

The background features a light blue gradient with several semi-transparent, glowing blue spheres of varying sizes. Overlaid on this are faint, dark blue chemical structures, including a prominent benzene ring and other organic molecules. In the lower right, there is some faint, handwritten-style text that appears to be '+O (CH)'.

Аналитическая химия

4 семестр, Лекция 5.
Модуль 1. Электрохимические методы анализа.

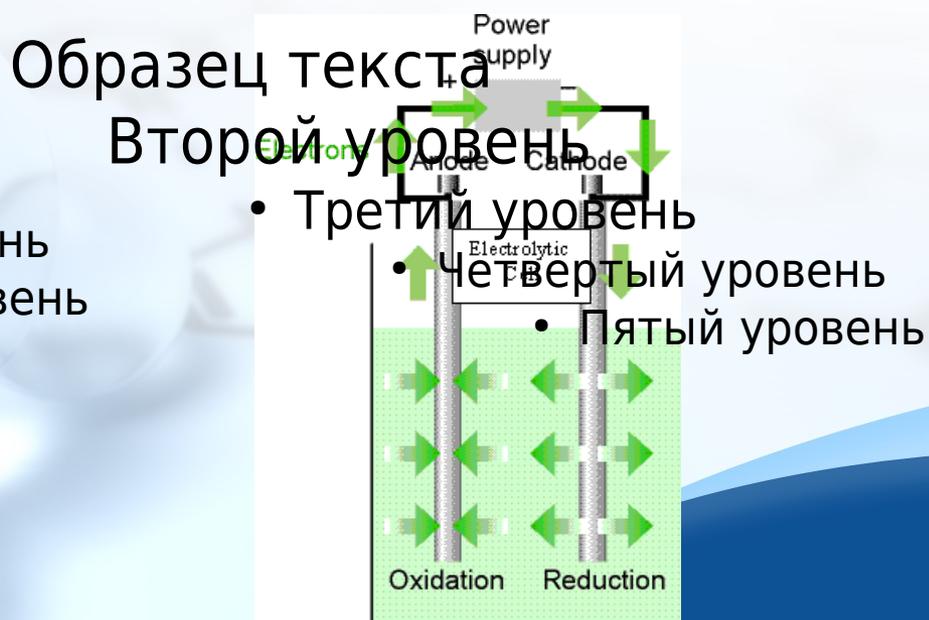
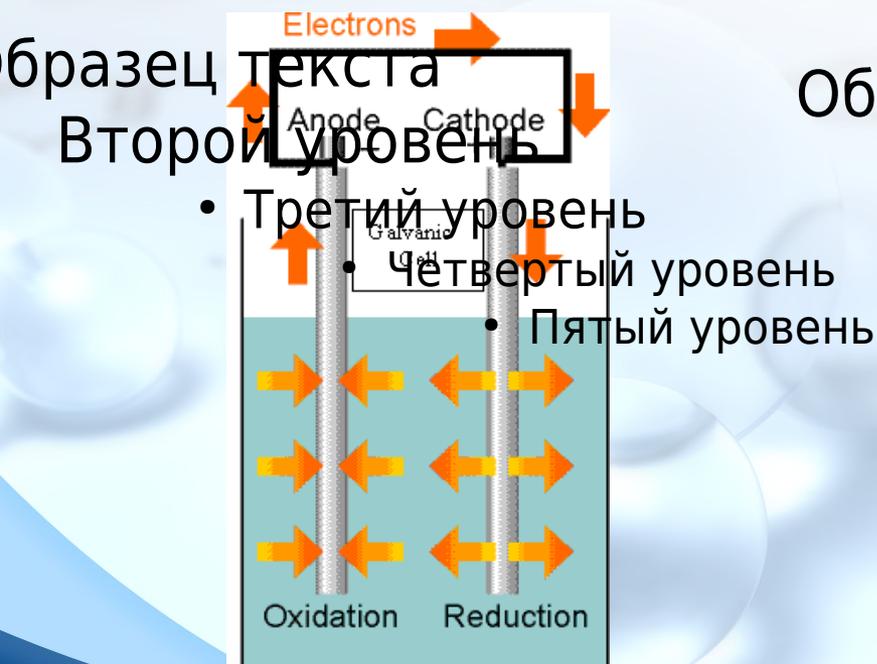
Явления при протекании тока через электролитическую ячейку. Кулонометрия.

1. **Электролитическая ячейка, ее характеристики.**
2. **Стадии электрохимического процесса.**
3. **Концентрационная поляризация.**
4. **Перенапряжение (кинетическая поляризация).**
5. **Режимы электролиза.**
6. **Электрогравиметрия.**
7. **Кулонометрия.**

