

Қ. А. Ясауи атындағы Халықаралық қазақ – түрік университеті
Жаратылыстану факультеті
Экология және химия кафедрасы



**Потенциометрия. Электродты
потенциал**

Қабылдаған: Абжалов Б.

Дайындаған: Ахмедов Мерген

Тобы: ЖХМ - 611

Жоспар



- I. Физикалық-химиялық талдау әдістері
- II. Потенциметрия
- III. Электродты потенциал



- Физика-химиялық әдісінің көмегімен кез-келген агрегаттық күйдегі аорганикалық және органикалық қосылыстарды сандық және сапалық тұрғыдан талдауға болады. Физикалық–химиялық талдау әдістері белгілі бір химиялық реакциясы нәтижесінде талданатын жүйедегі өзгерістердің: жарық сіңіру, жарық тысындыру, электр өткізгіштік, жылу өткізгіштік сияқты физикалық-химиялық сипатын бақылауға негізделген.

Талдаудың негізгі физика-химиялық әдістері.



Талдаудың физика-химиялық әдістерінің тобында физикалық әдістерді ажыратады. Бірақ бұл үшін қатаң және бірыңғай критерий жоқ, сондықтан физикалық әдістердің бөлінуінің принципіалды мәні болмайды.

Талдаудың физика-химиялық әдістерінің жалпы саны едәуір көп. Олардың ішінде:

1. **Спектралды және басқа оптикалық әдістері;**
2. **Электрохимиялық әдістері;**
3. **Талдаудың хроматографиялық әдістері**

-тәжірибелік мәні көбірек болып келеді.

Физикалық-химиялық талдау әдістері



Электрлік өткізгіштік, потенциал және басқа қасиеттерді өлшеуге негізделген талдаудың электрохимиялық әдістерінің тобына

- ✓ Кондуктометрия,
- ✓ Потенциометрия
- ✓ Вольтамперометрия

-әдістері және т.б., ал хроматографиялық әдістердің тобына

- ✓ Газдың және сұйықтық хроматография,
- ✓ Сұйық таралу, жұқа қабатты,
- ✓ Ион-алмасу

және басқа хроматография түрлері жатады.

Анализдің потенциометрлік әдісі



- Анализдің потенциометрлік әдістері өткен ғасырдың соңынан, Нернст өзінің белгілі тендеуін (1889 ж.), ал Беренд бірінші потенциометрлік титрлеу туралы айтқаннан (1883 ж.) бері белгілі. Соңғы жылдарда потенциометрияның қарқынды дамуы ерітіндідегі көптеген иондардың концентрациясын анықтауға мүмкіндік беретін түрлі ионселективті электродтардың пайда болуымен, құрастыру және потенциометрлік өлшемдер үшін құрылғылардың көптеген шығарылымымен байланысты.

Анализдің потенциометрлік әдісі



- Анализдің потенциометрлік әдістері тура потенциометрия (ионометрия) және потенциометриялық титрлеуге бөледі. Тура потенциометрия әдістері сәйкес электрод потенциалы немесе тізбектің өлшенген ЭҚК бойынша электродтық реакцияға қатысушылардың концентрациясы немесе активтілігін табу үшін Нернст тендеуін тура қолдануға негізделген. Потенциометрлік титрлеу кезінде эквивалент нүктесі осы аймаққа жақын потенциалдың күрт өзгеруімен анықтайды.

Потенциометрия

Электрхимиялық тізбектің электрқозғаушы күшінің E зерттелетін ионның белсенділігінен тәуелділігін Нернст теңдеуімен сипаттайды:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]\gamma_{ox}}{[red]\gamma_{red}}$$

мұндағы: E_0 – редокс-жүйенің стандартты потенциалы;

R – универсалды газ тұрақтысы, 8,312 Дж/(моль К) тең;

T – абсолютті температура, К;

F – Фарадей тұрақтысы, 96485 Кл/моль тең;

n – электродты реакцияға қатысатын электрондар саны;

a_{ox} , a_{red} – редокс-жүйенің сәйкесінше тотыққан және тотықсызданған формаларының белсенділігі;

$[ox]$, $[red]$ – олардың молярлық концентрациялары;

γ_{ox} , γ_{red} – активтілік коэффициенттері.

Потенциометрияның теориялық негіздері



Потенциометрлік әдіс **қайтымды** және **қайтымсыз** гальваникалық элементтердегі электродта пайда болатын электр потенциалдарының айырымын өлшеуге негізделген. Мұны ерітіндідегі заттың мөлшерімен физикалық-химиялық сипаттамасын анықтау үшін қолданады. Қолданылатын гальваникалық элементте индикаторлық және салыстырмалылық электродтар қолданылады.

