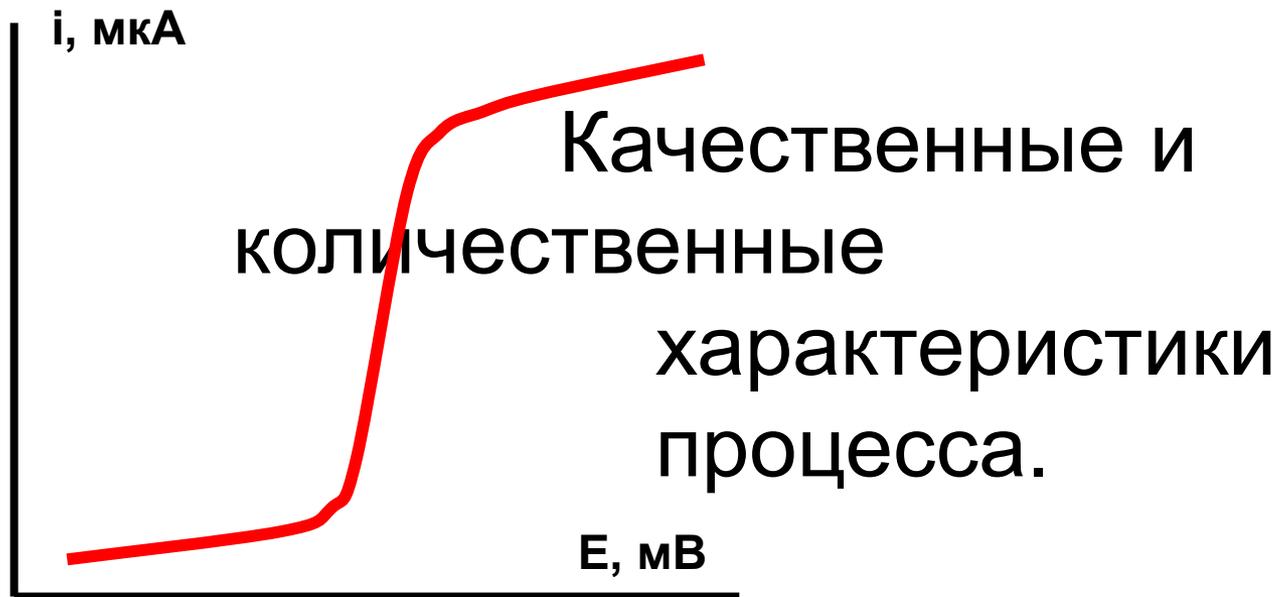


# Вольтамперометрия

- Метод анализа, основанный на изучении **поляризационных** (вольтамперных) кривых, полученных в электролитической ячейке с поляризующимся **индикаторным электродом** и неполяризующимся **электродом сравнения**.

# Вольтамперограмма

- Вольтамперная кривая – **вольтамперограмма** – кривая зависимости тока от напряжения.



# Ячейка

- **Анод** – процессы окисления
- **Катод** – процессы восстановления
- Напряжение, наложенное на ячейку:

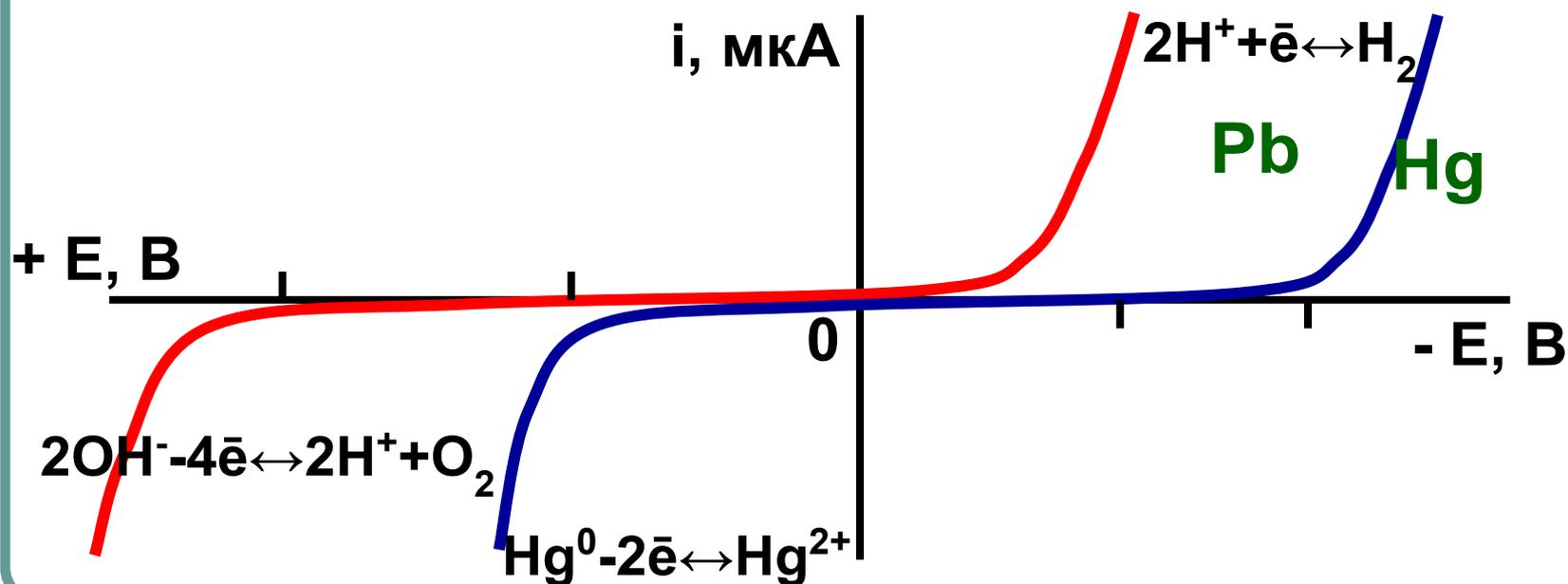
$$E = E_A - E_K + iR$$

**$iR$**  – падение напряжения при прохождении тока через раствор

Для  $\downarrow iR$  – добавление индифферентного электролита (**фона**).

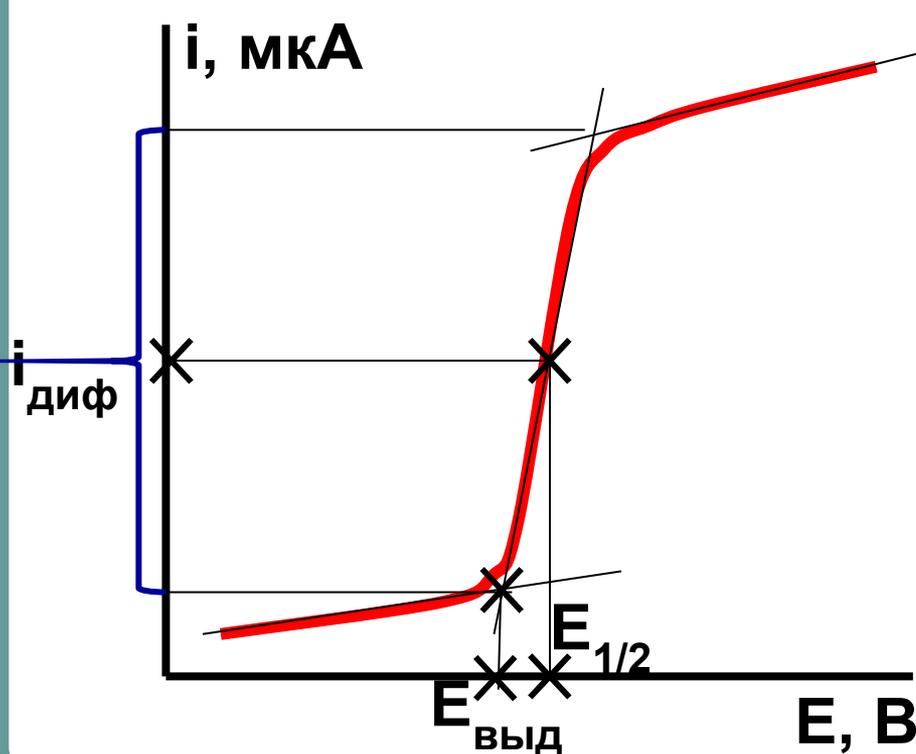
# Вольтамперограмма фона

- Рабочий диапазон токов зависит от природы фонового электролита и материала электрода.



# Вольтамперограмма

Электроактивное вещество – окисляется или восстанавливается на электроде.