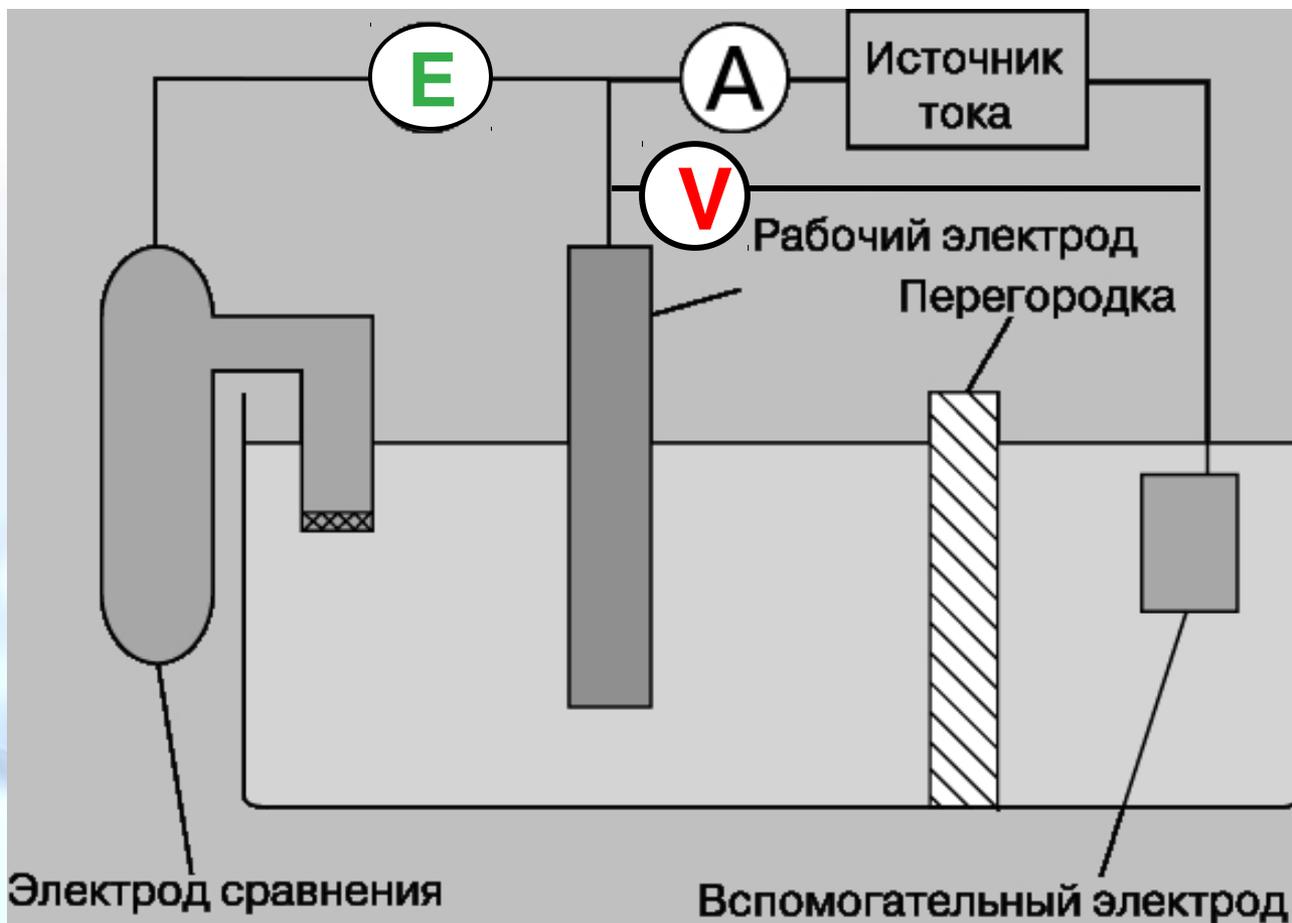
Методы электрохимического анализа

Гальванические ячейки:
Потенциометрия

Электролитические ячейки:
Электрогравиметрия;
Кулонометрия;
Вольтамперометрия



Электролитическая ячейка



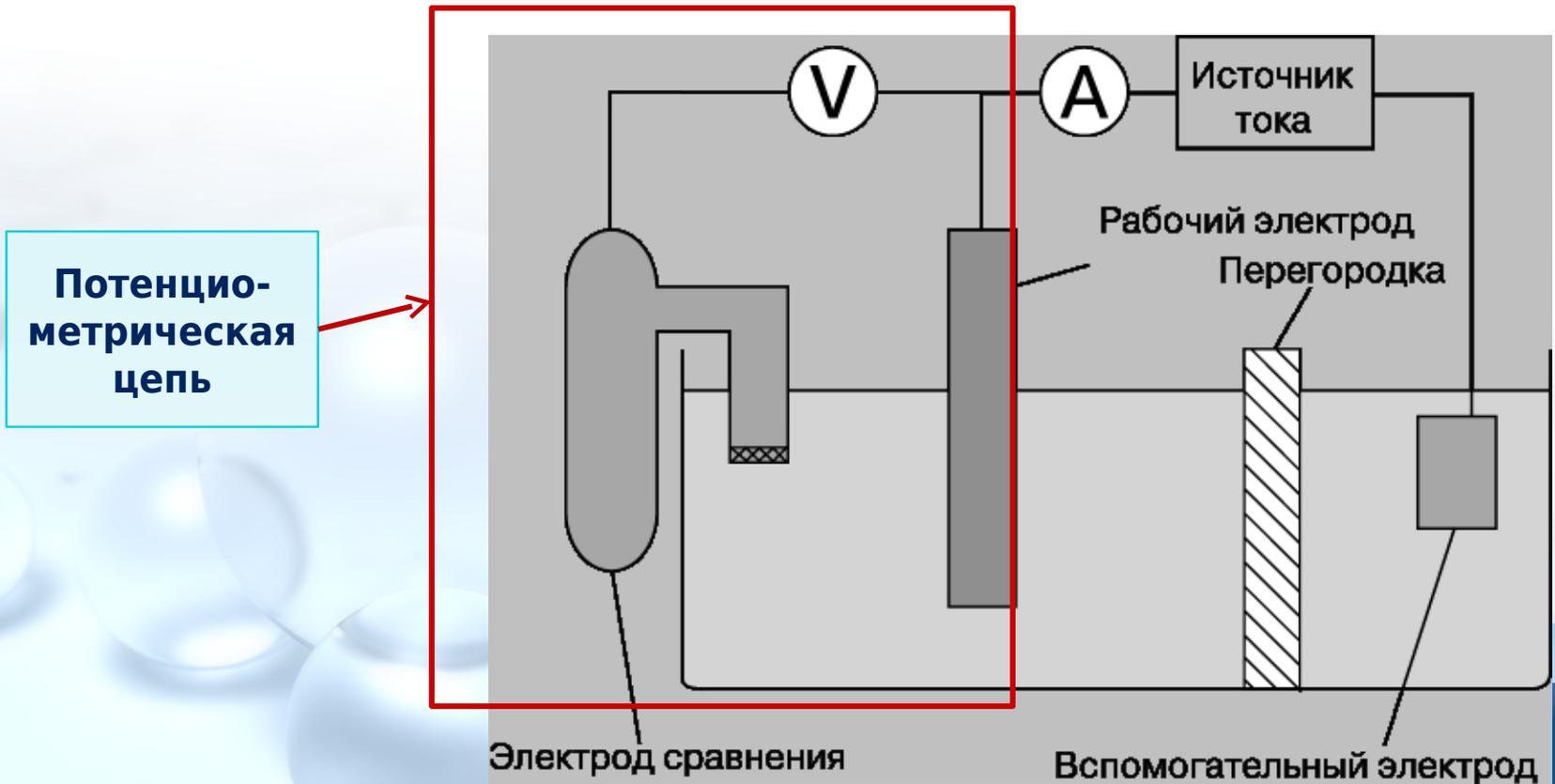
Электроды в электролитической ячейке

Цепь электролиза

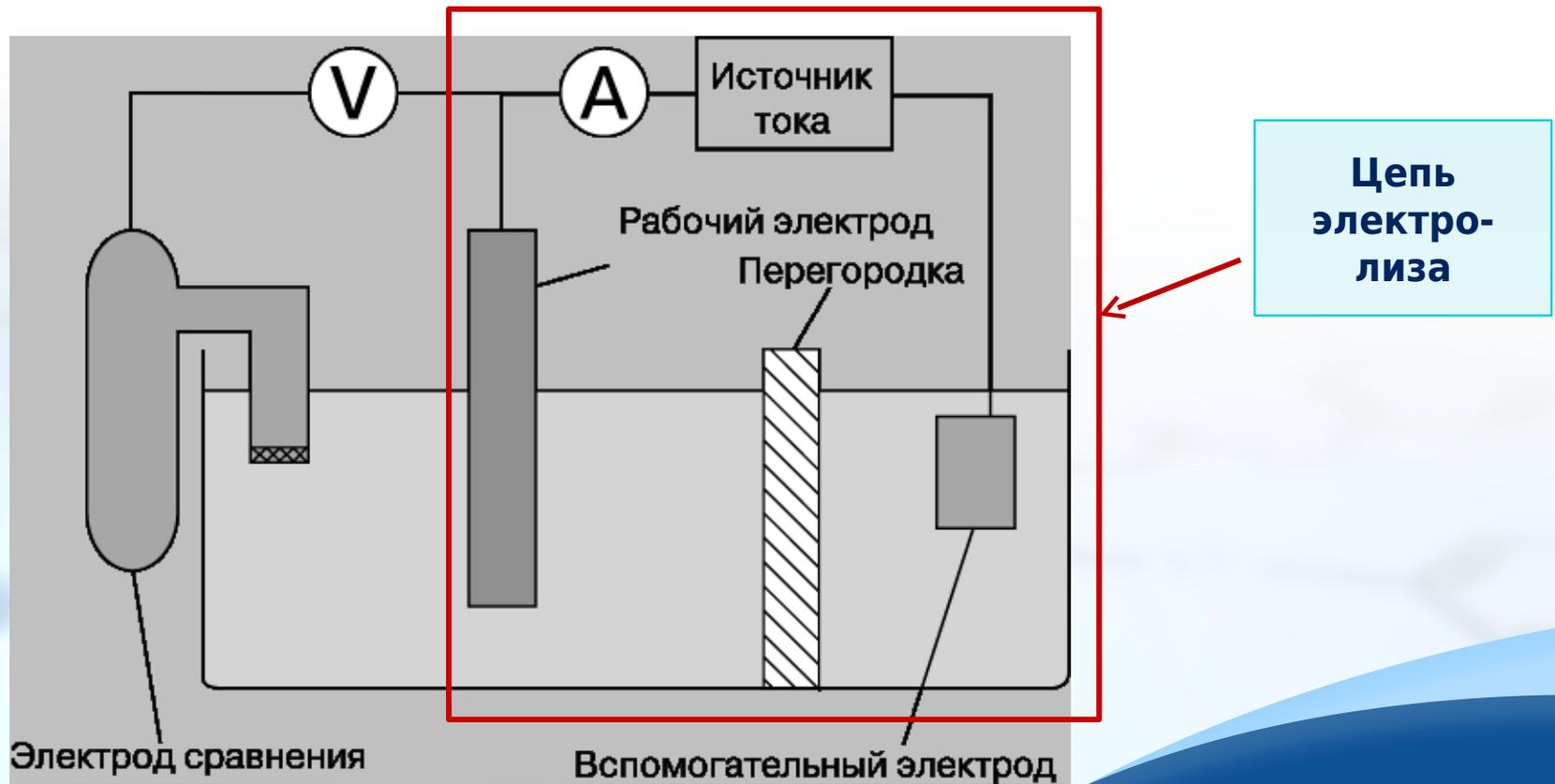
Рабочий электрод - на котором происходит целевая электрохимическая реакция ;
Вспомогательный электрод (Всп) - второй электрод для протекания тока через ячейку;
Электрод сравнения ЭС - для измерения потенциала рабочего электрода.

Потенциометрическая цепь

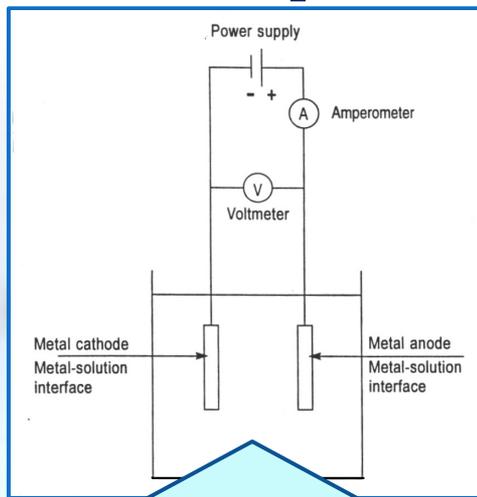
