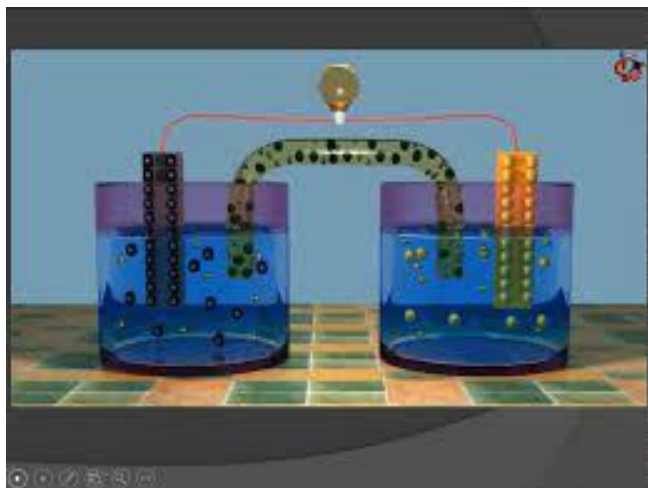


Лекция № 6



Электрохимия.	Электрохимические	процессы.
Гальванические	элементы.	Электролиз.
Электрохимические	методы	анализа.
Потенциометрическое титрование		

Электрохимия – это наука, изучающая процессы, протекающие на границе раздела фаз металл–электролит. Электрохимия определяется как наука, исследующая процессы и закономерности превращения энергии химических реакций в электрическую (гальванические элементы) и, наоборот, электрической энергии в химическую (электролиз).

Взаимное превращение электрической и химической энергии осуществляется в результате протекания электрохимических (окислительно-восстановительных) реакций. Отличительной особенностью электрохимических реакций является зависимость их энергии активации и скорости процесса от электродного потенциала.

Химическая энергия

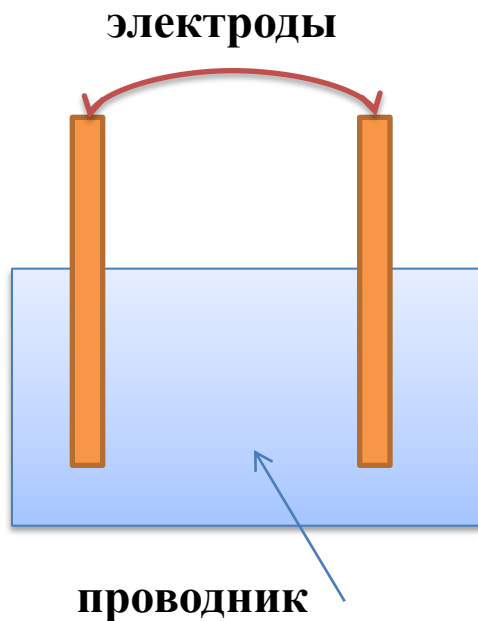


Электрическая энергия

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Процессы прямого превращения химической энергии в электрическую и обратно называются *электрохимическими процессами*.

Тип электрохимического процесса	Гальванические элементы и коррозия металлов	Электролиз
Определение	Процессы превращения химической энергии в электрическую	Процессы превращения электрической энергии в химическую



Электрохимическая система

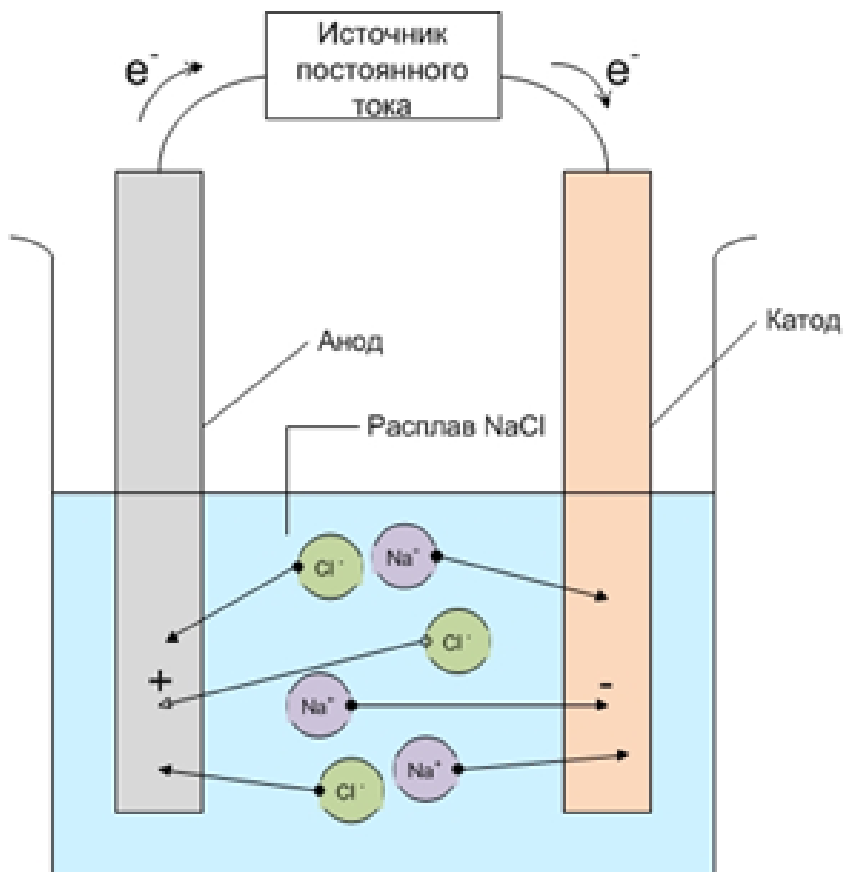
Ионным проводником служат растворы или расплавы электролитов. Electroдами являются проводники, имеющие электронную проводимость.

Для обеспечения работы электрохимической системы электроды замыкаются друг с другом металлическим проводником.

Классификация веществ, способных проводить электрический ток

Вещества, способные проводить электрический ток, принято делить на две группы:

	проводники первого рода	проводники второго рода
носители электрических зарядов	электроны	ионы
вещества	металлы и их сплавы	растворы и расплавы электролитов



В соответствии с теорией электролитической диссоциации при наложении внешнего постоянного электрического поля в растворе возникает направленное движение ионов к соответствующим полюсам: положительно заряженные ионы (катионы) движутся к отрицательно заряженному электроду - катоду, а отрицательно заряженные ионы (анионы) - к положительно заряженному электроду - аноду.

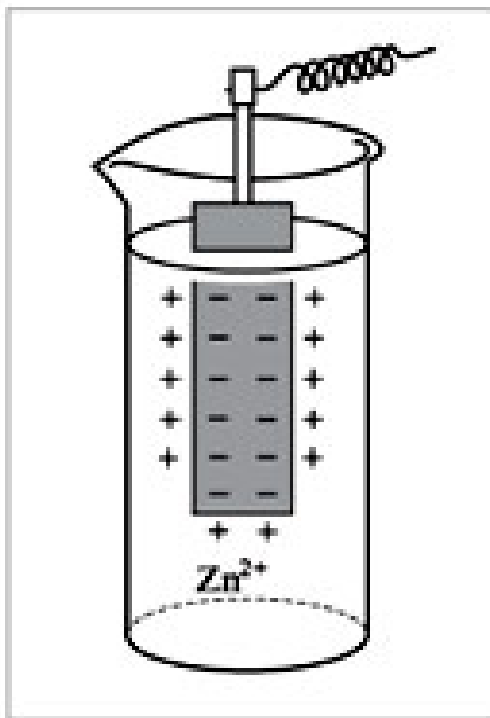
Анод(+) – положительно заряженный электрод, на аноде **о**кисляются (теряют электроны) анионы

(**ААО**) – к **А**ноду идут **А**нионы, **О**кисление

Катод(-) – отрицательно заряженный электрод, на катоде **в**осстанавливаются (присоединяют электроны) катионы металлов и ионы H^+

(**ККВ**) – К **К**атоду идут **К**атионы, **В**осстановление

Схема электрода



Система, состоящая из контактирующих проводников первого рода (металл) и второго рода (раствор электролита), на межфазной границе которых возникает двойной электрический слой, называется **электродом**.

Схему электрода изображают в виде вертикальной черты, которая разделяет твердую и жидкую фазы

Ох / Red
Meⁿ⁺ / Me
ж.ф. / т.ф.

Виды электрических потенциалов

В зависимости от природы соприкасающихся фаз различают следующие виды электрических потенциалов: электродный, окислительно-восстановительный, диффузионный, мембранный..

Электродный потенциал возникает на границе металл - раствор в результате протекания на межфазной границе окислительно-восстановительных реакций, связанных с переходом через нее катионов металла.

Окислительно-восстановительный (редокс) потенциал возникает на границе раздела фаз в системе, состоящей из инертного проводника первого рода и раствора, содержащего сопряженную окислительно-восстановительную пару, в результате протекания на межфазной границе окислительно-восстановительных реакций, связанных с переходом через нее электронов

Диффузионным потенциалом называется потенциал, возникающий на границе раздела двух растворов, содержащих один и тот же электролит в разной концентрации, или двух растворов разных электролитов, содержащих ионы с различной подвижностью.

Мембранным потенциалом называется потенциал, возникающий между сторонами мембраны с избирательной проницаемостью, разделяющей два раствора различного состава

Механизмы возникновения электродного потенциала

При погружении металла в раствор его одноименной соли, в системе «металл – раствор» устанавливается равновесие:



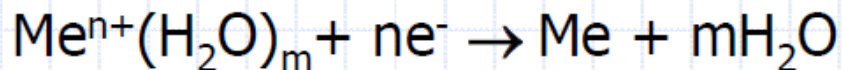
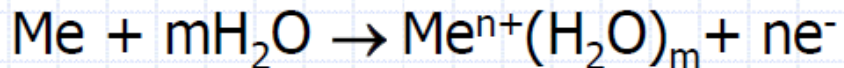
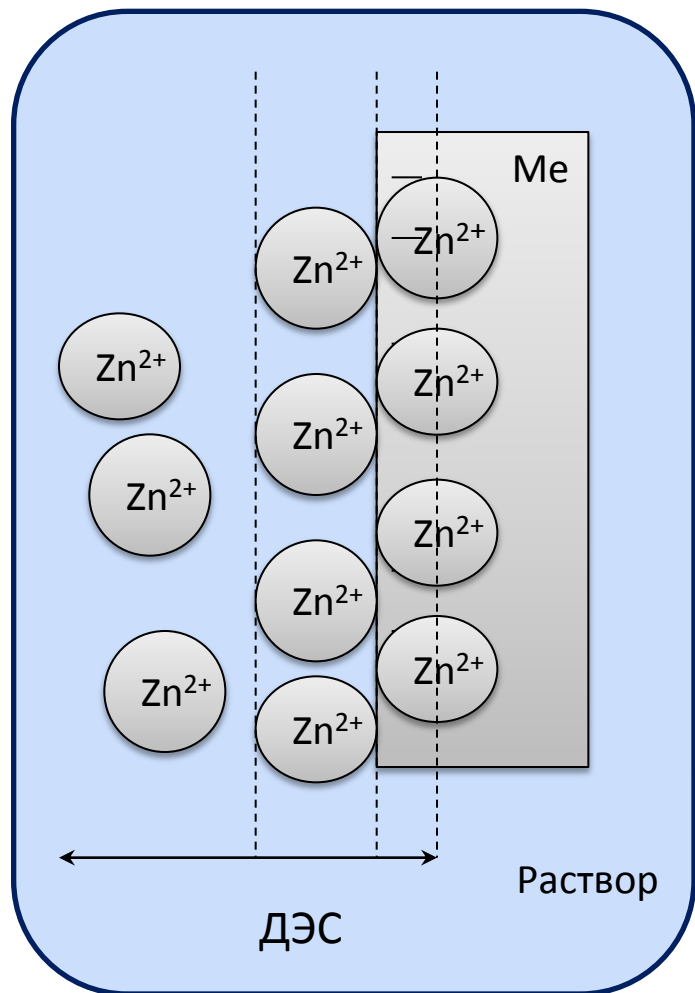
Данная реакция называется электродной реакцией.

Ионы Me^{n+} – потенциалопределяющими ионами (ПОИ).

