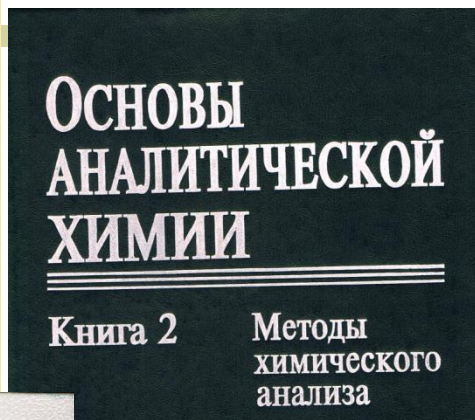
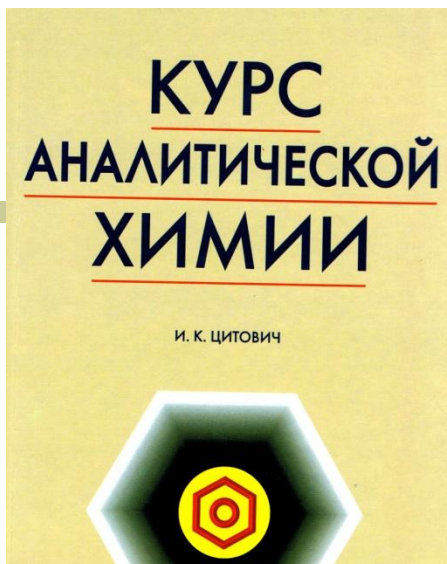




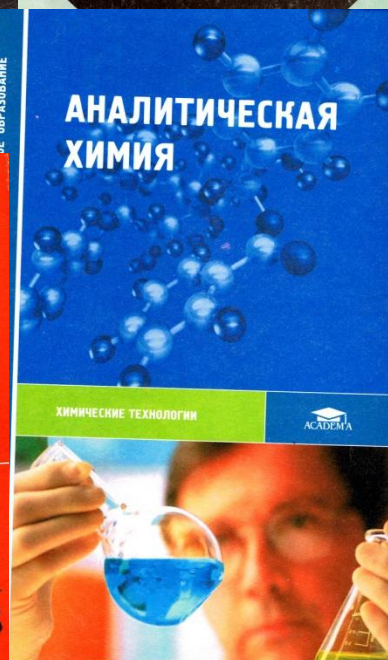
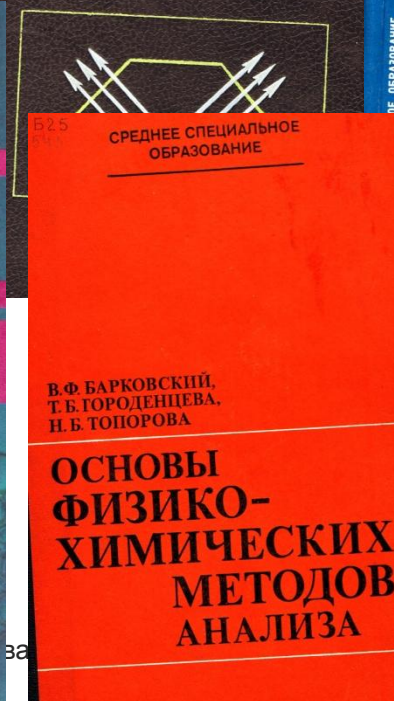
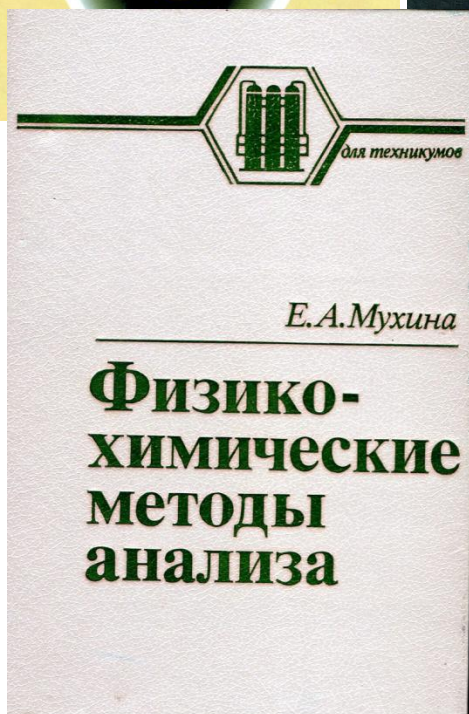
# **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ**

## *Лекция 9*

# ЛИТЕРАТУРА



Другов Ю.С.  
Родин А.А.



# Теоретические основы электрохимических методов

**Электрохимические методы** основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве.

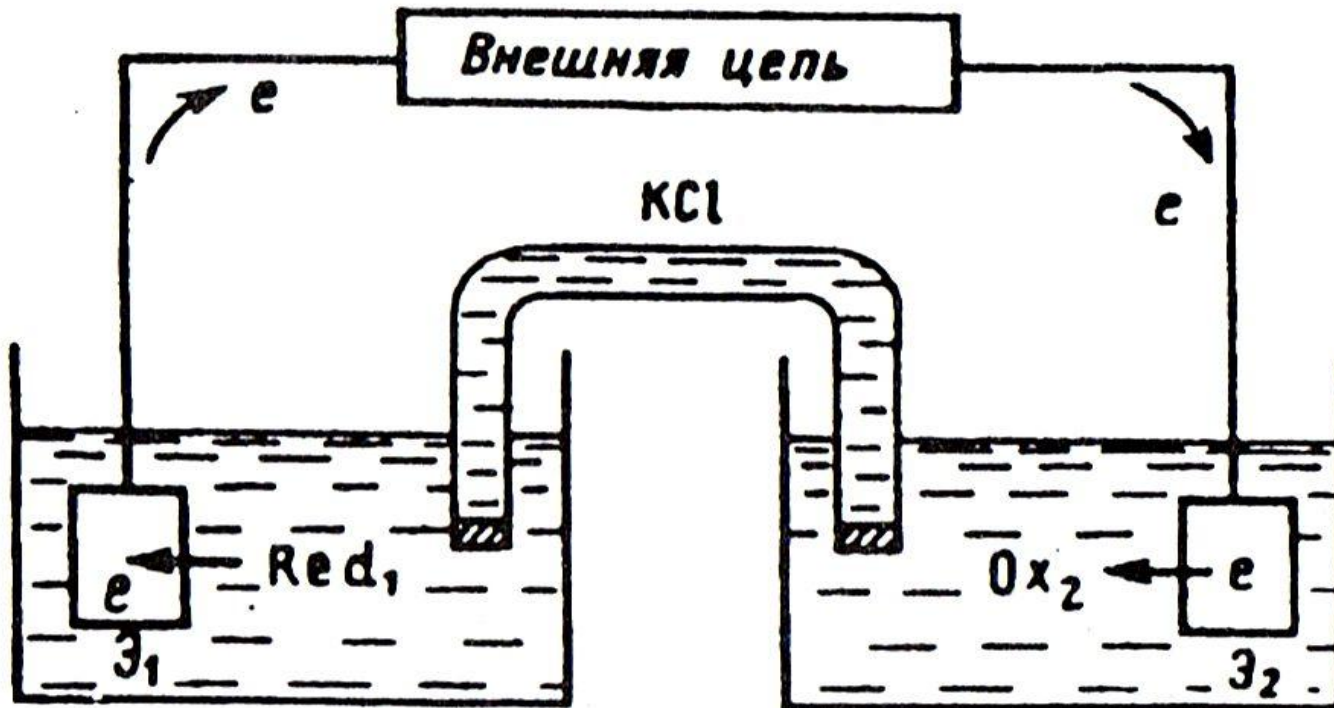
Основной узел любого электрохимического прибора – **электрохимическая ячейка**.

**Виды электрохимических ячеек:**

- **Гальванический элемент;**
- **Электролитическая ячейка.**

**Каждая ячейка содержит два электрода:  
электрод сравнения и индикаторный электрод.**

# Электрохимическая ячейка



# Электроды, используемые в электрохимии

- **Электроды первого рода** (обратимые относительно катиона, общего с материалом электрода):
  - Металлические электроды;
  - Амальгамные электроды;
  - Газовые электроды (водородный).
- **Электроды второго рода** (обратимые относительно аниона, общего с материалом электрода):
  - Электроды сравнения (хлоридсеребряный, каломельный);
  - Газовые электроды (хлорный).
- **Электроды третьего рода** (редокс-электроды):
  - Металлические электроды, погруженные в редокс-систему;
  - Хингидронный электрод.

# Виды электродов

Электроды сравнения

Их потенциал постоянный и не зависит от состава раствора

Хлорид-серебряный

Каломельный

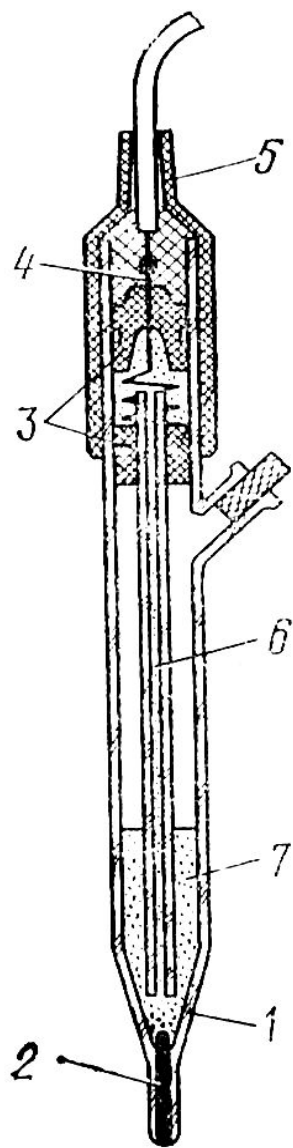
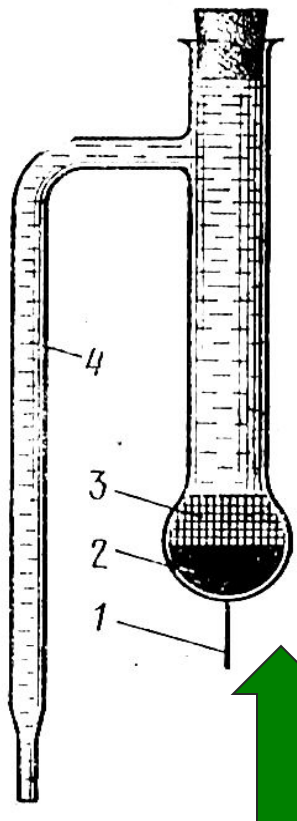
Вспомогательные электроды

Индикаторные электроды

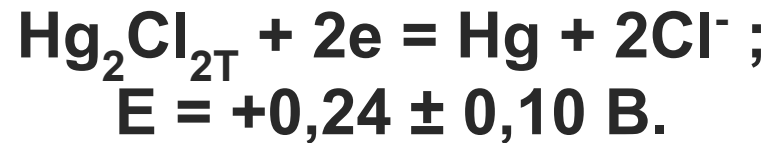
Их потенциал зависит от состава раствора

