

ДӘРІС № 13-14

**ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ
ТАЛДАУ ӘДІСТЕРІ**

ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ПРОЦЕСТЕР

E_{хим} → E_{электр}

(ГАЛЬВАНИКАЛЫҚ
ЭЛЕМЕНТТЕР)

Нернст теңдүін
қолдануға негізделген

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_X$$

$$ЭКК_{ГЭ} = \varphi_{катод} - \varphi_{анод}$$

E_{электр} → E_{хим}

(ЭЛЕКТРОЛИЗ)

Фарадей заңын
қолдануға негізделген

$$m_{зат} = \frac{Q \cdot M_{Э(зат)}}{F} =$$

$$= \frac{I \cdot t \cdot M_{Э(зат)}}{96500}$$

Электрохимиялық талдаудың әдістерінің жіктелуі:

- **Фарадей заңдарын қолдануға** негізделген электроталдау әдістері - *кулонометрия, электрогравиметрия*
- **Нернст теңдеуін қолданып**, жүйенің электродтық потенциалын және ЭҚК шамасын өлшеуге негізделген әдістер *потенциометрия, рН-метрия, ионометрия*
- **Электролиз барысында** жүйенің тоқ күшінің кернеуге тәуелділігін өлшеуге негізделген әдіс *вольтамперометрия (полярография)*,
- **Электролит ерітіндінің электрөткізгіштігін өлшеуге** негізделген әдіс *кондуктометрия*.

Потенциометрия – әртүрлі тізбектердің электр қозғаушы күшін ЭҚК немесе қайтымды электролитті тізбектегі pH не pX электродтарға тиісті потенциалдарды өлшеу арқылы түрлі физика-химиялық шамаларды, иондардың концентрациясын анықтайтын әдістер.

Потенциометрияның негізін салушы В.Нернст (1889ж).

Потенциометриялық әдістің негізгі артықшылығы:

- оның дәлдігі,
- сенімділігі,
- сезімталдығы,
- қайталануы,
- сұйытылған, боялған әрі лайланған ерітінділерге қолданылу мүмкіндігі.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

```
graph TD; A[ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ] --> B[ТУРА ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ]; A --> C[ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ-ЛЫҚ ТИТРЛЕУ]; B --> D[ИОНОМЕТРИЯ]; B --> E[рН-МЕТРИЯ];
```

ТУРА ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

ИОНОМЕТРИЯ

рН-МЕТРИЯ

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ-ЛЫҚ ТИТРЛЕУ

- 1) бейтараптану
- 2) комплекс түзі
- 3) тұндыру
- 4) ион алмасу
- 5) тотығу-тотықсыздану реакцияларына негізделген

Бұл әдісте **индикаторлық** және **салыстыру** деп аталатын екі электродтан тұратын гальваникалық элемент қолданылады.

Индикаторлық электродтың потенциалы ерітіндідегі анықталатын иондардың активтілігіне, яғни концентрациясына тәуелді болады. Ал оның потенциалының шамасын өзге иондарға тәуелсіз болатын, потенциалы тұрақты **салыстыру электродпен** салыстыра отырып анықтайды.

II-текті

электродтар

Салыстыру

электродтардың

потенциалдары тұрақты болады, олар арқылы басқа электродтардың потенциалын өлшеп анықтайды. **Оларға:**