На поверхности раздела фаз образуется ДЭС и возникает скачок равновесного потенциала

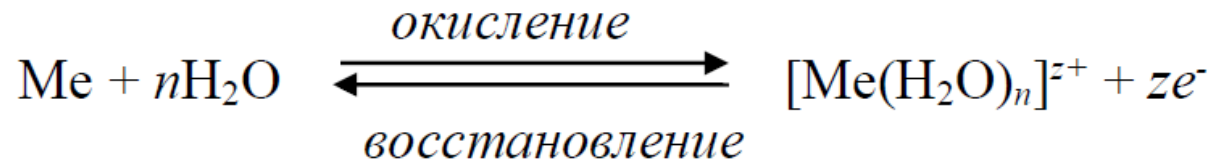
ДЭС образуется:

- а) за счет выхода ионов из металла
- б) за счет адсорбции ионов на поверхности металла



Виды электрических потенциалов

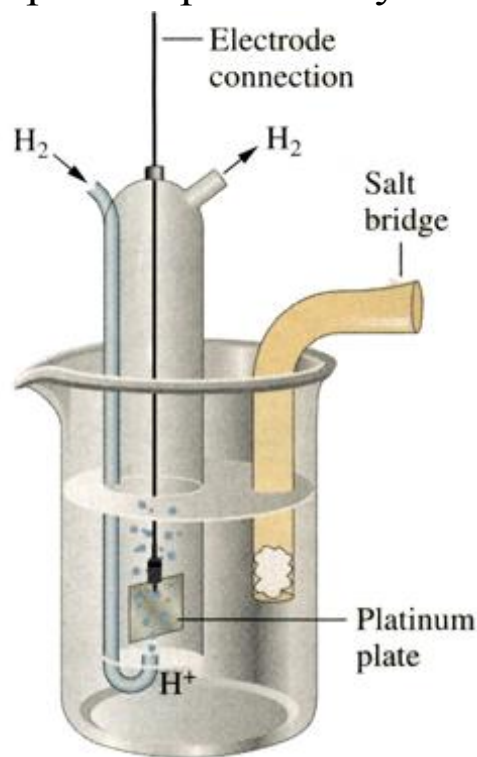
Электродный потенциал возникает на границе металл - раствор в результате протекания на межфазной границе окислительно-восстановительных реакций, связанных с переходом через нее катионов металла.



Потенциал, возникающий на границе металл - раствор при активности потенциалопределяющих ионов в растворе 1 моль/л и температуре 298 К, называется **стандартным электродным потенциалом**. Его значение зависит только от природы металла.

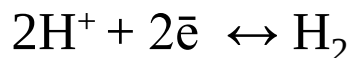
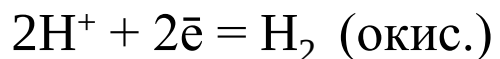
Стандартный водородный электрод

Абсолютное значение стандартного электродного потенциала невозможно ни измерить, ни рассчитать. Его можно определить только по отношению к какому-либо электроду, выбранному в качестве эталона. Таким эталоном служит **стандартный водородный электрод**, значение потенциала которого условно принято равным нулю.



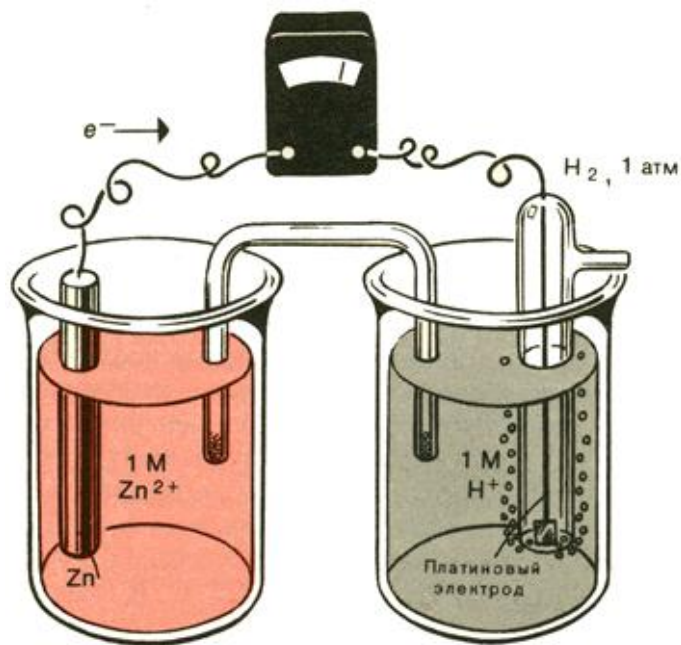
Стандартный водородный электрод представляет собой пластинку из платины, покрытую платиновой чернью и опущенную в раствор кислоты с активностью ионов водорода 1 моль/л; пластинка обдувается потоком газообразного водорода под давлением 1 атм (101325 Па)

Потенциал стандартного водородного электрода для всех температур условно принят за ноль



Электродным потенциалом (φ) называют максимальную разность потенциалов, возникающую на границе твердая фаза – раствор в момент установления равновесия

Именно по отношению к стандартному водородному электроду с помощью гальванического элемента измеряются потенциалы остальных электродов (окислительно-восстановительных систем)



Стандартным электродным потенциалом считают потенциал, возникающий при погружении металлического электрода в раствор собственной соли при стандартных условиях ($T = 298$, концентрация катионов металла – $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и измеренный относительно водородного электрода.

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Me}^{n+}]$$

**Электрохимический элемент
с цинковым и водородным электродами.**

Электродвижущая сила элемента

Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется *электродвижущей силой (ЭДС) элемента*. Она равна разности равновесных потенциалов катода и анода элемента.

Максимальная электрическая работа гальванического элемента при превращении одного моля вещества ($A_{\text{МЭ}}$), равна произведению разности потенциалов (ЭДС гальванического элемента) на количество электричества:

$$A_{\text{МЭ}} = nF\Delta E,$$

где ΔE – ЭДС гальванического элемента;

F – постоянная Фарадея; $96487 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$.

n – число электронов токообразующей реакции.

С другой стороны, максимальная полезная работа ($A_{\text{МП}}$), которую может совершить система при протекании реакции при постоянном давлении, равна энергии Гиббса реакции (ΔG):

$$A_{\text{МП}} = -\Delta G.$$

Так как $A_{\text{МП}} = A_{\text{МЭ}}$, получим:

$$\Delta E = -\Delta G / nF.$$

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

Электродвижущая сила элемента

Энергия Гиббса реакции зависит от активностей (a) исходных веществ и продуктов реакции:

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln a,$$

где ΔG^0 – стандартная энергия Гиббса реакции;

T – абсолютная температура;

R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль К;

a – активность веществ.

Для реакции $aA + bB = cC + dD$ энергия Гиббса равна:

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln \frac{a_A^a a_B^b}{a_C^c a_D^d}. \quad \Delta E = -\Delta G / nF.$$

$$\Delta E = -\frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^a a_B^b}{a_C^c a_D^d}.$$

Электродвижущая сила элемента

$$\Delta E = -\frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^a a_B^b}{a_C^c a_D^d}.$$

При стандартных условиях (активности веществ равны единице)

$$\Delta E = -\Delta G / nF = \Delta E^0,$$

где ΔE^0 – стандартная ЭДС гальванического элемента.

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^a a_B^b}{a_C^c a_D^d}.$$

Полученное уравнение носит название уравнения Нернста. Оно выражает значение ЭДС элемента в зависимости от активности продуктов реакции и реагирующих веществ элемента. При активностях реагентов и продуктов реакции, равных единицам, получаем, что $\Delta E = \Delta E^0$. Значение ЭДС при активностях реагирующих веществ, равных 1, называется *стандартной ЭДС* гальванического элемента.

Уравнение Нернста (1889)

$$\text{Me}^{n+} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Me}^0 \quad \varphi = \varphi^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \lg C_{\text{Me}^{n+}},$$

φ – электродный потенциал [В], φ^0 – стандартный электродный потенциал - характеризует природу электрода; R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль), n – число электронов в электродной реакции, F – число Фарадея (96495 Кл), а $C_{\text{Me}^{n+}}$ – концентрация ионов металла в растворе, моль/л; T – температура раствора, Кельвин (298 К для стандартных условий);

При подстановке констант в выражение и переводе натурального логарифма в десятичный ($\ln = 2,3 \cdot \lg$), с учетом определенной температуры, уравнение Нернста принимает рабочий вид. Для 298 К уравнение Нернста имеет вид:

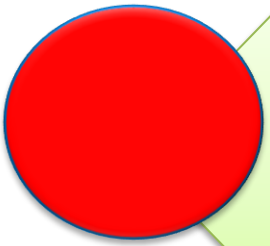
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}.$$

Основной количественной характеристикой гальванического элемента является электродвижущая сила (ЭДС), которая определяется как разность электродных потенциалов катода и анода.

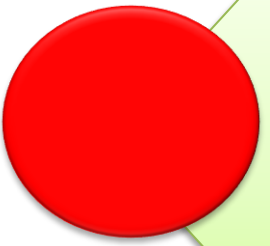
$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}.$$

Факторы, влияющие на величину электродного потенциала

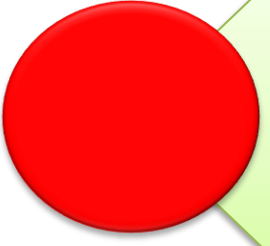
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \lg C_{\text{Me}^{n+}},$$



Природа металла: чем большей химической активностью обладает металл, тем легче он растворяется, тем *отрицательнее потенциал*.



Концентрация ионов металла в растворе: чем больше концентрация катионов в растворе, тем *положительнее потенциал*.



Температура: с повышением температуры потенциал становится более *положительным*.



Ряд напряжений металлов

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ / ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

Li Rb K Cs Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Cu Hg Ag Pt Au
 ↓
 активность металлов уменьшается →

Чем **отрицательнее** значение стандартного **электродного потенциала** металла, тем **выше его восстановительная способность** и ниже окислительная способность его катионов. Расположение металлов в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов представляет собой **ряд напряжений металлов**, позволяющий проводить сравнительную оценку их химических свойств.

	Na ⁺	Mg ⁺²	Zn ⁺²	Fe ⁺²	Ni ⁺²	Pb ⁺²	H ⁺	Cu ⁺²	Ag ⁺	Pt ⁺²	Au ⁺³
В	-2,71	-2,36	-0,76	-0,44	-0,23	-0,13	0	0,34	0,799	1,20	1,50

В гальваническом элементе металл, стоящий левее (с меньшим потенциалом), будет **анодом**, а металл, стоящий правее, – **катодом**

Все металлы, расположенные в электрохимическом ряду напряжений до водорода, имеют более отрицательный потенциал, чем у водорода, а следовательно, в стандартных условиях могут быть окислены H⁺. По этой причине эти металлы могут вытеснять водород из растворов разбавленных сильных минеральных кислот. Металлы, расположенные после водорода, не вытесняют водород из растворов разбавленных кислот

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ / ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

Li Rb K Cs Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Cu Hg Ag Pt Au

активность металлов уменьшается →

Потенциал водородного электрода зависит от концентрации катионов H^+ в растворе

$$\varphi (2H^+/H_2) = - 0,059pH$$

Из этого следует, что металлы, имеющие более отрицательный потенциал, чем $-0,413\text{ В}$ ($pH=7$), могут восстанавливать водород из воды. К ним относятся металлы, включая кадмий. Однако на практике не все металлы, расположенные до кадмия, вытесняют водород из воды, а металлы, расположенные до водорода – водород из растворов кислот. Это происходит потому, что при окислении некоторых металлов на их поверхности образуются нерастворимые пленки, препятствующие дальнейшему взаимодействию. Примером этому может служить пассивирование свинца в серной кислоте из-за нерастворимости соли $PbSO_4$. Металлы в ряду электрохимического напряжения до магния взаимодействуют с водой, магний вытесняет водород из горячей воды, а все последующие металлы, включая кадмий, образуют на поверхности нерастворимые гидроксиды и не взаимодействуют с водой.

Окислительно-восстановительные потенциалы

Окислительно-восстановительным называют **потенциал**, возникающий на границе платинового электрода и раствора, содержащего окисленную и восстановленную форму вещества.