Вид зависит от метода

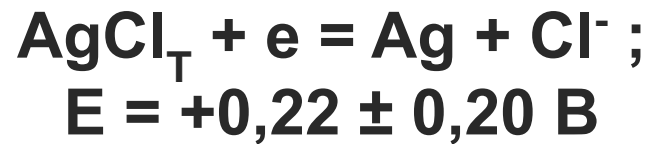
# Электроды сравнения



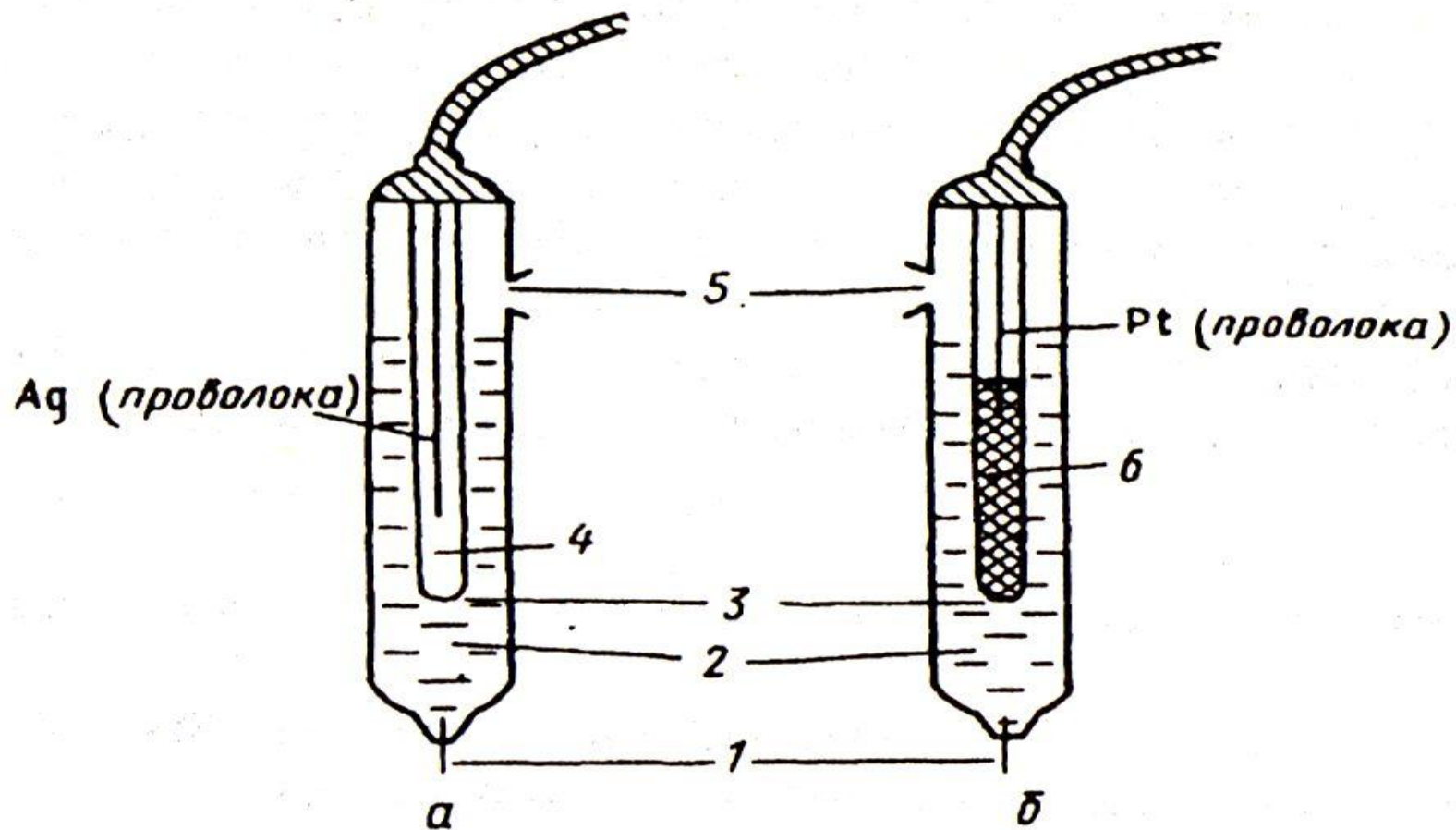
**Каломельный электрод:**



**Хлоридсеребряный электрод:**



**Каломельный и  
хлоридсеребряный  
электроды**



**Рис. 10.4.** Электроды сравнения хлоридсеребряный (а) и каломельный (б) с двойным солевым мостиком:

1 — асбестовое волокно, обеспечивающее контакт с анализируемым раствором; 2 — внешний раствор  $KCl$  (насыщ.); 3 — крошечное отверстие для контакта; 4 — внутренний раствор  $KCl$  (насыщ.),  $AgCl$  (тв.); 5 — отверстие для ввода раствора  $KCl$ ; 6 — паста из смеси  $Hg_2Cl_2$ ,  $Hg$  и  $KCl$  (насыщ.)



# Электрохимические методы

По технике выполнения

По измеряемому параметру

Прямые

Потенциометрия

Косвенные

Кондуктометрия

Кулонометрия

Электрогравиметрия

Вольтамперометрические методы

Полярография

Собственно вольтамперометрия

# Потенциометрия

В основе потенциометрического анализа – измерение **ЭДС** гальванического элемента, состоящего из **индикаторного электрода** и **электрода сравнения**, погруженных в анализируемый раствор:

$$\text{ЭДС} = \Delta E = E_{\text{э.с.}} - E_{\text{и.э.}} + E_{\text{д}}$$



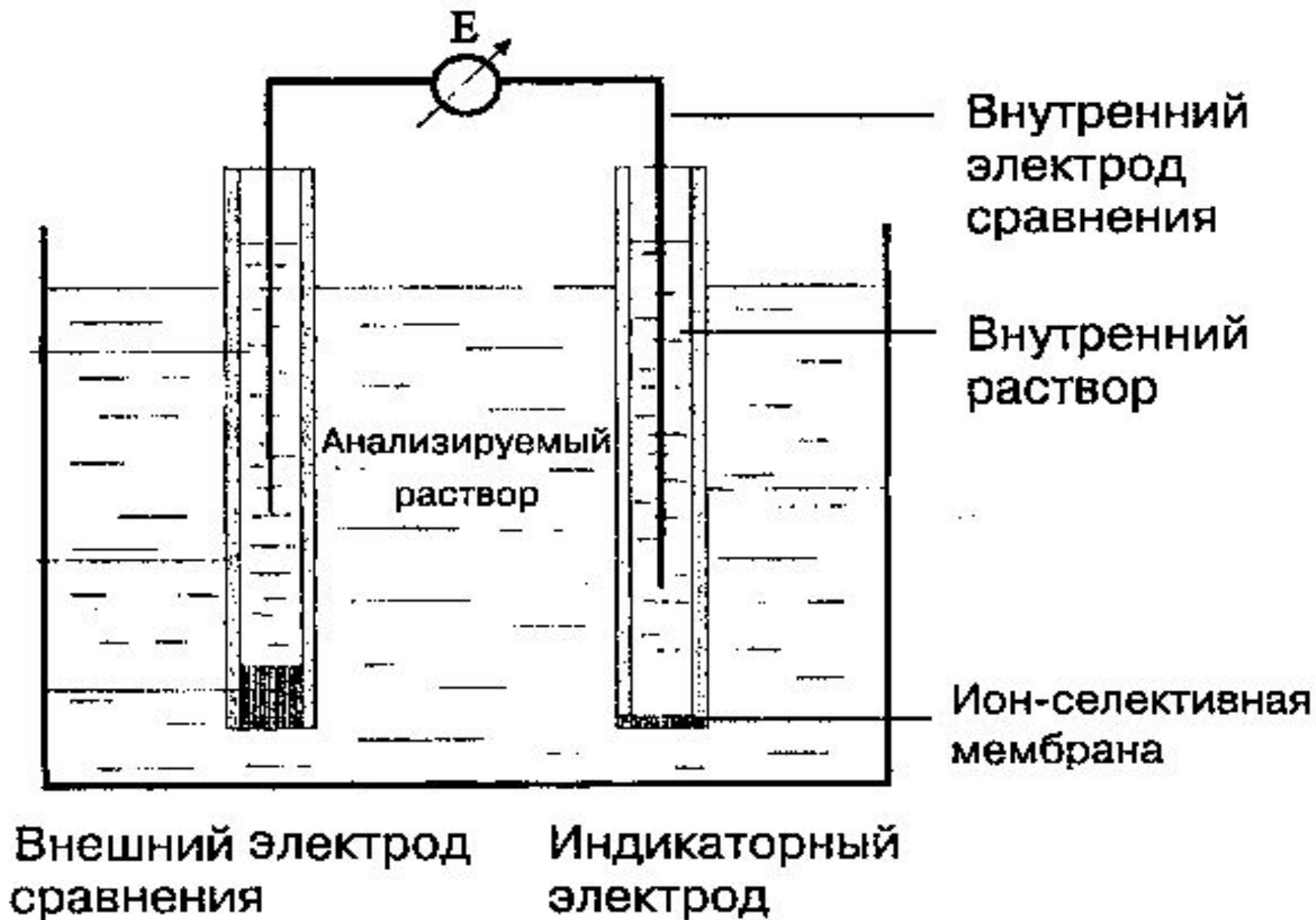
- В основе потенциометрических измерений лежит зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от состава и концентрации анализируемого раствора, описываемая *уравнением Нернста* (25<sup>0</sup>С):

$$E = E^0_{\text{Ox/Red}} + (RT/nF) \cdot \ln(a_{\text{Ox}} / a_{\text{Red}}) =$$
$$= E^0_{\text{Ox/Red}} + (0,059/n) \cdot \lg(a_{\text{Ox}} / a_{\text{Red}}),$$

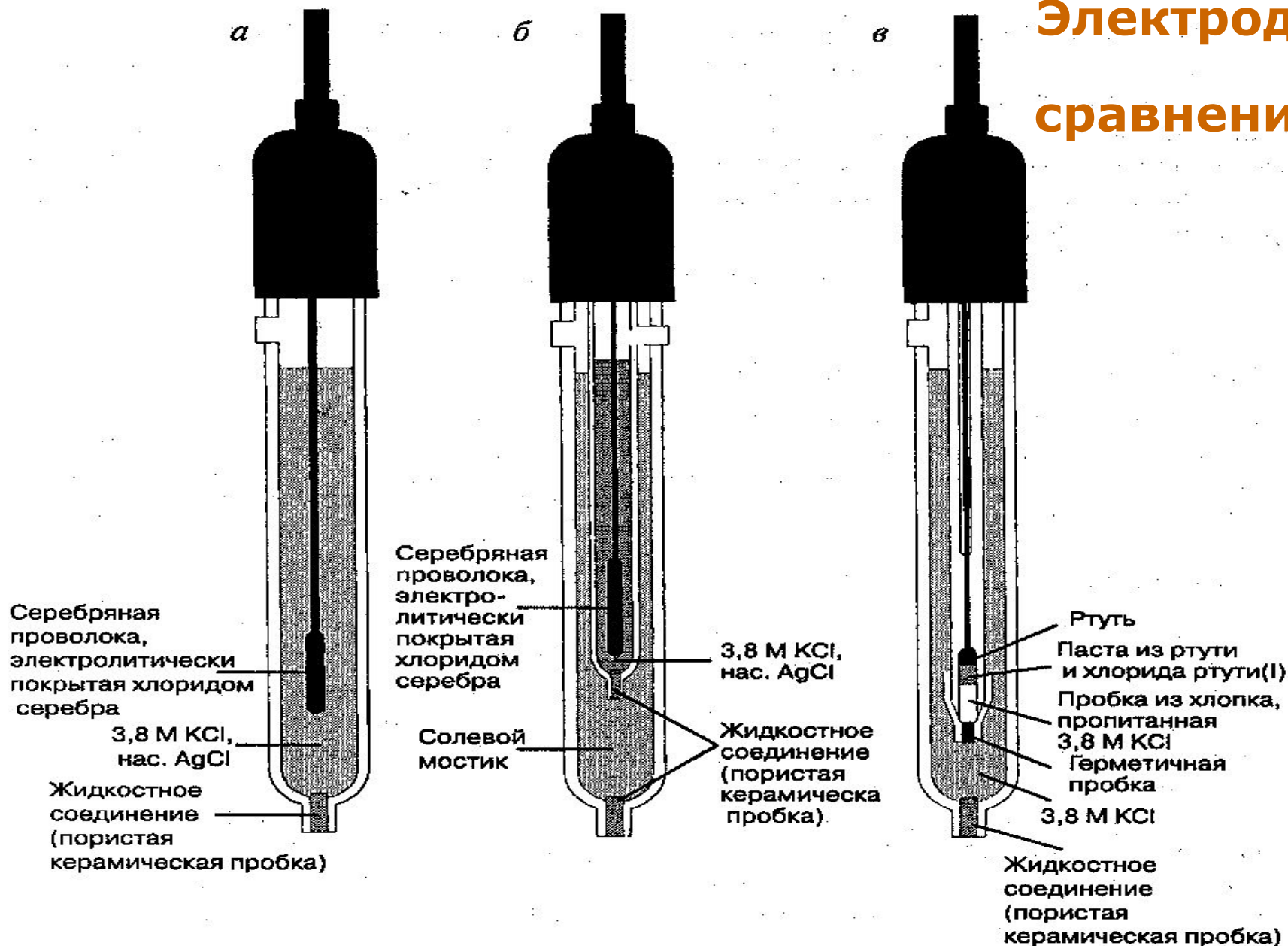
где  $E$  – равновесный электродный потенциал;  $n$  – число электронов, участвующих в полуреакции;  $E^0$  – стандартный электродный потенциал;  $T$  – абсолютная температура;  $F$  – постоянная Фарадея;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

# Потенциометрическая ячейка

1



# Электроды сравнения



Электроды сравнения. *a* — хлоридсеребряный электрод; *б* — хлоридсеребряный электрод с двойным жидкостным соединением; *в* — каломельный электрод.

# Индикаторные электроды

## **Металлические:**

Активные (первого рода);

Инертные (третьего рода).

## **Ионоселективные (мембранные):**

### **Простые:**

С твердой мембраной:

- с жесткой матрицей (стеклянные);
- с кристаллическими мембранами (монокристалл, таблетка).

С жидкой мембраной (подвижным носителем):

- жидкие ионообменные («+» и «-» заряженные;
- с нейтральными носителями (незаряженные).

