN	$2\text{HCN} + \text{Ag}^+ = \text{Ag}(\text{CN})_2^- + 2\text{H}^+$	S ²⁻
HF	$\text{HF} = \text{H}^+ + \text{F}^-$	Ag ⁺
CO ₂	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	F ⁻
Cl ₂ , Br ₂ , I ₂	$\text{X}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^+ + \text{XO}^- + \text{X}^-$	H ⁺
		H ⁺ , X ⁻

Потенциометрические биосенсоры

Если индикаторная реакция катализируется ферментами, то электрохимические системы называют **ферментными электродами**.

В ферментных электродах в качестве электрохимических датчиков применяют платиновые, серебряные, графитовые, различные ионоселективные и газочувствительные электроды. При контакте фермента с исследуемым веществом в приэлектродном слое происходит ферментативная реакция.

Если продукт этой реакции электрохимически активен, то по изменению потенциала (или тока) электрода можно судить о количестве определяемого вещества.

Основные типы реакций, приводящих к изменению потенциала ферментного электрода:

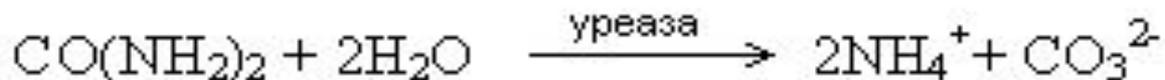
реакции с образованием H_2O_2 ;

реакции, сопровождающиеся изменением pH среды;

реакции с выделением CO_2 или NH_3 ;

реакции с образованием NH_4^+ , CN^- или других ионов;

реакции с образованием обратимой редокс-пары, например, I_2/I^- или хинон/гидрохинон.



Определяемое вещество	Фермент	Специфичность датчика	Диапазон концентра- ций, моль/л
Мочевина	Уреаза	NH_4^+	$10^{-2}-10^{-5}$
Глюкоза	Глюкозооксидаза	NH_3	$10^{-2}-10^{-4}$
Креатинин	Креатининаза	CO_2	$10^{-2}-10^{-4}$
L-Аминокислоты	L-Аминокислотная оксидаза	H^+	$10^{-1}-10^{-3}$
L – Тирозин	L-Тирозиндекарбо- ксилаза	I^-	$10^{-3}-10^{-4}$
Пенициллин	Пенициллиназа	CO_2	$10^{-2}-10^{-4}$
Амигдалин	В-Глюкозидаза	NH_4^+	$10^{-2}-10^{-4}$
Нитрит	Нитритредуктаза	CO_2	$10^{-1}-10^{-4}$
		H^+	$10^{-2}-10^{-4}$
		CN^-	$10^{-2}-10^{-5}$
		NH_3	$10^{-2}-10^{-4}$

Электрогравиметрический анализ

Электролиз при постоянной силе тока (гальваностатический режим).

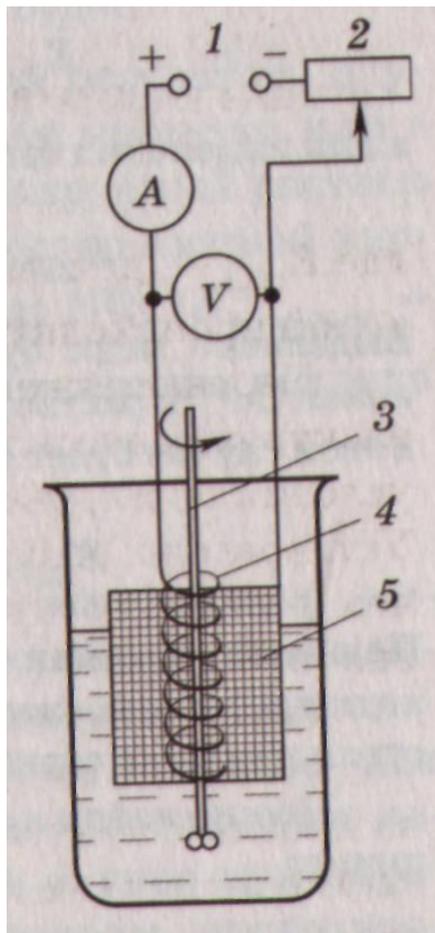


Схема установки для проведения электролиза

По сдвигу потенциала можно судить о полноте извлечения определяемого иона и установить момент окончания электролиза.