Потенциометрия қолданылатын гальваникалық элемент



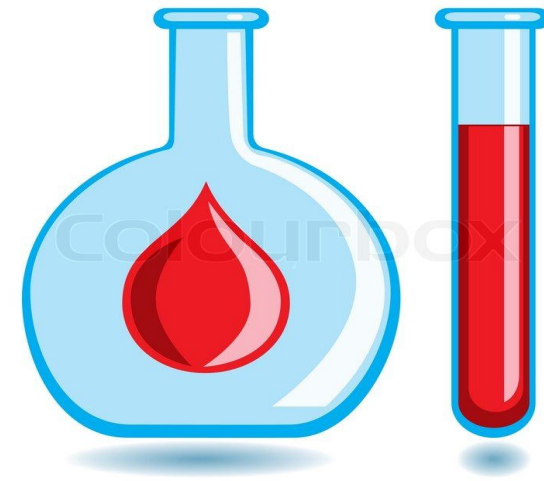
- Потенциометрлік өлшеулер үшін құрамында екі электроды бар электрохимиялық тізбектерді қолданады:



- Егер екі электрод та ерітіндіге енгізілген болса, онда мұндай тізбек **тасымалсыз тізбек** деп аталады. Егер салыстыру электродын зерттелетін ерітіндімен сұйық контакт (тұзды көпіршік) арқылы байланыстырса, онда тізбек **ауыстыратын тізбек** деп аталады.

Индикаторлы электрод деп оның потенциалы зерттелетін ионның белсенділігін Нернст теңдеуіне сәйкестендіріп анықталатынды айтады.

Салыстырмалы электрод деп потенциалы тұрақты және ерітіндідегі ион концентрациясына тәуелді емес электродты айтады. Тұзды көпіршік зерттелетін ерітінді мен салыстыру электродының ерітіндісінің араласып кетпеуі үшін қажет.



Индикаторлық электродтар



- Индикаторлық электрод бірқатар талаптарға сай болуы керек. Оның потенциалы қайталанымды болып, тез тұрақдануы қажет. Металдың электродтың өз тұзының ерітіндісіндегі потенциалын зерттегенде және басқа да жағдайларда индикаторлы электрод қайтымды болуы тиіс. Электрод сонымен қатар зерттелетін ерітіндінің басқа компоненттерімен әрекеттесіп кетпес үшін қажетті химиялық тұрақтылыққа ие болуы керек. Потенциометрияда индикаторлық электродтар ретінде металдық және мембраналы электродтар қолданылады
- Индикаторлы электродтардың ішінде ерекше орынды жүйенің тотығу-тотықсыздану потенциалын өлшеу үшін қолданылатын редокс-электродтар алады. Редокс-электродтар ретінде асыл металдар: платина, алтын, иридий немесе графит қолданылады. Мұндай электродтардың потенциалы редокс-жұптың тотыққан және тотықсызданған формаларының концентрацияларының қатынасына байланысты және электрод материалына тәуелді емес.

Салыстырмалы электродтар



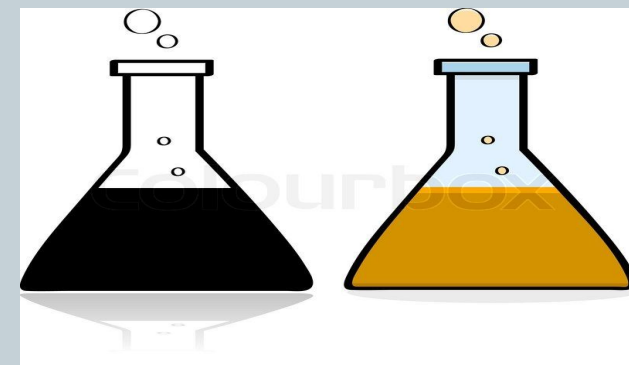
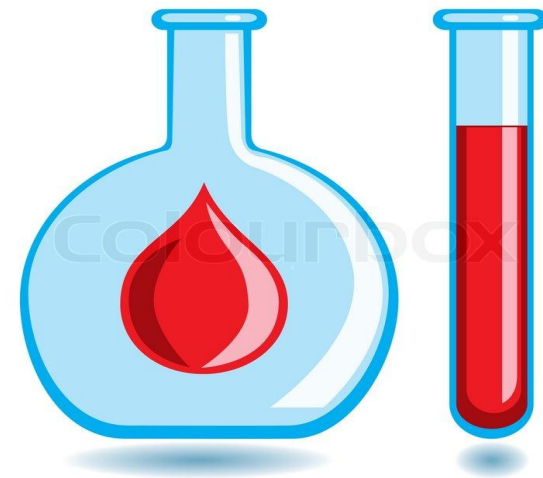
- Салыстырмалы электродтар тұрақты аз ток өткен уақыт бойынша өзгермейтін қайталанымды потенциалға ие болуы қажет. Көбінесе, салыстырмалы электродтар ретінде екінші текті электродтар: хлоркүмісті және каломельді электродтар қолданылады.
- Көптеген потенциометриялық өлшеулер үшін салыстырмалы электрод потенциалының нақты мәні көбінесе қажет емес, тек оның тұрақтылығы маңызды. Алайда оның мәні тек ЭҚК-не ғана емес, сонымен қатар индикаторлы электродтың потенциалы да маңызды болғанда жүргізілетін өлшеулер үшін қажет. Индикаторлы электродтың потенциалы стандартты сутекті электродқа қатысты қайта есептеледі. Бұл шама, әрине, таңдалған салыстырмалы электродқа байланысты емес.