### **Сложные (многомембранные):**

Сенсибилизированные (активированные электроды):

- газочувствительные;
- ферментные.

# Металлические электроды

**Активные МЭ** изготавливают из металлов (Ag, Pb, Cu, Cd). Любой такой электрод в растворе, содержащем собственные ионы, приобретает  $E$ , обратимо изменяющийся при изменении активности этих ионов:



$$E = E^0 + 0,059 \cdot \lg(a \text{ Ag}^+).$$

**Инертные МЭ** изготавливают из благородных металлов (Pt, Au). Они служат переносчиками  $e$  от Red-формы к Ox-форме.  $E$  таких электродов зависят от соотношения Ox и Red форм полуреакции:

$$E = E^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,059 \cdot \lg(a \text{ Fe}^{3+}/a \text{ Fe}^{2+}).$$

Измеряя потенциал такого электрода можно проследить за изменением соотношения:

$$(a \text{ Fe}^{3+}/a \text{ Fe}^{2+}).$$

# Мембранные электроды

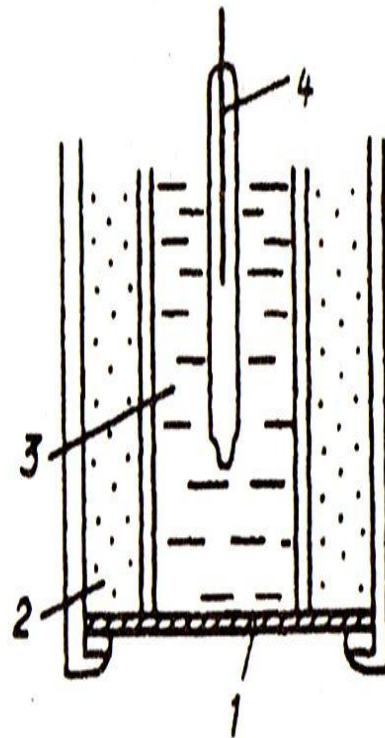
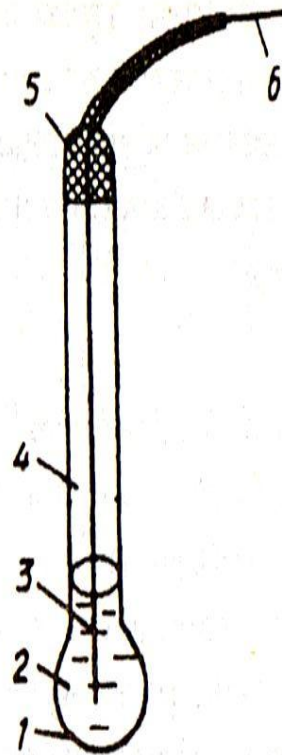
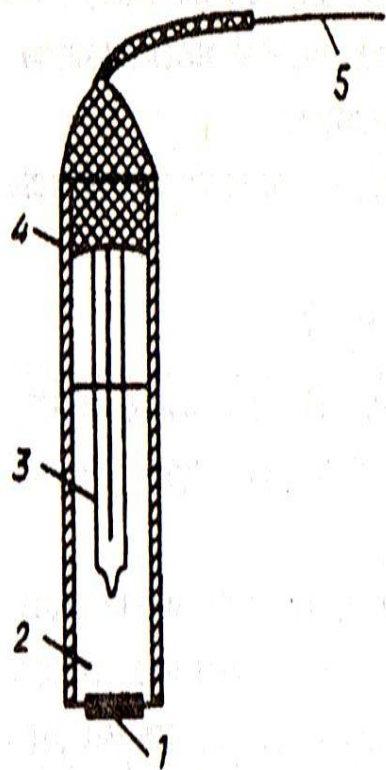


Рис. 10.13. Фторид-селективный электрод:

1 — пластинка из  $\text{LaF}_3$ ; 2 — внутренний стандартный раствор  $\text{NaF} + \text{NaCl}$ ; 3 — внутренний электрод сравнения; 4 — изоляция; 5 — токоотвод

Рис. 10.14. Стеклоный электрод для измерения pH:

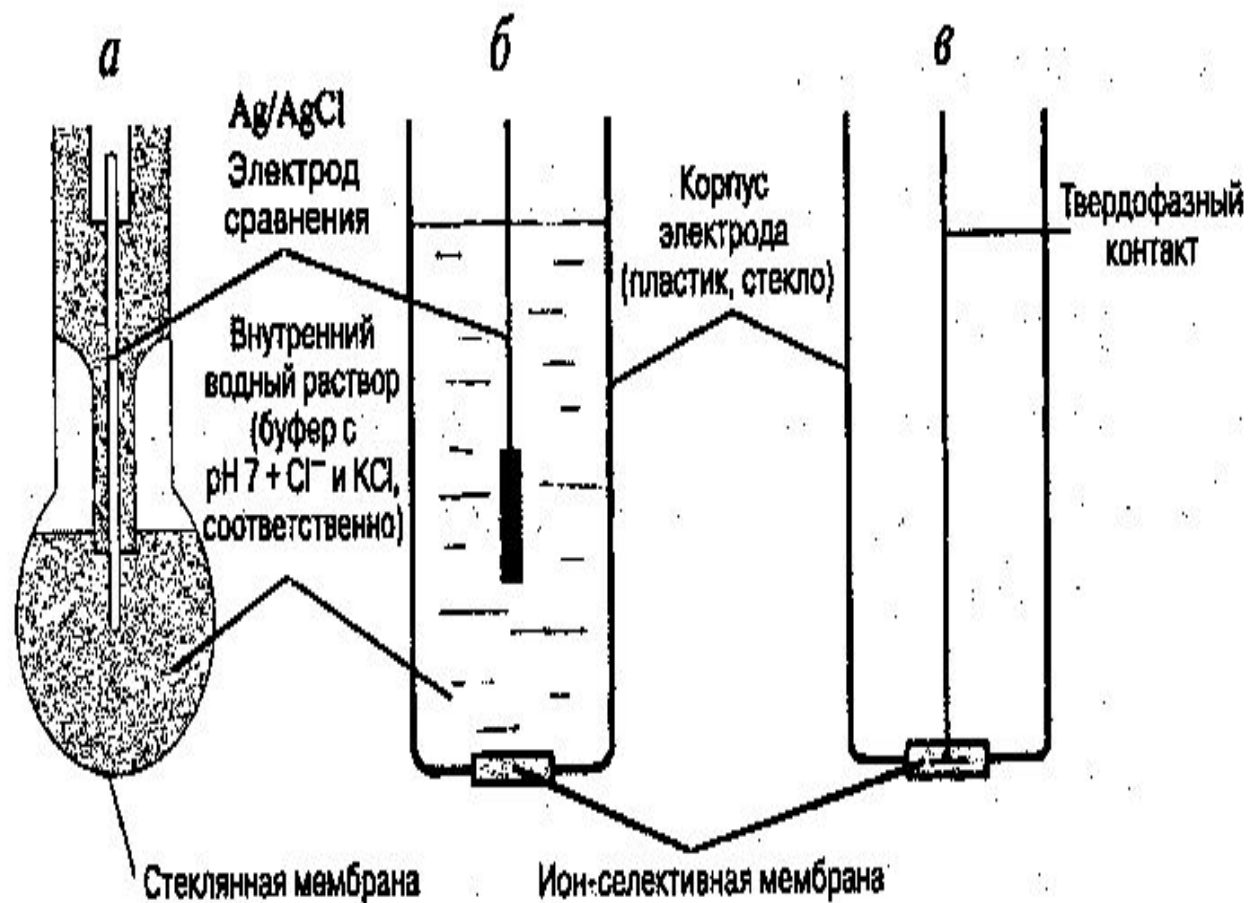
1 — стеклянная pH-чувствительная мембрана; 2 — 0,1 М раствор  $\text{HCl}$ , насыщенный  $\text{AgCl}$ ; 3 — серебряная проволока; 4 — стеклянная трубка; 5 — изоляция; 6 — токоотвод

Рис. 10.16. Ионоселективный электрод с жидкой мембраной (с подвижным носителем):

1 — мембрана; 2 — ионит; 3 — внутренний стандартный раствор; 4 — внутренний электрод сравнения



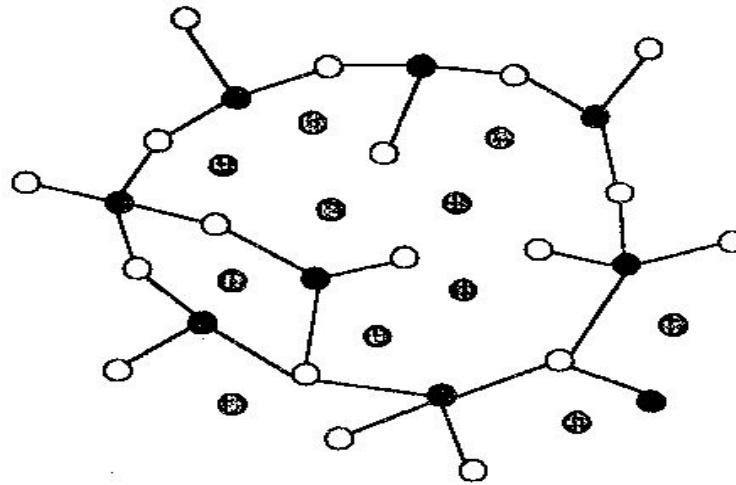
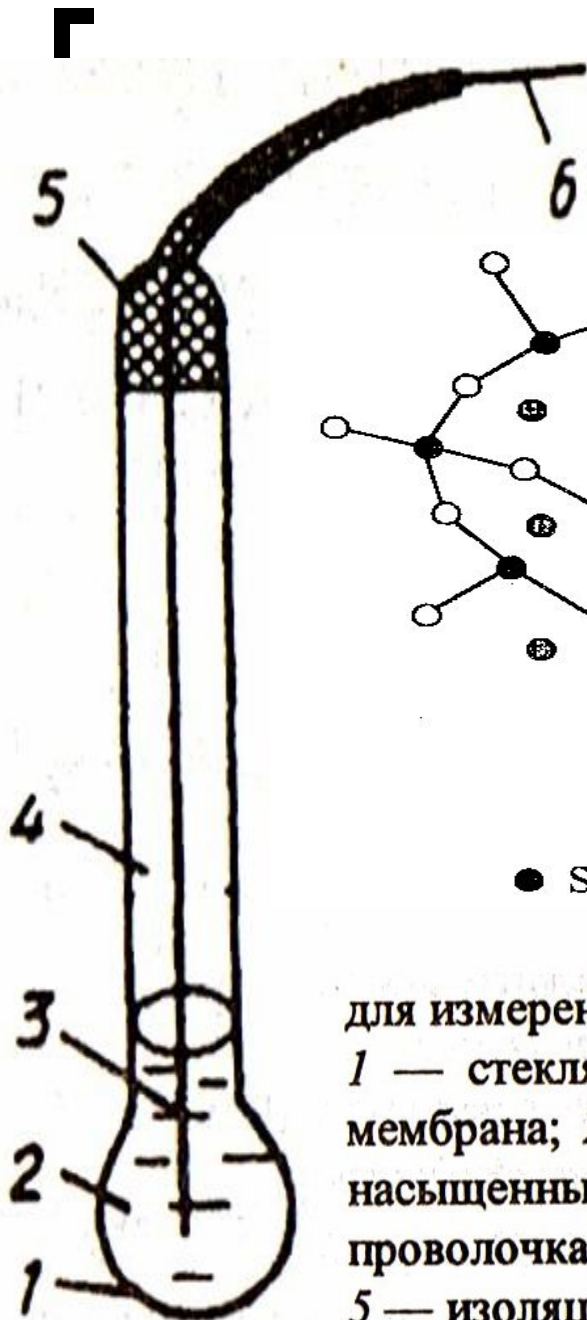
# Ионоселективные электроды с твердой мембраной



Конструкция различных ион-селективных электродов. а — стеклянный электрод; б — электрод с кристаллической мембраной; в — твердотельный электрод с кристаллической мембраной.