Качественная характеристика – потенциал полуволны.  
Количественная – предельный (диффузионный) ток

# Вольтамперограмма

- **Остаточный ток:**
  - емкостный ток (формирование ДЭС у поверхности электрода)
  - восстановление электроактивных примесей
- После  $E$  выделения – **деполяризация** электрода, вещество – деполяризатор
- **Предельный ток** – зависит от диффузии частиц деполяризатора из глубины раствора (диффузионный ток)

# Обратимые и необратимые процессы

Обратимые системы

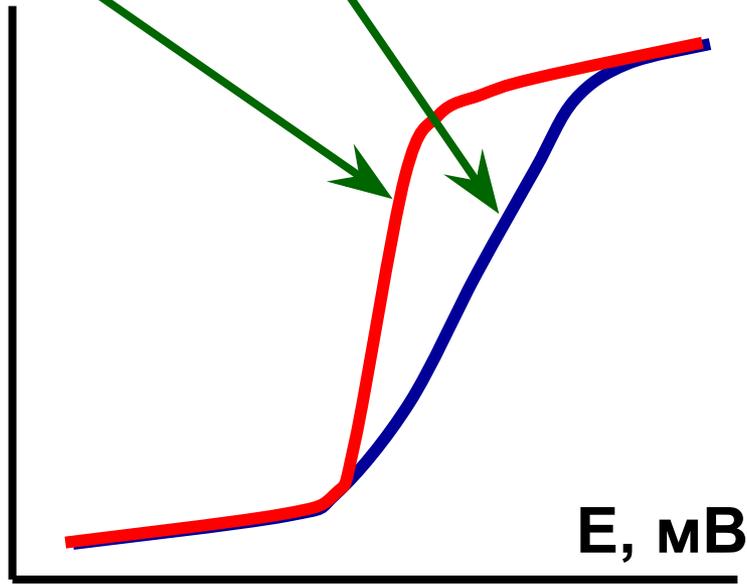
$$U_{ox} \approx U_{red} \ll U_t$$

Необратимые системы

$$U_{ox} \approx U_{red} \gg U_t$$

$i$ , мкА

$U_{ox}$ ,  $U_{red}$  –  
скорость диффузии,  
 $U_t$  –  
скорость э/х реакции



$E$ , мВ

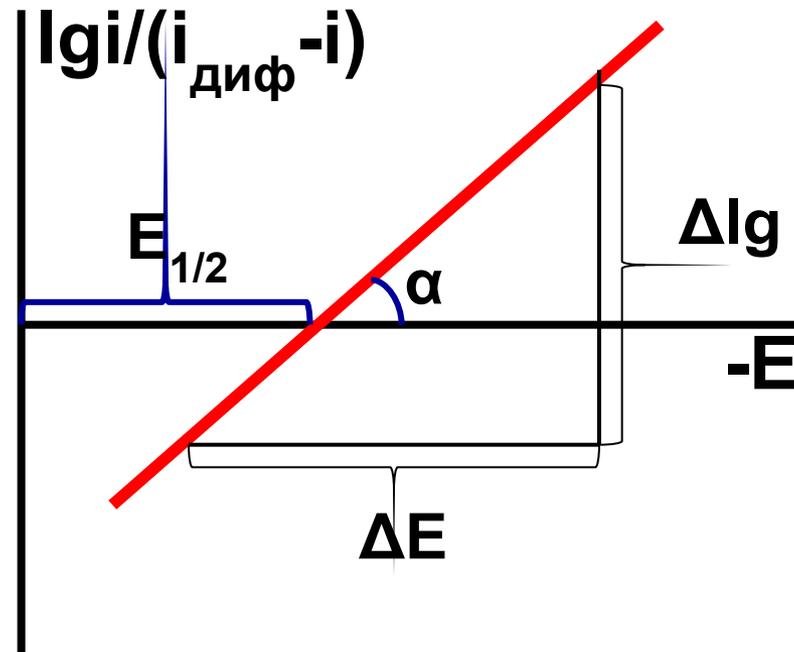
# Уравнение волны

$$E = E_{1/2} \frac{0.059}{i_{\text{диф}}} \frac{i}{-i} \lg \frac{1}{-i}$$

Критерий  
обратимости:

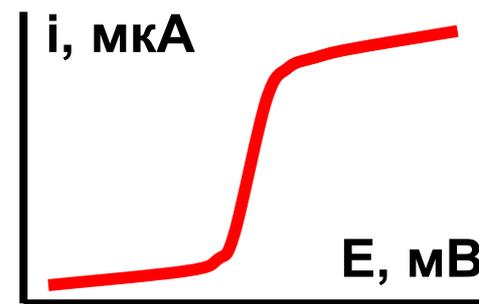
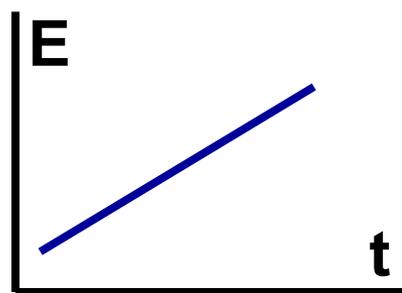
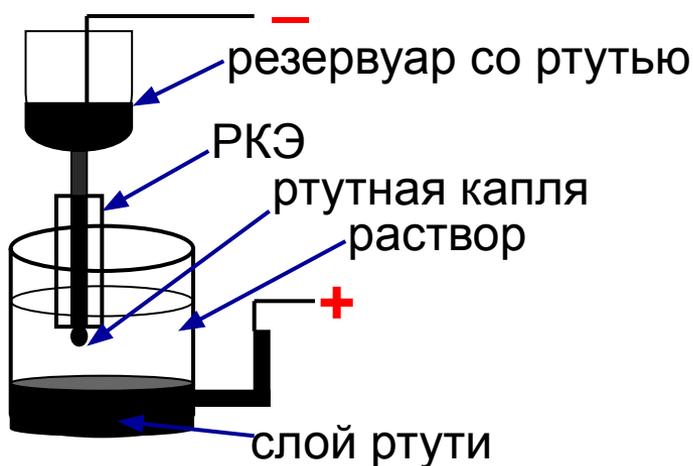
$$\text{tg} \alpha = 0.059/n$$

$$\text{tg} \alpha = \Delta E / \Delta \lg$$



# Классическая полярография

- **Полярография** – использование ртутно-капающего электрода (РКЭ). Скорость развертки потенциала – мВ/с.
- **Проблемы:** чем выше фоновый ток, тем ниже чувствительность определения.



# Современные разновидности

- Классическая полярография  $< 10^{-5}$  М

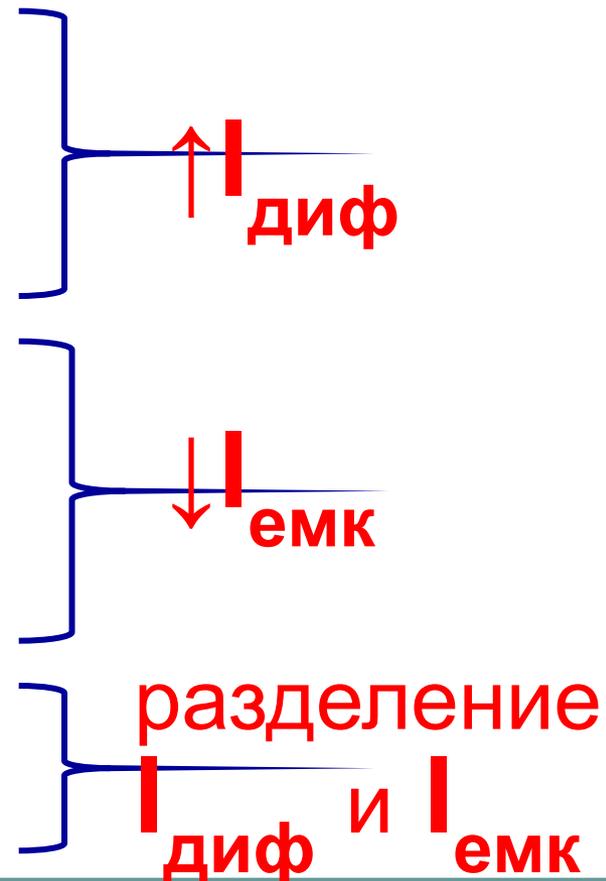
- **Осциллографическая**  
(циклическая)