- сутектік
- каломельді
- хлоркүмісті электродтары жатады

Индикаторлық

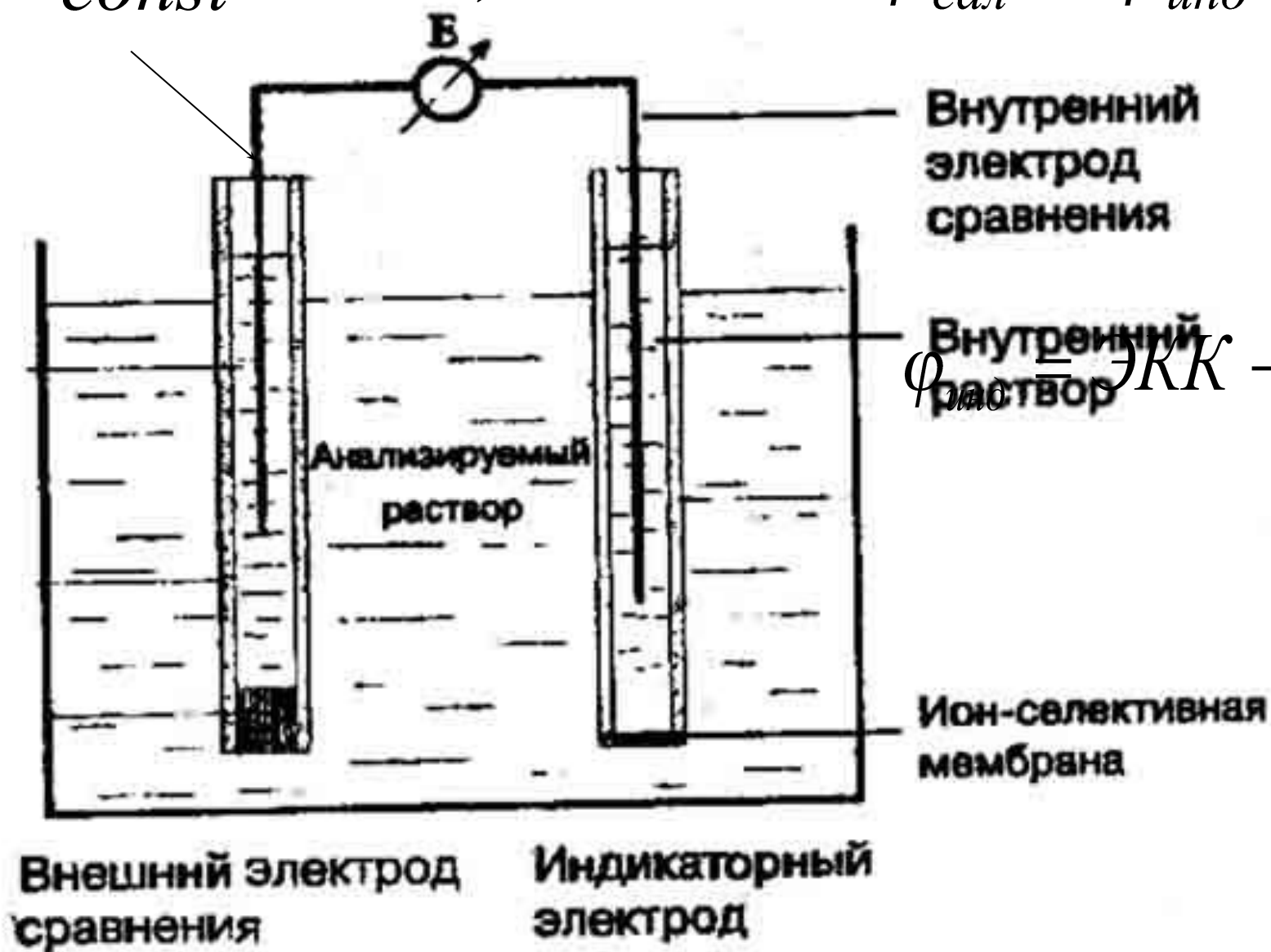
электродтар

арқылы ерітіндінің рН шамасын немесе ондағы иондардың концентрациясын анықтайды. **Оларға:**

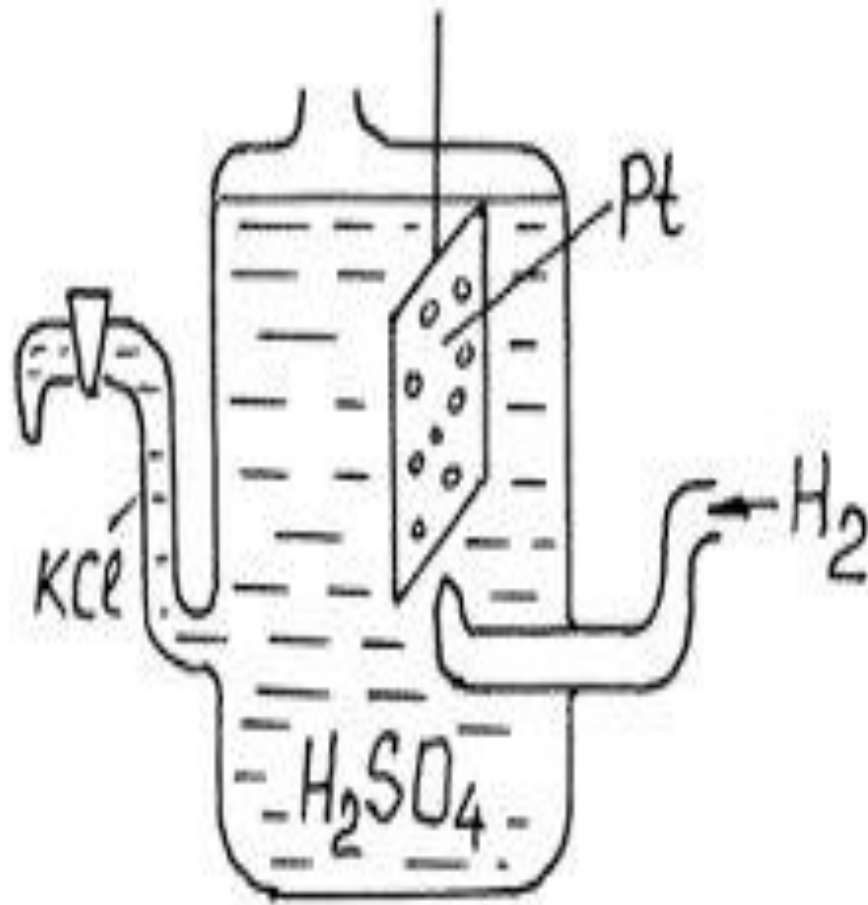
- сутектік
- шыны
- хингидронды электродтары жатады