# Стеклянные

Состав стекла мембраны  
22%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 6%  $\text{CaO}$ , 72%  $\text{SiO}_2$



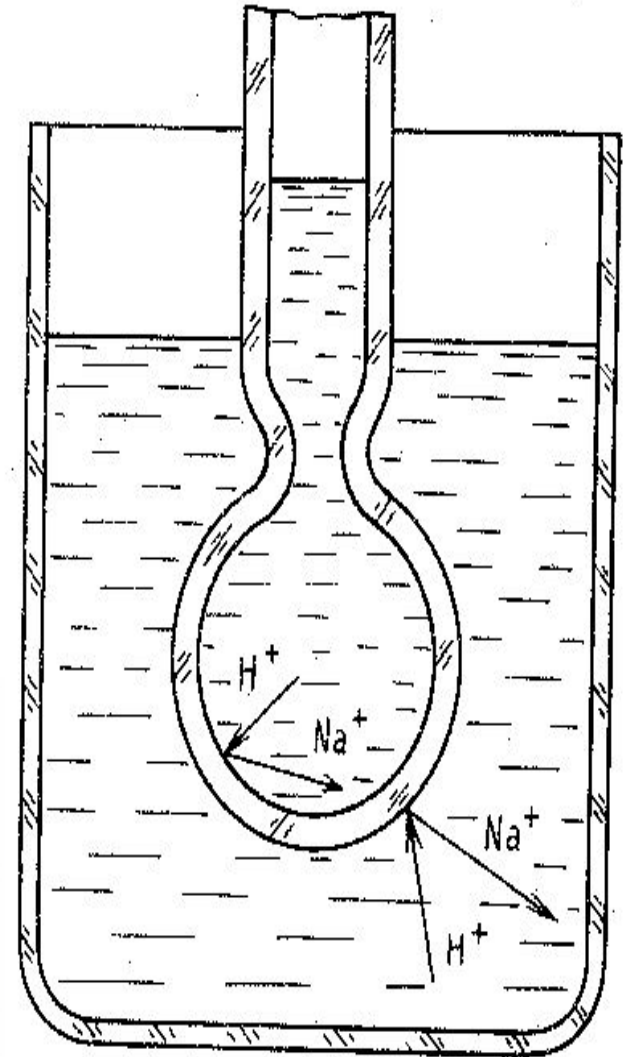
Структура стекла

● Si ○ кислород ⊕ катионы

Стеклянный электрод

для измерения pH:

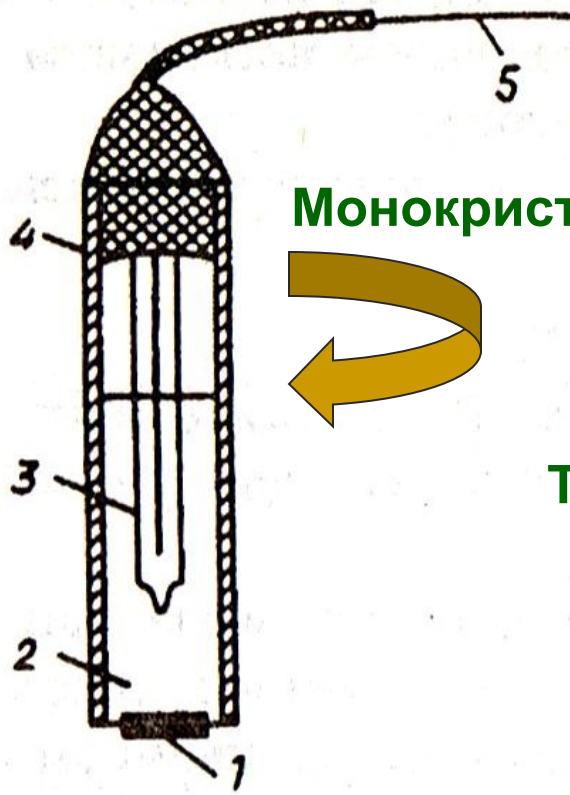
1 — стеклянная pH-чувствительная мембрана; 2 — 0,1 М раствор HCl, насыщенный AgCl; 3 — серебряная проволочка; 4 — стеклянная трубка; 5 — изоляция; 6 — токоотвод



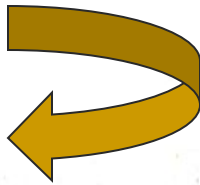
Г

# Кристаллические

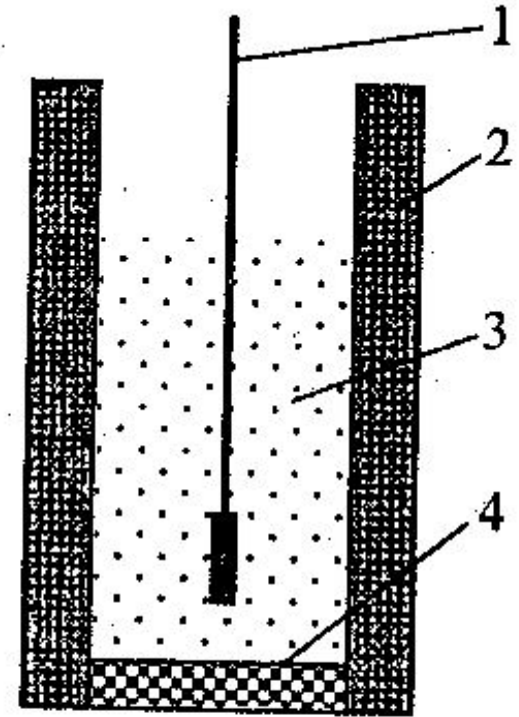
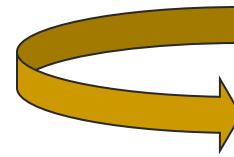
1



Монокристаллические



Таблетированные



Фторид-селективный электрод:

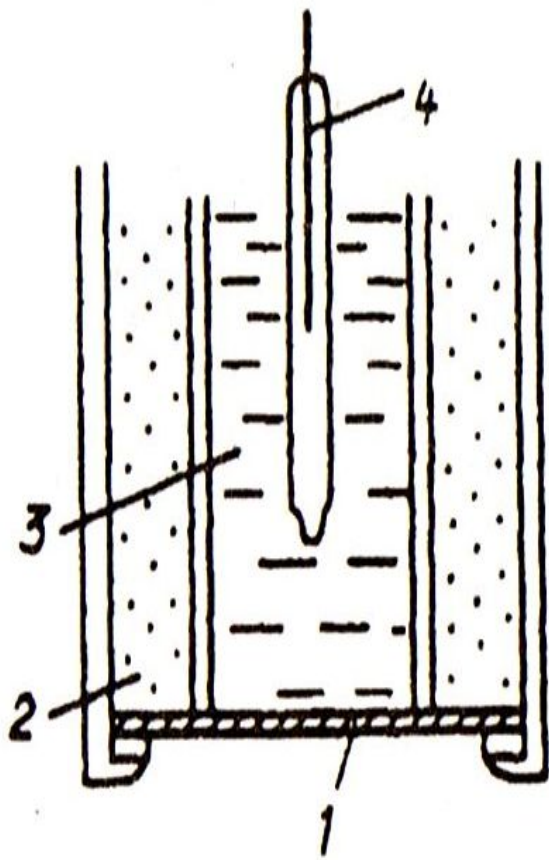
трод:

1 — пластинка из  $\text{LaF}_3$ ; 2 — внутренний стандартный раствор  $\text{NaF} + \text{NaCl}$ ; 3 — внутренний электрод сравнения; 4 — изоляция; 5 — токоотвод

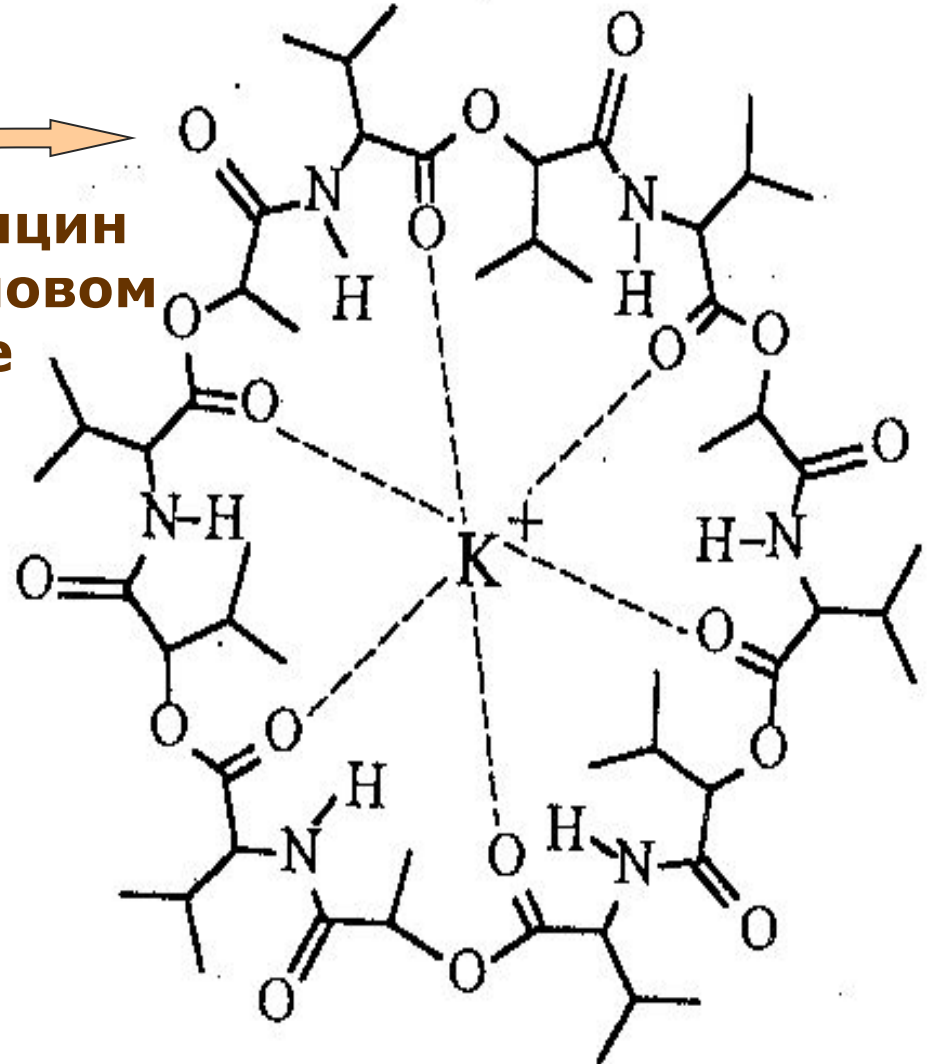
Схема ионоселективного электрода с кристаллической мембраной

1 — внутренний электрод; 2 — корпус; 3 — внутренний раствор; 4 — мембрана

# Мембранные электроды с жидкой мембраной (подвижным носителем)



Валиномицин  
в дифениловом  
эфире

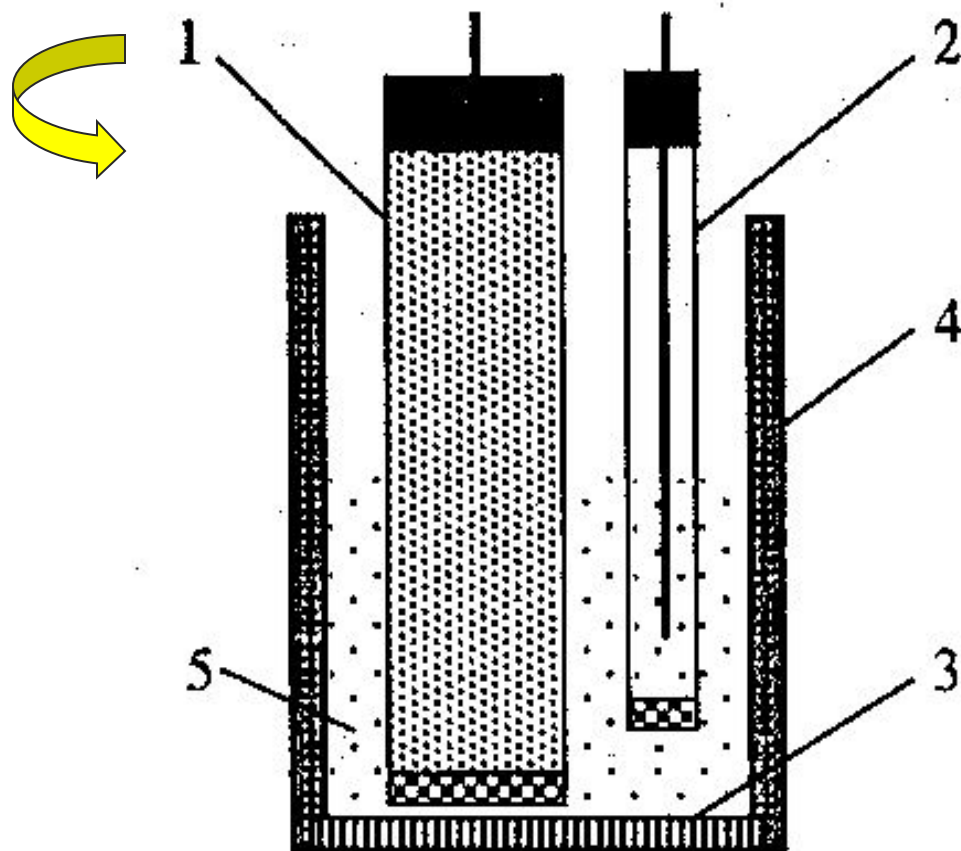


Ионоселективный электрод с жидкой мембраной (с подвижным носителем):