Электролитическая ячейка



Электролитическая ячейка



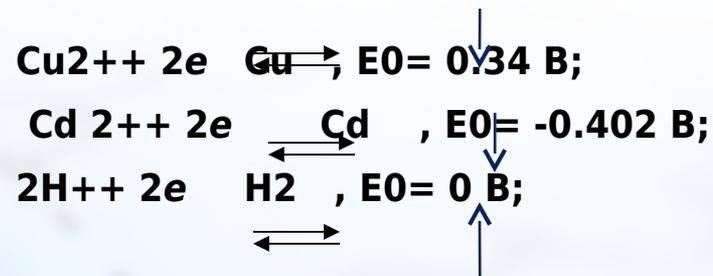
Возможность электрохимической реакции - значение потенциала электрода



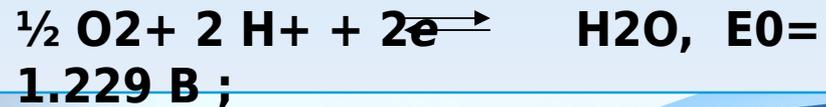
0.001 моль/л Cu^{2+} ;
 0.10 моль/л Cd^{2+} ;
 0.601 моль/л SO_4^{2-} ;
 1.0 моль/л H^+

$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{n_e F} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}$$

К
а
т
о
д



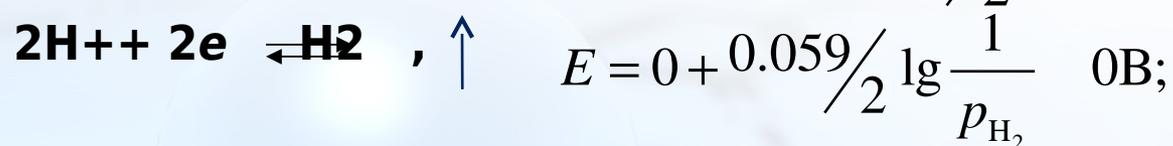
А
н
о
д



Начало электролиза

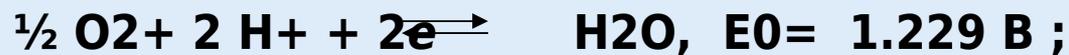
$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{n_e F} \lg C_{M^{z+}}$$