Анализдің потенциометрлік әдістерін екі түрге бөледі:

Тура потенциометрия
немесе ионометрия

Потенциометрлік
титрлеу

Тура потенциометрия әдісі ион концентрациясының анықталуы құрамында сәйкес ионселективті электрод бар электрохимиялық тізбектің өлшенген ЭҚК бойынша анықталуына негізделген.



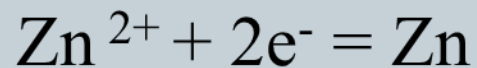
Потенциалдың пайда болу табиғаты әртүрлі

Потенциалдардың:

- I. Электродтық потенциалдар;
- II. Редокс-потенциалдар;
- III. Мембраналық потенциалдар сияқты негізгі класын көрсетуге болады.



- «Электродтық потенциал» терминімен кейде пайда болу механизміне тәуелсіз кез келген потенциалды атайды, тар ауқымды ұғымда - бұл электрод потенциалымен тікелей байланысқан потенциал. Мысалы, мырыш электроды:



$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \quad E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0.059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}$$



Бос металдардың активтілігі 1-ге тең деп алынады. Электродтық потенциал электрод материалына тәуелсіз редокс және мембраналы потенциалдардан ерекшеленеді. Редокс-потенциалдар ерітіндідегі барлық заттарға қатысты химиялық инертті. Ал мембраналы потенциалдар үшін мембранадағы потенциал айырымы баска электрод жұбының көмегімен өлшенеді.

Электродты потенциал



Металл мен ерітінді арасында біршама потенциал айырмасы түзіледі. Металл иондарының ерітіндіге бөлінуі қайтымды процесс. Бір кезде динамикалық тепе - теңдік орнайды. Оны былай қысқаша жазуға болады:



Мұнда, n – металдың заряды.

Тепе – теңдік орнаған кездегі металл мен оны қоршаған ерітінді арасында пайда болған потенциалдар айырмасын электродтық потенциал дейді.



Алайда, жеке электродтың потенциалын тәжірибе жүзінде анықтау мүмкін емес. Электродтың потенциалдық салыстырмалы мәндерін берілген электродты жалпылама қабылданған халықаралық стандарт болып табылатын сутек электродымен комбинирлеп анықтайды. Стандартты сутек электродының потенциалы барлық температурада нөлге тең деп қабылданған, сондықтан бұл электрод потенциалы - берілген және стандартты сутек электродынан тұратын элементтің ЭҚК-і.

Стандартты сутек электроды газкүйлі сутек ағынымен $1,013 \cdot 10^5$ Па (1 атм) қысымда жуылатын және H^+ иондарының активтілігі 1-ге тең қышқыл ерітіндісіне батырылған платина пластинкасынан тұрады. Сутек электроды жұмысы кезінде:



-реакциясы жүреді.

Электродты потенциал



- **Металдардың стандартты электродтық қатары олардың химиялық қасиетін көрсетеді. Металдың стандартты электродтық потенциалының алгебралық мәні неғұрлым кіші болса, оның соғұрлым тотықсыздандырғыш қасиеті жоғары, тотықтырғыш қасиеті төмен болады. Ең күшті тотықсыздандырғыш **литий** ($E_0 = -3,045$), ал **алтын** әлсіз ($E_0 = + 1,438$) Сондықтан алтын ионы Au^{+3} ең күшті тотықтырғыш, ал литий ионы Li^+ ең әлсіз.**

Электродты потенциал



Салыстырмалы электрод ретінде стандарт сутегі электроды қолданылады. Осы сутегі электродына басқа металл электродтарды жалғау арқылы олардың стандартты электродтық потенциалдарын табады. Мұнда сутегінен активті металдар оған электрон береді де электродтық потенциал мәндері «теріс», ал сутегіне қарағанда активсіз металдар электрон қабылдап, олардың электродтық потенциалдарының мәндері «оң» болады.

Стандартты электродты потенциал

катион/металл	E° , В
Li^{+}/Li	-3,045
Rb^{+}/Rb	-2,924
K^{+}/K	-2,923
Cs^{+}/Cs	-2,923
Ra^{2+}/Ra	-2,916
Ba^{2+}/Ba	-2,905
Sr^{2+}/Sr	-2,888
Ca^{2+}/Ca	-2,79
Na^{+}/Na	-2,713
Ac^{3+}/Ac	-2,600
La^{3+}/La	-2,522
Y^{3+}/Y	-2,372
Mg^{2+}/Mg	-2,370
Sc^{2+}/Sc	-2,077
Pu^{3+}/Pu	-2,03
Be^{2+}/Be	-1,97
U^{3+}/U	-1,80