$$\varphi_{\text{сал}} = \text{const}$$

$$\text{ЭКК} = \varphi_{\text{сал}} - \varphi_{\text{инд}}$$



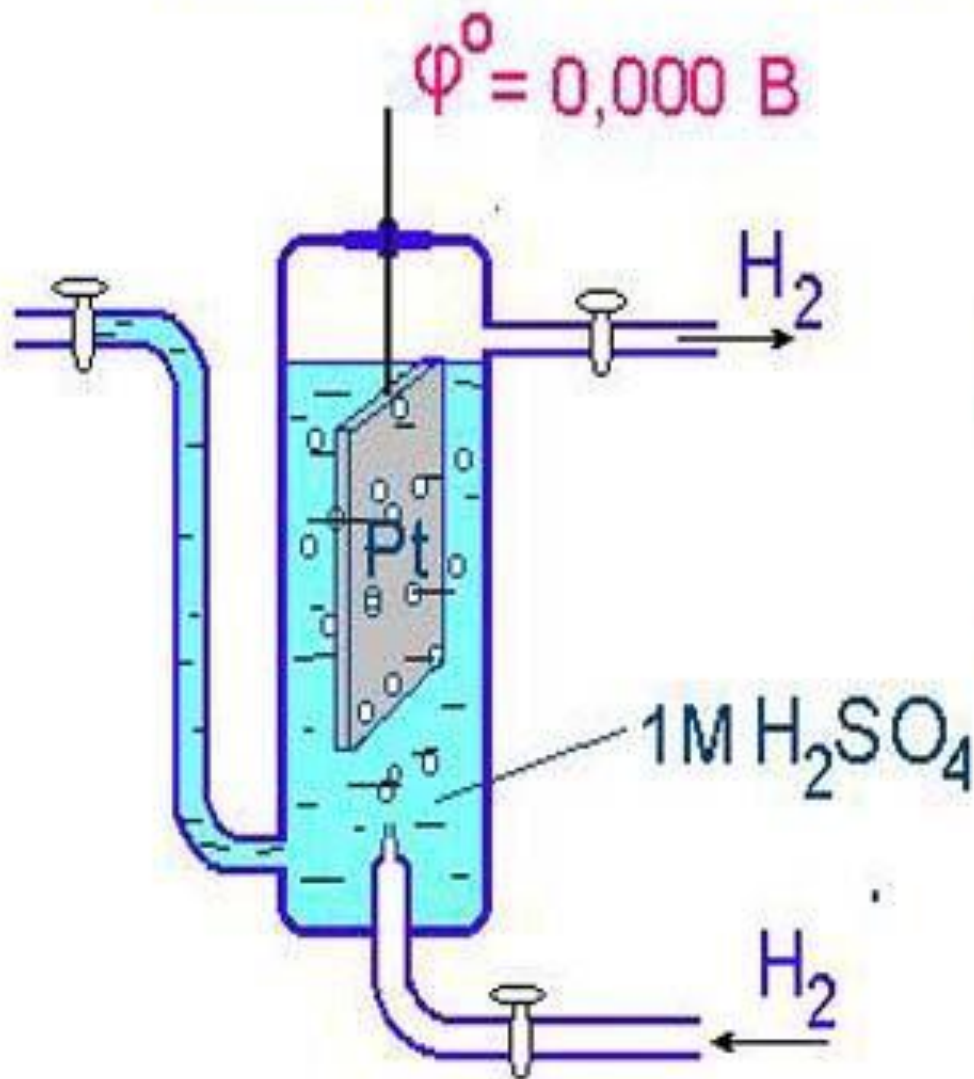
Салыстырмалы сутектік электрод



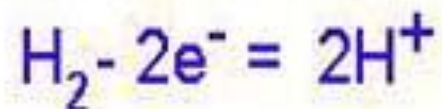
$$\varphi_{H_2}^0 = 0V$$

$$\varphi_{H^+}(\text{зерт ерт}) = \varphi_{2H^+}^0 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg H^+ = -0,059 \cdot pH$$

СТАНДАРТТЫ СУТЕКТІК ЭЛЕКТРОД АРҚЫЛЫ
МЕТАЛДАРДЫҢ САЛЫСТАРМАЛЫ ТҮРДЕ
ПОТЕНЦИАЛДАРЫ АНЫҚТАЛАДЫ



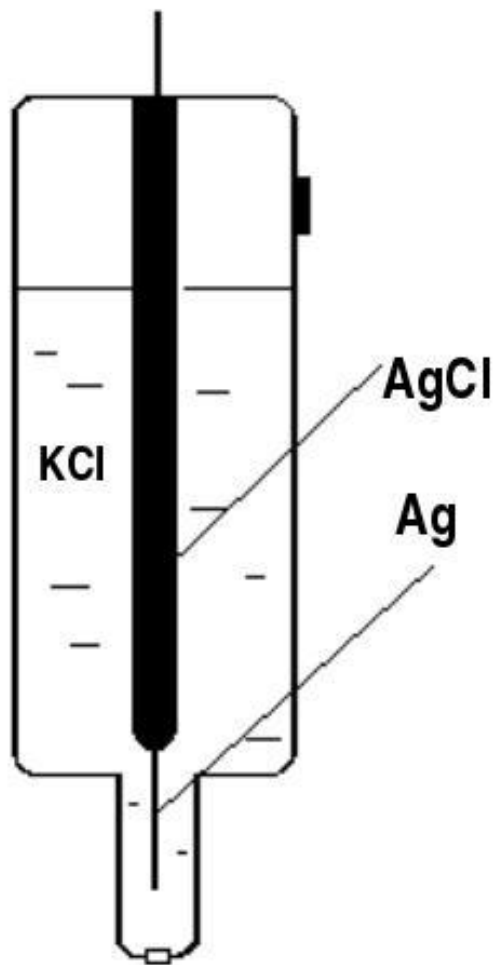
Электродный процесс



Электродный потенциал

$$\varphi^0 = 0,000 \text{ V}$$

Хлоркүмісті электрод — салыстырмалы электрод ретінде қолданады

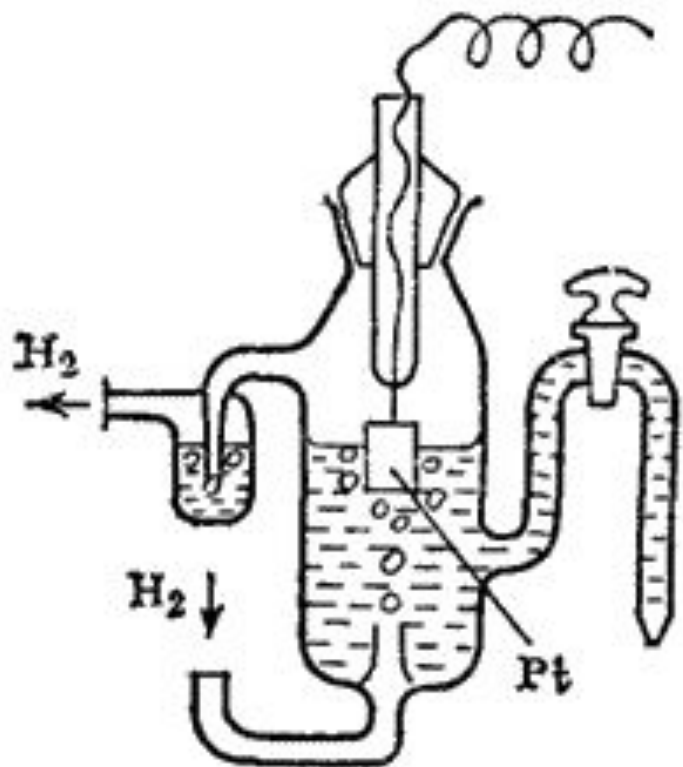


Екінші текті электрод

При погружении в раствор соли одноименного аниона его потенциал будет определяться активностью аниона в растворе.