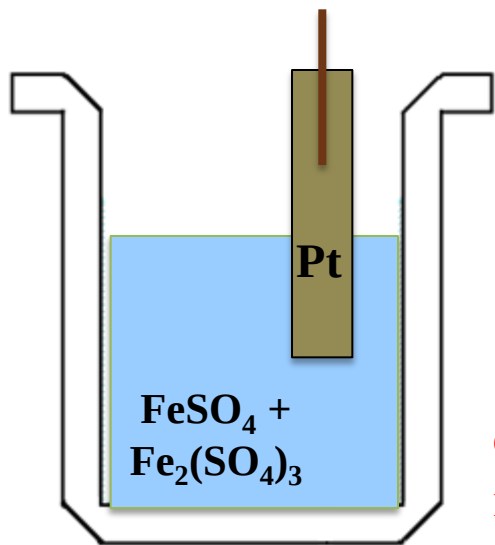


Схема электрода:



Электродная реакция:



**Уравнение
Нернста-Петерса**

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

Стандартным окислительно-восстановительным потенциалом $\varphi^0_{\text{ox/red}}$ считают потенциал, возникающий на платиновом электроде, погруженном в раствор с концентрацией окисленной и восстановительной формы, равной 1 моль/л при температуре 298 К.

Измеряют величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов относительно стандартного водородного электрода.

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы $\varphi^0_{\text{ox/red}}$

Электродная полуреакция	Потенциал, В
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	0,076
$\text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	0,252
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 12\text{e} = 2\text{Cr} + 7\text{H}_2\text{O}$	0,29
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$	0,401
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,588
$\text{J}_2 + 2\text{e} = 2\text{J}^-$	0,621
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{H}_2\text{O}$ (при pH=7)	0,815
$\text{Br}_2 + 2\text{e} = 2 \text{Br}^-$	1,09
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 12\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{CrOH}^{2+} + 5\text{H}_2\text{O}$	1,26
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$	1,39
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	2.01

Гальванические элементы:

Гальванический элемент – это устройство, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции непосредственно преобразуется в электрический ток. Гальванический элемент состоит из двух электродов, соединенных металлическим проводником. Работа гальванических элементов основана на пространственном разделении процессов окисления и восстановления.

электрохимические	концентрационные
Источником электрической энергии является химическая реакция	Источником электрической энергии служат процессы выравнивания концентраций растворов

Схема гальванической цепи

ТВ ₁	Ж ₁		KCl _{насыщ}		Ж ₂	ТВ ₂
φ ₁					φ ₂	
анод			Солевой мостик		катод	

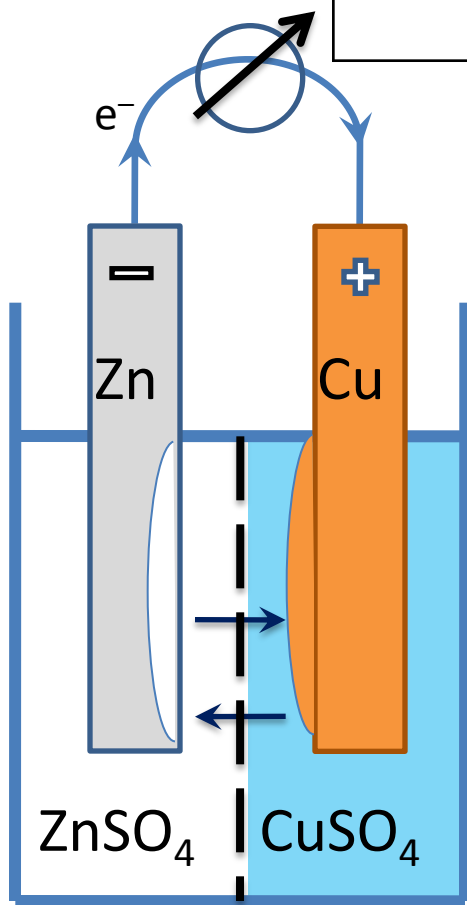
Правило «правого плюса»:

справа записывают более положительный электрод (катод), слева – более отрицательный (анод).

На катоде происходит процесс восстановления, на аноде – окисления

Гальванический элемент Якоби-Даниэля

Zn	ZnSO ₄	KCl _{насыщ}	CuSO ₄	Cu
φ ₁			φ ₂	
Zn - 2e → Zn ²⁺ (p-p)			Cu ²⁺ (p-p) + 2e → Cu	
анод			катод	



Гальванический элемент работает, пока не растворится весь анод или пока электродные потенциалы анода и катода не примут одинаковые значения.

ЭДС гальванического элемента рассчитывают

$$E = \varphi(\text{катод}) - \varphi(\text{анод})$$

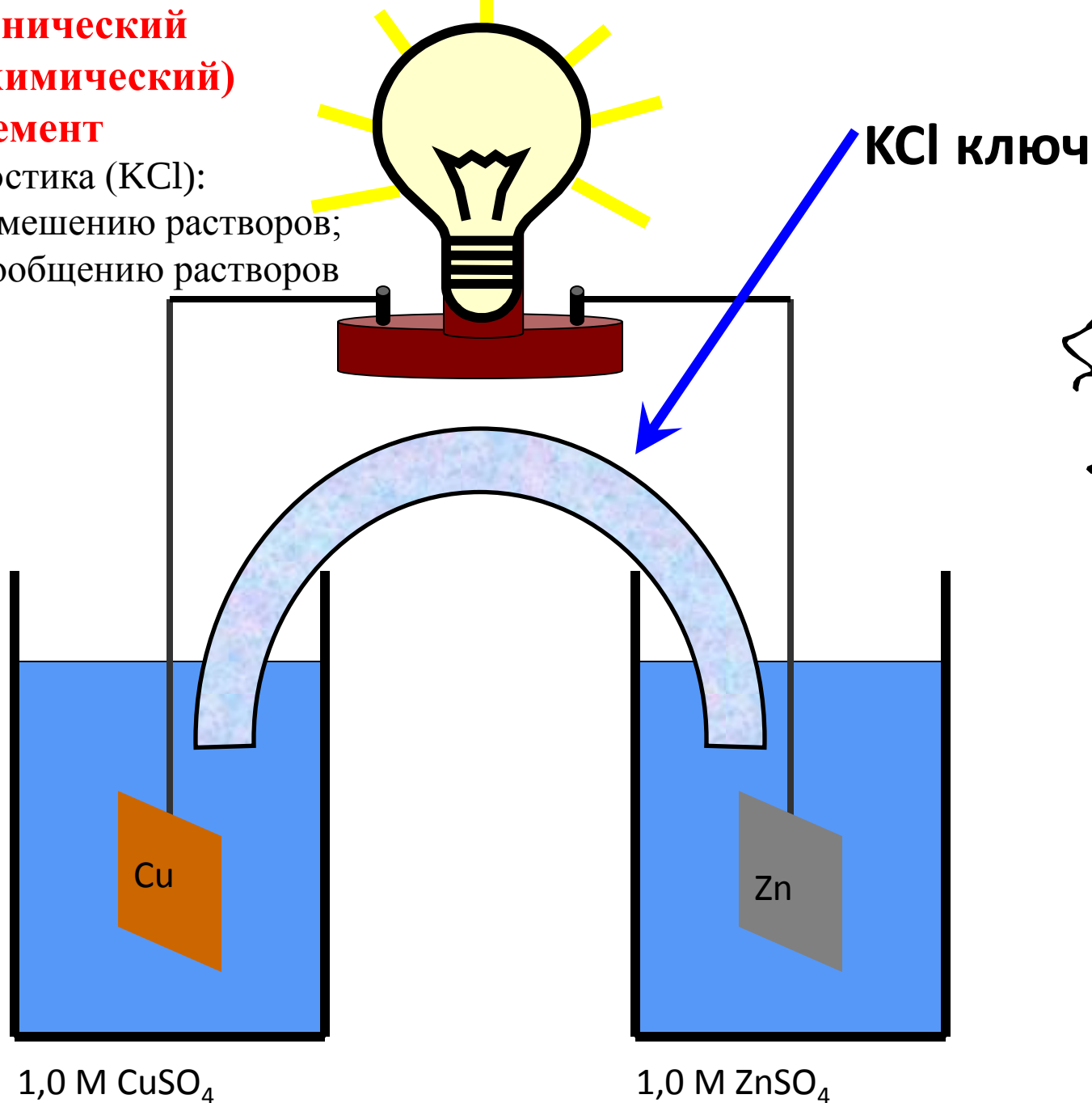
По значениям стандартных электродных потенциалов (при концентрации ионов металлов равной 1 моль/л) определяется ЭДС элемента:

$$\text{ЭДС} = \varphi^{\circ}_{\text{Cu}} - \varphi^{\circ}_{\text{Zn}} = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

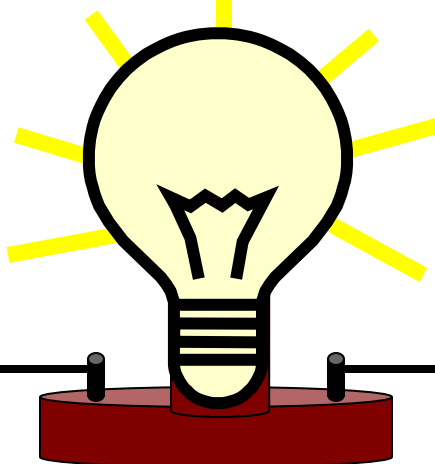
Гальванический (электрохимический) элемент

Роль солевого мостика (KCl):

- препятствует смешению растворов;
- способствует сообщению растворов



Гальванический
(электрохимический)
элемент

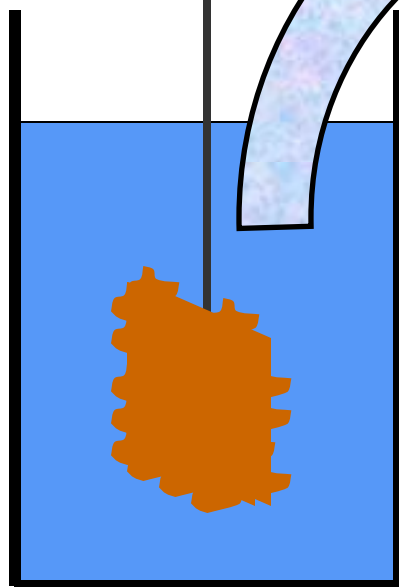


+

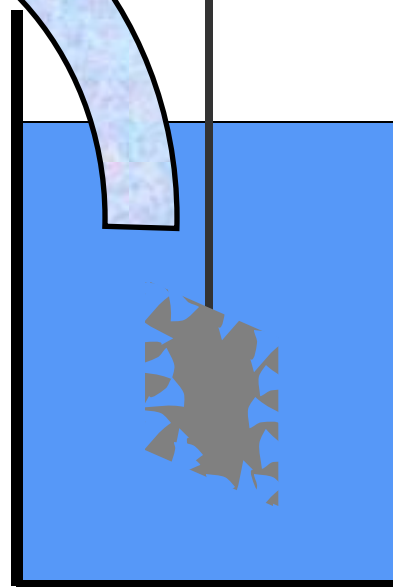
-

Катод:
 $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}$

Анод:
 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^{-}$



1,0 M CuSO_4



1,0 M ZnSO_4

	катод	анод
процесс	восстановление	окисление
реакция	$M^{n+}(p-p) + ne \rightarrow M^0$	$M^0 - ne \rightarrow M^{n+}(p-p)$
	$\varphi(k)$	$\varphi(a)$
	$\varphi(\text{катод}) > \varphi(\text{анод})$	

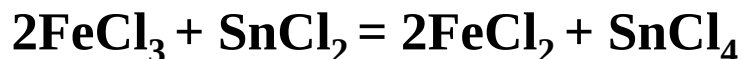
$$E = \varphi(\text{катод}) - \varphi(\text{анод})$$

$E > 0$ реакция возможна

$E < 0$ реакция невозможна

Направление окислительно-восстановительных реакций

Рассмотрим реакцию хлорида железа (III) с хлоридом олова (II), которая протекает по схеме:



Для окислительно-восстановительных реакций критерием направленности процесса может служить величины окислительно-восстановительных потенциалов.

