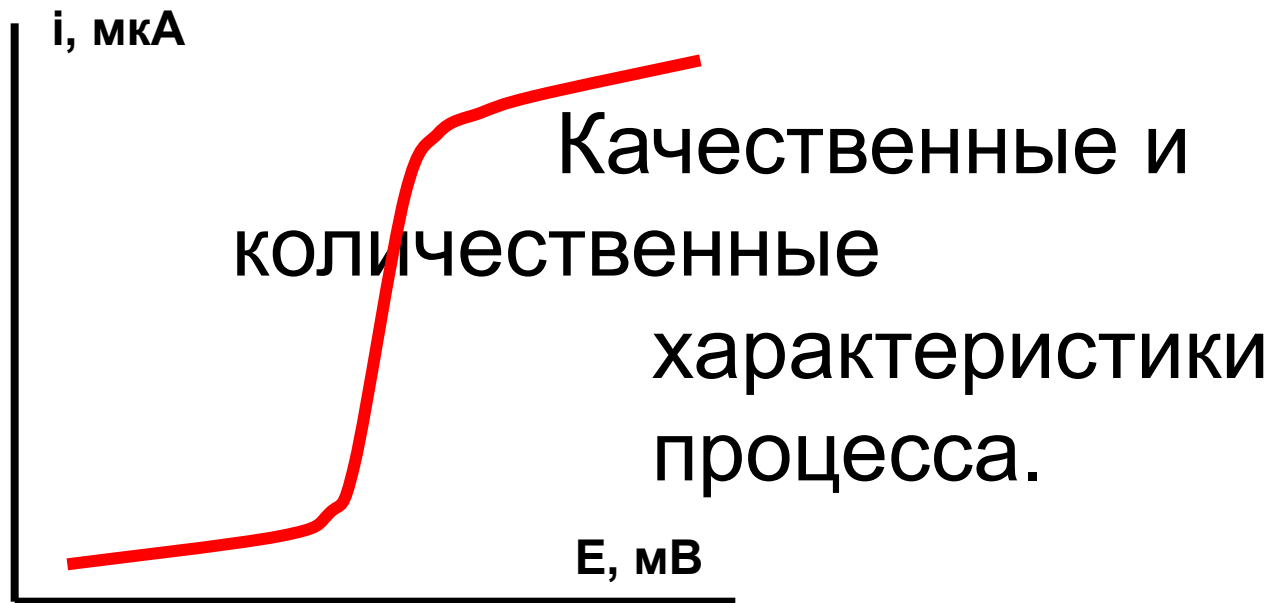


Вольтамперометрия

- 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:

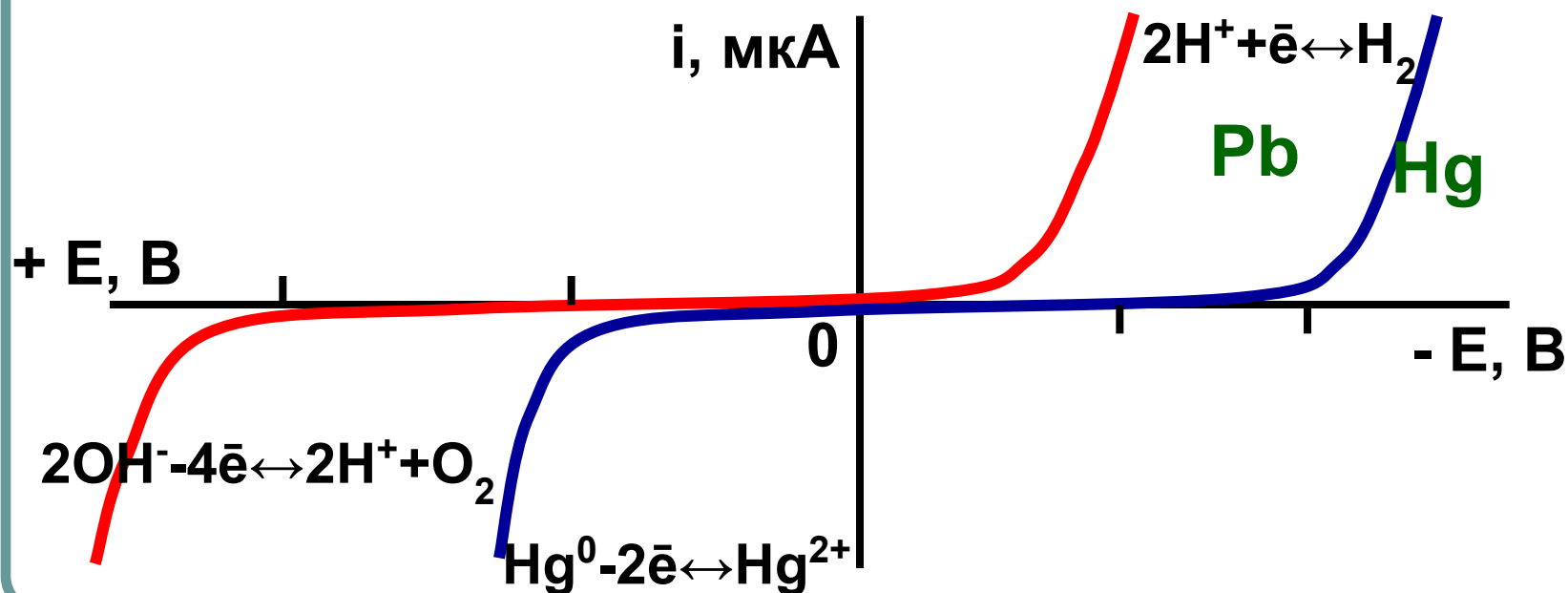
$$E = E_A - E_K + iR$$

iR – падение напряжения при прохождении тока через раствор

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

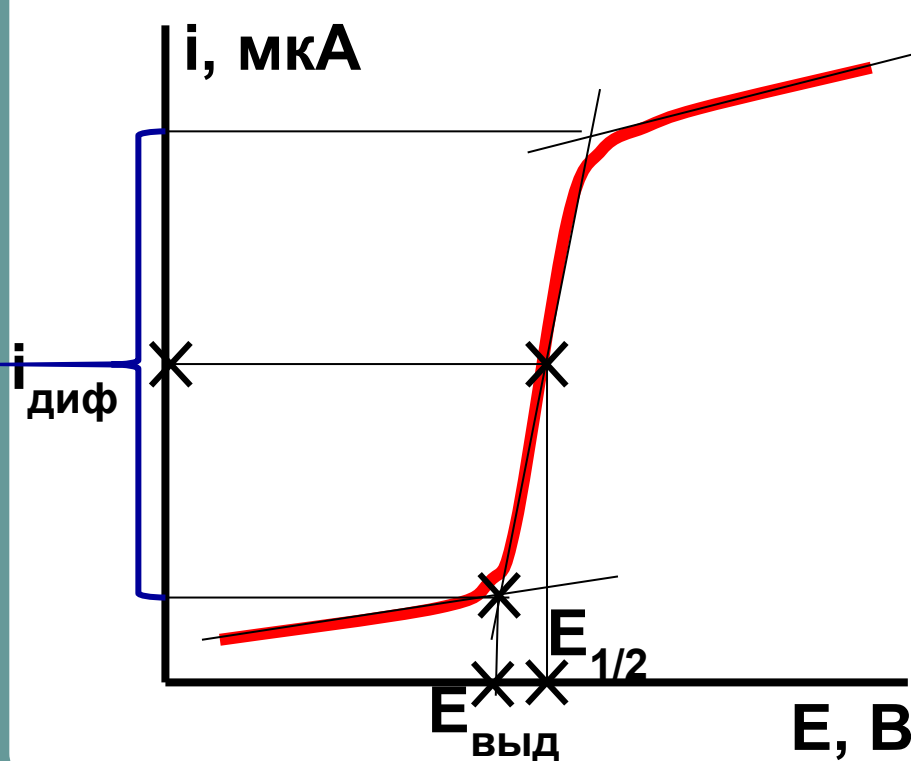
Вольтамперограмма фона

- 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

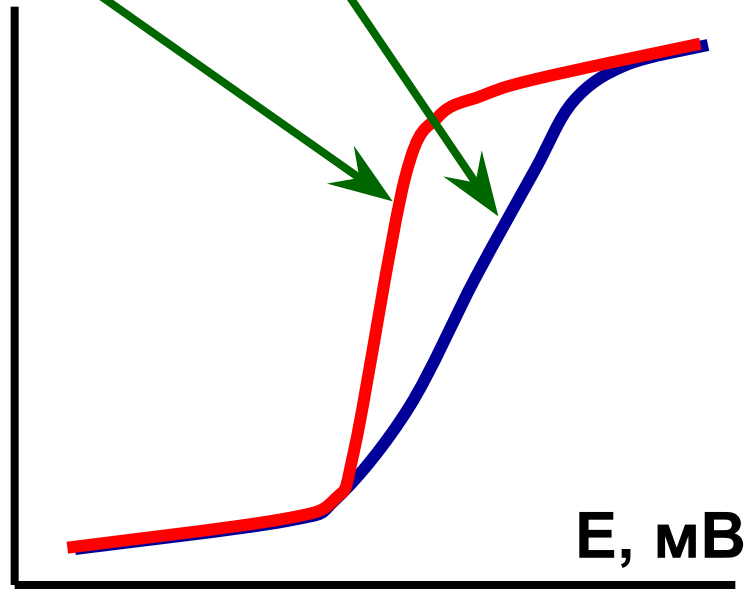
$$U_{ox} \approx U_{red} \ll U_t$$