- **Инверсионная**

- **Импульсная**

- **Квадратно-волновая**  
переменно-токовая

- **Синусоидальная**  
переменно-токовая

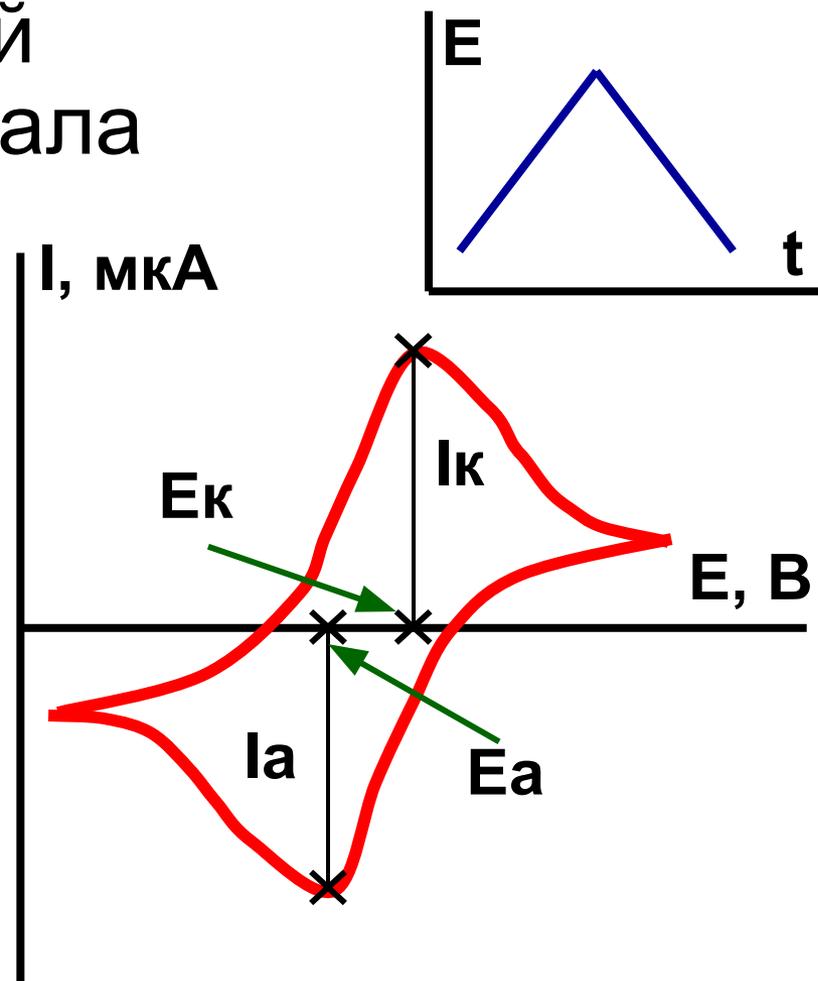


# Циклическая ВА

- С быстрой линейной разверткой потенциала
- $I_{\max} \gg I_{\text{диф}}$ ,  $I_{\text{емк}} \downarrow$
- $\text{ПО} = 10^{-6} \text{ M}$

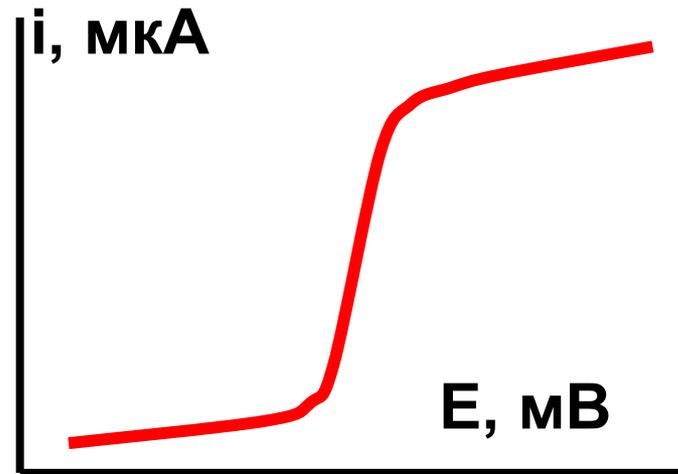
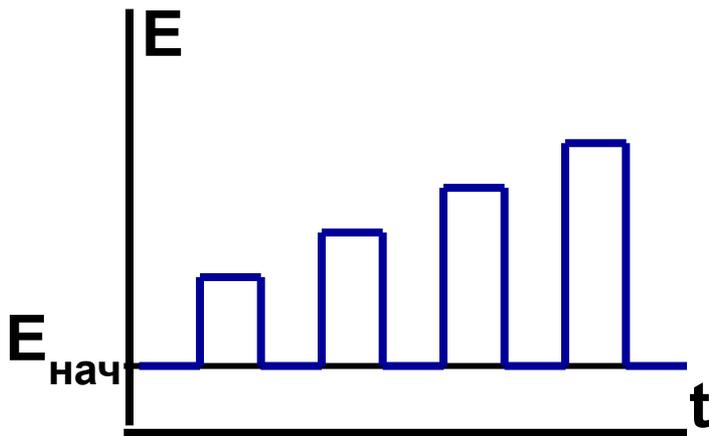
Критерий обратимости:

$$I_k = I_a,$$
$$\Delta E_{k,a} = E_k - E_a =$$
$$= 0.059/n$$



# Импульсная ВА

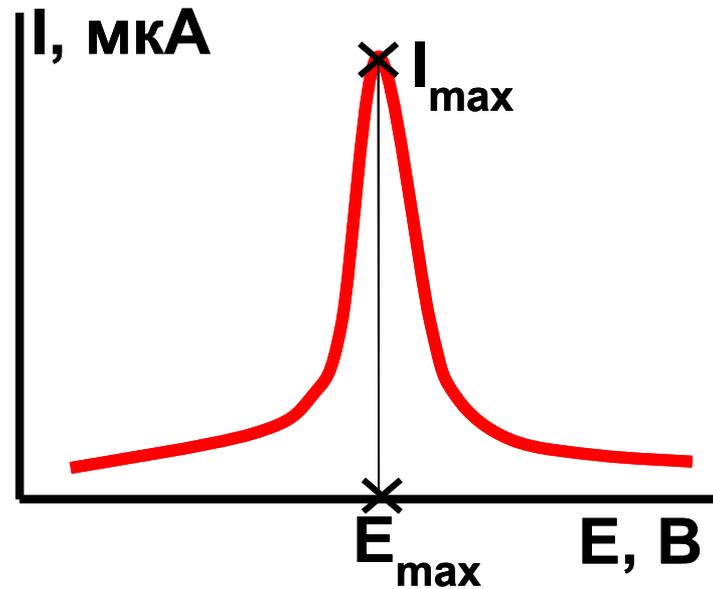
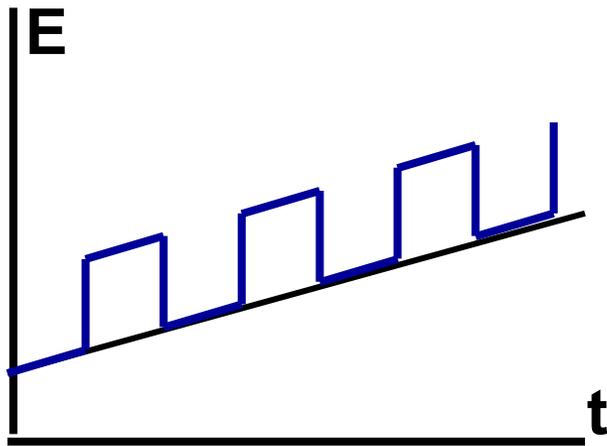
- **Нормально-импульсная вольтамперометрия**  
ПО =  $5 \times 10^{-7}$  М