Запишем полуреакции, каждая из которых характеризуется своим ox-red потенциалом

$\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$	Восстановление - катод	$\varphi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ В.}$
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sn}^{4+}$	Окисление - анод	$\varphi^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,153 \text{ В}$

Так как перемещение электрона возможно от электрода с меньшим потенциалом к электроду с большим потенциалом, так и окислительно-восстановительная реакция протекает от меньшего значения окислительно-восстановительного потенциала к большему. На электроде с меньшим значением φ идет процесс окисления, а на электроде с большим значением φ – восстановления.

$$\text{ЭДС} = \varphi(\text{катод}) - \varphi(\text{анод}) = 0.771 - (-0.153) = 0.924 \text{ В} > 0$$

Следовательно, в стандартных условиях катионы Fe^{3+} могут окислить катионы Sn^{2+}

Пример 1. Составьте схему гальванического элемента, в котором электродами являются магниевая и цинковая пластинки, опущенные в растворы их ионов с активной концентрацией 1 моль/дм³. Какой металл является анодом, какой катодом? Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в этом гальваническом элементе, и вычислите его ЭДС.

$\text{Zn} - 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	$\varphi(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = - 0.763 \text{ В}$
$\text{Mg} - 2\text{e} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$	$\varphi(\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}) = - 2.37 \text{ В}$

Магний имеет меньший потенциал (–2,37 В) и является анодом, на котором протекает окислительный процесс $\text{Mg} - 2\bar{\text{e}} = \text{Mg}^{2+}$.

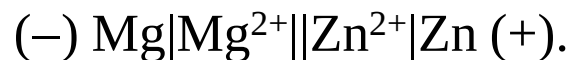
Цинк потенциал которого –0,763 В является катодом, т.е. электродом, на котором протекает восстановительный процесс $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Zn}$.

Уравнение окислительно-восстановительной реакции, которая лежит в основе работы данного гальванического элемента, можно получить, сложив электронные уравнения анодного и катодного процессов $\text{Mg} + \text{Zn}^{2+} = \text{Mg}^{2+} + \text{Zn}$.

Для определения электродвижущей силы E гальванического элемента из потенциала катода следует вычесть потенциал анода. Так как концентрация ионов в растворе равна 1 моль/дм³, то ЭДС элемента равна разности стандартных потенциалов катода и анода

$$E = \varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - \varphi^0(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -0,763 - (-2,37) = 1,607 \text{ В.}$$

Схема данного гальванического элемента



Коррозия

Коррозией называется процесс самопроизвольного разрушения металлов под влиянием внешней среды.

Вред, причиняемый коррозией, весьма велик. По имеющимся данным, примерно треть получаемого металла выбывает из технического употребления из-за коррозии.

Коррозия — самопроизвольный процесс, сопровождается уменьшением свободной энергии ($\Delta G < 0$), увеличением энтропии системы и определенным энергетическим эффектом

По принципу их протекания все коррозионные процессы принято подразделять на: химические и электрохимические

Химическая коррозия	Электрохимическая коррозия
обусловлена взаимодействием металла с сухими газами или жидкостями, не проводящими электрического тока. Химической коррозии подвергаются детали и узлы машин, работающих в атмосфере кислорода, галогенов, при высоких температурах (турбинные, ракетные двигатели, оборудование химических производств	Разрушение металла при соприкосновении с электролитом с возникновением в системе электрического тока

Электрохимическая коррозия

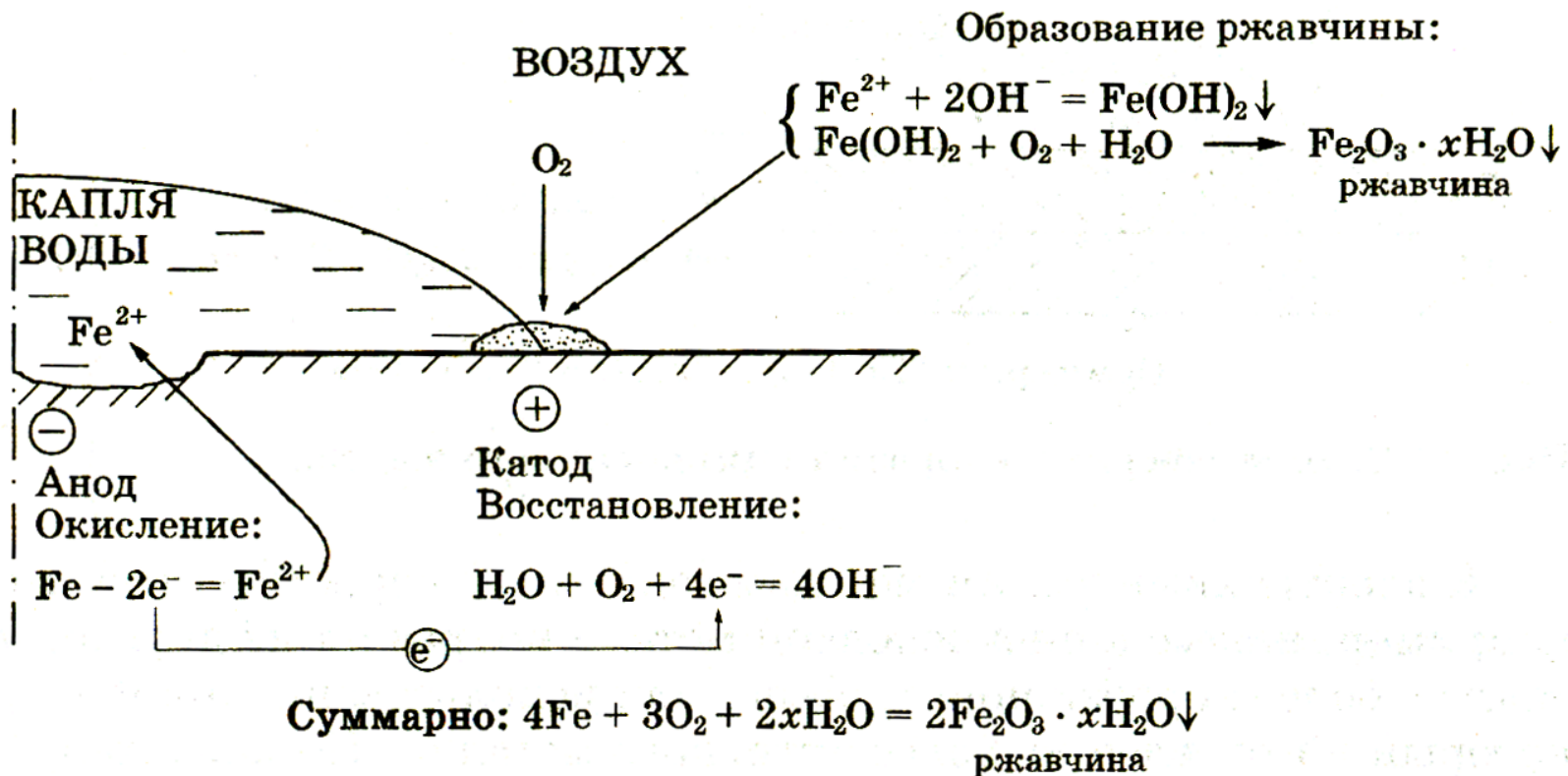
В атмосферных условиях роль электролита играет водная пленка на металлической поверхности, в которых часто растворены электропроводящие примеси. Electroдами обычно являются сам металл и примеси в нем содержащиеся.

Скорость коррозии тем больше, чем дальше отстоят в ряду напряжений металлы, из которых образовалась гальваническая пара. Скорость коррозии возрастает с ростом температуры и с увеличением концентрации окислителя в растворе.

Под влиянием веществ, растворимых в почве или под действием блуждающих токов, происходит разрушение газо- и нефтепроводов, оболочек кабелей, металлических конструкций, свай (почвенная коррозия). Интенсивность почвенной коррозии зависит от агрессивно действующих кислот, органических соединений и от деятельности бактерий.

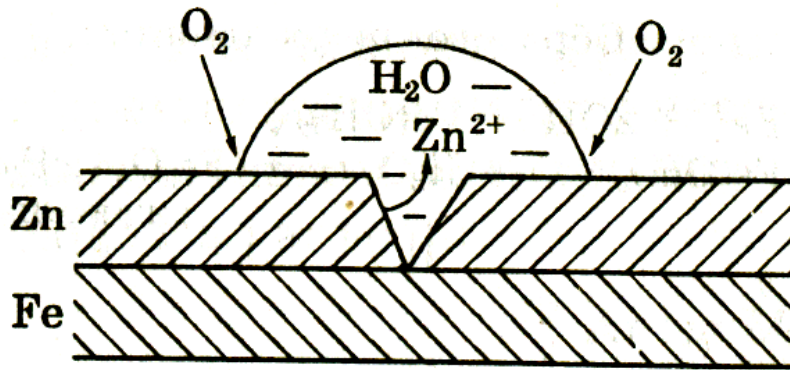
Коррозия

— совокупность самопроизвольных окислительно-восстановительных процессов под воздействием окружающей среды, приводящих к разрушению металла.

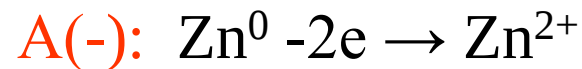


Защита от коррозии

1. Защитное покрытие (лаки, краски, пленки, смазки) – блокируется выход металла в виде ионов и доступ окислителей
2. Использование легированных сплавов - снижают скорость коррозии в конкретной коррозионно-активной среде.
3. Введение ингибиторов коррозии – чаще всего при транспортировке агрессивных жидкостей по железной дороге или трубопроводам
4. Снижение агрессивности среды – деаэрация воды (удаление O_2) на промышленных предприятиях
5. Анодное покрытие (защита более активным металлом)



Zn становится анодом, отдает электроны.

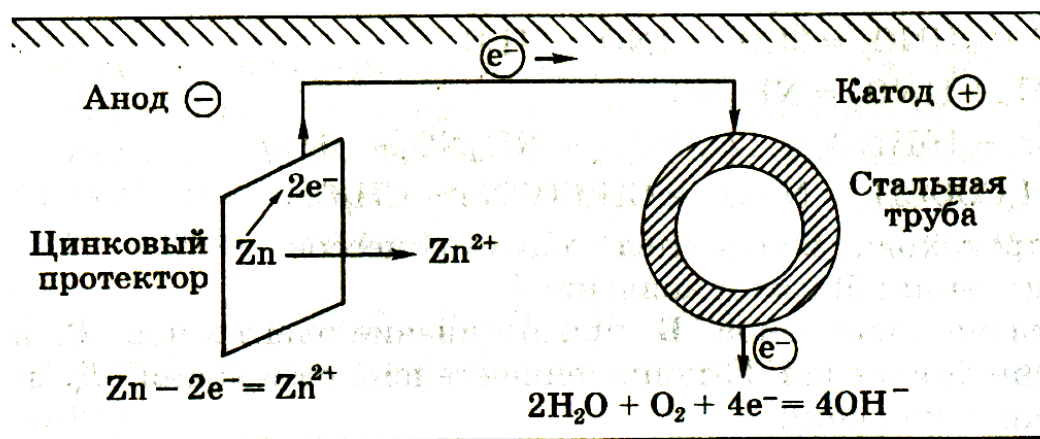


Железо не подвергается коррозии (оно ведь не может принять электроны и раствориться в виде аниона!) – электроны принимает вода:



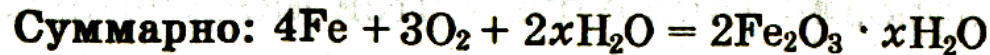
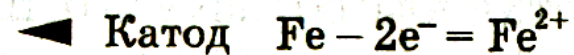
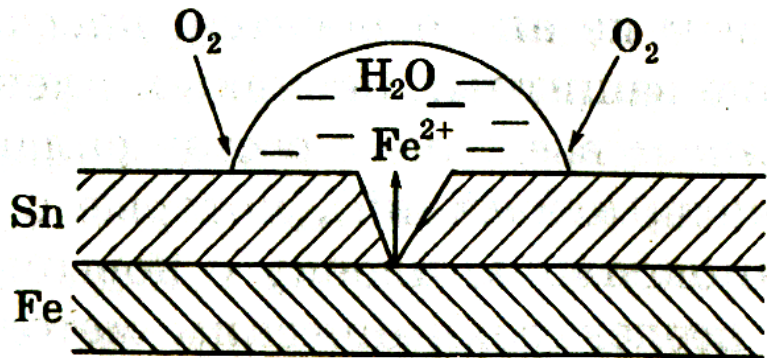
Разновидность анодной - протекторная защита.