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

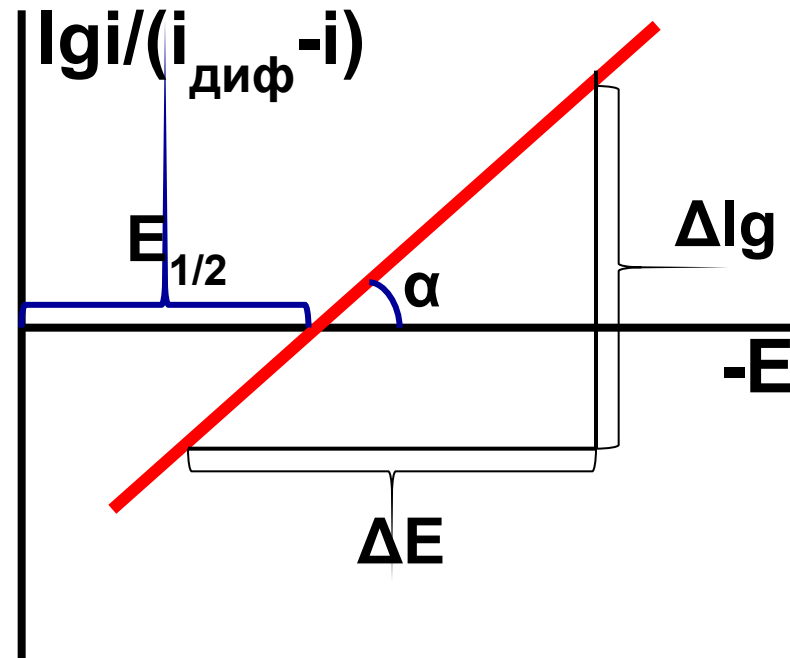
Уравнение волны

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

Критерий
обратимости:

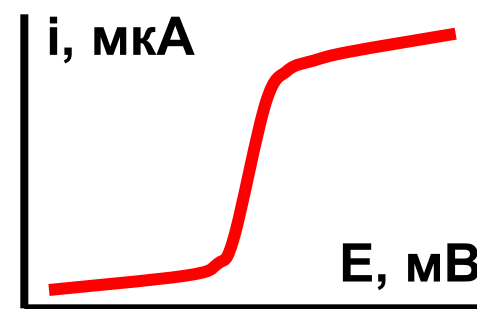
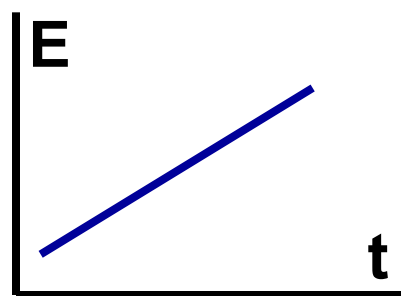
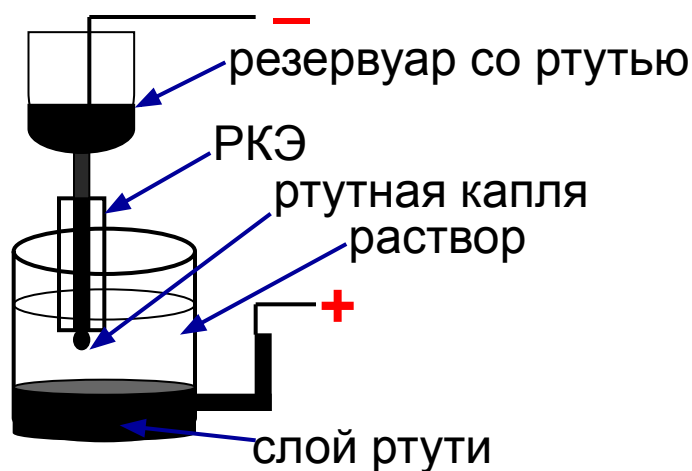
$$\text{tg} \alpha = 0.059/n$$