К
а
т
о
д



E_k

А
н
о
д

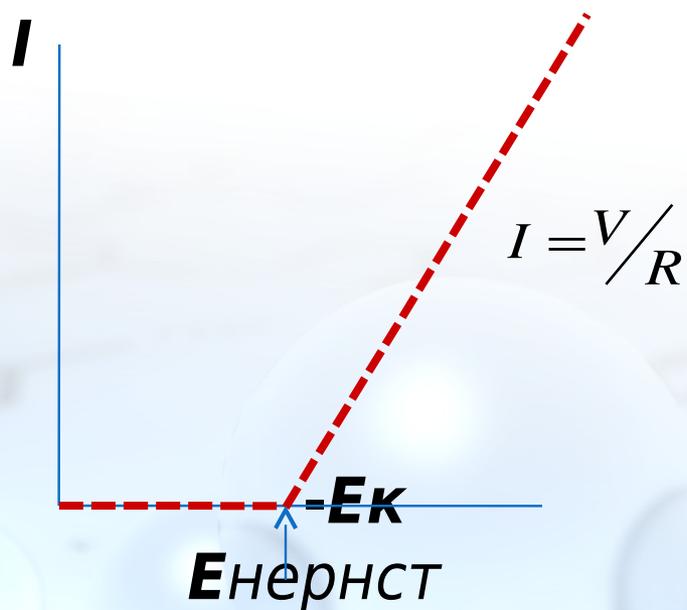


$$E = 1.229 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{1};$$

E_a

Напряжение на ячейке **$V_{\text{теор}} = E_a - E_k$**

Зависимость сила тока- потенциал РЭ

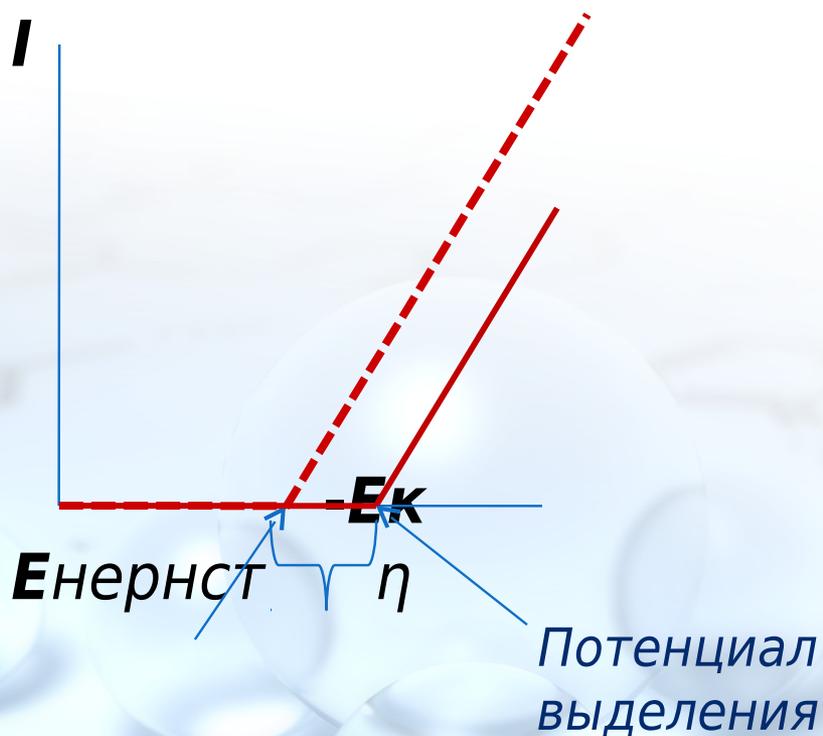


Напряжение на ячейке

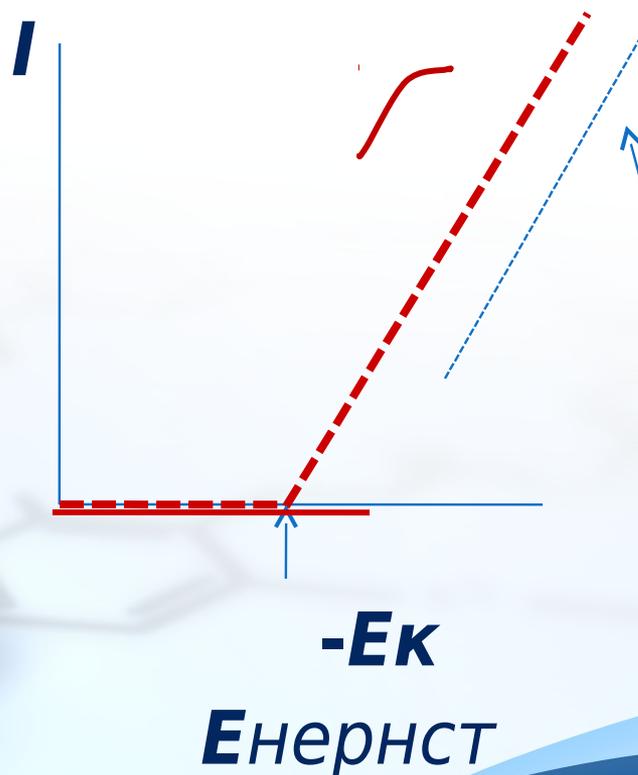
$$V = E_a - E_k + IR$$

?

Зависимость сила тока- потенциал РЭ

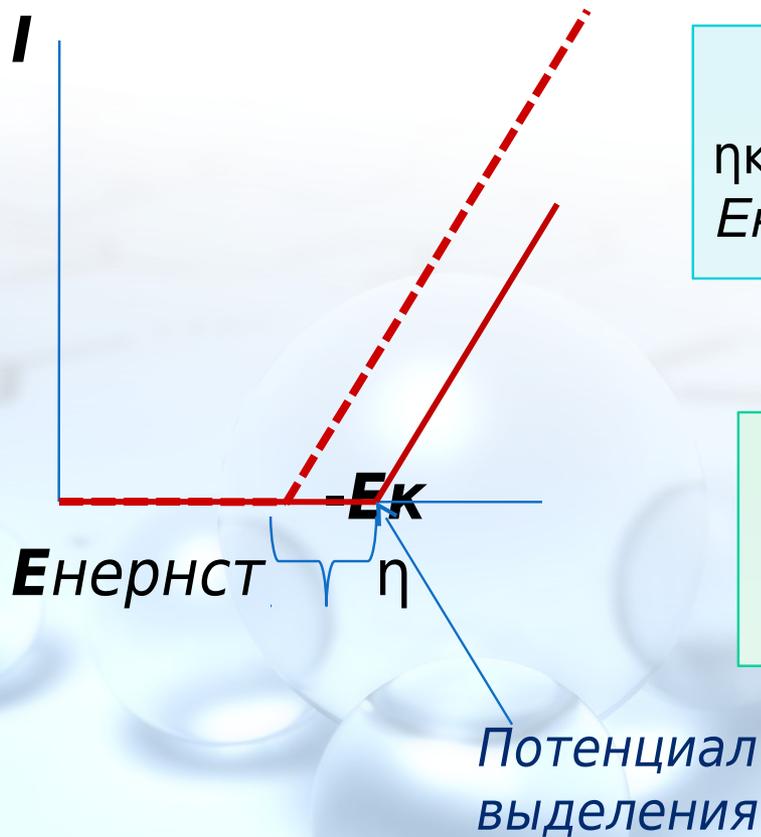


Перенапряжение η_k



Концентрационная поляризация

Напряжение для электролиза



Перенапряжение:
 $\eta_k = \text{Потенциал выделения (к)} - \text{Енернст, к}$

Напряжение (потенциал ячейки):