$$\varphi_{\text{хк}}^0 = 0,238\text{В}$$

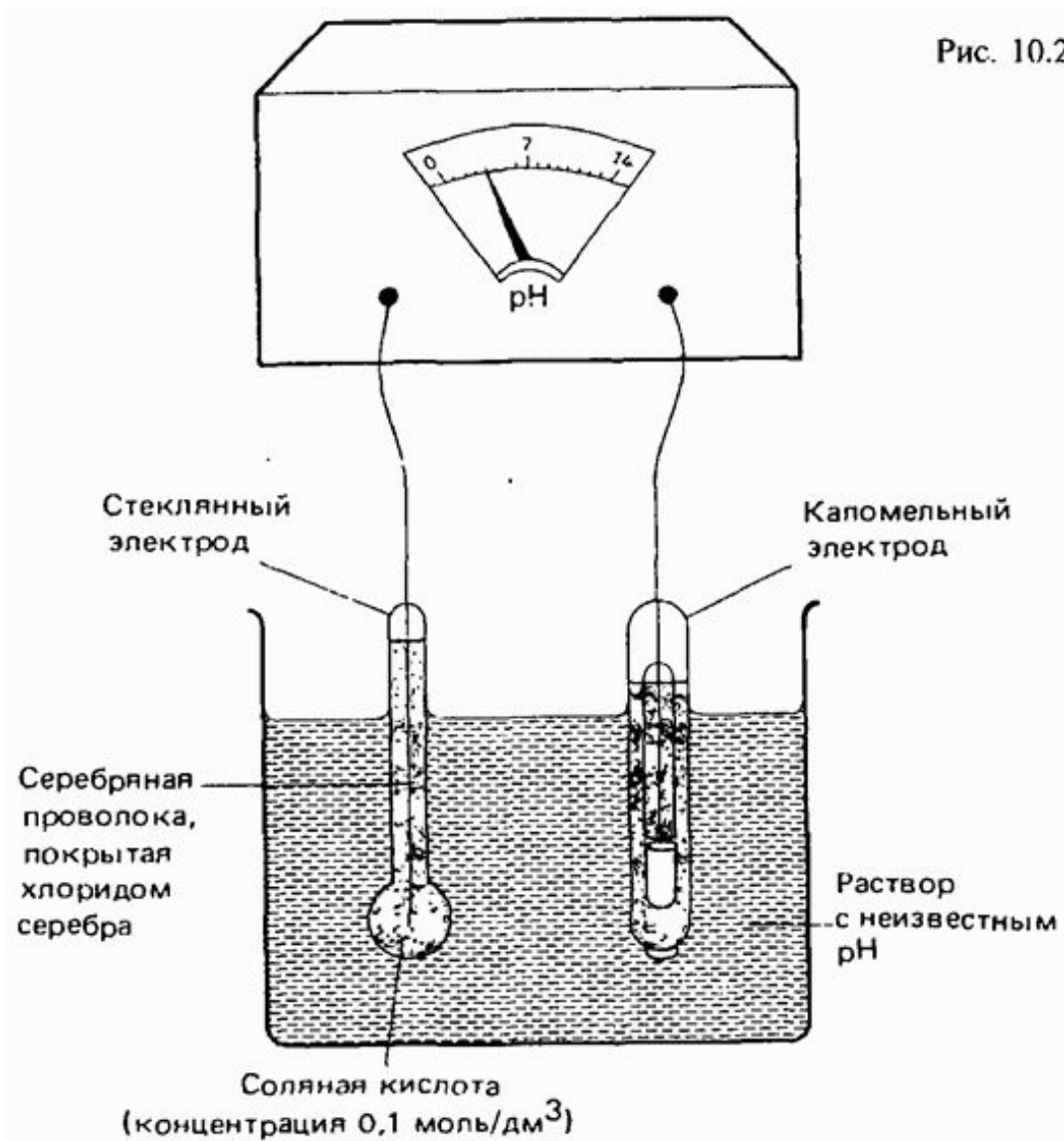
Каломельді *электрод* *гальваникалық*
элементтерде *салыстырмалы* *электрод*
ретінде қолданады.



$$\varphi_{\text{кал}}^0 = 0,25\text{V}$$



Шыны электрод. 1906 жылы М. Кремер арасы өте жұқа шыны арқылы бөлінген, бірақ сутек иондарының концентрациясы өзара тең емес ерітінділер арасында потенциал айырмасының пайда болатынын байқады. Бертін келе бұл құбылысты Ф. Габер және З. Қлименцевыч тиянақты зерттеді.





DX223-Na⁺

DX262-NO₃⁻



Применение серийно выпускаемых ионселективных электродов

Электрод	Определяемое вещество	Объект исследования
Cl-ИСЭ	хлориды	Гальванические ванны
I-ИСЭ	иодиды	Горные породы и почвы
CN-ИСЭ	цианиды	Гальванические ванны
F-ИСЭ	фториды	Гальванические и травильные растворы, руды
Cl-ИСЭ	хлориды	Гальванические ванны
Pb-ИСЭ	свинец	Гальванические ванны, руды
Ag-ИСЭ	серебро	Гальванические ванны, руды
Cu-ИСЭ	медь	Гальванические ванны

Потенциометрия әдістері тура (ионометрия) потенциалометрия және потенциалометриялық титрлеу деп бөлінеді. Тура потенциалометрия әдістері Нернст теңдеуін тікелей қолдануға негізделген:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[ox]\gamma_{ox}}{[red]\gamma_{red}}$$

ВОЛЬТАМПЕРМЕТРИЯ ӘДІСІ

Бұл әдіс электролиз кезінде, талданатын зат ерітіндісінің кернеуін жоғарылата отырып ток күшін өлшеу нәтижесінде алынған вольтамперлік қисықтарды (ток күшінің кернеуге тәуелділігі) тіркеуге негізделген.

Бұл әдісті 1892 жылы чех ғалымы Я. Гейровский тамшылайтын сынап электродында электролиз жүргізе отырып ашқан. Мұндай әдіс полярография деп аталады.

Вольтамперометрия поляризацияланған немесе вольтамперлік қисықтарды қарастырады, олар талданатын зат ерітіндісінің электролизі кезінде біртіндеп кернеуді жоғарылатқанда және осы жағдайда тоқ күшін белгілеп отырғанда алынады. Электролизді беттік ауданы шағын жеңіл поляризацияланатын электродты қолданылуымен жүргізген дұрыс. Электродтың бетінде заттың электрототығуы және электрототықсыздануы жүреді.



Поляризацияланатын индикаторлық микроэлектрод ретінде көбінесе **сынаптың тамшылайтын электроды** қолданылады, бұл жағдайда әдіс **полярография** деп аталады. Бұл әдісті 1922 жылы чехия ғалымы Я.Гейровский ұсынған.

Әдістің теориялық негізі: зерттеуге тиісті зат ерітіндісінің құрамын, мөлшерін индикаторлық электродтың поляризациясы нәтижесінде алынған ток күші мен кернеу арасындағы тәуелділікті пайдалана отырып анықтау.