Если ошибка анализа не должна превышать 0,1 %, то

$$\Delta E = \frac{0,059}{z} \cdot \lg 0,001 \approx -\frac{0,18}{z} (B)$$

Электролизом в гальваностатическом режиме иногда возможно провести электрогравиметрическое разделение компонентов и анализ систем, содержащих несколько ионов. Например, **выделение меди в присутствии цинка**

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,345 + \frac{0,058}{2} \lg 0,1 = 0,316B,$$

В начале

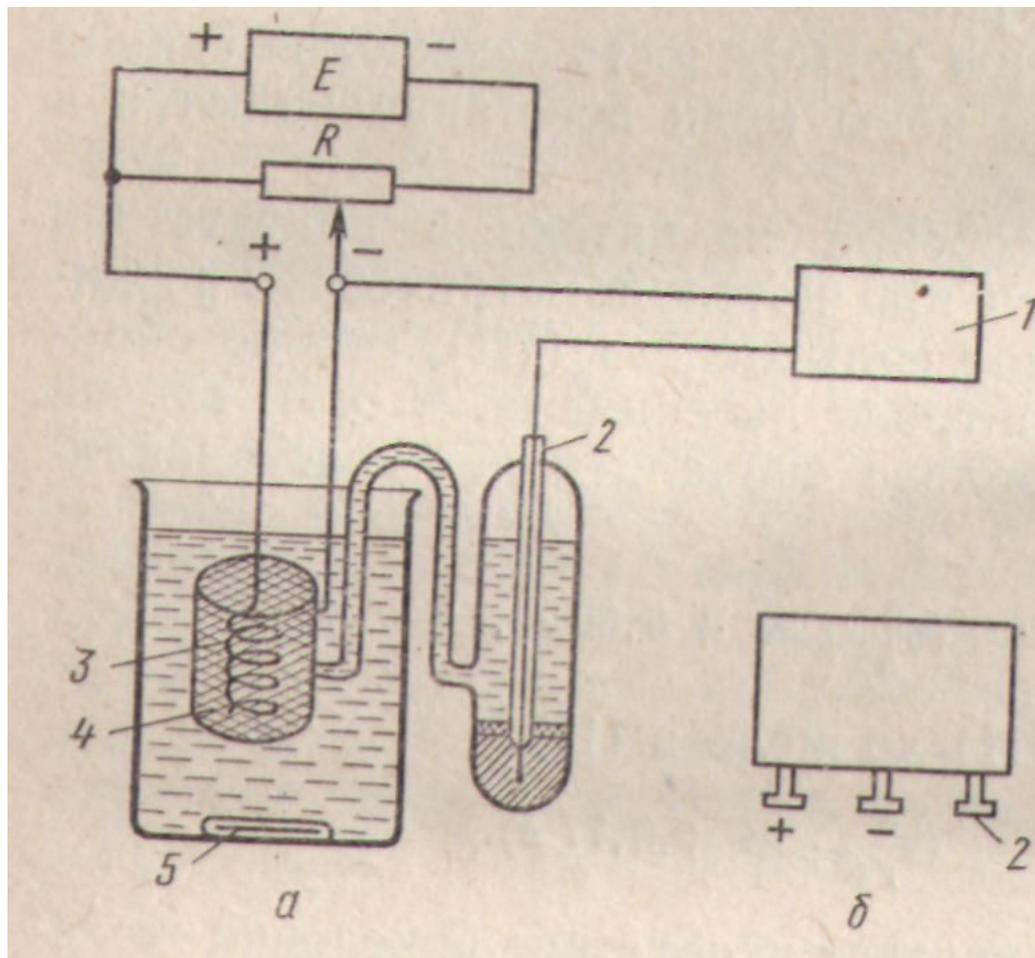
$$E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,345 + \frac{0,058}{2} \lg 10^{-6} = 0,171B.$$

В конце выделения Cu

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,764 + \frac{0,058}{2} \lg 0,1 = -0,793B$$