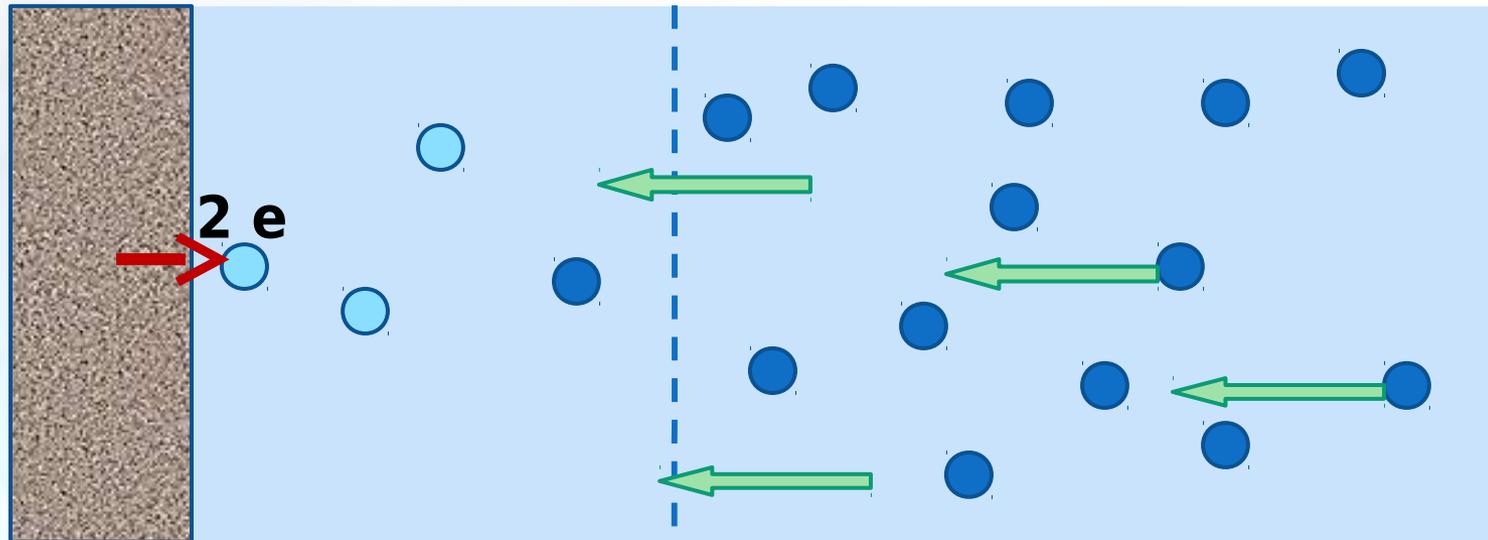
$$V = (E_a + \eta_a) - (E_k + \eta_k) + IR$$

Стадии электрохимического процесса ($\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$)

Поверхность
электрода

Приповерхностный
слой
 $C(\text{Cu}^{2+}) = C_0$

Объем раствора
 $C(\text{Cu}^{2+}) = C$



Перенос заряда

Массоперенос

**Изменение физ.
и хим. состояния**

Скорость электрохимического процесса ограничена более медленной стадией

Перенос заряда с малой скоростью – явление перенапряжения или кинетической поляризации.

Массоперенос с малой скоростью – явление концентрационной поляризации.

Поляризация электродов

Поляризация (в электрохимии) — отклонение потенциала электрода от равновесного (Нернстовского) значения.

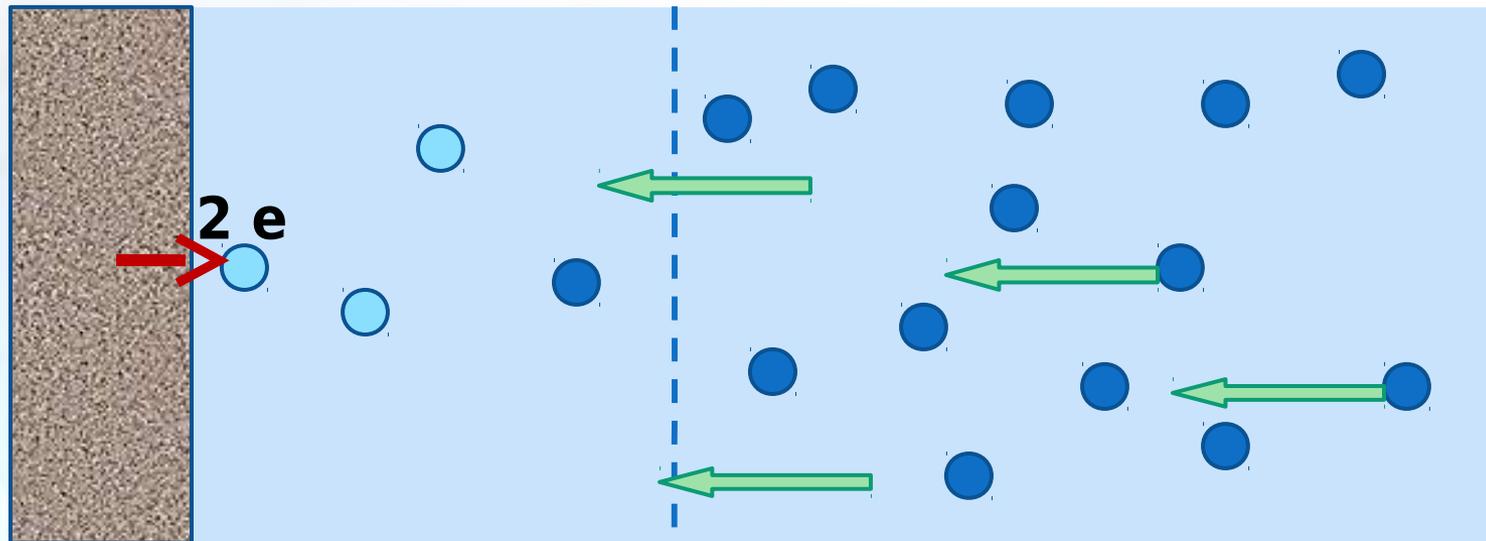
Депольризатор – вещество, снижающее поляризацию, т.е. то, что восстанавливается на катоде или окисляется на аноде.