Вольтамперметрия әдісі төмендегідей түрлерге бөлінеді:

- Қарапайым не тура
- Дифференциалды (жанама титрлеу әдісі)
- Инверсионды
- Осциллографиялық
- Айнымалы тоқты

Поляррографиялық әдістің басты ерекшелігі зерттелетін зат ерітіндісіндегі иондар құрамын және мөлшерін анықтай алуы:

- Әдіс өте дәл, қарапайым (10^{-5} М зат концентрациясын анықтай алады);
- Органикалық, бейорганикалық заттарды талдауға болатындығы;
- Әдістің автоматтандырылуы.

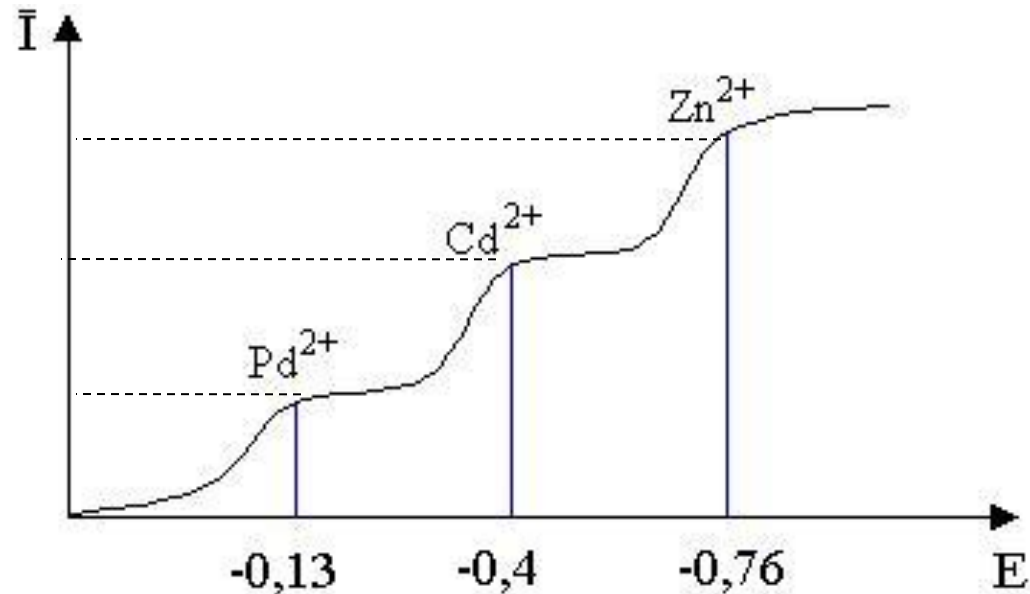
Катод ретінде поляризацияланатын сынаптың тамшылайтын электроды, ал **анод ретінде** мүлдем поляризацияланбайтын каломельді электрод алынатын жүйедегі электролизді қарастырайық. Мұндай жүйедегі сыртқы ЭҚК-нің өзгеруі толығымен катод потенциалының өзгеруіне жұмсалады. Егер жүйеде электр тогының әсерінен тотықсызданбайтын заттар болса, жүйенің тоқ күші берілген кернеуге пропорционал болады (Ом заңы):

$$I = \frac{E}{R}$$

Зерттелетін кернеу аймақтарында сынап электродында тотықсыздана алатын заттардың қатысуында, токтың кернеуге тәуелділік қисығының түрі өзгереді. Тотықсыздану потенциалына жеткенде иондар сынап электродында зарядсыздана бастайды және кейбір жағдайда амальгаманың түзілуі байқалады:



Салыстырмалы электродпен индикаторлық электродтың қатысуында электролиттік ұяшықта алынатын поляризацияланған қисықтарды (**вольтамперограмма**) анықтауға негізделген талдау әдістері **вольтамперометриялық** деп аталады. Вольтамперограмма бірден микроэлектродта (деполяризаторда) тотықсызданатын немесе тотығатын заттар туралы сапалық және сандық мәліметтерді және электродтық процестің сипаттамасын береді.