Защита более активным металлом, но не пленкой, а стержнем или пластиной!
(менее активный становится катодом и растворяться на может)



Катодная защита

(Защитная пленка из менее активного металла!! – с устойчивой к кислороду оксидной пленкой)



Луженое железо (покрытое оловом Sn)

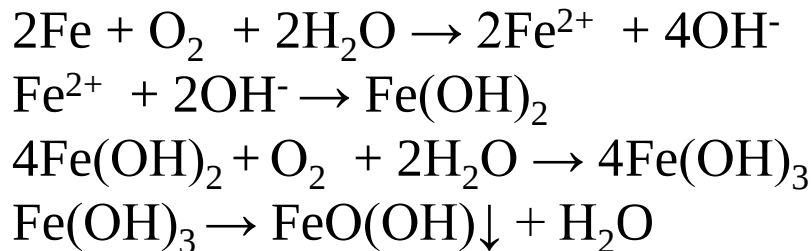
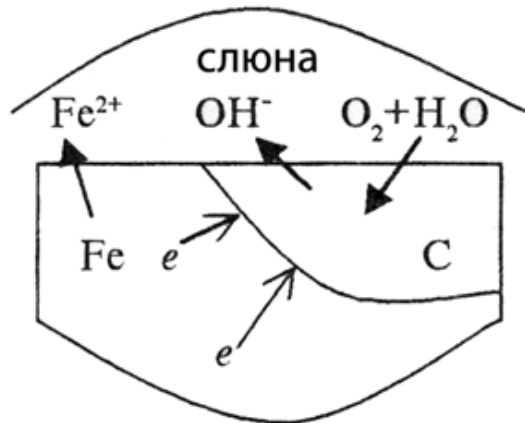
Олово имеет плотную оксидную пленку, устойчиво к кислороду и воде воздуха. Однако, при механических повреждениях железо оголяется, становится анодом и разрушается.

Коррозия при этом усиливается!!

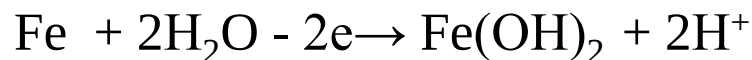
Катодное покрытие называют опасным!

Учет коррозионных свойств при создании стоматологических материалов

Коррозия протеза из нержавеющей стали

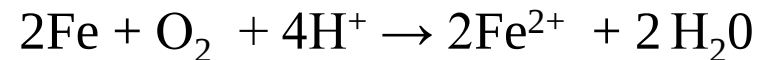
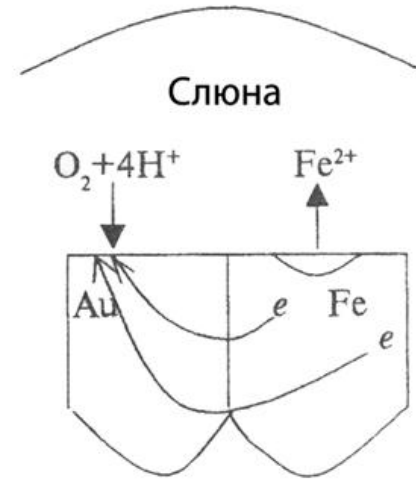


— образуются наросты бурого цвета



у больных с протезами из нержавеющей стали появляется кислый привкус и чувство жжения в полости рта

Коррозия при контакте золотого и железного протезов



$$\varphi^0(O_2, 4H^+ / 2H_2O) = +0.875 \text{ V}$$

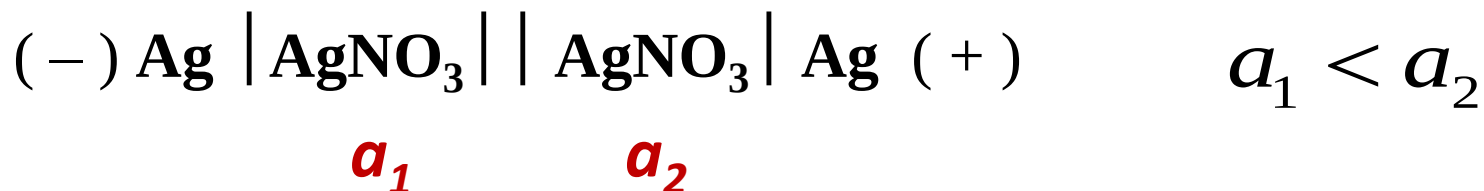
$$\varphi^0(Fe^{2+}/Fe) = -0.44 \text{ V}$$

$$E = +0.875 - (-0.44) = +1.315 \text{ V}$$

В отличие от обычного гальванического элемента, коррозионный элемент оказывается короткозамкнутым (электроны движутся внутри металла)

Концентрационные гальванические элементы

- это система из двух одинаковых электродов с разными активностями вещества в растворах.

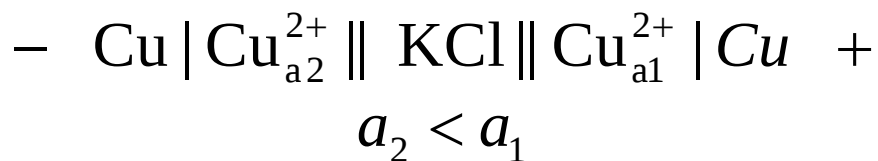
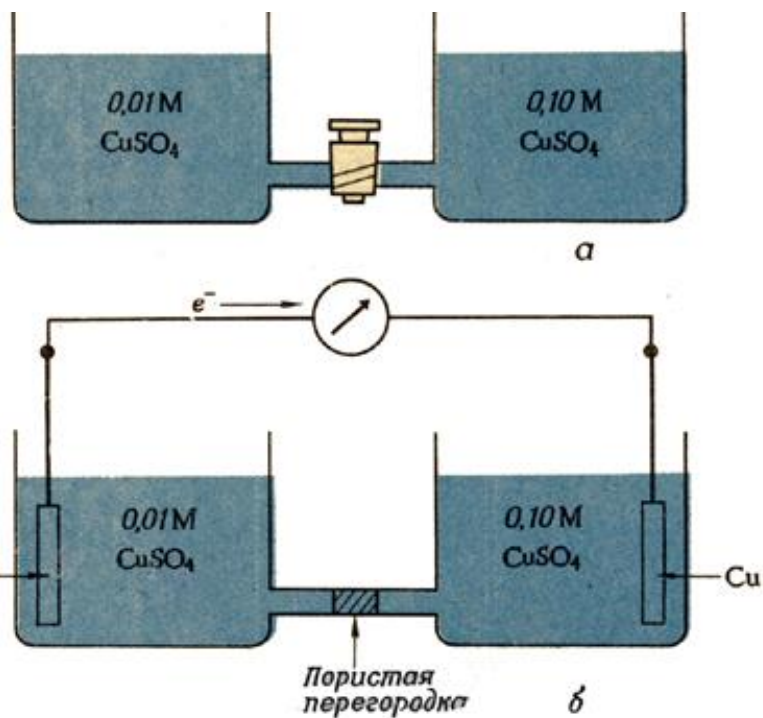


E зависит от разности активностей вещества в растворах:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad \text{т.к. } \Delta\varphi^0 = 0$$

Коэффициент активности разбавленных растворов электролитов близок к единице, и вместо активности можно использовать концентрацию растворов

Пример 2. Составьте схему медного концентрационного гальванического элемента, в котором электроды являются растворы ионы сульфата меди с активностями 0.01 и 0.1 М. Рассчитайте ЭДС данной системы.



Помним, что всегда происходят процессы:

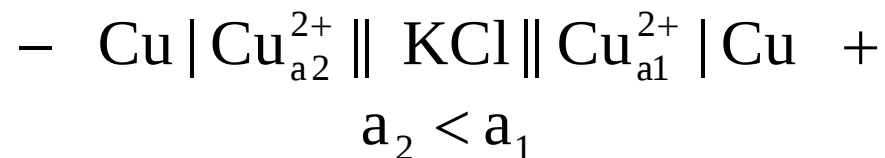
- на аноде – окисление (растворение)
- на катоде – восстановление (осаждение)

Левый электрод- окисление – анод: $\text{Cu (тв)} - 2e^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ (растворение)

Правый электрод- восстановление - катод: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu (тв.)}$
(осаждение)

Полная реакция: $\text{Cu}^{2+} (0,1 \text{ M}) \rightarrow \text{Cu}^{2+} (0,01 \text{ M})$

Расчет ЭДС для концентрационных гальванических элементов



$$E_{1\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.345 + \frac{0,059}{2} \lg a_{1\text{Cu}^{2+}}$$

$$E_{2\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.345 + \frac{0,059}{2} \lg a_{2\text{Cu}^{2+}}$$

$$E = E(\text{катод}) - E(\text{анод}) = E_1 - E_2$$

$$E = 0.345 + \frac{0,059}{2} \lg a_{1\text{Cu}^{2+}} - 0.345 - \frac{0,059}{2} \lg a_{2\text{Cu}^{2+}} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{1\text{Cu}^{2+}}}{a_{2\text{Cu}^{2+}}}$$

$$E = \frac{0,059}{2} \lg \frac{0.1}{0.01} = 0.0285$$

Ток в цепи прекращается, когда концентрации (активности) становятся одинаковыми

Химические источники тока

Любой гальванический элемент может быть источником постоянного тока. Но лишь немногие из них удовлетворяют техническим требованиям, делающим возможным их использование.

В основе некоторых современных сухих батарей, питающих слуховые аппараты, карманные фонари, переносную аппаратуру связи, лежит схема элемента Лекланше, предложенная в 1876 г.: $\text{Zn}/\text{NH}_4\text{Cl}/\text{MnO}_2$. Удобство такого портативного источника тока заключается в том, все его составные части представляют собой твердые или пастообразные вещества, упаковка которых предотвращает их попадание на окружающие предметы. Анодом сухого элемента служит его цинковая оболочка, а катодом – графитовый стержень, спрессованный в слой оксида марганца (IV) и углерода. В качестве электролита используется паста из хлорида цинка, хлорида аммония и воды.

На аноде: $\text{Zn(тв)} \rightarrow \text{Zn}_{\text{ag}}^{2+} + 2\text{e}^-$

На катоде: $2\text{MnO}_2(\text{тв}) + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{тв}) + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Суммарная реакция описывается уравнением:



Напряжение такого элемента – 1,5 В.

Вторичным источником тока являются **аккумуляторы**. Работоспособность разряженного аккумулятора можно восстановить, зарядив его, т.е. пропустив через него в обратном направлении ток от внешнего источника (электролиз). При зарядке аккумулятор работает как электролизер, а при разрядке – как гальванический элемент. Процессы заряда аккумуляторов осуществляются многократно.

Некоторые гальванические элементы, применяемые
в промышленности и на транспорте

Название элемента	Электрохимическая схема	Электрохимические процессы		ЭДС В
		у анода	у катода	
Марганцево-магнийевый	$\text{Mg/MgBr}_2//\text{MnO}_2/\text{C}$	$\text{Mg}-2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}^{2+}$	$2\text{MnO}_2+\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3+2\text{OH}^-$	2,0
Свинцово-цинковый	$\text{Zn/H}_2\text{SO}_4//\text{PbO}_2/\text{Pb}$	$\text{Zn}-2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	$\text{PbO}_2+2\text{e}^-+4\text{H}^+ \rightarrow \text{PbO}_2+2\text{H}_2\text{O}$	2,5
Серебряно-цинковый с оксидом серебра	$\text{Zn/KOH//Ag}_2\text{O/Ag}$	$\text{Zn}-2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	$\text{Ag}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag}+2\text{OH}^-$	1,85
Кислородно-цинковый	$\text{Zn/NH}_4\text{Cl//O}_2/\text{C}$	$\text{Zn}-2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	$\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}+4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ $4\text{OH}^-+4\text{NH}_4^+ \rightarrow 4\text{NH}_3+4\text{H}_2\text{O}$	1,4
Свинцово-кадмиевый	$\text{Cd/H}_2\text{SO}_4//\text{PbO}_2/\text{Pb}$	$\text{Cd}-2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}^{2+}$	$\text{PbO}_2+2\text{e}^-+4\text{H}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+}+2\text{H}_2\text{O}$	2,2

Электролиз

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении постоянного тока через раствор или расплав электролита. При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую.

Характер протекания электродных процессов при электролизе зависит от многих факторов: состава электролитов, материала электрода, режима электролиза (i , T).