# Импульсная

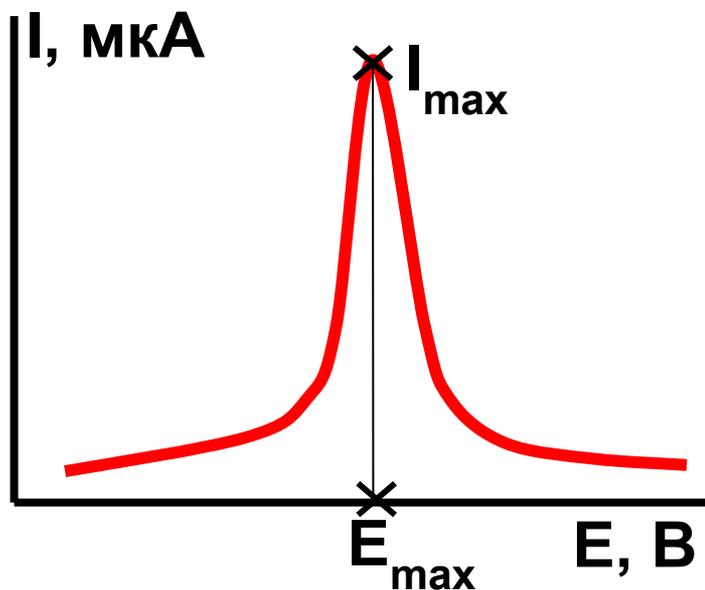
- Дифференциально-импульсная ВА

$$П\text{О} = 1 \times 10^{-8} \text{ М}$$



# Переменно-токовая ВА

- Синусоидальная  $\text{ПО} = 5 \times 10^{-7} \text{ М}$

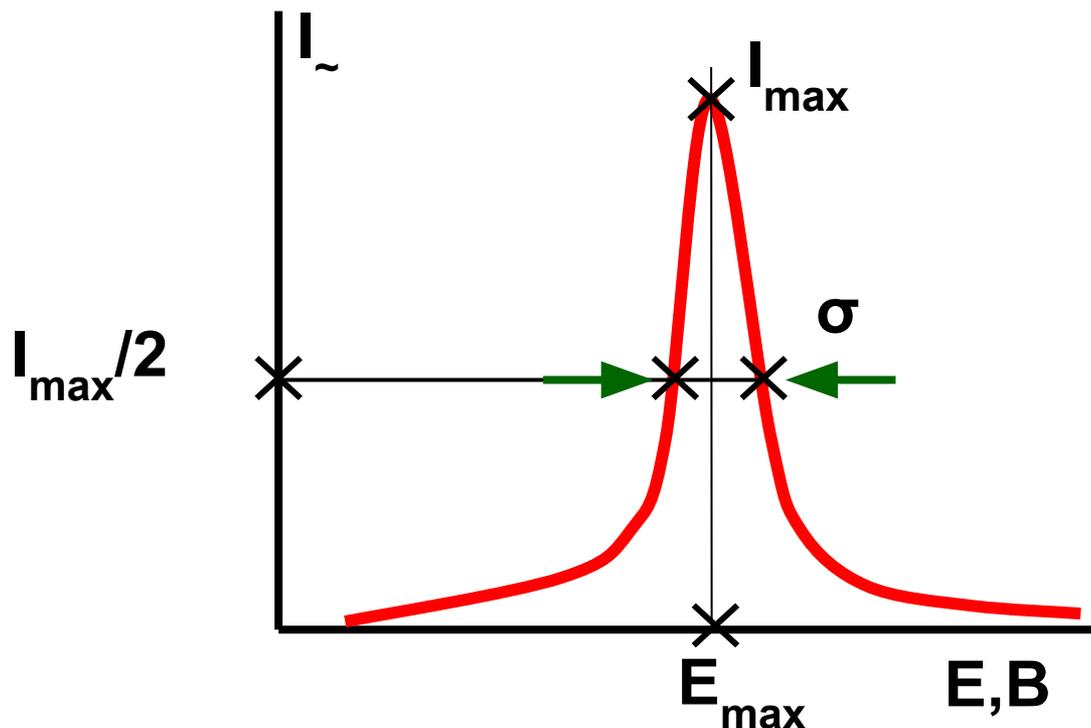


- Квадратно-волновая  $\text{ПО} = 5 \times 10^{-8} \text{ М}$

# Синусоидальная переменнo-токовая ВА

$$E_{\max} = E_{1/2}$$

$\sigma$  - полуширина пика (ширина на половине высоты)



Критерий  
обратимости:

$$\sigma = 90/n$$

# Инверсионная ВА (ИВА)

- $PO = 1 \times 10^{-10} \text{ M}$
- Предварительное концентрирование на **ИЭ**
- Концентрирование – при потенциале  $I_{\text{пред}}$
- Если процесс **накопления** вещества на электроде – **восстановление**, то **развертка** потенциала (растворение вещества с электрода) – **окисление** → **анодная ИВА**
- Накопление – окисление, развертка – **восстановление** → **катодная ИВА**

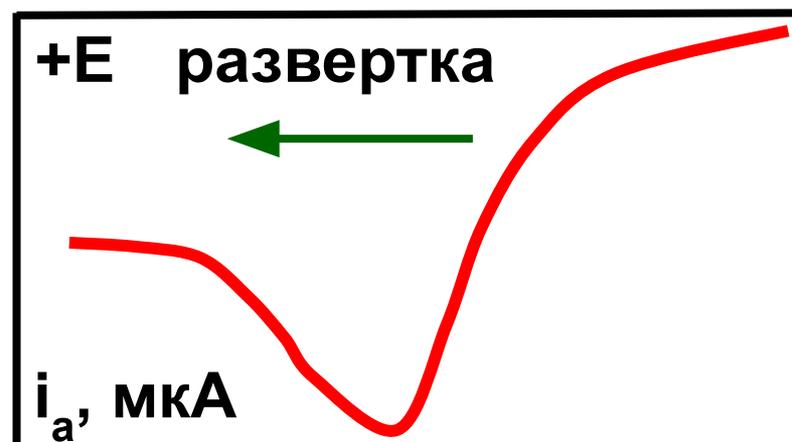
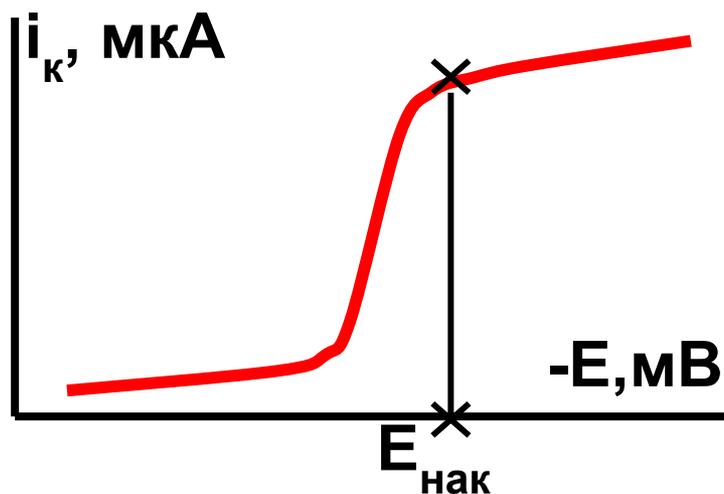
# Инверсионная ВА (ИВА)