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



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

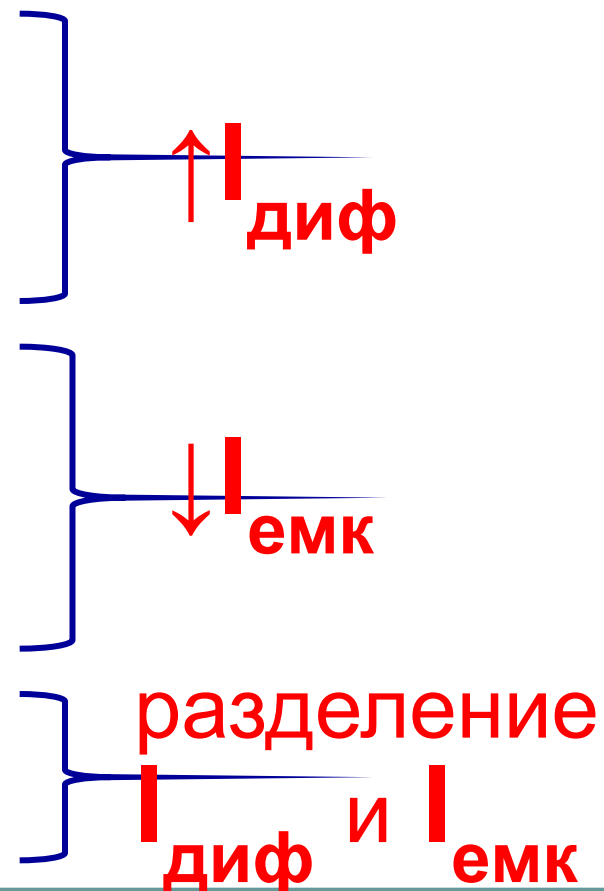
- **Осциллографическая**
(циклическая)