Электролиз расплавов	Электролиз растворов электролитов
$2\text{Na}^+ + 2\text{Br}^- \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Na} + \text{Br}_2$ Анод: $2\text{Br}^- - 2e = \text{Br}_2$ Катод: $\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	Электролиз водных растворов электролитов осложняется участием в электродных реакциях молекул воды, способных восстанавливаться на катоде ($2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, $\varphi^0(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,41 \text{ В}$) - окисляться на аноде ($2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, $\varphi^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0,814 \text{ В}$). - возможна разрядка ионов H^+ и OH^-, относительная концентрация которых определяется средой.

Критериями, определяющими преимущества того или иного электрохимического процесса, служат величины электродных потенциалов соответствующих равновесных систем.

В общем случае на аноде легче окисляются атомы, молекулы или ионы с наименьшим электродным потенциалом, а на катоде восстанавливаются те ионы, молекулы, атомы, потенциалы которых наиболее высокие.

Правила электролиза водных растворов электролитов

Для процессов на катоде:

1. В первую очередь восстанавливаются катионы металлов, имеющие электродный потенциал положительнее водородного (от Cu^{2+} до Au^{3+}).
2. Катионы металлов, электродные потенциалы которых отрицательнее потенциала алюминия включительно, не восстанавливаются, на катоде идет восстановление молекул воды или ионов H^+ .
3. При электролизе солей металлов, электродные потенциалы которых находятся между потенциалами алюминия и водорода, на катоде выделяются совместно как металлы, так и водород.

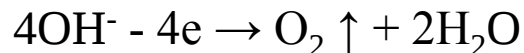
Если электролит содержит катионы различных металлов, то при электролизе восстановление их на катоде протекает в порядке уменьшения стандартного электродного потенциала соответствующего металла. Так из смеси Sn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} сначала будут восстанавливаться катионы меди, $\varphi^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0,34 \text{ В}$, затем катионы олова $\varphi^0(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}) = -0,136 \text{ В}$ и, наконец, катионы хрома $\varphi^0(\text{Cr}/\text{Cr}^{3+}) = -0,744 \text{ В}$.

Правила электролиза водных растворов электролитов

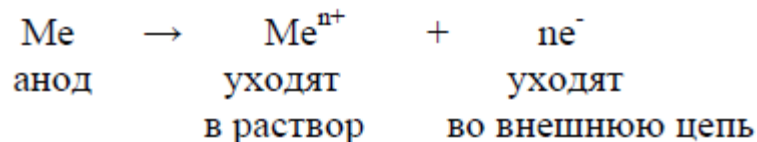
Для процессов на аноде:

Характер окислительных процессов зависит от материала электрода. Различаются нерастворимые (инертные) электроды и растворимые (активные) электроды. Инертные электроды изготавливаются обычно из платины, графита, иридия. В процессе электролиза они служат лишь для передачи электронов во внешнюю цепь. При использовании инертных электродов:

1. в первую очередь окисляются анионы бескислородных кислот в порядке возрастания их φ (S^{-2} , I^{-} , Br^{-} , Cl^{-});
2. при электролизе водных растворов, содержащих анионы кислородосодержащих кислот (CO_3^{2-} , NO_3^{-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), на аноде окисляются молекулы воды.
3. в щелочных растворах окисляются гидроксид-ионы:

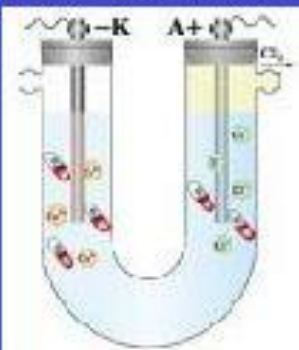


При использовании растворимых анодов (из меди, цинка, никеля, серебра и т.д.) анодному окислению будет подвергаться сам материал анода:



ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ С УГОЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Электролиз раствора хлорида меди (II)



Частицы в растворе: H_2O , Cu^{2+} , Cl^-

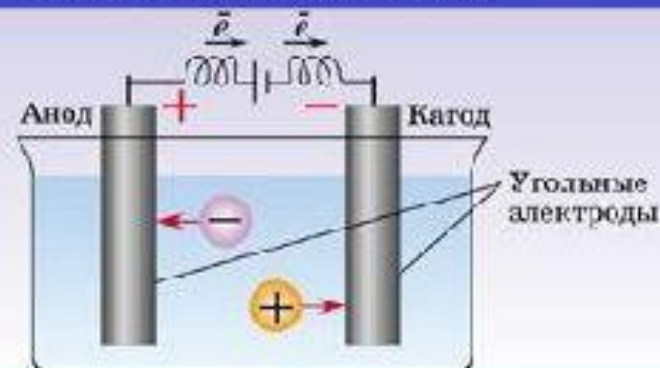
Процесс на катоде: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$

Процесс на аноде: $2\text{Cl}^- - 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2^0$

$\text{CuCl}_2 \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{Cu} + \text{Cl}_2^{\uparrow}$

ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВОВ СОЛЕЙ С УГОЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Электролитическая ванна



Угольные электроды

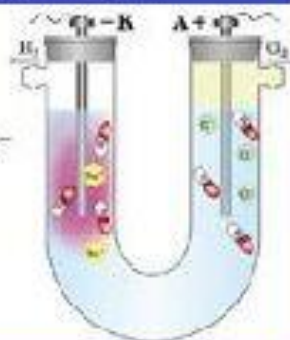
Электролиз раствора хлорида натрия

Частицы в растворе: H_2O , Na^+ , Cl^-

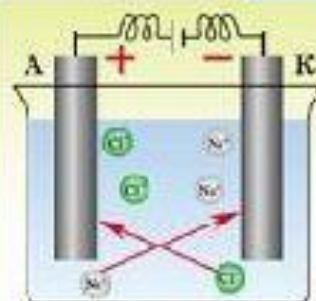
Процесс на катоде: $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2^0 + 2\text{OH}^-$

Процесс на аноде: $2\text{Cl}^- - 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2^0$

$2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2^{\uparrow} + 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2^{\uparrow}$



Электролиз расплава хлорида натрия



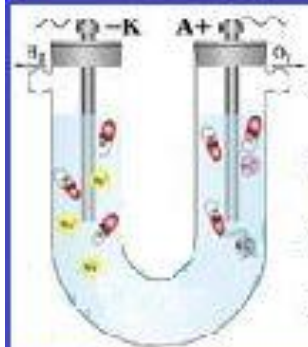
Ионы в расплаве: Na^+ , Cl^-

Процесс на катоде: $\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}^0$

Процесс на аноде: $2\text{Cl}^- - 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2^{\uparrow}$

$2\text{NaCl} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Na} + \text{Cl}_2^{\uparrow}$

Электролиз раствора сульфата натрия



Частицы в растворе: H_2O , Na^+ , SO_4^{2-}

Процесс на катоде: $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2^0 + 2\text{OH}^-$

Процесс на аноде: $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- \rightarrow \text{O}_2^0 + 4\text{H}^+$

$2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{H}_2^{\uparrow} + \text{O}_2^{\uparrow}$

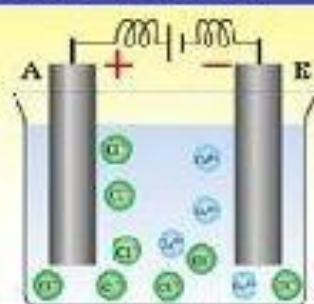
Электролиз расплава хлорида меди (II)

Ионы в расплаве: Cu^{2+} , Cl^-

Процесс на катоде: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$

Процесс на аноде: $2\text{Cl}^- - 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2^{\uparrow}$

$\text{CuCl}_2 \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{Cu} + \text{Cl}_2^{\uparrow}$



Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа основаны на измерении электрохимических свойств системы:

- потенциал,
- ток,
- количество электричества,
- электропроводность и др.

значения которых пропорциональны количеству определяемого вещества и зависят от его природы.

Классификация электрохимических методов анализа

1. По оценке количества вещества

- *прямые* — используют зависимость анализируемой системы от концентрации определяемого компонента
- *косвенные* - используют зависимость анализируемой системы от объема титранта с целью нахождения точки эквивалентности.

2. По учету природы источника электрической энергии

- *без наложения внешнего потенциала*
- *с наложением внешнего потенциала* (амперометрия, кондуктометрия, кулонометрия, электрогравиметрия)

3. По протеканию электрохимической реакции

- *без протекания электродной реакции* (кондуктометрия)
- *с протеканием электродной реакции* (потенциометрия, кулонометрия, амперометрия, вольтамперометрия, электрогравиметрия)

Классификация электрохимических методов анализа

Измеряемый параметр	Условия измерения	Метод
Потенциал E , В	$I = 0$	Потенциометрия
Ток I , мкА	$I = f(E)$	Вольтамперометрия
Ток I , мкА	$E = \text{const}$	Амперометрия
Количество электричества Q , Кл	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Кулонометрия
Удельная электропроводность S_m , см ⁻¹	1000 Гц	Кондуктометрия
Масса m , г	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Электрогравиметрия

Типы электродов

Электроды I рода	металл, погруженный в раствор соли, содержащей ионы этого же металла
Электроды II рода	металл покрыт слоем труднорастворимой соли и погружен в раствор, содержащий анионы этой соли
Окислительно-восстановительные электроды	Инертный токопроводящий металл (например, платина или иридий), погруженный в red-ox систему

Типы электродов по назначению

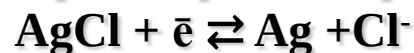
Электроды сравнения	Электроды сравнения - электроды, потенциалы которых известны, постоянны и воспроизводимы	1. Водородный электрод 2. Хлорсеребряный электрод 
Электроды определения (мембранные электроды)	Специфичность, селективность, высокая чувствительность к концентрации определенных ионов	1. Стекланный электрод 2. Ионселективные электроды

Хлорсеребряный электрод



$\text{Ag, AgCl} / \text{KCl(нас)}$

При его работе протекает ОВ полуреакция:



$$\varphi = \varphi^0 - 0,0592 \lg[\text{Cl}^-]$$

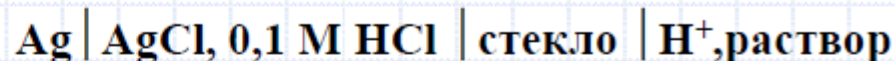
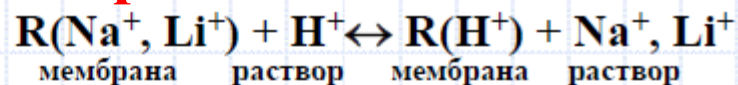
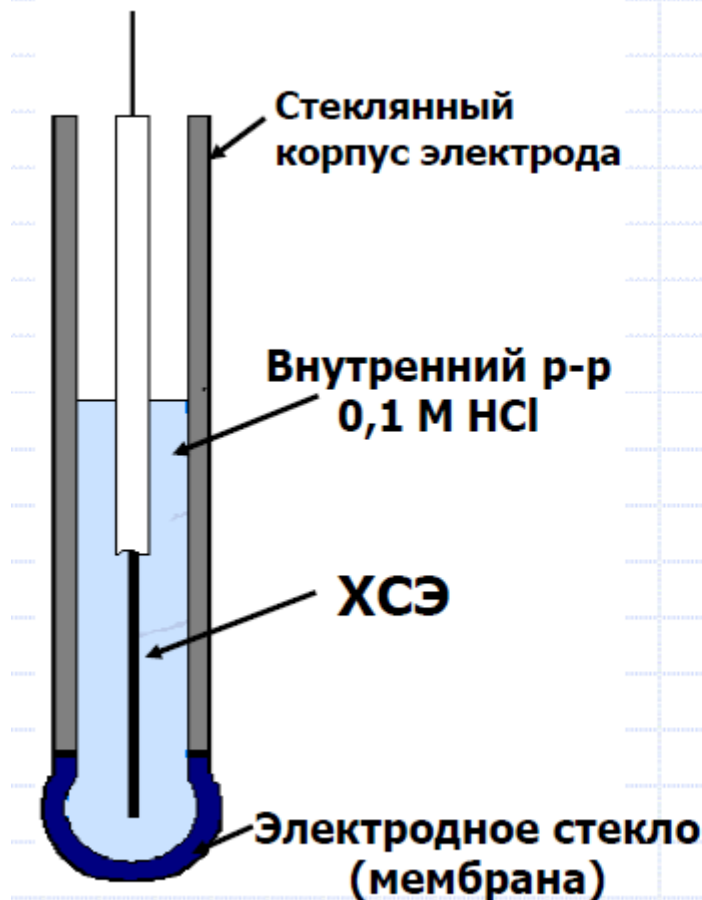
Ионоселективные электроды

Это электроды, проявляющие селективное действие относительно тех или иных ионов.