В начале выделения Zn

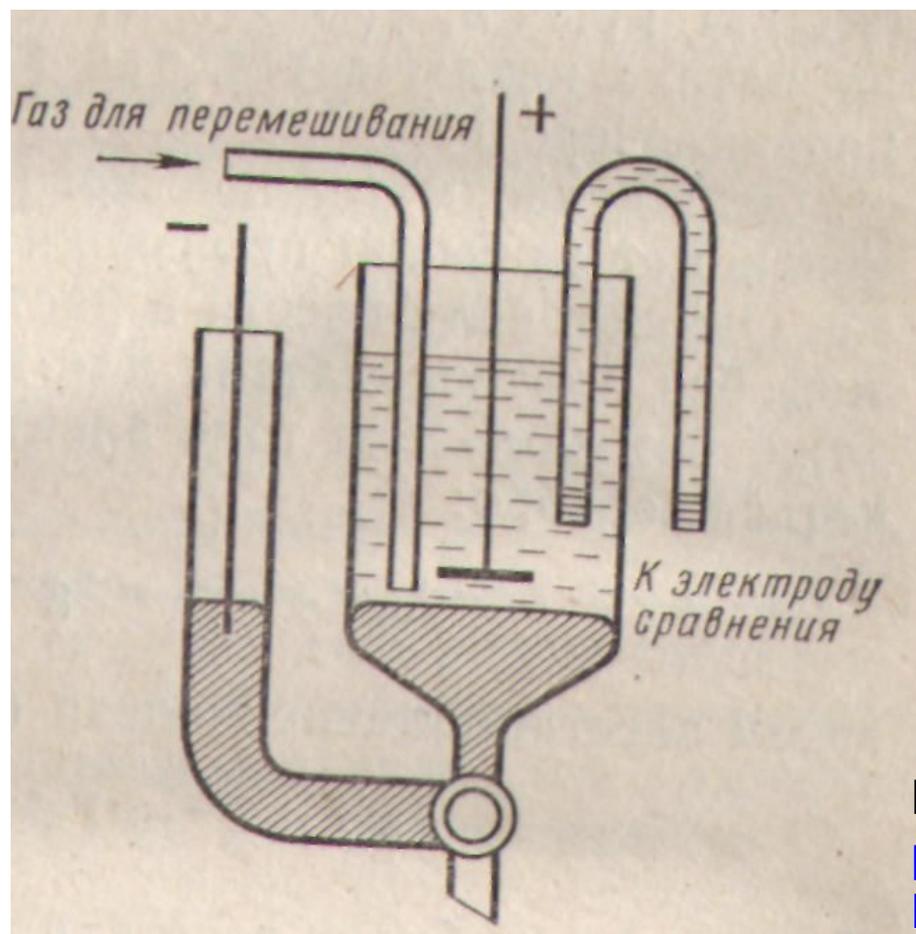
Электролиз при контролируемом потенциале.



Трехэлектродная схема для электролиза на платиновом электроде (при использовании потенциостата):

- 1-потенциометр;
- 2-каломельный электрод;
- 3-платиновый анод;
- 4-платиновая сетка (катод);
- 5-магнитная мешалка

Схема ячейки для электролиза на ртутном катоде



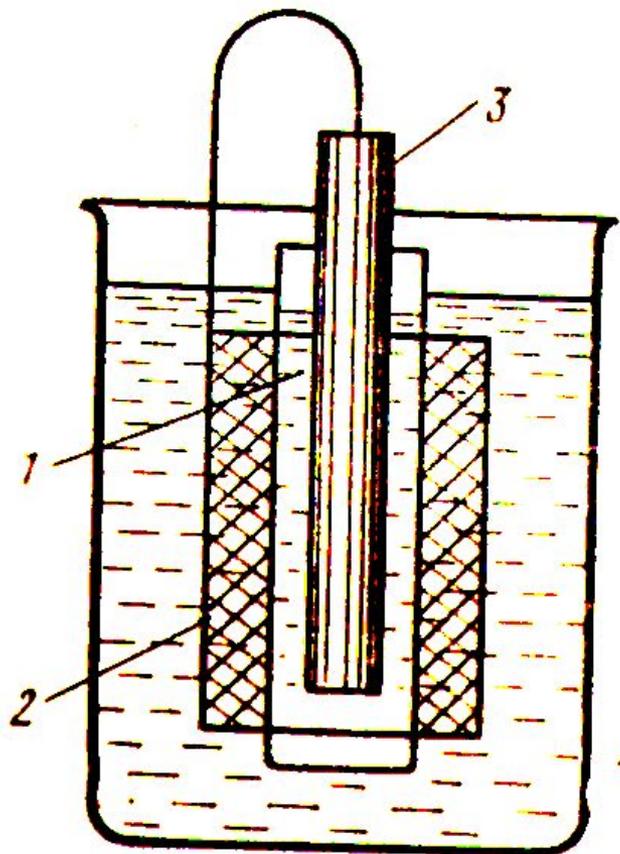
Преимущества: большая величина перенапряжения водорода и образование амальгамы многими металлами.