Концентрационная поляризация

Поверхность
электрода

Приповерхностный
слой
 $C(\text{Cu}^{2+})=C_0$

Объем раствора
 $C(\text{Cu}^{2+})=C$



$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{n_e F} \lg c^0$$

$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{n_e F} \lg c$$

Скорость массопереноса и ток

Способы массопереноса (движения деполяризатора):

- ∨ Диффузия (разность концентраций c и c^0);
- ∨ Миграция (электростатическое притяжение/отталкивание);
- ∨ Конвекция.

n_e – число электронов; F – постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль;

S – площадь электрода, дм^2 ; $I = n_e F S k_m (c - c^0)$

k_m – константа массопереноса, дм/сек ;

δ – толщина пограничного слоя, дм ; D – коэффициент диффузии, $\text{дм}^2/\text{с}$

$k_m = 1/\delta$ (конвекция); $k_m = D/\delta$ (диффузия);

Зависимость ток-потенциал

В начале электролиза:

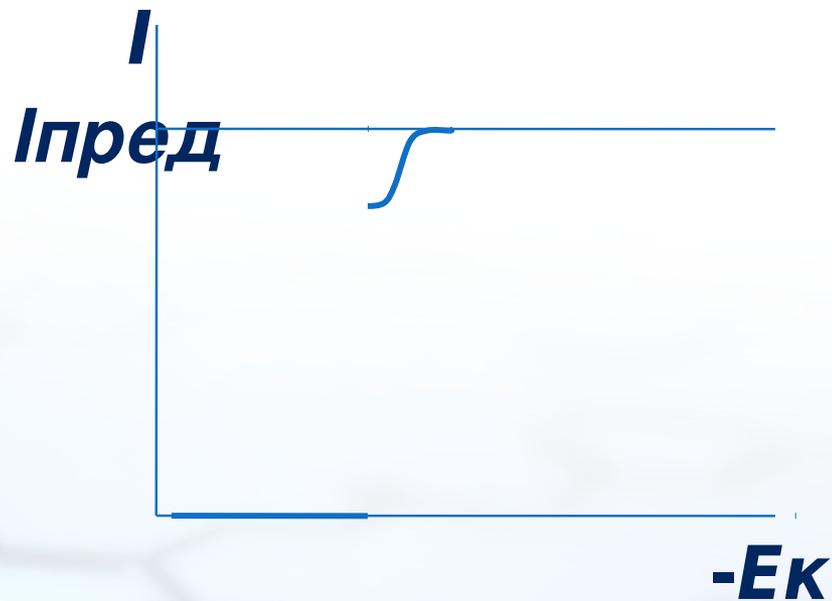
$$I = n_e k_m (c - c^0)$$

При

$$c^0 = c$$

$$I_{пред} = n_e k_m c;$$

$$\frac{I}{I_{пред}} = \frac{c - c^0}{c}; \quad c^0 = c - \frac{I}{I_{пред}}$$



$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{n_e F} \lg c^0 = E^0 + \frac{2.303RT}{n_e F} \lg c + \frac{2.303RT}{n_e F} \lg \left(1 - \frac{I}{I_{пред}} \right)$$

Что влияет на концентрационную поляризацию:

- концентрация деполяризатора (c);
- общая концентрация всех ионов в растворе (миграционный массоперенос);
- механическое перемешивание (конвекционный массоперенос);
- площадь электрода (чем меньше площадь электрода, тем сильнее концентрационная поляризация).

Перенапряжение η (кинетическая поляризация):

Причина- перенос заряда состоит из нескольких стадий, есть медленные (процессы на поверхности электрода и в приэлектродном пространстве).

Процесс восстановления H^+ :



- На Pt-электроде - лимитирующая стадия (б); при высокой плотности тока (в);
- На Hg-электроде - лимитирующая стадия (а).

Что влияет на перенапряжение η (кинетическую поляризацию):

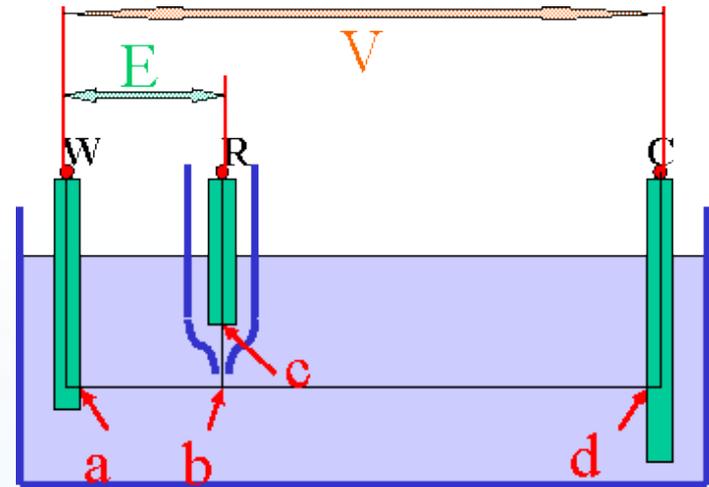
- ▾ Плотность тока $i = I/S$ – чем больше, тем больше η ;
- ▾ T – с повышением T уменьшается η ;
- ▾ материал электрода: на мягких металлах η велико;
- ▾ более заметно для электрохимических реакций с выделением газообразных продуктов);
- ▾ неконтролируемые факторы.

Особенно важно:



Режимы электролиза

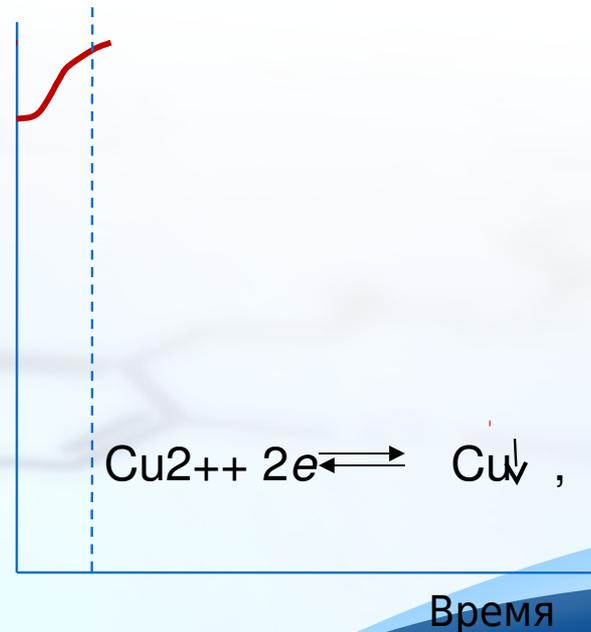
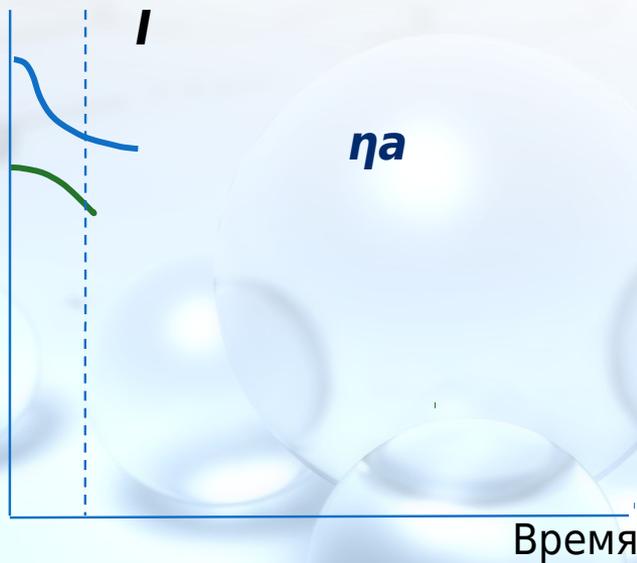
1. При постоянном напряжении на ячейке - V ;
2. При постоянном токе I ;
3. При контролируемом потенциале рабочего электрода - E .