С их помощью стало возможным наблюдать за изменением ионного состава биологических жидкостей в динамике, а также получать информацию о внутриклеточном изменении концентрации ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- и т.д.

В настоящее время число ионоселективных электродов с четко выраженной селективностью к определенным ионам составляет более 20, например калиевый электрод, натриевый электрод и др.

Стеклянный электрод



φ_1

φ_2

φ_3

$$\varphi_{\text{стекл.}} = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3$$

φ_1 - потенциал внутреннего хлорсеребряного электрода (const)

φ_2 - потенциал внутренней поверхности стеклянной мембраны (const)

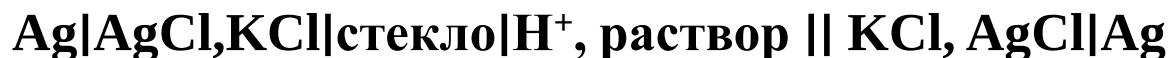
φ_3 - потенциал наружной поверхности стеклянной мембраны (переменная)

$$\varphi_1 + \varphi_2 = K$$

$$\varphi_{\text{стекл.}} = K + 0,059 \lg a(\text{H}^+) \text{ или}$$

$$\varphi_{\text{стекл.}} = K - 0,059 \text{ pH}$$

Стеклянный электрод – ионселективный электрод, потенциал которого зависит только от активности H^+ . В электродной реакции не участвуют электроны, а идет обмен ионами водорода H^+ , находящимися в растворе, и катионами Na^+ или Li^+ в стекле. С помощью стеклянного электрода измеряют pH от 0 до 12. Для определения pH используют два электрода: стеклянный и хлорсеребряный.



Окислительно-восстановительный электроды

Раствор, содержащий одновременно окисленную и восстановленную формы вещества, называют **окислительно-восстановительной (red-ox) системой**

Инертный токопроводящий металл (например, платина или иридий), погруженный в red-ox систему, **образует red-ox-электрод.**

Pt | Ох (окисленная форма)

Red (восстановленная форма)

Электродная реакция: $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$

Инертный металл выполняет роль посредника в осуществлении переноса электронов между окисленной и восстановленной формами вещества, являясь донором или акцептором электронов (донором – по отношению к окисленной форме, акцептором – по отношению к восстановленной форме).

Окислительно-восстановительный электроды

Red-ox-электроды делятся на простые и сложные.

Простые Red-Ох-электроды	Сложные Red-Ох-электроды
для осуществления электродной реакции ox и red формы обмениваются только электронами	в осуществлении электродной реакции помимо окисленной и восстановленной форм принимают участие ионы среды (H^+ или OH^-).

Простые Red-Ох-электроды

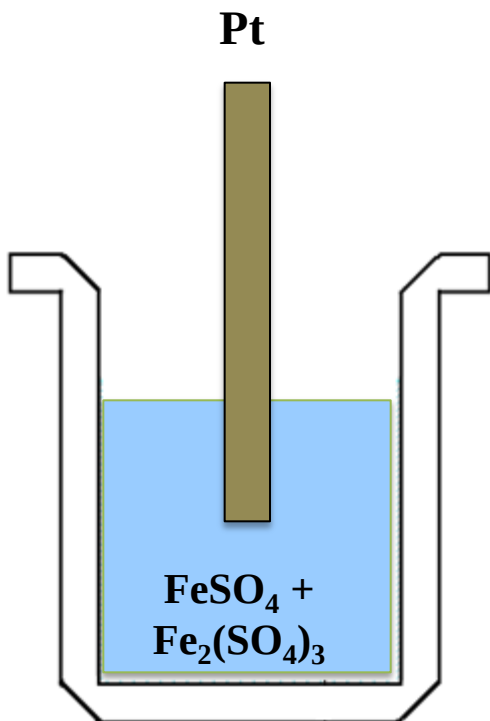


Схема электрода: $\text{Pt} \mid \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$

Электродная реакция:



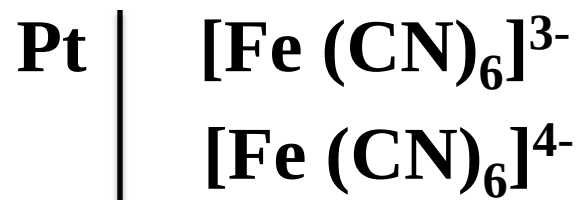
Уравнение Нернста-Петерса:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

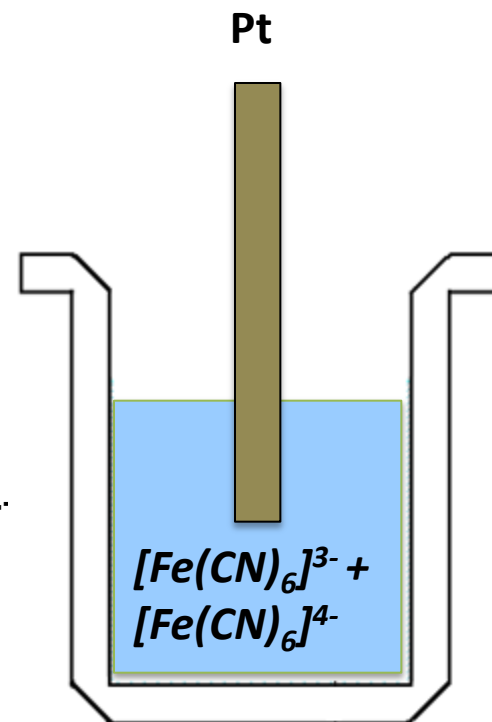
Если $\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} = 1$, тогда $\varphi = \varphi^0$

Простые Red-Ох-электроды

Например:



Электродная реакция:

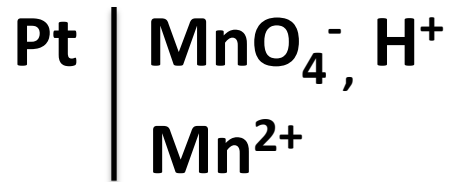


Уравнение Нернста-Петерса:

$$\varphi_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = \varphi^0_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}{a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}}$$

Сложные Red-Ох-электроды

Схема сложного электрода:

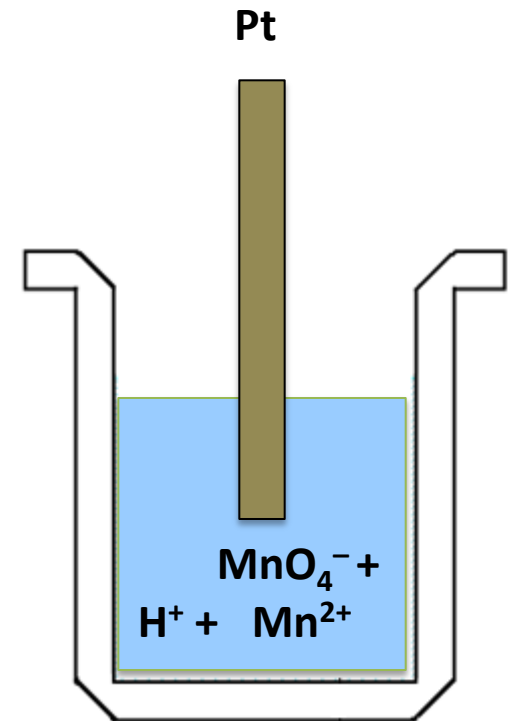


Электродная реакция:



Уравнение Нернста-Петерса (T = 298K):

$$\varphi_{(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+})} = \varphi^0_{(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+})} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{(\text{MnO}_4^-)} a_{(\text{H}^+)}^8}{a_{(\text{Mn}^{2+})}}$$



Таким образом, в уравнение Нернста-Петерса для сложного red-ox электрода, помимо концентраций окисленной и восстановленной форм, входит концентрация ионов среды.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ И ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Метод основан на измерении разности равновесных потенциалов практически в отсутствие тока между индикаторным электродом и электродом сравнения, погруженными в анализируемый раствор.

Составляется гальваническая цепь:

Электрод сравнения	Исследуемый раствор	Индикаторный электрод
-----------------------	------------------------	--------------------------

Измеряемое напряжение

$$E = E_{\text{индикатор}} - E_{\text{сравнения}}$$

Прямая потенциометрия

Ионометрический метод (ионометрия)

Прямая потенциометрия

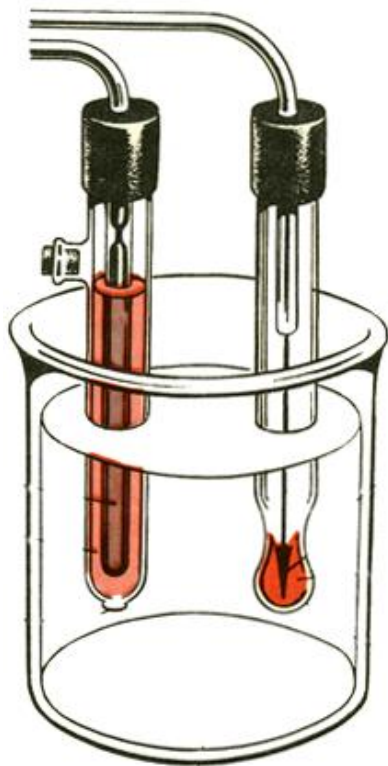


Основан на непосредственном измерении потенциала индикаторного электрода и вычислении активности потенциалопределяющих ионов по уравнению Нернста.

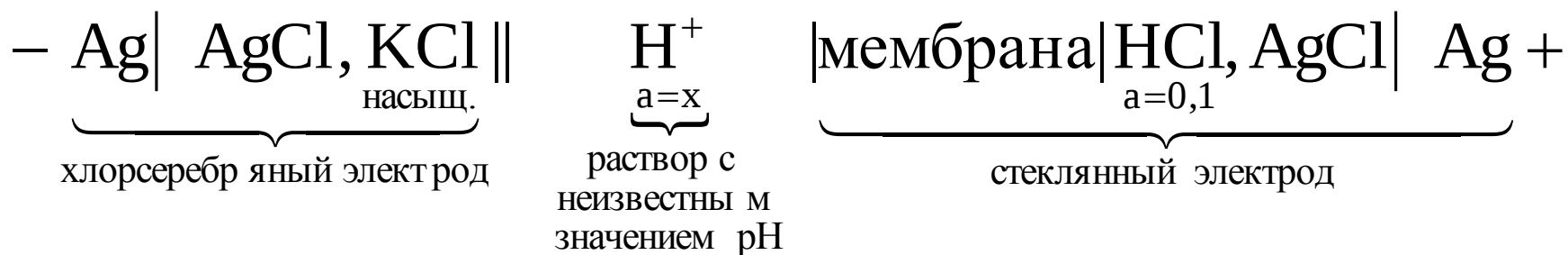
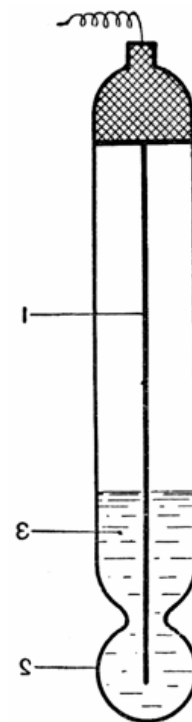
Опытным путем определяют зависимость его потенциала от концентрации потенциалопределяющего иона

$$(E = f(pC_x = - \lg a_x)).$$

Стекло-хлорсеребряный гальванический элемент для измерения pH раствора



1 - хлорсеребряный
электрод;
2 - раствор HCl



Прямая потенциометрия

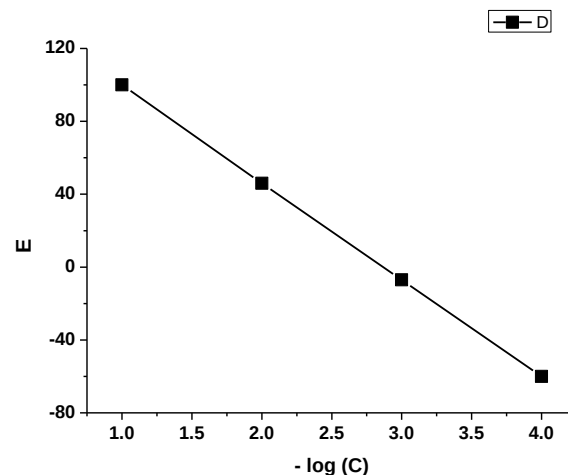
Ионометрический метод (ионометрия)