- **Инверсионная**

- **Импульсная**

- **Квадратно-волновая**
переменно-токовая

- **Синусоидальная**
переменно-токовая

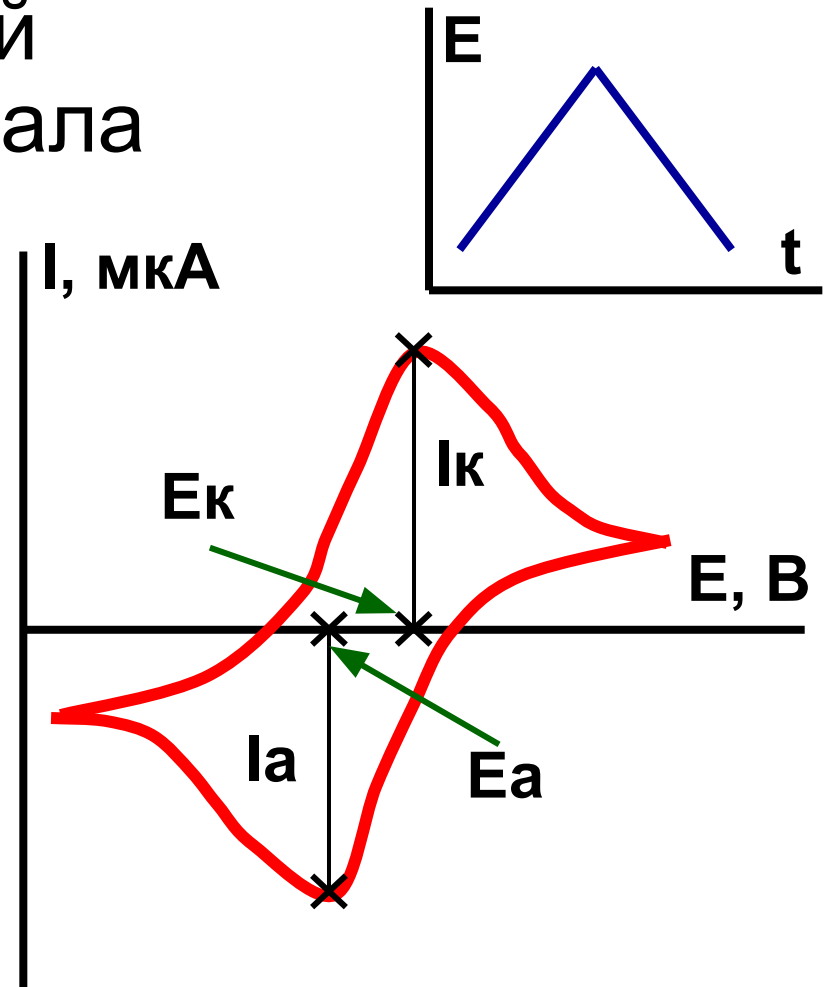


Циклическая ВА

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

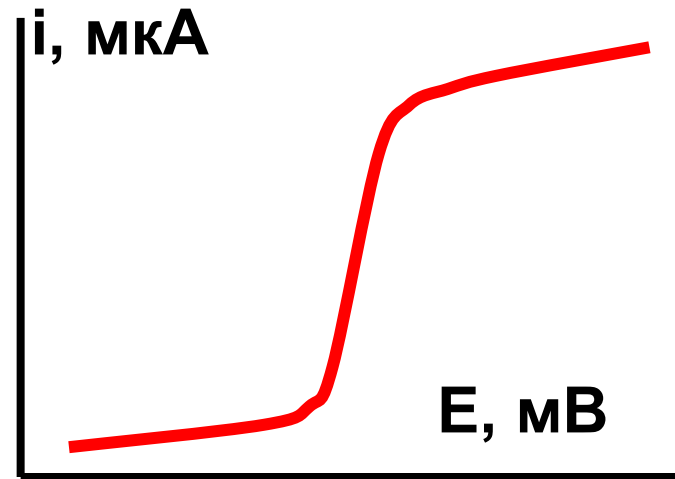
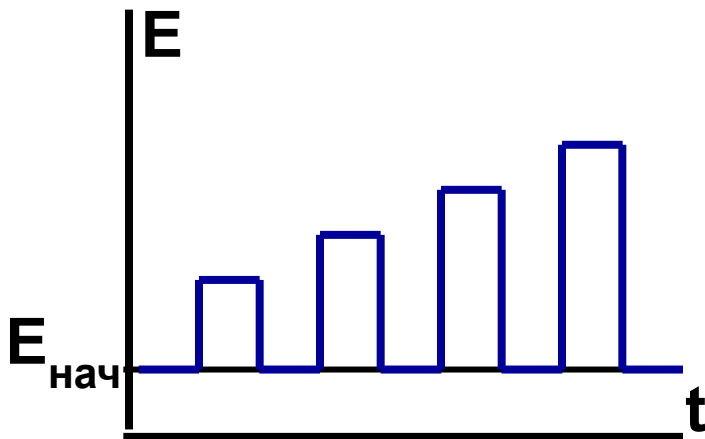
Критерий обратимости:

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



Импульсная ВА

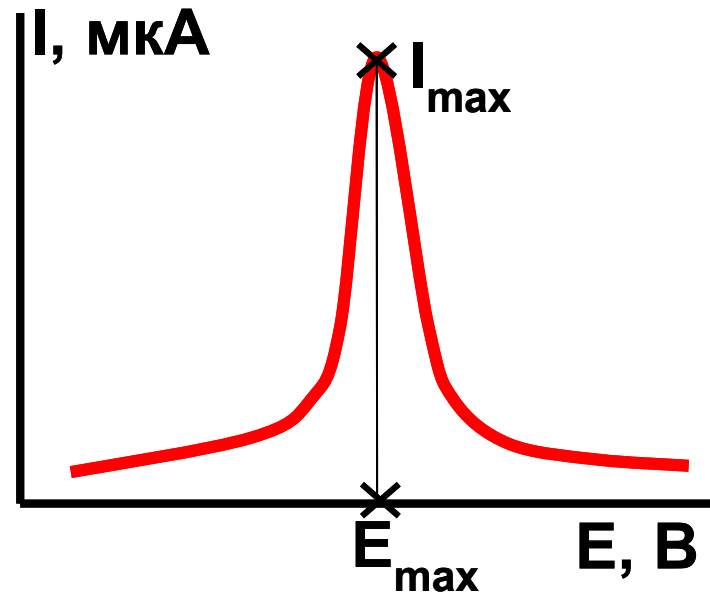
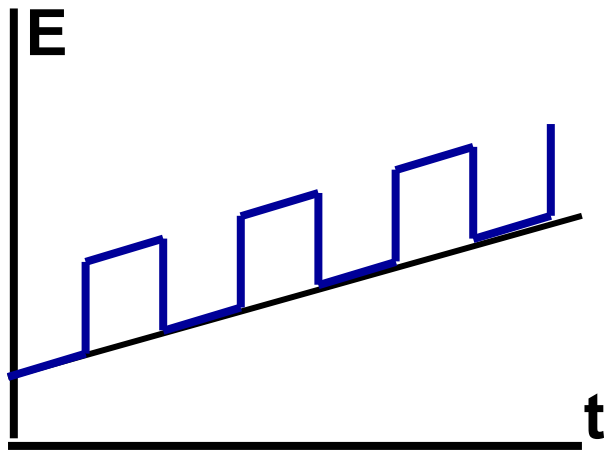
- **Нормально-импульсная вольтамперометрия**
ПО = 5×10^{-7} М