1 — мембрана; 2 — ионит; 3 — внутренний стандартный раствор; 4 — внутренний электрод сравнения

# Сенсибилизированные электроды

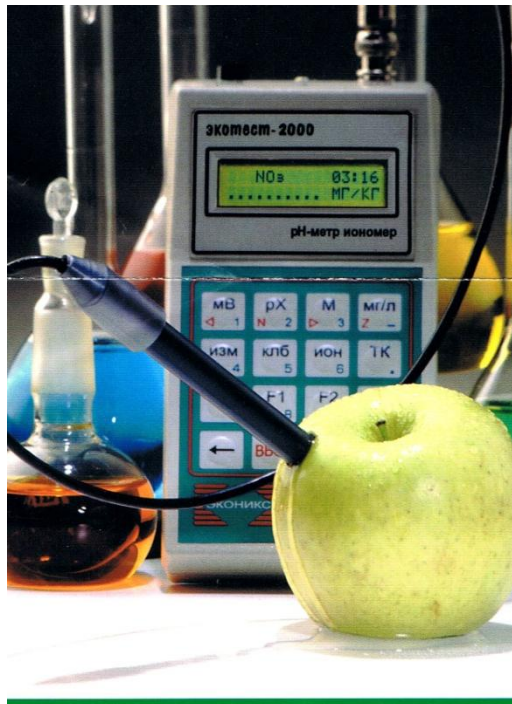
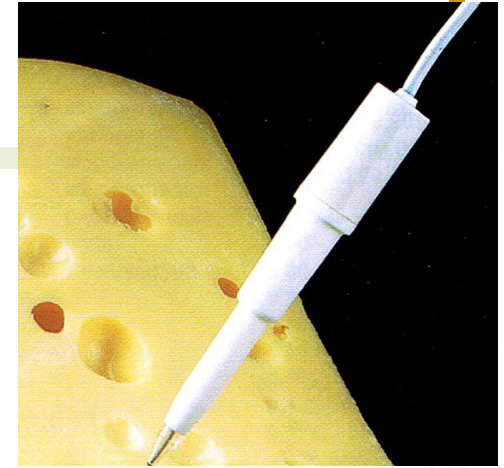
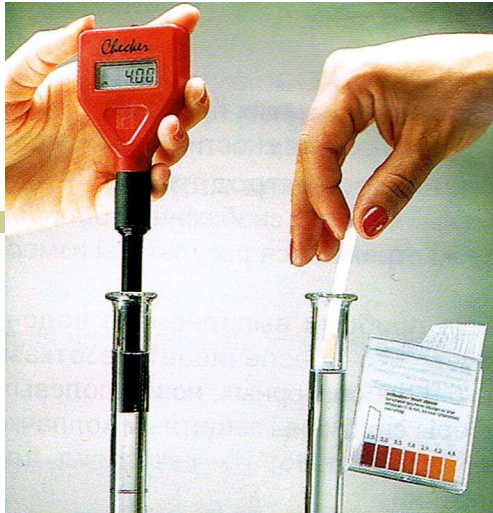
## Газочувствительные электроды

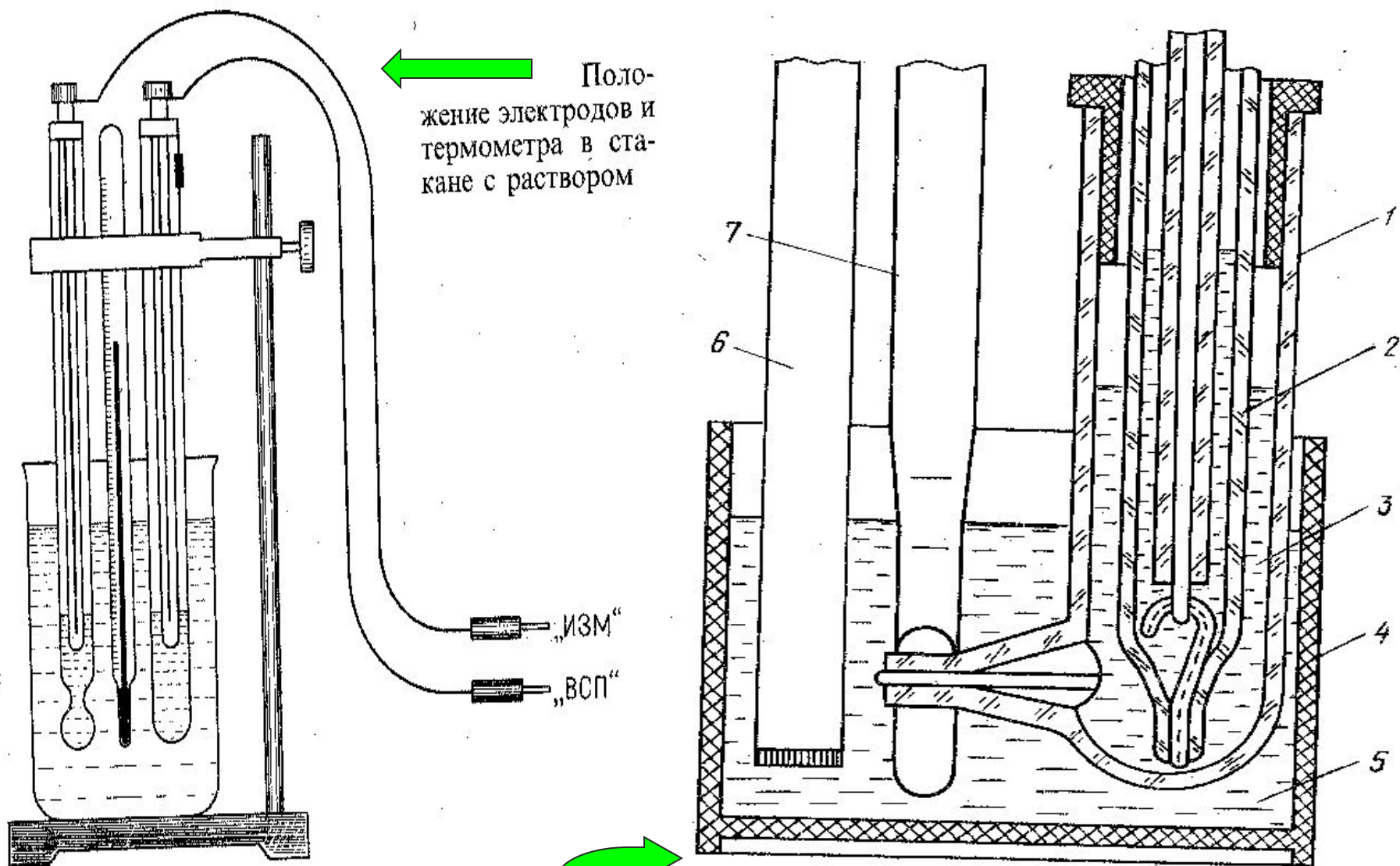


Схематическое изображение газочувствительного электрода

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

# Оборудование для потенциометрии





Ячейка с электролитическим ключом:

1 - ключ электролитический; 2 - электрод сравнения; 3 - вспомогательный раствор; 4 - стакан; 5 - анализируемый раствор; 6 - измерительный электрод; 7 - термометр

# Прямая потенциометрия

***В основе метода*** – зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от концентрации иона в анализируемом растворе, выражаемое ***уравнением Нернста***:

$$E = E^0 + \frac{2,3 \cdot RT}{nF} \cdot \lg C$$



# Ионометрия

- Построить калибровочный график и по нему определить основные характеристики ионоселективного электрода (см. далее рис.):
- *Крутизна электродной функции (наклон графика –  $b$ );*
- *Время отклика электрода;*
- *Нернстовская область (интервал выполнения электродной функции);*
- *Предел обнаружения определяемого иона.*
- Провести анализ природного объекта.
- Расчетно или графически определить концентрацию иона в ООС.

$E, \text{ мВ}$

Крутизна ЭФ – наклон графика  
(при обработке МНК –  $b$ )

Время отклика электрода –  
время стабилизации результата

Интервал выполнения ЭФ  
(Нернстовская область) –  
протяженность линейного участка  
 $E=f(p\alpha A)$  или  $E=f(pSA)$

Предел обнаружения  
иона – точка перегиба



# Способы определения концентрации

## Способ калибровочного графика

$$pX = \frac{E - a}{b}$$

$$pX = -\lg C_x$$

# Способ добавок

*с учетом разбавления*

$$C_x = C_{ст.} \cdot \frac{V_{ст.}}{(V_{ст.} + V_x)} \cdot \left[ 10^{\Delta E / S} - \frac{V_x}{(V_x + V_{ст.})} \right]^{-1}$$

*без учета разбавления*

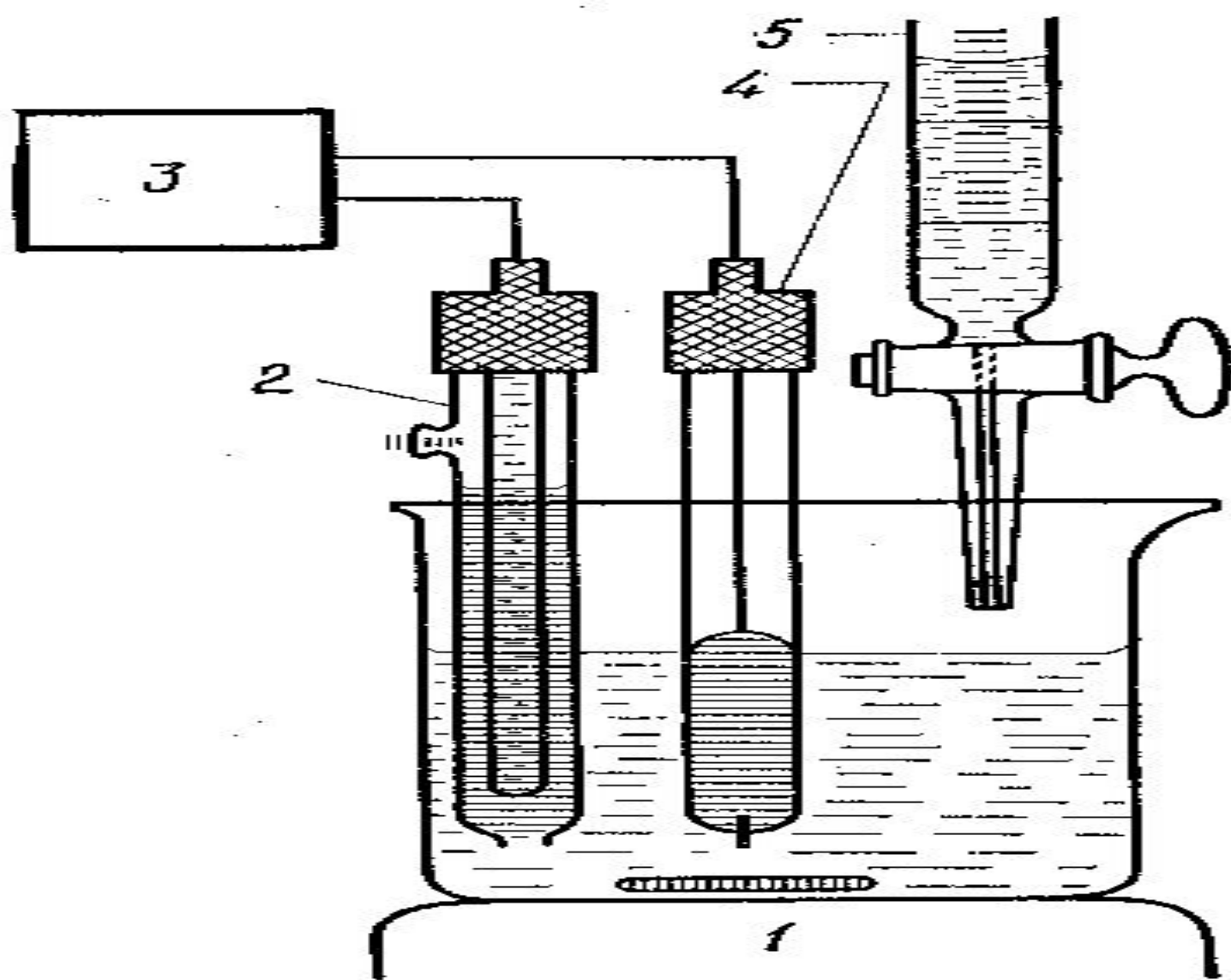
$$C_x = C_{ст.} \cdot \frac{V_{ст.}}{V_x} \cdot \left[ 10^{\Delta E / S} - 1 \right]^{-1}$$

# Потенциометрическое титрование

**Сущность метода** – измерение потенциала индикаторного электрода (ЭДС) в ходе титрования для последующего определения конечной точки титрования (КТТ).