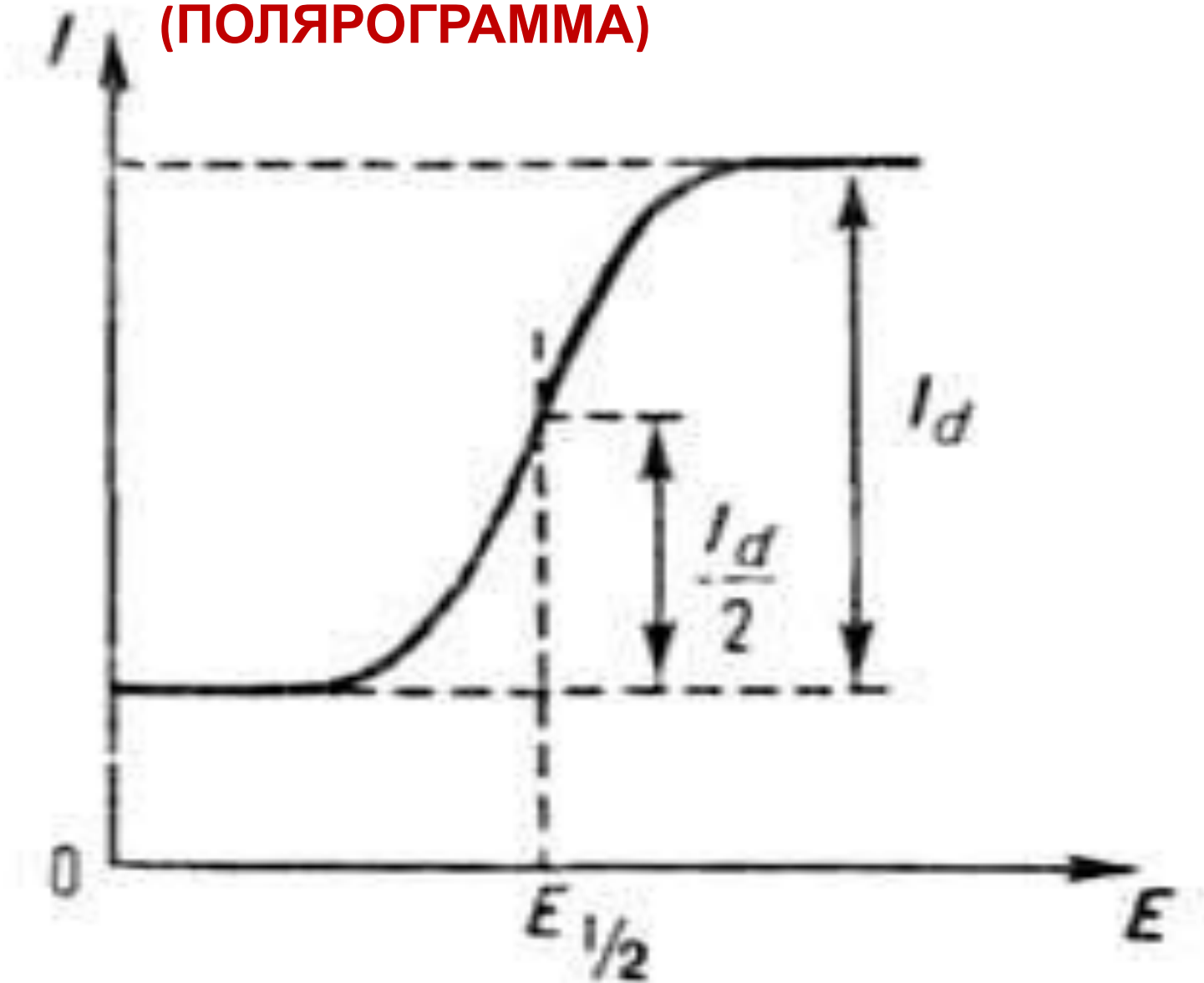


Потенциалдың аз шамасында катодтың ток күші басында кернеуді арттырғанда баяу жоғарылайды – бұл ток шамасы **қалдық тоқ** деп аталады, оның мәні 10^{-7} А құрайды. Кернеу тотықсыздану потенциалының шамасына жеткенде катодта диффузиямен анықталатын иондардар зарядсызданады да, амальгама түзіле бастайды және осы кезде тоқ күші күрт артады да, сосын бірқалыпты тұрақты шамаға жетеді – тоқтың мұндай шамасы **шекті диффузиялық тоқ** (I_d) деп аталады.

Қайтымды электродтық процес кезінде ток күшінің I берілген кернеуге E тәуелділігі **полярографиялық толқын теңдеуімен** сипатталады:

$$E = E_{1/2} + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \frac{(I_d - I)}{I}$$

ПОЛЯРОГРАФИЯЛЫҚ ТОЛҚЫН (ПОЛЯРОГРАММА)



$$I = I_d / 2$$

\Rightarrow

$$E = E_{1/2}$$

Бұл теңдеу жартылай толқын потенциалының $(E_{1/2})$ токқа және тотықсызданатын иондардың концентрациясына тәуелсіз екенін көрсетеді. Сонымен, **жартылай толқын потенциалы белгілі электролит ерітіндісіндегі ионның сапалық көрсеткіші болып табылады және жартылай толқын потенциалын анықтау полярографияның сапалық талдауының негізін құрайды.**

Сандық полярографиялық талдау **Илькович теңдеуін** қолдануға негізделген, бұл теңдеу диффузиялық токтың (I_d) ионның концентрациясымен C байланысын сипаттайды:

$$I_d = 605 \cdot Z \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot c$$

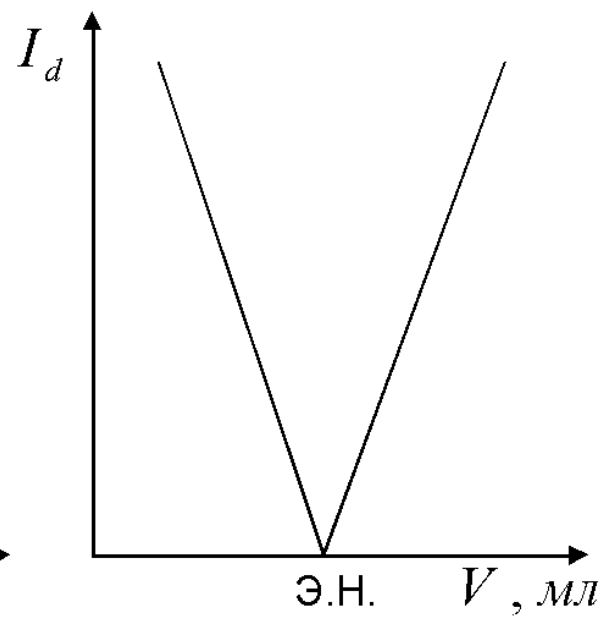
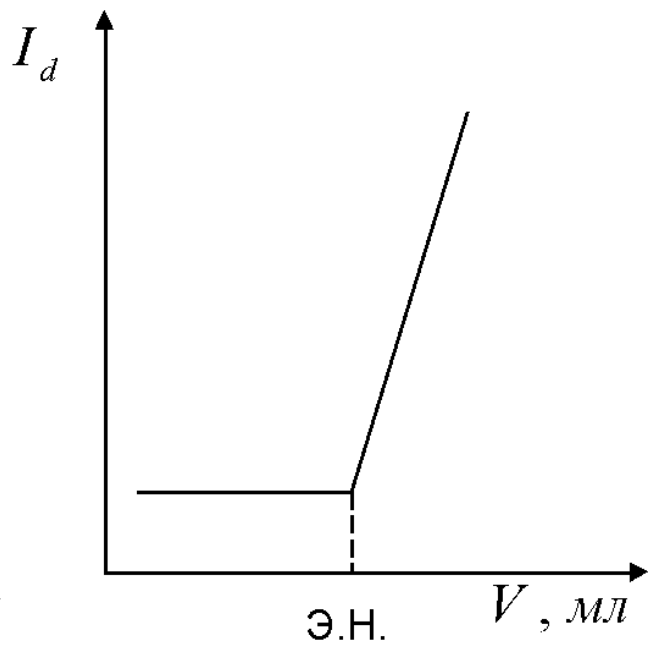
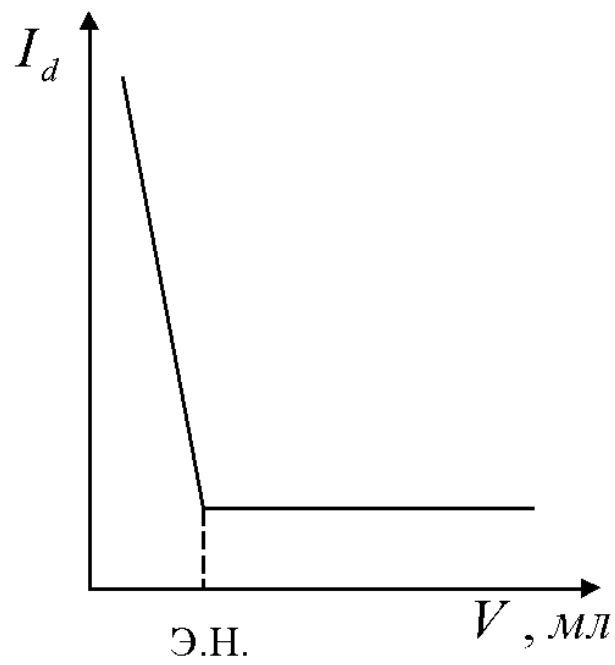
$$k = \text{const}$$