При электролизе кислых растворов на ртутном катоде **выделяются железо, медь, никель, кобальт, цинк, германий, серебро, кадмий, индий, олово, хром, молибден, свинец, висмут, селен, теллур, ртуть, золото, платина, иридий, родий и палладий.**

Плохо осаждаются марганец, рутений, мышьяк и сурьма.

Полностью остаются в растворе алюминий, бор, бериллий, тантал, ниобий, вольфрам, р. з. э., титан, цирконий, уран, ванадий и плутоний.

ВНУТРЕННИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ



Конструкция ячейки при использовании метода внутреннего электролиза:
1-пористая перегородка; **2**-цилиндр из платиновой сетки; **3**-цинковый стержень

После короткого замыкания оба электрода должны принять одинаковый потенциал, при котором **медь осаждается на платине**

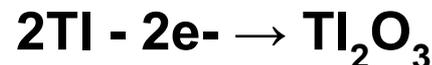


а цинк переходит в раствор :



Определив привес платинового электрода, находят содержание ионов меди в растворе.

Для определения таллия (III) в анализируемый раствор погружают платиновый анод и электрод из двуокиси свинца. **На платиновом аноде** происходит окисление таллия и осаждение в виде окиси:



Двуокись свинца восстанавливается до ионов Pb^{2+} и переходит в раствор



Основной недостаток метода анализа - большие затраты времени.

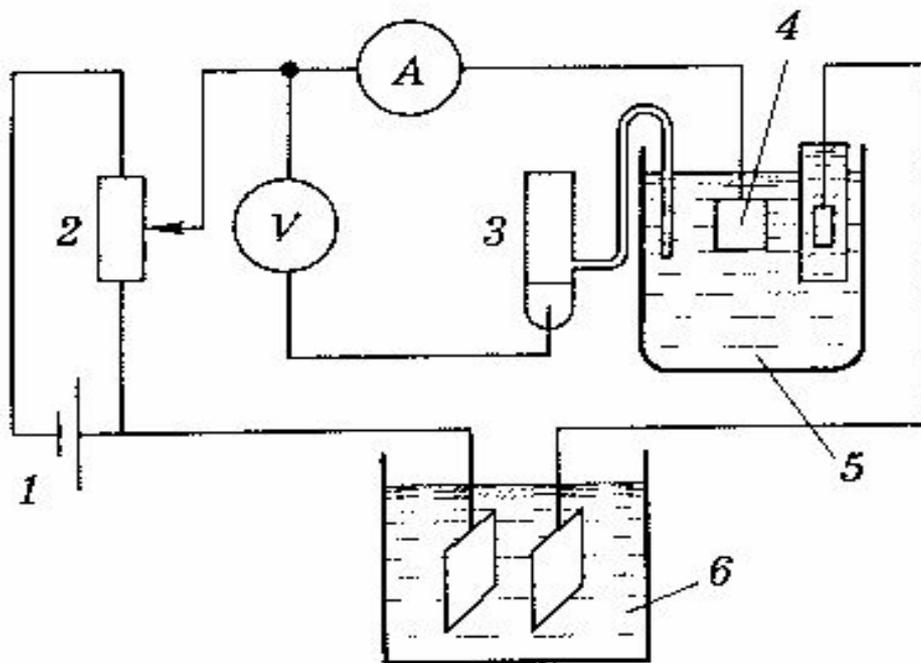
КУЛОНОМЕТРИЯ

$$g = \frac{MQ}{nF} = \frac{Mit}{nF} \quad (1)$$

Различают **прямую кулонометрию** (кулонометрия при постоянном контролируемом потенциале) и **кулонометрическое титрование** (кулонометрия при постоянном контролируемом токе).