**Для этого необходимо:**

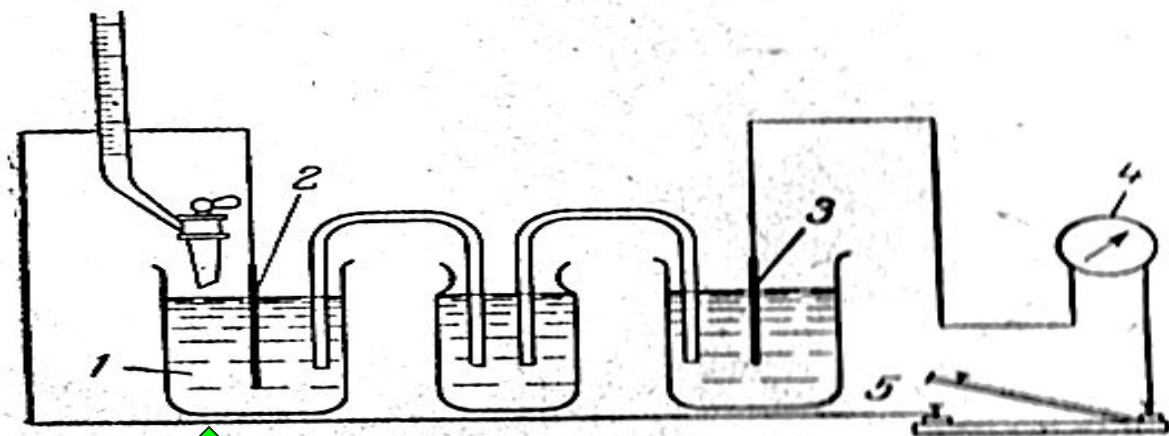
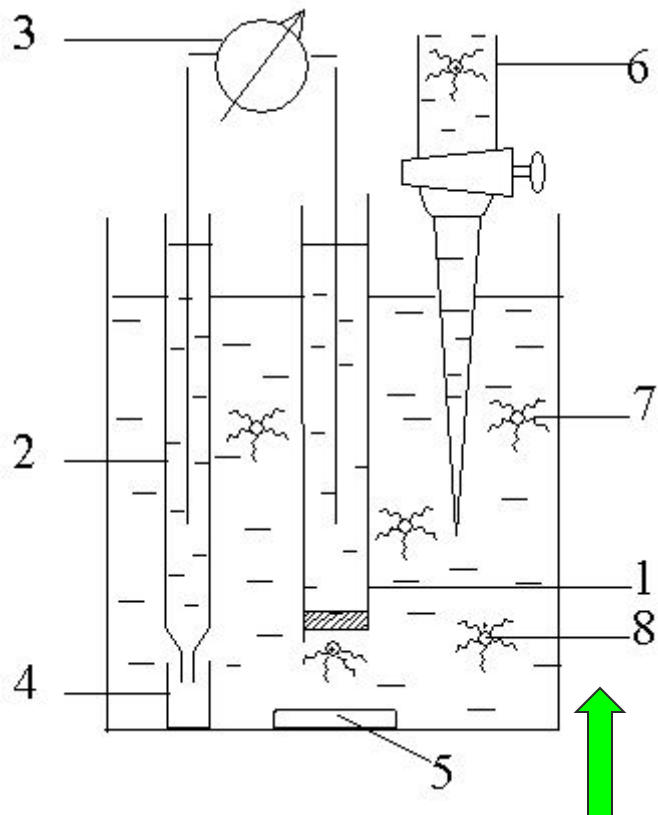
- Построить кривую титрования.
- Определить на кривой скачок потенциала.
- По скачку определить объем титранта в точке эквивалентности.
- Рассчитать концентрацию определяемого иона по закону эквивалентов.



Установка для потенциометрического титрования.

1 — магнитная мешалка; 2 — насыщенный каломельный электрод; 3 — рН-метр с милливольтной шкалой; 4 — индикаторный электрод; 5 — бюретка.

# Установки потенциометрического титрования



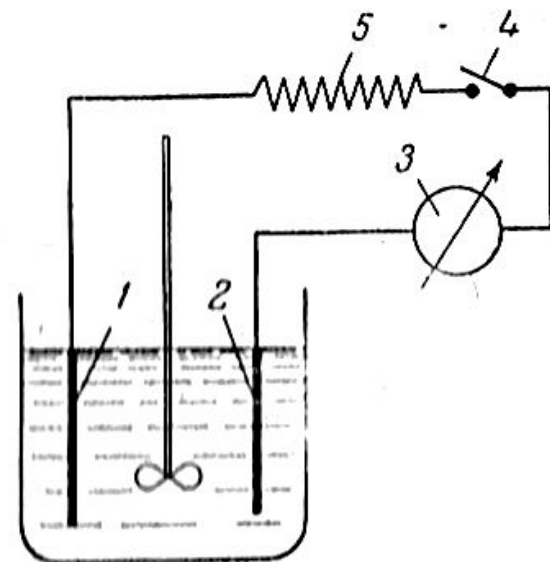
Установка для титрования до потенциала эквивалентности:

1 — стакан с титруемым раствором; 2 — индикаторный электрод; 3 — электрод сравнения; 4 — гальванометр; 5 — ключ.

1 - индикаторный электрод,  
2 - электрод сравнения,  
3 - рН-метр,  
4 - микростаканчик,  
5 - магнитная мешалка,  
6 - бюретка, 7 - мицелла,  
8 - определяемый ион

Схема установки для титрования с биметаллической системой электродов:

1 — платиновый электрод; 2 — вольфрамовый электрод; 3 — гальванометр; 4 — ключ; 5 — высокоомное сопротивление.



# Автотитраторы (современные установки)







# Способы определения КТТ

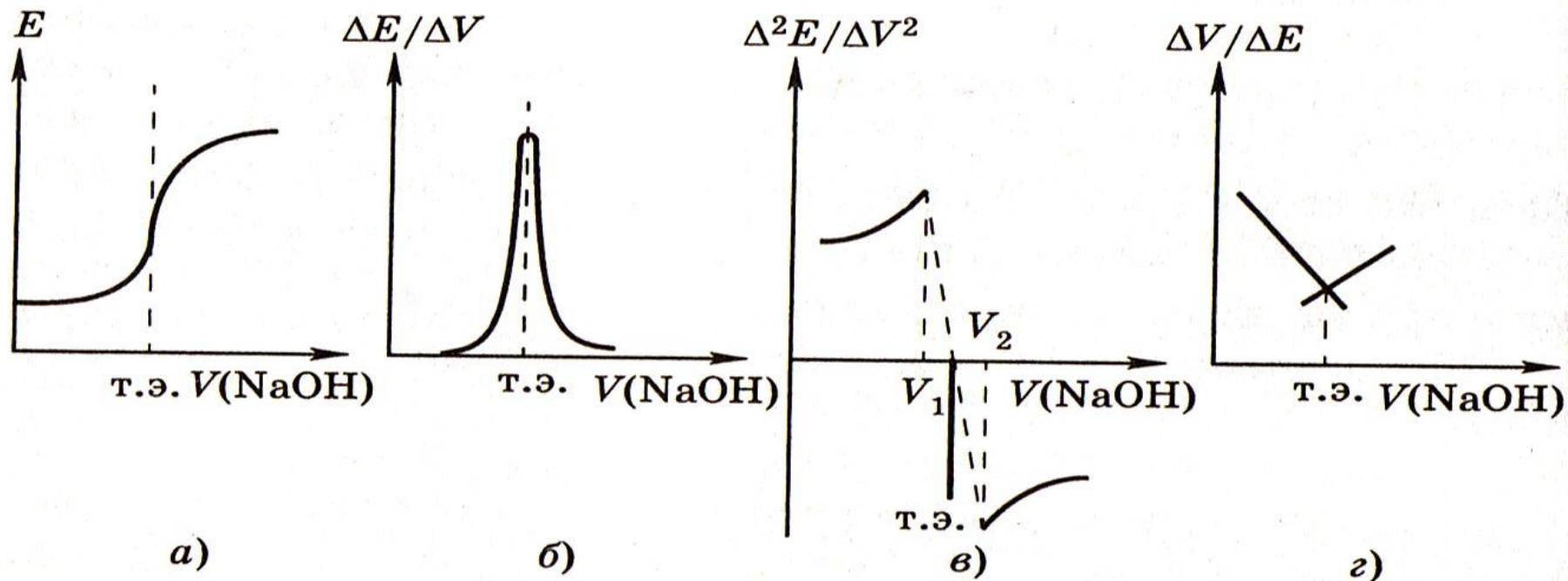
## Расчетный способ

$$V_{КТТ} = V_1 + \left[ \left( m + \frac{n}{2} \right) \cdot V_k \right]$$

$$V_k = \frac{V_2 - V_1}{N}$$

$N$  – число капель;  $V_k$  – объем капли;  $m$  – число капель, прибавленных до скачка потенциала;  $n$  – число капель, составляющее порцию раствора титранта, вызвавшую скачок  $\Delta E$ ;  
 $V_1 = V_{КТТ} - 1$ ;  $V_2$  – общий объем затраченного титранта

# Графический способ



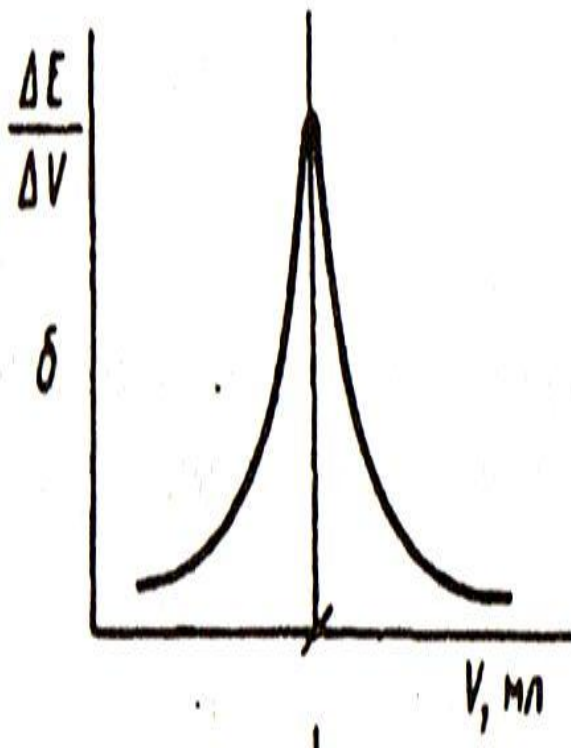
а – интегральная кривая;

б – дифференциальная кривая;

в – кривая титрования по второй производной;

г – кривая Грана

# Расчетно-графический способ



$$V_{KTT} = V_1 + \left[ (V_2 - V_1) \cdot \frac{A_1}{A_1 - A_2} \right]$$

$$A_1 = \Delta \frac{\Delta E}{\Delta V_1};$$

$$A_2 = \Delta \frac{\Delta E}{\Delta V_2}$$

# Виды потенциометрического титрования

- **Кислотно-основное**  
(рН-селективный электрод).
- **Комплексонометрическое**  
(Ме-селективные электроды ).
- **Окислительно-восстановительное**  
(Pt-электрод).
- **Осадительное** (Ag-электрод; другие ионоселективные электроды).

# Кондуктометрия

Основана на измерении удельной электропроводности анализируемого раствора.

**Электрическая проводимость** – способность веществ пропускать электрический ток под действием внешнего электрического поля.

**Единица измерения – сименс (См).**

Вещества, пропускающие электрический ток (**проводники**) по механизму переноса электричества делятся на 3 класса:

- проводники первого рода (**электронные**): Ме, полупроводники, сплавы, С, некоторые твердые соли и оксиды;
- проводники второго рода (**ионные**): растворы и расплавы электролитов;
- проводники третьего рода (**смешанные**): растворы щелочных и щелочноземельных Ме в жидком аммиаке, некоторые жидкие сплавы и соли.

## Теоретические основы метода

Электрическая проводимость –  $W$  –

величина обратная электрическому сопротивлению –  $R$  ( $W = 1/R$ ).

Закон Ома остается справедливым и для растворов электролитов:

$$E = IR = I\rho l/S,$$

где  $E$  — разность потенциалов между электродами, В;  $I$  — сила тока, А;  $R$  — сопротивление, Ом;  $\rho$  — удельное сопротивление, Ом · см;  $l$  — расстояние между электродами, см;  $S$  — сечение (площадь поверхности), см<sup>2</sup>.

Величина  $\kappa = 1/\rho$ , обратная удельному сопротивлению электролита, называется удельной электрической проводимостью.