мұндағы Z - ион заряды, D - иондардың диффузиялық коэффициенті, m - 1сек ішінде капиллярдан ағып шығатын сынап тамшысының массасы, мг, t - сынап тамшысының түзілуінің уақыты (тамшылау периоды), c - концентрация.

Поляррографиялық талдудың маңызды әдістерінің бірі – **амперометриялық титрлеу**. Мұнда титрлеудің соңғы нүктесін табу титрлеу барысында диффузиялық шекті ток шамасының өзгерісін анықтауға негізделген. Бұл әдіс индикаторлық электродта тотыға не тотықсыздана алатын заттардың реакциялары үшін кең қолданылады, сондықтан **амперометриялық титрлеудің міндетті шарты – реакцияға қатысушылардың біреуінің электрохимиялық белсенділігі**.

Амперометриялық титрлеудің сезімталдығы дәстүрлік тура поляррографиядан бір шама артық. Титрлеу кезінде дәстүрлі химиялық реакциялар қолданылады:

- тұнбаға түсу,
- тотығу-тотықсыздану,
- комплекс түзу,
- бейтараптану.



4 сурет – Амперометриялы? титрлеу? исы?тарыны? т?рлері

Полярнограф универсальный ПУ-1



Поляррографтың қолдануы:

- Химиялық реактивтерде, жартылайөткізгіштерде, құймаларда қоспалардың үлесін анықтау;
- Фармацевтикалық препараттардың, тағамдардың, ауаның, ауыз сулардың тазалығы мен сапасын анықтау;
- Биохимиялық зерттеулер жүргізу үшін;
- Комплексті қосылыстардың химиясында электродтық, абсорбциялық, тотығу-тотықсыздану процестерін зерттеу үшін.

Кондуктометрия әдісі электролит ерітінділерінің (ондағы жеке иондардың) концентрацияларын олардың электрөткізгіштіктерін өлшеуге негізделген.

Кондуктометрияның артықшылығы:

- Қарапайым және дәл
- Жылдам және тез орындалады
- Өлшеу аспаптарының оңай табылуы
- Оңай автоматтандырылады және қашықтықтан жүргізу мүмкіндігімен сипатталады.

Тікелей кондуктометрлік анықтаудың қателігі - 1-2 %. *Тура кондуктометрия әдісінің кемшілігі – әдістің төмен селективтілігінде.*

Ерітіндідегі ион саны электролиттің табиғатына (күшті және әлсіз) және оның концентрациясына тәуелді.

Кондуктометрия әдісінің аналитикалық сигналы - меншікті электрөткізгіштік (χ) болып табылады:

$$\chi = \frac{\lambda \cdot c}{1000}$$

Берілген қатынасқа эквиваленттік электр-өткізгіштік (λ) кіреді, ол катион мен анион иондарының қозғалу жылдамдығына (қозғалғыштығына) тәуелді:

$$\lambda_{\infty} = \lambda^{+} + \lambda^{-}$$

Қозғалғыштықтың мәндері анықтамалық әдебиеттерде келтіріледі.

<i>Катиондар</i>	λ	<i>Аниондар</i>	λ
H ⁺	349,8	OH ⁻	198,0
Co (NH ₃) ₆ ²⁺	102,3	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	110,5
Cs ⁺	77,0	Fe(CN) ₆ ³⁻	100,0
K ⁺ , NH ₄ ⁺	73,5	SO ₄ ²⁻	80,0
Pb ²⁺	73,0	Br ⁻	78,5
Ag ⁺	61,9	I ⁻	76,8
Ca ²⁺ , Sz ²⁺	59,5	Cl ⁻	76,3
Co ²⁺ , Zn ²⁺	52,8	C ₂ O ₄ ²⁻	74,2
Na ⁺	50,1	NO ₃ ⁻	71,4
(CH ₃) ₄ K ⁺	44,9	CO ₃ ²⁻	69,3
Li ⁺	38,7	ClO ₃ ²⁻	64,6
(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺	32,7	F ⁻	55,0
(H - C ₄ H ₉) ₄ N ⁺	19,5	HCO ₃ ⁻	44,5
(H - C ₅ H ₁₁) ₇ N ⁺	17,5	CH ₃ COO ⁻	40,9
La ³⁺	69,5	HC ₂ O ₄	40,2
Fe ³⁺	68,0	C ₆ H ₅ COO ⁻	32,2
Ba ²⁺	63,6	B(C ₆ H ₅) ₄ ⁻	18,0
Cu ²⁺	54,0		
Fe ²⁺	53,6		
Mg ²⁺	53,1		

Кондуктометриялік

титрлеу

аналитикалық мақсатта кенінен қолданылады. Меншікті электрөткізгіштікті қосылған титрант мөлшерімен өлшейді. Нәтижелері бойынша $X - V$ координатында қисығын тұрғызады, сынықтың бойынан эквивалент нүктесін тауып, титрлеуге кеткен көлемін анықтайды да, анализденетін ерітіндінің концентрациясын есептейді. Берілген реакция үшін эквиваленттік электр өткізгіштігінің есептеулеріне сүйене отырып, титрлеу қисығын болжауға болады.

Электродит ерiтiндiлерiнiң электр тоғын өткiзу қабiлетi ондағы иондардың қозғалғыштығына байланысты болады.

Заттың электр тоғын өткiзу мүмкiндiгi электрөткiзгiштiкпен немесе оған керi шама кедергiмен (R , Ом) сипатталады.

