

Задание:

1. Изучить теоретическую часть.
2. Письменно ответить на контрольные вопросы.
3. Отчеты отправить на эл. почту bandreeva68@mail.ru не позже окончания занятия по расписанию.

Прямые и косвенные электрохимические методы

В основе электрохимических методов анализа и исследования лежат процессы, протекающие на электродах или в межэлектродном пространстве. Любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с концентрацией анализируемого раствора и поддающийся правильному измерению, может служить аналитическим сигналом.

Известны две разновидности электрохимических методов: без протекания электродной реакции (кондуктометрия) и основанные на электродных реакциях – в отсутствие тока (потенциометрия) или под током (вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия).

Потенциометрия объединяет методы, основанные на измерении эдс обратимых электрохимических цепей, когда потенциал рабочего электрода близок к равновесному значению. Потенциометрия включает редоксметрию, ионометрию и потенциометрическое титрование.

Вольтамперометрия (например, полярография, амперометрия) основана на исследовании зависимости тока поляризации от напряжения, прикладываемого к электрохимической ячейке, когда потенциал рабочего электрода значительно отличается от равновесного значения.

Кулонометрия объединяет методы анализа, основанные на измерении количества вещества, выделяющегося на электроде в процессе электрохимической реакции в соответствии с законами Фарадея. При кулонометрии потенциал рабочего электрода отличается от равновесного значения. Различают потенциостатическую и гальваностатическую кулонометрию.

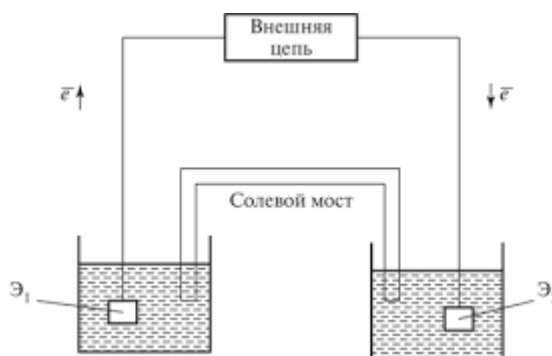
Кондуктометрический анализ основан на изменении концентрации вещества или химического состава среды в межэлектродном пространстве; он не связан с потенциалом электрода, который обычно близок к равновесному значению. Кондуктометрия включает прямые методы анализа (используемые, например, в солемерах) и косвенные (например, в газовом анализе).

Различают **прямые и косвенные электрохимические методы**. В прямых методах используют зависимость силы тока (потенциала и т.д.) от концентрации определяемого компонента. В косвенных методах силу тока (потенциал и т. д.) измеряют с целью нахождения конечной точки титрования определяемого компонента подходящим титрантом, т.е. используют зависимость измеряемого параметра от объема титранта.

Для любого рода электрохимических измерений необходима электрохимическая цепь или электрохимическая ячейка, составной частью которой является анализируемый раствор.

Электрохимическая ячейка

Все электрохимические измерения проводятся с использованием **электрохимической ячейки** – раствора, в который погружены электроды. Окислительно-восстановительная реакция может протекать не только при непосредственном контакте веществ, но и при их пространственном разделении солевым мостиком.



Солевой мостик (электролитический ключ) представляет собой трубку, наполненную концентрированным раствором электролита и погруженную своими концами в два других электролита, являющихся основными частями электрохимической ячейки.

Полная электрическая цепь состоит из электрохимической ячейки или цепи (пара электродов в растворе электролита) и внешней цепи (металлические проводники и измерительное устройство). В электродах, а также внешних проводниках электричество переносится электронами. Они движутся от электрода-восстановителя Э_1 к электроду-окислителю Э_2 . В растворе электричество переносят ионы, ионная проводимость на поверхности электродов переходит в электронную.

Электродов может быть два или три: **индикаторный**, действующий как датчик, реагирующий на состав раствора или другой фактор воздействия,

либо **рабочий** электрод, если под действием тока в электролитической ячейке происходит значительное изменение состава раствора, электрод **сравнения** и иногда **вспомогательный** электрод. Электрод сравнения служит для создания измерительной цепи и поддержания постоянного значения потенциала индикаторного (рабочего) электрода. Вспомогательный электрод включают вместе с рабочим электродом в цепь, через которую проходит электрический ток. На электродах происходят различные физические и химические процессы, о степени протекания которых можно судить путём измерения напряжения, силы тока, электрического сопротивления, электрического заряда или подвижности заряженных частиц в электрическом поле.

Потенциометрические методы анализа. Ионометрия.

Потенциометрические методы основаны на измерении разности потенциалов индикаторного электрода и электрода сравнения или, точнее, *электродвижущих сил* (ЭДС) различных цепей, поскольку экспериментально измеряется именно ЭДС, являющаяся разностью потенциалов.

Равновесный потенциал индикаторного электрода связан с активностью и концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:

$$E = E^{\circ} + R T / (n F) \ln (a_{\text{окис}} / a_{\text{восст}})$$

R - универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль · К); T - абсолютная температура; F - постоянная Фарадея (96500 Кл/моль); n - число электронов, принимающих участие в электродной реакции; $a_{\text{окис}}$, $a_{\text{восст}}$ - активности соответственно окисленной и восстановленной форм редокс-системы; E° - стандартный потенциал редокс-системы.

Подставляя $T = 298,15$ К и числовые значения констант в уравнение, получаем:

$$E = E^{\circ} + (0,059 / n) \lg (a_{\text{окис}} / a_{\text{восст}})$$

Методы прямой потенциометрии основаны на применении уравнения Нернста для нахождения активности или концентрации участника электродной реакции по экспериментально измеренной ЭДС цепи или потенциалу электрода. Наибольшее распространение среди прямых потенциометрических методов получил метод определения рН, но создание в последнее время надёжно работающих ионоселективных электродов значительно расширило практические возможности прямых методов. **Ионометрия** - это прямая потенциометрия, где индикаторным электродом служит ионоселективный электрод (ИСЭ). Ионоселективный электрод обладает избирательной чувствительностью к определённому виду ионов, от

содержания которых зависит его потенциал. Это удобный, простой современный метод. Продолжительность анализа определяется временем подготовки пробы, поскольку на само измерение тратится не более 2-3 мин. От других физико-химических методов ионометрия отличается, прежде всего, простотой методик выполнения измерения и невысокой стоимостью измерительных приборов.

Контрольные вопросы:

1. Что лежит в основе электрохимических методов анализа?
2. Классификация электрохимических методов.
3. В чем различие прямых и косвенных электрохимических методов?
4. Из чего состоит электрохимическая ячейка?
5. Что такое ионометрия?