**Удельная электропроводность  $\kappa$**  (См/см или  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) равна электрической

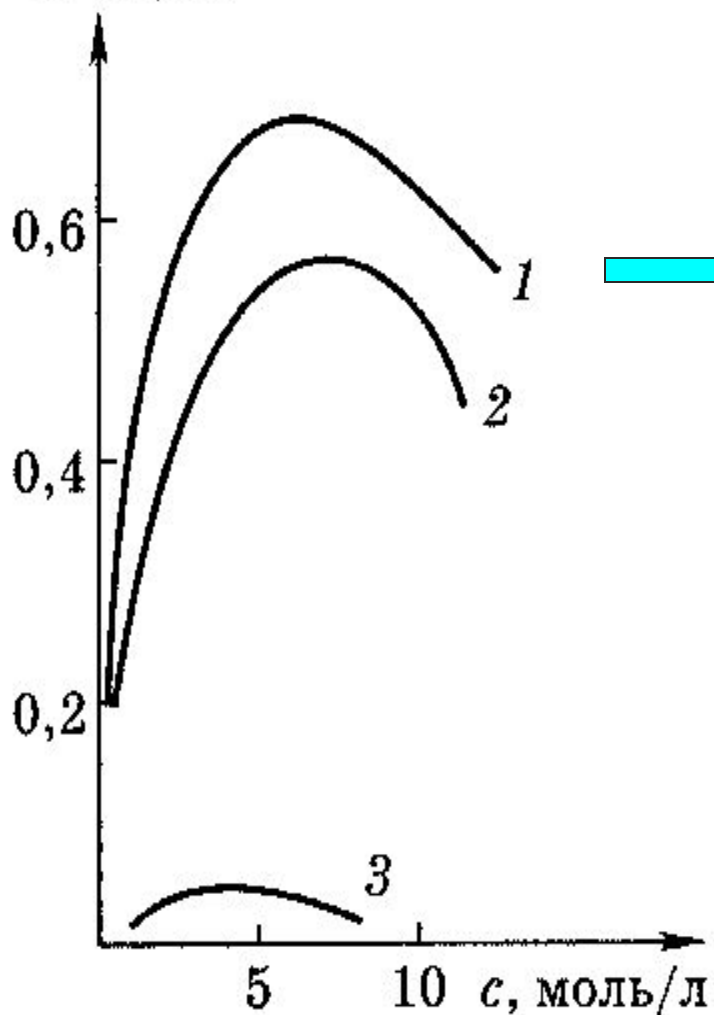
проводимости 1 мл раствора, находящегося между параллельными электродами площадью  $1 \text{ см}^2$  при расстоянии между ними 1 см, другими словами, - это электрическая проводимость столба раствора длиной 1 см и площадью поперечного сечения  $1 \text{ см}^2$ . Ее можно измерить, или рассчитать по формуле:

$$\kappa = 1 / \rho = l / (R \cdot S)$$

Для измерения **удельной электропроводности** анализируемого раствора используется **электролитическая ячейка с переменным током**.



$\kappa$ , См/см

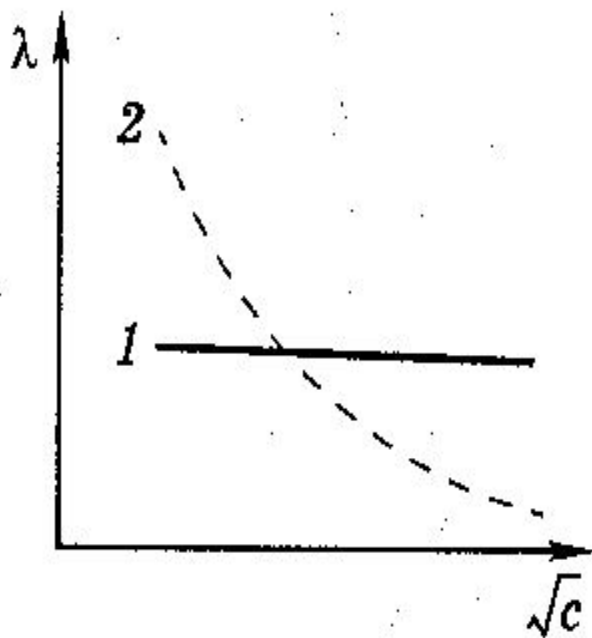


Электрическая  
проводимость:

1 — HCl; 2 — KOH;  
3 — CH<sub>3</sub>COOH

Электриче-

ская проводимость слабого электролита уксусной кислоты значительно ниже соответствующей величины для растворов HCl или KOH. Возрастание электрической проводимости с ростом концентрации в растворах умеренно высоких концентраций происходит вследствие увеличения числа ионов с концентрацией.



Зависимость эквивалентной электрической проводимости от концентрации:

1 — сильного; 2 — слабого электролитов

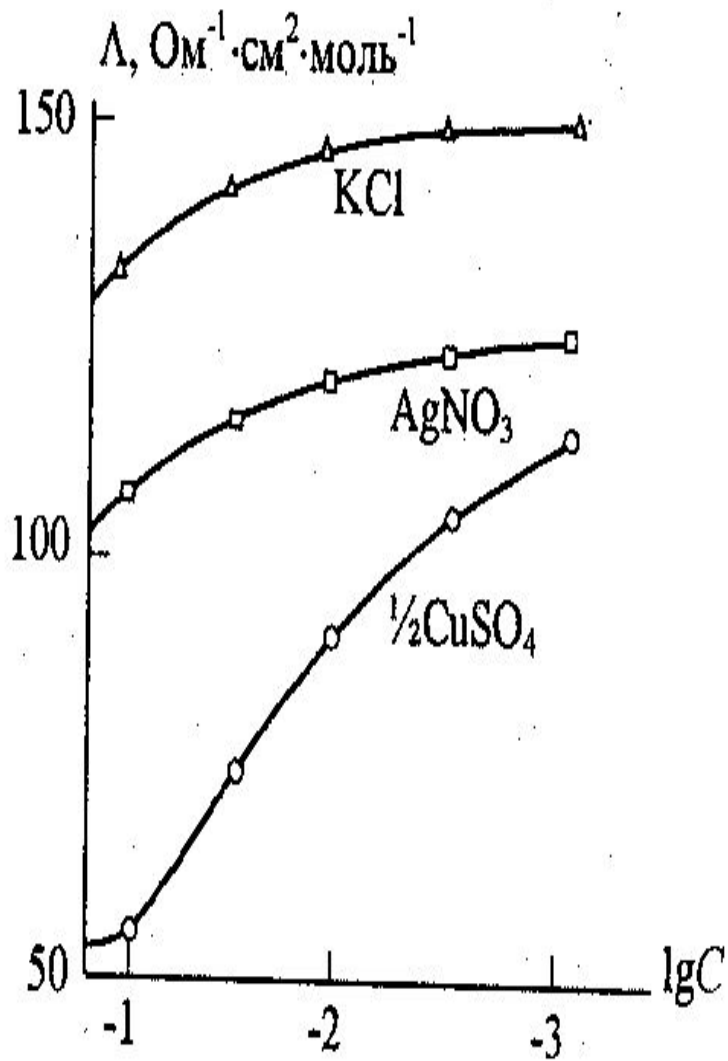
**Эквивалентная ионная электропроводность (подвижность)  $\lambda$  ( $\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-экв}$ )** — это проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми равно 1 см. Ее можно рассчитать по формуле:

$$\lambda = (1000 \cdot \kappa) / C_N$$

В области сравнительно невысоких концентраций эквивалентная электрическая проводимость электролитов обычно растет с уменьшением концентрации раствора и повышением температуры.

## **Закон аддитивности электрической проводимости**

В соответствии с **законом независимого движения ионов** Кольрауша эквивалентная электропроводность раствора электролита при бесконечном разбавлении называется **предельной эквивалентной электропроводностью** ( $\lambda_{\infty}$  или  $\lambda_0$ ) и может быть представлена суммой предельных электрических проводимостей, или предельных подвижностей ионов:  $\lambda_{\infty} = \lambda_{0(-)} + \lambda_{0(+)}$ .  
Подвижности ионов в растворах с конечной концентрацией не являются постоянными и зависят от концентрации раствора: **с ростом концентрации раствора подвижность ионов уменьшается**:  $\lambda = \lambda_0 - a \cdot \sqrt{C_N}$ , где  $a$  – константа.



Зависимость молярной электропроводности от концентрации электролита

**Молярная электропроводность  $\mu$  ( $\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}$ )** – это проводимость раствора, содержащего 1 моль вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми составляет 1 см. Ее можно рассчитать по формуле:

$$\mu = (1000 \cdot \kappa) / C_M$$

**Кондуктометрические методы**

**Контактные**

**Неконтактные**

**Аналитическая кондуктометрия**

**Кондуктометрическое титрование**

**Прямая**

**КОТ**

**Определение общей минерализации**

**ОВТ**

**Косвенная**

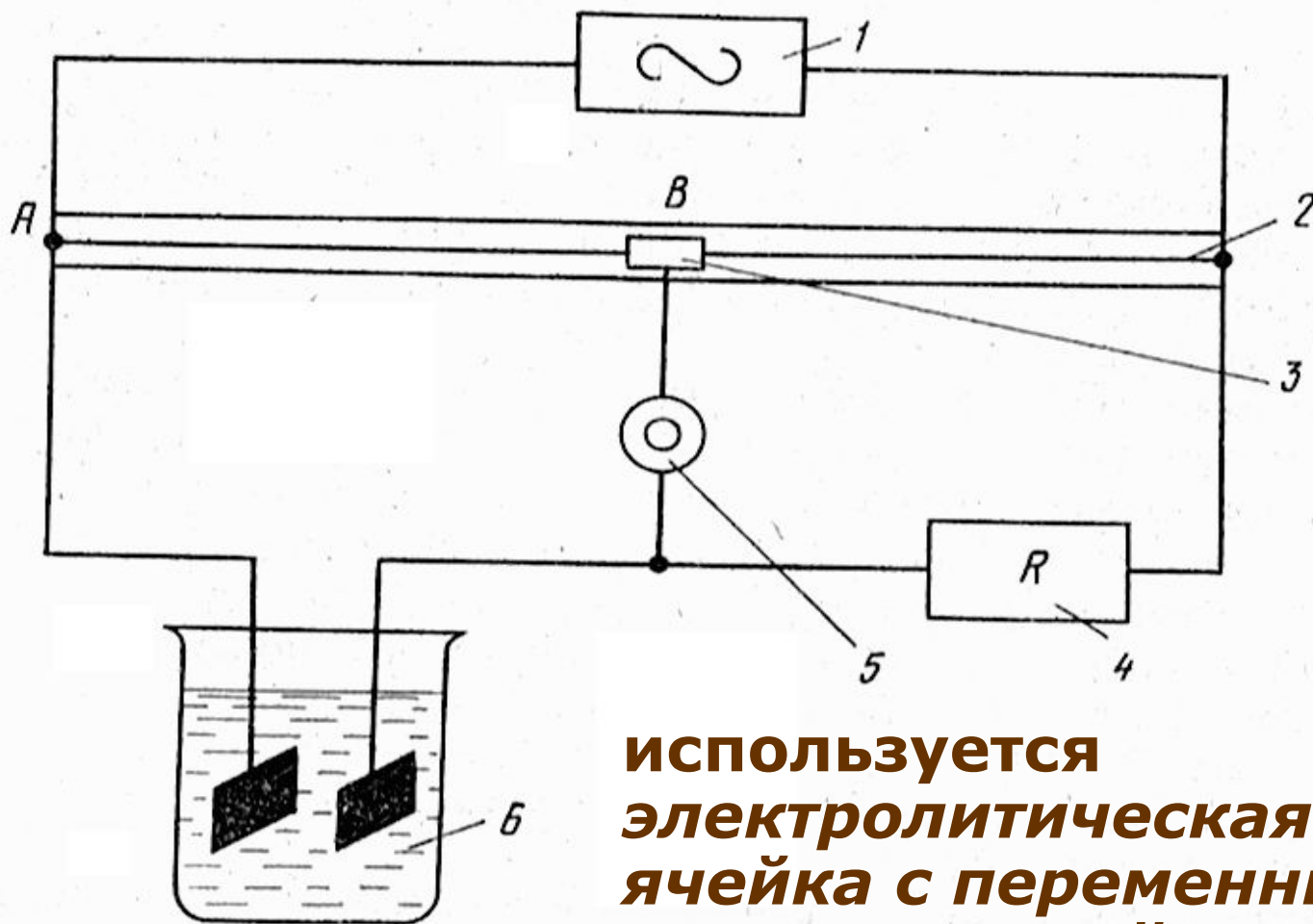
**КМТ**

**Измеряют еще другие физико-химические параметры**

**ОТ**

опова Люд  
вна

# Измерение удельной электропроводности



**используется  
электролитическая  
ячейка с переменным  
током частотой 1000 Гц.**

Рис. П.1.1. Схема Кольрауша:

1—источник переменного тока; 2—реохорд; 3—подвижной контакт реохорда; 4—магазин сопротивлений; 5—телефонные наушники; 6—сосуд для измерения электрической проводимости

# Аппаратура для кондуктометрических измерений

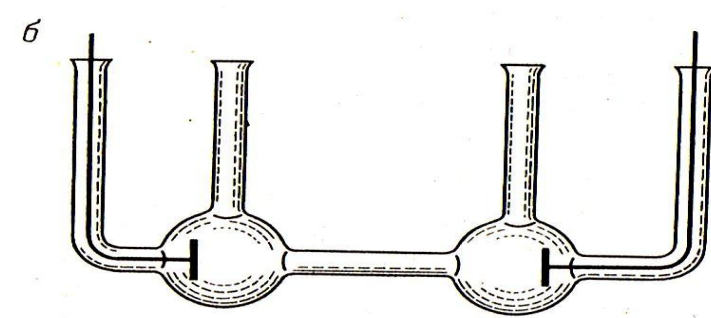
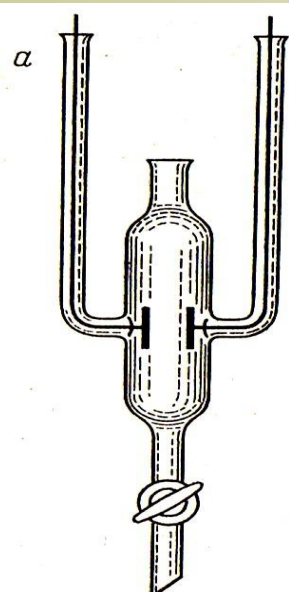
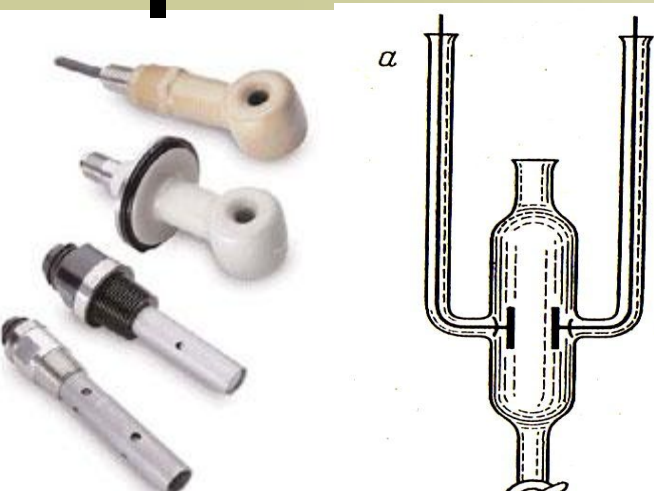


Рис. П.1.13. Электролитические ячейки для измерения электропроводности растворов:  
*а* – плохо проводящих растворов; *б* – хорошо проводящих растворов

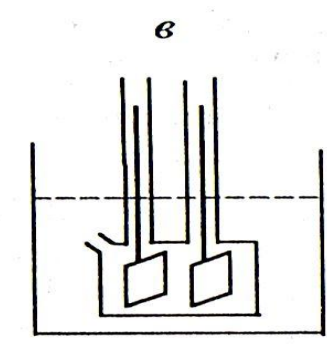
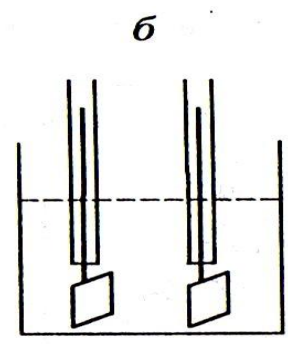
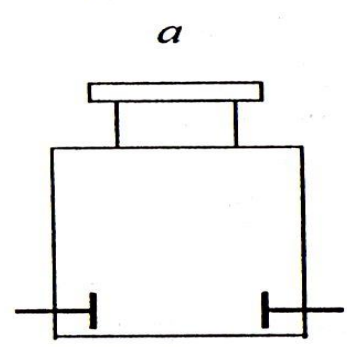


Рис. 5.3. Ячейки для измерения электропроводности растворов  
*а* – с жестко закрепленными электродами; *б* – для кондуктометрического титрования; *в* – погружного типа



# Аналитическая кондуктометрия





## Кондуктометрически можно определять:

физико-химические свойства и характеристики веществ, например:

- степень диссоциации,
- константу диссоциации,
- растворимость малорастворимых соединений и др.

Для их расчета можно использовать формулы:

• **степень диссоциации:**  $\alpha = \lambda / \lambda_{\infty}$ ;

• **константа диссоциации:**

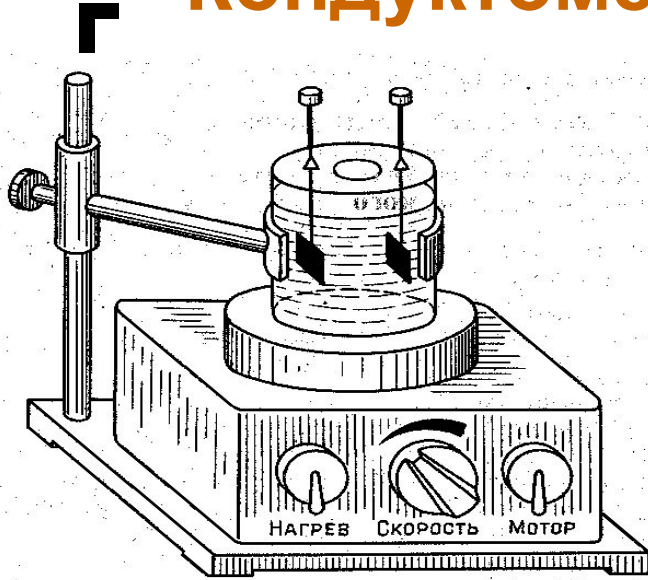
$$K_d = \left\{ \lambda_2 / [\lambda_{\infty} \cdot (\lambda_{\infty} - \lambda)] \right\} \cdot C_N;$$

• **растворимость малорастворимого соединения:**

$$S = (1000 \cdot \alpha_{\text{нас}}) / \lambda_{\infty}.$$

# Кондуктометрическое титрование

1



Магнитная мешалка с электролитической ячейкой

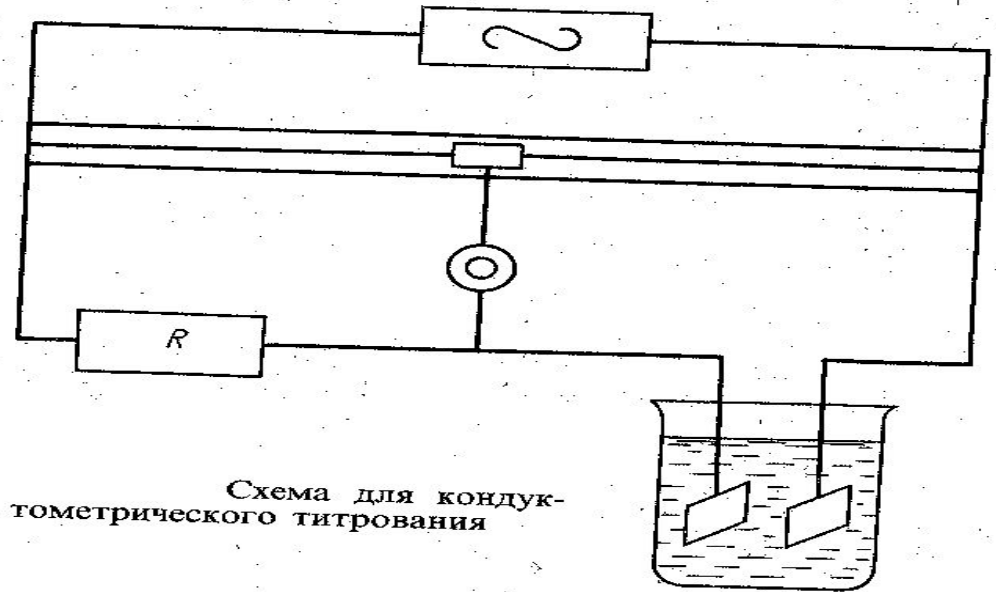
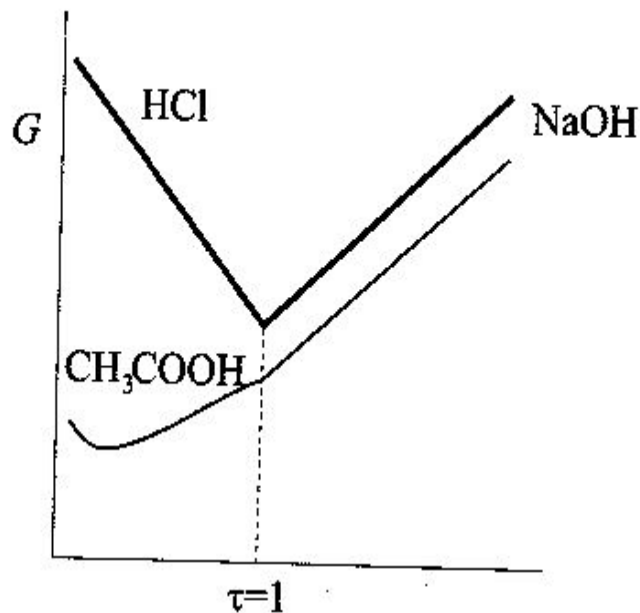


Схема для кондуктометрического титрования

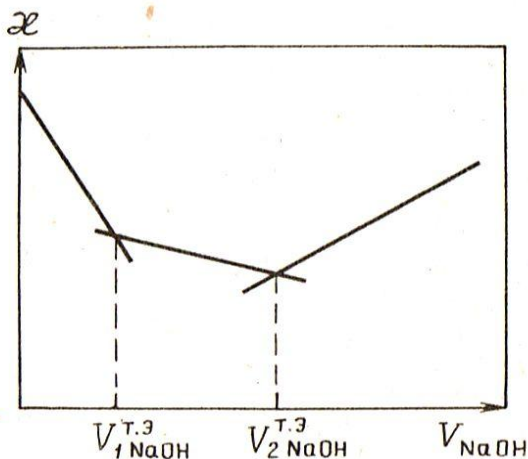


# Виды кондуктометрического титрования

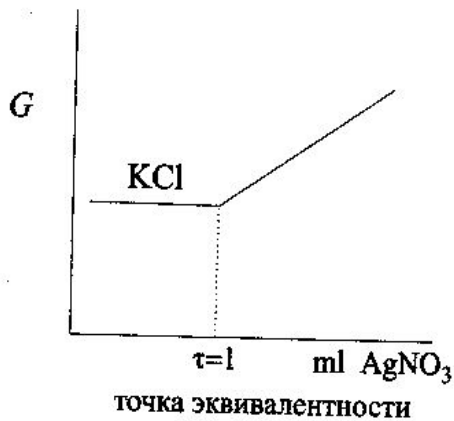


точка эквивалентности

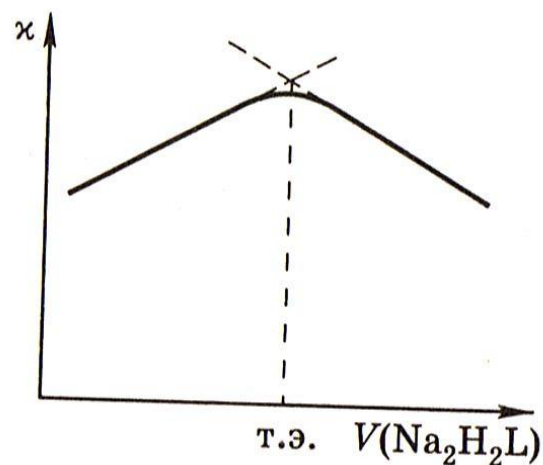
Кривые кислотно-основного титрования сильной (HCl) и слабой ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) кислоты сильным основанием (NaOH) с кондуктометрической индикацией.



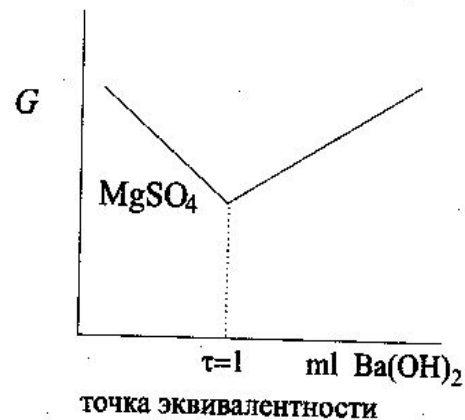
(a)



точка эквивалентности



(б)



точка эквивалентности

Кривые осадительного титрования хлорид-ионов раствором нитрата серебра (а) и сульфат-ионов раствором гидроксида бария (б) с кондуктометрической индикацией.