1-реттi өткiзгiштер үшiн кедергi Ом заңымен анықталады :

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}$$

Меншiктi кедергiге (ρ) керi шаманы **меншiктi электрөткiзгiштiк** (χ , Сим/м, 1 Сименс = 1 Ом⁻¹) деп атайды:

$$\chi = \frac{1}{\rho}$$

немесе

$$\chi = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{s}$$



Ерітінділердің кедергісі (R) кондуктометриялық ұяшық арқылы өлшенеді, ондағы электродтар бір қалыпты орнатылған, яғни:

$$\frac{l}{s} = \text{const} = K_c$$

$$\chi = \frac{I}{R} \cdot \frac{l}{s} \Rightarrow \chi_{\text{зерт.ерт}} = \frac{K_c}{R_{\text{зерт.ерт}}}$$

мұндағы **K_c** – ыдыстың сыйымдылық константасы, оның мәні барлық ерітінділер үшін ортақ болады

Меншікті электрөткізгіштік (χ) ерітіндінің концентрациясына тәуелсіз шама, сондықтан есептеулерде оның орнына эквиваленттік электрөткізгіштік шамасы алынады:

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{c} \quad \longrightarrow \quad \chi = \frac{\lambda \cdot c}{1000}$$

Эквиваленттік электрөткізгіштік деп әрқайсысының ауданы 1 см^2 электродтардың өзара арақашықтығы 1 см болғанда, сол аралықтағы көлемі ($V \text{ см}^3$) ерітіндінің электрөткізгіштігін айтады.

Кольрауш заңы бойынша шексіз сұйылтқан ерітіндінің эквиваленттік электрөткізгіштігі катиондары мен аниондарының қозғалуынан болатын иондық өткізгіштіктердің қосындысынан тұрады:

$$\lambda_{\infty} = \lambda^{+} + \lambda^{-}$$



Кондуктометр



Кондуктометрическое титрование

ЭЛЕКТРОТАЛДАУ ӘДІСТЕРІ

Электроталдау әдістері негізінде электр тоғының әсерінен заттардың химиялық ыдырау реакциялары жатыр.

Электроталдау әдістері электролиз процесіне негізделген және Фарадей заңдарына бағынады:

- 1) Электролиз кезінде бөлінетін зат массасы ерітінді арқылы өткен электр зарядтарының мөлшеріне тура пропорционал
- 2) Ерітінді арқылы электр зарядының бірдей мөлшері өткенде, электродтарда заттың бірдей эквиваленттік мөлшері бөлінеді

Кулонометрия әдісі электрохимиялық реакцияға түскен заттың мөлшері мен электролит ерітіндісі арқылы өткен ток мөлшері арасындағы байланысты қолдануға негізделген. Әдістің негізінде Фарадей заңдары жатыр.

Кулонометриялық талдаудың екі әдісі белгілі – тура кулонометрия және кулонометриялық титрлеу.

Кулонометриялық талдау кез келген электродтық реакцияға жұмсалған электр мөлшерін өлшеуге негізделген. Фарадей заңына сүйеніп, жұмсалған электр мөлшері бойынша тотықтырғыш не тотықсыздандырғыштың массасы анықталады:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M_{\text{Э}}}{F} = \frac{Q \cdot M_{\text{Э}}}{96485}$$

Кулонометрия процесіндегі электродтық реакция барысында анализденетін зат электродта қатты түрде бөлінбейді.

Мысалы:

Катод (-): $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (тотықсыздану)

Анод (+): $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$ (тотығу)

Мұнда аналитикалық сигнал — анализденетін ерітінді арқылы өтетін ток мөлшері болып табылады, оны кулонометр немесе кулонометриялық титрлеуде ЭН көмегі арқылы өлшейді.

Электрогравиметрия кезіндегі электродта электролит құрамынан металл катионы таза металл күйінде, не оның тотығы (оксид) мен тұзы түрінде электрохимиялық тұнба бөлінуіне, және электродтың массасын электролизге дейін және одан кейін өлшеуге, бөлінген майда кристалды тұнбаның массасы бойынша зерттелетін үлгіде талдауға, қажетті құрамды есептеп, анықтауға негізделген.

Бұл әдістің басты артықшылығы:

- онда қолданылатын құрылғының карапайымдылығы,
- жоғарғы дәлдігі,
- кайталанымпаздылығы.

Электрогравиметрия әдісі арқылы кендегі, балқымадағы, әр түрлі ерітінділердегі металдарды, радиоактивті заттарды анықтайды. Ең бастаса тотықсызданатын катионның потенциалы 0В-тан жоғары болған жөн, сонда ғана оның тоқ бойынша шығымы 100% болады.

Электрохимиялық тотықсыздану реакциясы өтетін – электрод (катод) мына шарттарға сәйкес болуы керек:

- олар электролиз процесі кезінде қосылыстармен химиялық реакцияға түспеуі;
- ауадағы оттеппен тотықпауы керек;
- электролиз кезінде бөлінетін тұнба электродқа тығыз жабыса орналасуы қажет.

Бұл талаптарға платина және сынап электродтары сай.

Электрогравиметрияда анализденетін зат электродта қатты түрде (майда кристалды тұнба түрінде) бөлінетін электродтық реакция қолданылады.

Мысалы:

Катод (-): $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn^0$ (тотықсыздану)

Анод (+): $Pb^{2+} + 0H_2O - 2e \rightarrow PbO_2 + 4H^+$ (тотығу)

Мұнда **аналитикалық сигнал – электродта бөлінген заттың массасы болып табылады**, оны электролизге дейінгі және кейінгі электродтың (катодтың) массасының айырмасымен анықтайды.

Белгілі бір катионның тотықсыздану мүмкіншілігі ыдырау және аса кернеулік (перенапряжение) потенциалдарымен анықталады.

Берілген жағдайда **үздіксіз электролиз басталатын сыртқы электр қозғаушы күштің ең аз шамасын ыдырау потенциалы дейді.**

Электролиз жүретін жүйедегі электродтардан құрылған қайтымды гальваникалық элементтің ЭҚК-і шамасынан ыдырау потенциалы артық.

Сонымен электролиз кезінде электродтарға берілетін кернеу анод пен катодтың потенциал айырмасына тең:

$$E_{\text{жалпы}} = (E_a + \Pi_a) - (E_k + \Pi_k) + IR \quad \text{немесе}$$
$$E_{\text{жалпы}} = (E_a - E_k) + \Pi_{\text{орт}} + IR$$