При проведении кулонометрического анализа необходимо соблюдать следующие требования:

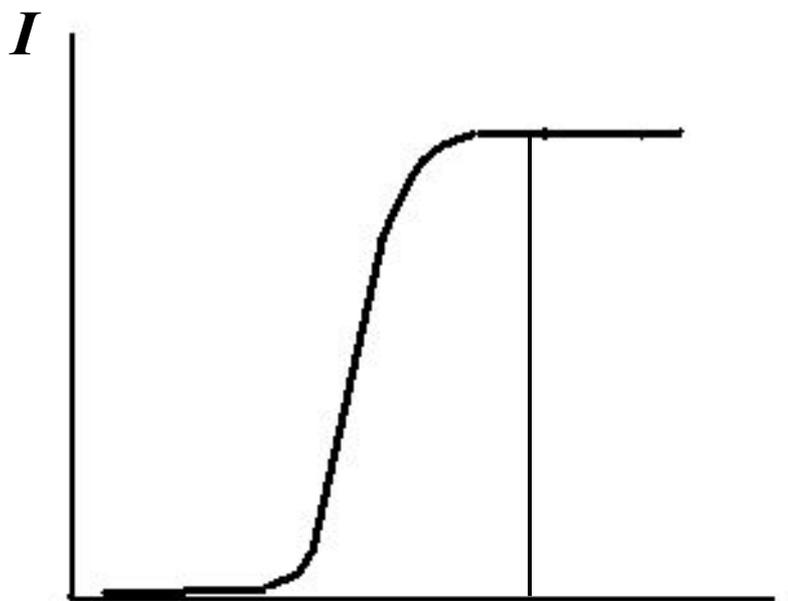
- 1) выход по току $\eta = 100\%$.
- 2) необходимо иметь способ обнаружения конца электрохимической реакции.



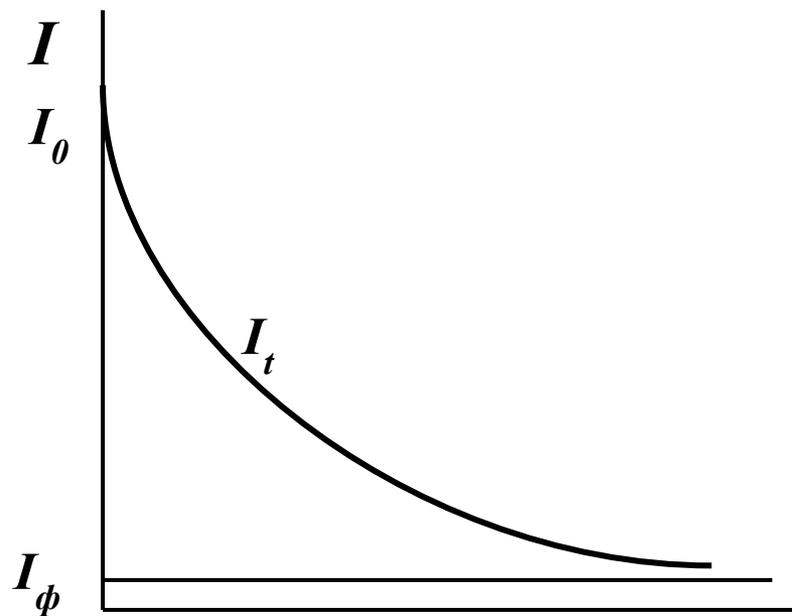
В прямом методе анализ проводят при постоянном потенциале рабочего электрода, который соответствует плато предельного тока

Схема установки для потенциостатической кулонометрии:

- 1 — аккумуляторная батарея; 2 — делитель напряжения; 3 — электрод сравнения; 4 — рабочий электрод; 5 — исследуемый раствор; 6 — кулонометр



$E_{раб.}$ E



$$I_t = I_0 e^{-kt} \quad (2)$$

$$Q = \int_0^{\infty} I_t dt \quad (3)$$

$$Q = \int_0^{\infty} I_0 e^{-kt} dt = \frac{I_0}{k} \quad (4)$$

$$\ln I_t = \ln I_0 - kt \quad (5)$$