Электролиз при постоянном напряжении на ячейке

$$V = (E_a + \eta_a) - (E_k + \eta_k) + IR$$

Ток,
перенапряжение



Падает ток-увеличивается длительность электролиза.
Повышается потенциал РЭ, начинаются побочные процессы- падает селективность.

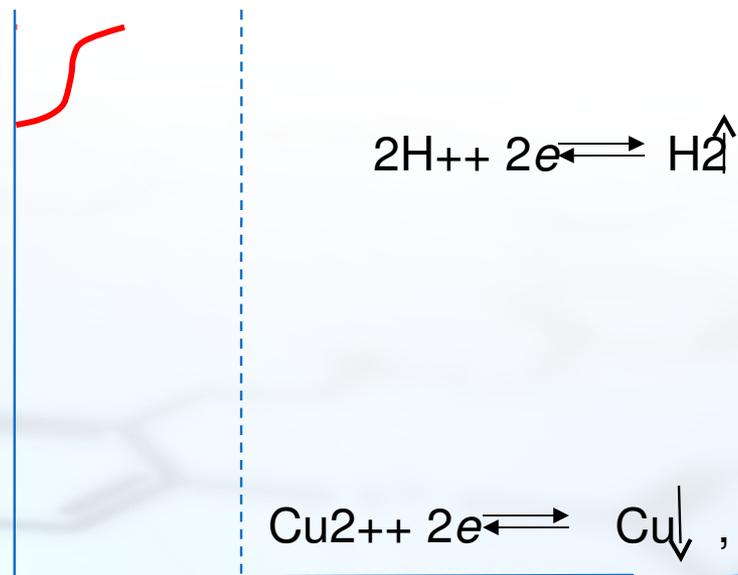
Электролиз при постоянном токе

Ток



Время

-EK



Время

Преимущество:
 $Q=It$

Недостаток: Скачкообразно повышается потенциал РЭ, начинаются побочные процессы- падает селективность.

Электролиз при контролируемом потенциале РЭ

$$E = 0.34 + \frac{0.059}{2} \lg 0.01 = 0.281\text{В};$$

$$E = 0.34 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{0.01}{1000} = 0.19\text{В};$$

$$E = 0.34 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{0.01}{100 \cdot 1000} = 0.13\text{В};$$

Выделение меди будет селективным, если для всех других компонентов раствора потенциалы выделения **более отрицательны, чем 0.13 В.**

Разделение при контролируемом потенциале РЭ

$$\begin{array}{c} \rightleftharpoons \quad \downarrow \\ E = 0.32 + \frac{0.059}{3} \lg 0.001 = 0.26\text{В}; \end{array}$$

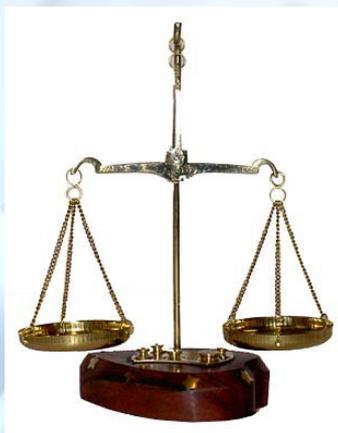
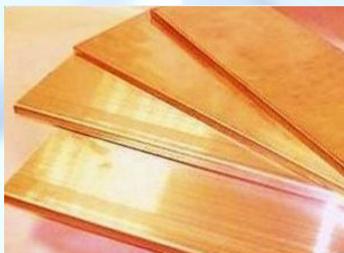
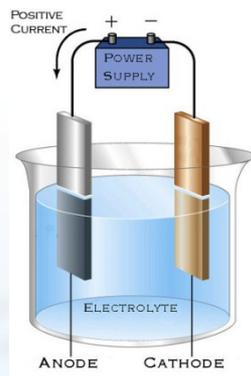
$$0.13 = 0.32 + \frac{0.059}{3} \lg x$$

$$E = -0.402 + \frac{0.059}{2} \lg 0.01 = -0.461\text{В};$$

Электрогравиметрия

Метод основан на измерении массы электрода до и после электролитического выделения определяемого компонента.

Аналитический сигнал – **масса**.
«Осадитель» – электричество.



Осадок, выдаваемый электролитически, должен:

- плотно прилипать к электроду;
- быть мелкозернистым, плотным и гладким.

Как этого достигают:

- устраняют реакции с выделением газа;
- плотность тока от 0.01 до 0.1 А/см²;
- перемешивание.

Кулонометрия

Аналитический сигнал – количество электричества, Q , Кулон

Градуировочная характеристика – закон Фарадея:

$$Q = n_e F n(A); \quad Q = F n = \frac{1}{z^*} A$$

Аналитическая функция:

$$n(A) = \frac{Q}{n_e F}; \quad n(A) = \frac{\xi\%}{100\%} \frac{Q}{n_e F}$$

Методы: прямая кулонометрия (при контролируемом потенциале);
 кулонометрическое титрование (при $I = const$ в присутствии
 вспомогательного реагента) .

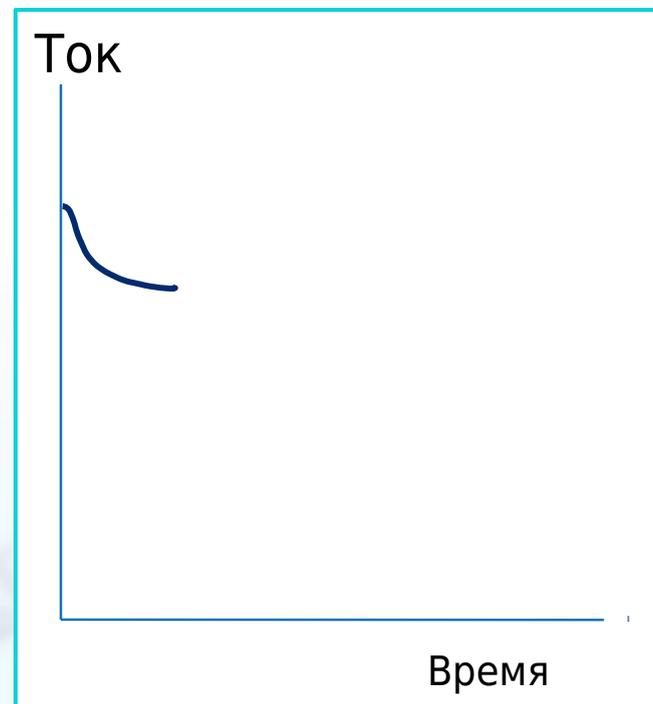
Преимущества: высокая прецизионность.