- **Анодная ИВА**

Накопление:



Растворение:



# Амперометрическое титрование

За процессом титрования следят по изменению предельного тока, который зависит от концентрации **X**, **R** или **P**:



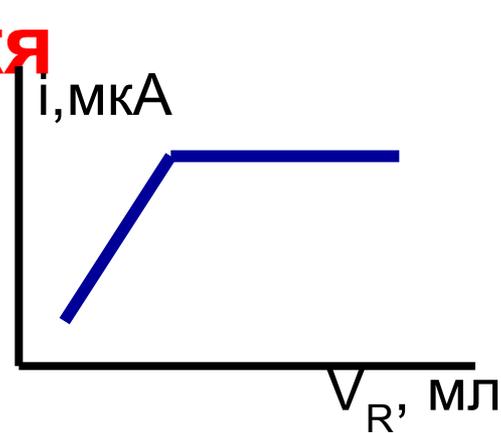
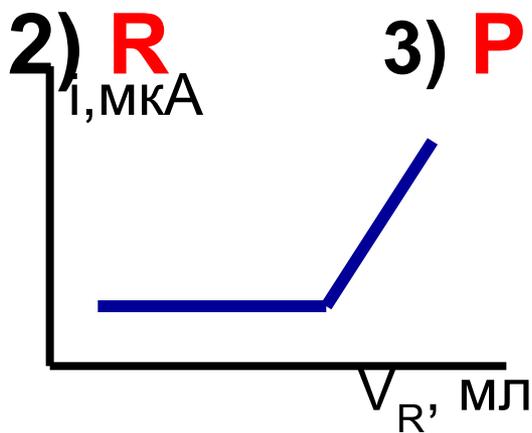
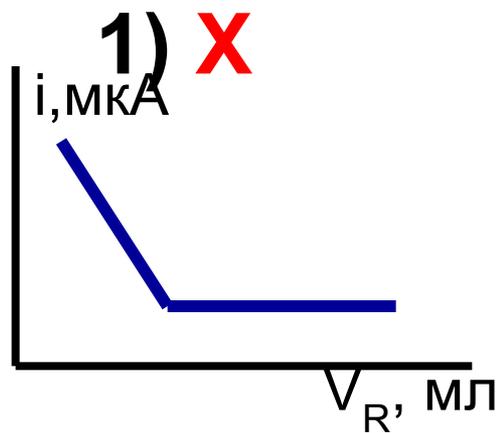
**X** – определяемое вещество

**R** - титрант

**P** - продукт

# Амперометрическое титрование

**Вид кривых титрования,** если электроактивен



4) **X** и **R**, **X > R**    5) **R** и **P**, **R > P**    6) **X** и **P**, **X > P**

7) **X** и **R**, **X < R**    8) **R** и **P**, **R < P**    9) **X** и **P**, **X < P**

# Кондуктометрия и кулонометрия

- **Кондуктометрия** - измерение электропроводности раствора
- **Кулонометрия** - измерение количества электричества, затраченного на электрохимическое окисление или восстановление вещества.
- **Закон Фарадея**:  $m = AQ/Fn$ , где  $Q=It$

# Варианты прямой кулонометрии

- **Потенциостатическая ( $E=\text{const}$ )**
- Электролиз при постоянном потенциале. Сила тока в процессе электролиза уменьшается.
- **Гальваностатическая ( $I=\text{const}$ ).**
- Хронометрический метод  $Q=It$ , потому что фиксируется время электролиза. Потенциал электрода растет в процессе электролиза. Более чувствительный метод.