Например, зависимость калий-селективного электрода от концентрации стандартных растворов калия

C (KCl), моль/л	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
E, мВ	100	46,0	-7,0	-60,0

$$E = - \log C$$

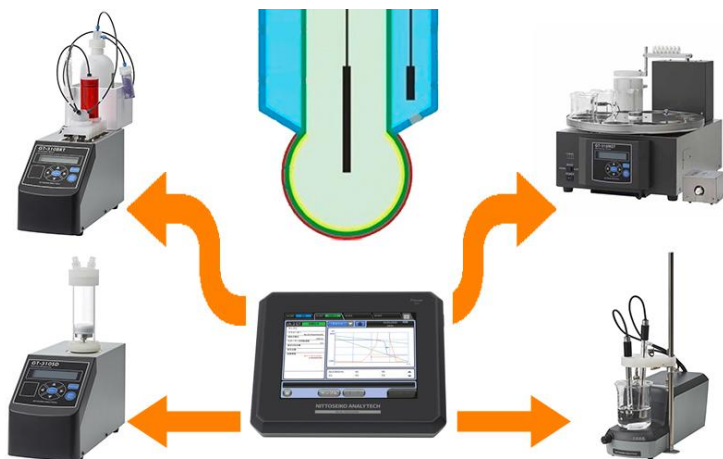
Из калибровочного графика при потенциале 60 мВ определяется $-\log C$. Он равен 1.75. Затем рассчитывают концентрацию ионов калия — $C(K^+) = 1.78 \cdot 10^{-2}$ моль/л



Потенциометрическое титрование

Основан на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений при проведении химической реакции между титрантом и определяемым веществом.

Из полученной кривой потенциометрического титрования находят эквивалентную точку и рассчитывают концентрацию определяемого иона по закону эквивалентов..

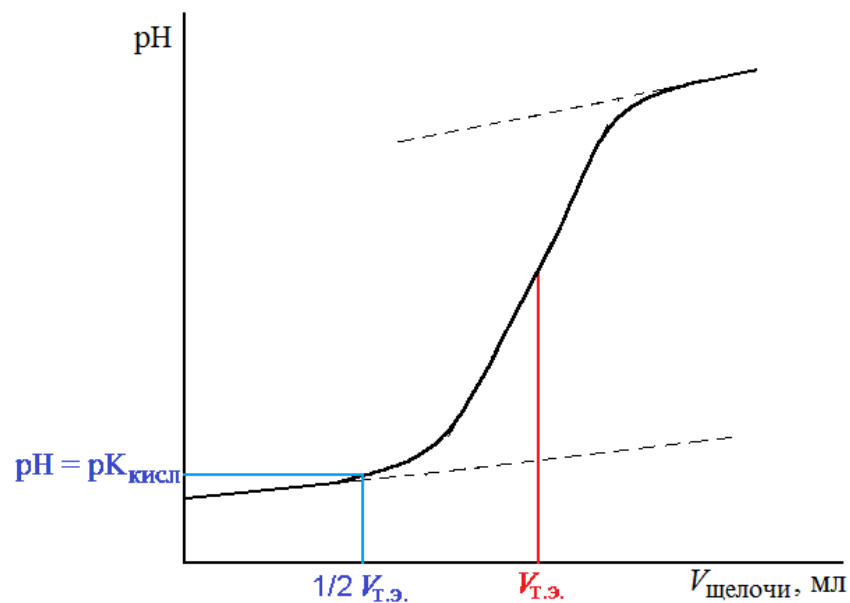


Виды потенциометрического титрования:

- кислотно-основный;
- окислительно-восстановительный (Red-Ox);
- осадительный;
- комплексометрический.

Принципы, лежащие в основе потенциометрического титрования

Типичная кривая потенциометрического титрования



Как и в других видах титриметрии, в ходе анализа к раствору при перемешивании постепенно добавляется титрант. Вблизи точки эквивалентности, когда в результате электрохимической реакции концентрация окисленной или восстановленной формы определяемого вещества уменьшается по сравнению с первоначальной в десятки раз, каждая следующая порция титранта приводит к резкому изменению потенциала индикаторного электрода. Именно по этому скачку определяют конечную точку при потенциометрическом титровании.

Принципы, лежащие в основе потенциометрического титрования

Метод потенциометрии имеет некоторые особенности, на которые всегда следует обращать внимание. Например, под каждую систему подбирается свой измерительный электрод. Возникает необходимость обязательного использования магнитной мешалки, причем ее якорь не должен касаться стенок стакана и поверхности электрода, обеспечивая достаточную скорость перемешивания. Нельзя допускать, чтобы титрант попадал непосредственно на электрод. В электролитическом ключе должен отсутствовать воздух (пузырьки). Показания мультиметра следует снимать только после установления равновесия (когда показания не изменяются во времени).

По результатам титрования строятся интегральные $(E = f(V))$ и дифференциальные $(\Delta E/\Delta V = f(V))$ кривые где:

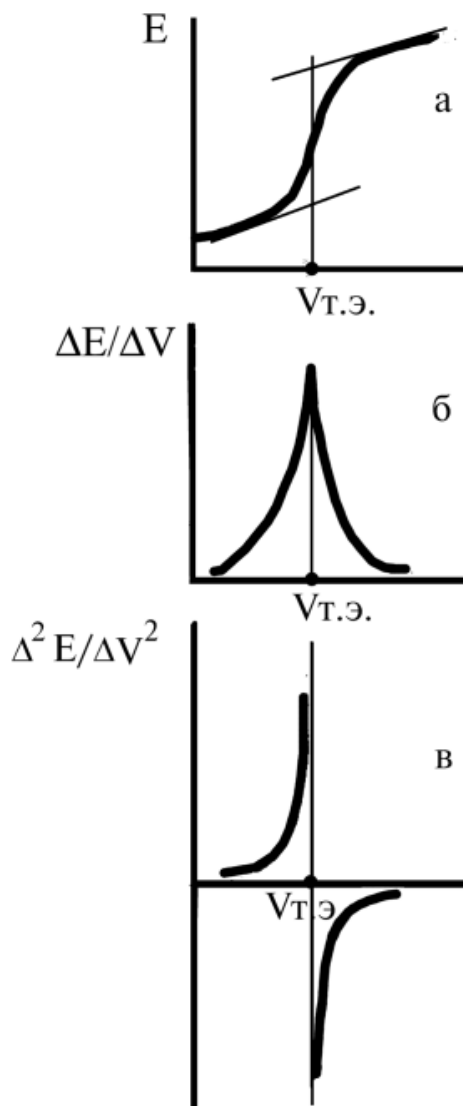
E — показания мультиметра (потенциал)

V — объем добавленного титранта

ΔE — приращение потенциала

ΔV — приращение объема титранта

Определение точки эквивалентности



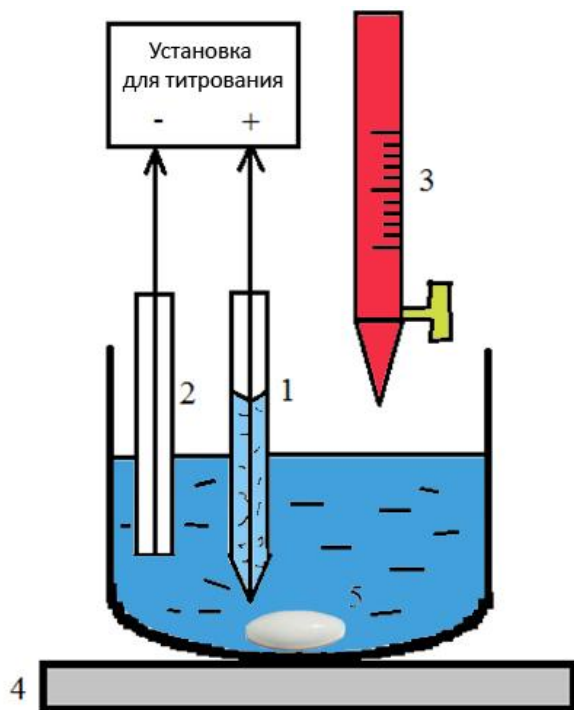
Точку эквивалентности определяют:

а) строя зависимость изменения потенциала от объема прибавленного титранта (интегральную кривую титрования) и находя среднюю точку участка, соответствующую вертикальному подъему кривой (кривая а);

б) рассчитывая изменение потенциала на единицу изменения объема ($\Delta E / \Delta V$), т.е. строя кривую титрования в дифференциальной форме в координатах $\Delta E / \Delta V - V$. Максимум на такой кривой соответствует точке эквивалентности (кривая б);

в) определяя точку, когда вторая производная потенциала по объему ($\Delta^2 E / \Delta V^2$) будет равна нулю (рисунок, кривая в) – это более точный способ определения точки эквивалентности.

Оборудование для потенциометрического титрования



Самая простая установка для потенциометрического титрования в теории состоит из ячейки с электродами, высокоомного вольтметра и бюретки. При этом перемешивание раствора и запись разности электродных потенциалов можно вести вручную. Однако на практике необходимость поддержания контакта электродов с анализируемым раствором и непрерывной регистрации показаний вольтметра диктует наличие в такой установке как минимум механической мешалки и управляющего блока с возможностью сохранения кривой титрования.

Общий вид установки для потенциометрического титрования: 1 – индикаторный электрод; 2 – электрод сравнения; 3 – бюретка; 4 – магнитная мешалка; 5 – якорь магнитной мешалки

Оборудование

Потенциал индикаторного электрода обычно измеряют при нулевом или практически нулевом токе. Наиболее удобно использовать для этих целей высокоомный потенциометр (рН-метр).

В качестве индикаторного электрода при кислотно-основном титровании чаще всего используют стеклянный электрод, при окислительно-восстановительном титровании – платиновый электрод, в комплексонометрическом титровании – ионоселективный электрод, а в реакциях осаждения – серебряный или сульфидсеребряный электрод.

Второй электрод электродной пары, погруженной в анализируемый раствор, является электродом сравнения, обладающим постоянным потенциалом. Обычно в качестве электрода сравнения используют каломельный или хлорсеребряный электроды.

В случаях, когда ионы, диффундирующие из электрода сравнения, могут мешать титрованию, или при титровании в неводных средах, электрод сравнения отделяют от анализируемого раствора электролитическим мостиком. Если титрование проводится при постоянном значении рН, в качестве электрода сравнения можно использовать стеклянный электрод.



Многофункциональная установка для титрования с автоматизацией

Преимущества потенциометрического титрования

Они работают при различных условиях измерения, охватывающих водные и неводные растворы, биологические и агрессивные среды, повышенные температуру и давление.

- высокая точность (до 0,1% при рутинных определениях) в сочетании с хорошей селективностью и экспрессностью, в том числе, для разбавленных растворов.
- возможен анализ мутных и окрашенных растворов, где затруднено использование цветных индикаторов, а также реакций, для которых нельзя подобрать индикатор с выраженным цветовым переходом в точке эквивалентности.
- существенно меньшая стоимость оборудования и сервисного обслуживания по сравнению с такими признанными аналитическими методами как спектроскопия, хроматография или капиллярный электрофорез. Потенциометрические титраторы последних поколений отличаются небольшими габаритами, высокой степенью интеграции рабочих компонентов и надежностью
- простая форма аналитического сигнала открывает поистине безграничные возможности для автоматизации процесса измерения, что положительно влияет на точность и воспроизводимость результатов по сравнению с ручным титрованием с цветными индикаторами. Автоматический титратор с правильно составленной программой устраняет влияние человеческой ошибки даже при анализе сложных систем с различными мешающими факторами.

Недостатки

- не всегда быстрое установление потенциала индикаторного электрода после добавления титранта
- необходимость делать большое число отсчетов при титровании

Потенциометрическое титрование используют для определения физико-химических характеристик веществ:

- константы диссоциации кислот и оснований,
- константы устойчивости координационных соединений,
- произведение растворимости,
- тепловые эффекты и другие термодинамические характеристики процессов в растворе.