Измерение количества электричества

1. При $I=const$ $Q=It$;
но нужно знать, когда закончился электролиз (индикация).

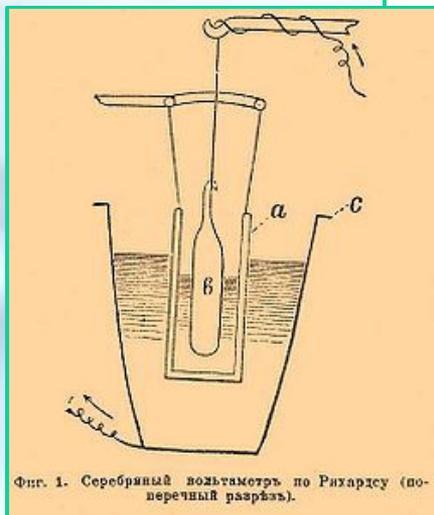
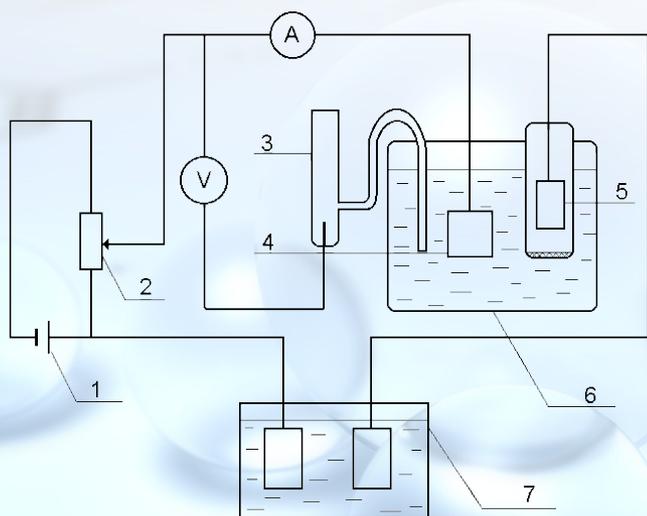
2. При контролируемом потенциале РЭ

$$Q = \int_0^t Idt$$



Измерение количества электричества

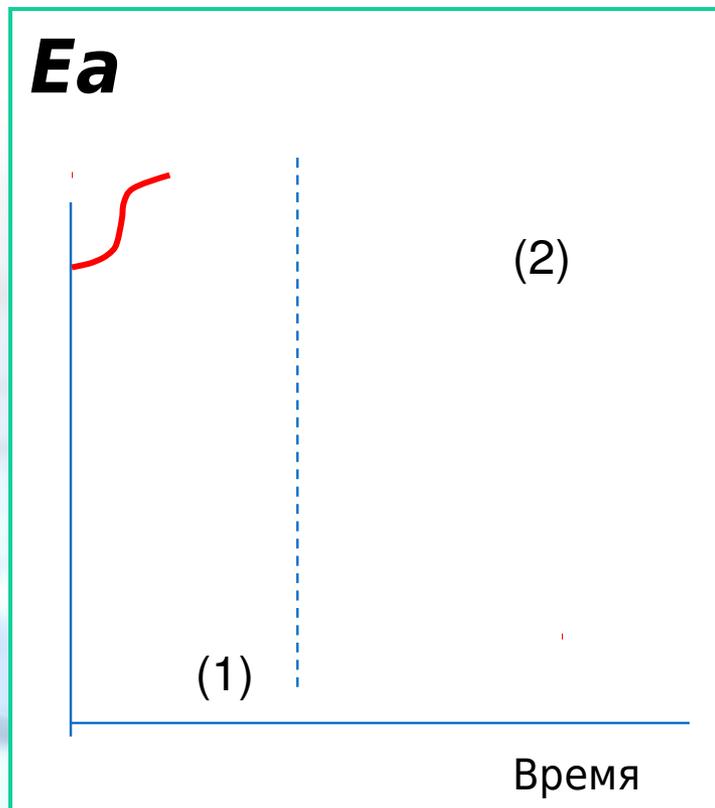
Приборы:
Интеграторы;
Химические кулонометры.



Фиг. 1. Серебряный вольтметр по Рихардсу (поперечный разрез).



Кулонометрическое титрование



$I = \text{const}$

Раствор Fe^{2+} , Ce(III) , 1 моль/л H_2SO_4

На аноде:



В растворе:



$$Q = Q_1 + Q_2 = F [n_1(\text{Fe}^{2+}) + n (\text{Ce(IV)})];$$

$$n_3(\text{Fe}^{2+}) = n (\text{Ce(IV)});$$

$$Q = F [n_1(\text{Fe}^{2+}) + n_3(\text{Fe}^{2+})] = F n (\text{Fe}^{2+}).$$

Кулонометрическое титрование

Сущность:

- v **Режим электролиза**- при постоянном токе.
- v **Титрант электрогенерируют**- получают по катодной или анодной реакции из реагента, взятого в избытке (концентрационная поляризация ослаблена).
- v **Индикация КТТ** - как в обычном титровании.

$$Q = It$$

Измеряем не объем, а время:

Образец текста

Второй уровень

Третий уровень

Четвертый уровень

Пятый уровень



Кулонометрическое титрование

Сущность:

- v **Режим электролиза**- при постоянном токе.
- v **Титрант электрогенерируют**- получают по катодной или анодной реакции из реагента, взятого в избытке (концентрационная поляризация ослаблена).
- v **Индикация КТТ** - как в обычном титровании.

$$Q=It$$

Преимущества:

- v Нет необходимости в стандартизации растворов титрантов, так как собственным первичным стандартом здесь служит постоянная Фарадея.
- v Можно просто и точно измерить небольшие количества электричества, вплоть до 1 мКл.
- v В качестве титранта можно использовать вещества, которые трудно хранить или стандартизировать, например, медь(I), титан(II), молибден(V), бром, хром(II). Они количественно образуются прямо в кулонометрической ячейке и сразу же взаимодействуют с титруемым веществом.



Вставка рисунка

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!