Импульсная

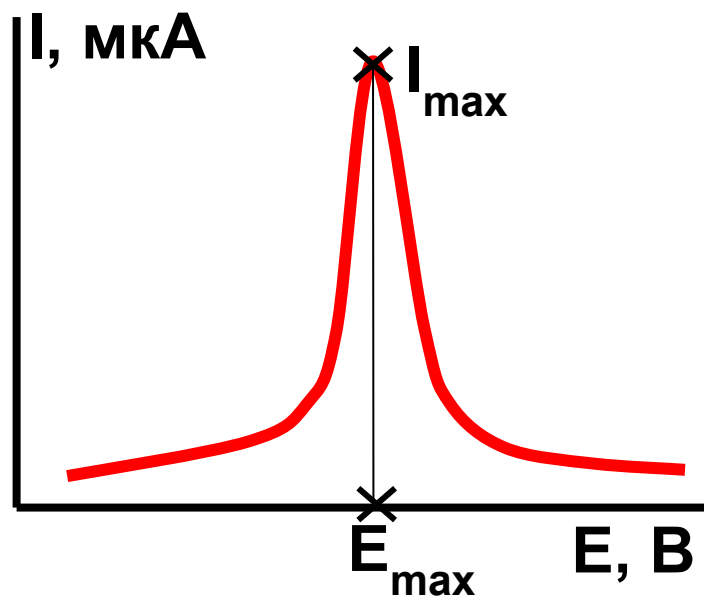
- Дифференциально-импульсная ВА

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



Переменно-токовая ВА

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

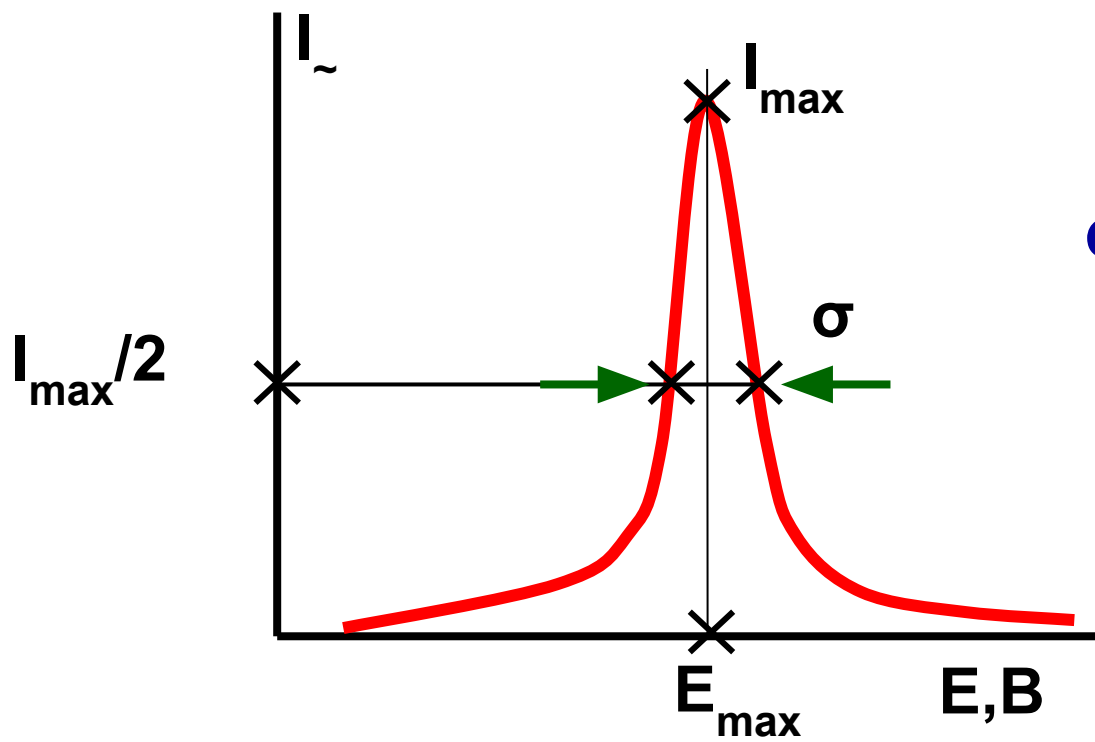


- Квадратно-волновая $\text{ПО} = 5 \times 10^{-8} \text{ М}$

Синусоидальная переменнo-токовая ВА

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

σ - 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**

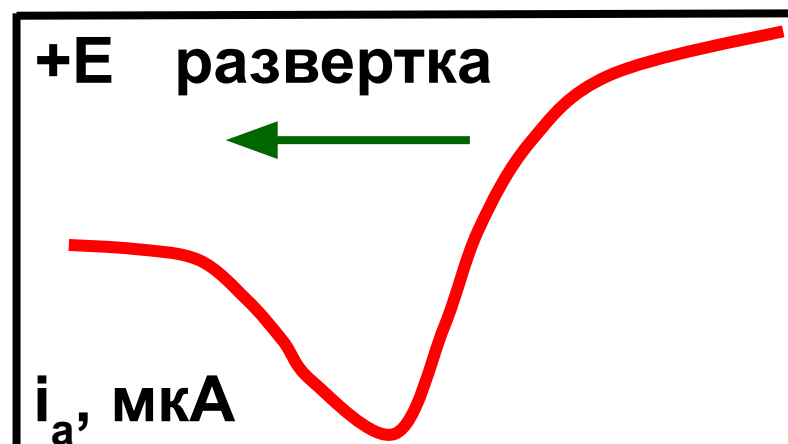
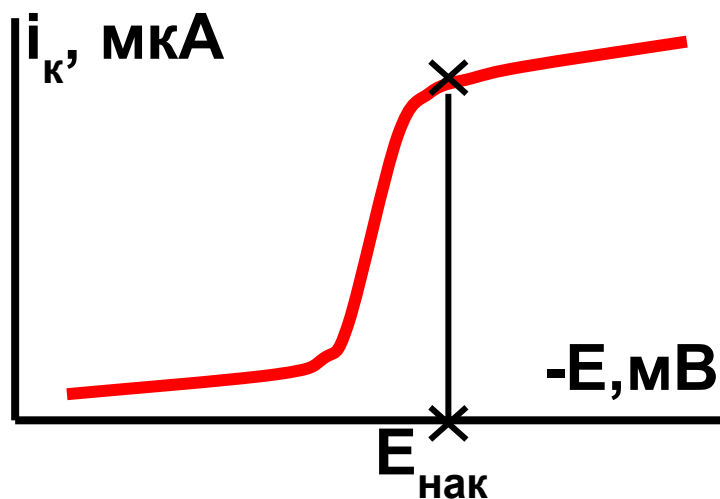
Инверсионная ВА (ИВА)

- **Анодная ИВА**

Накопление:



Растворение:



Амперометрическое титрование

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



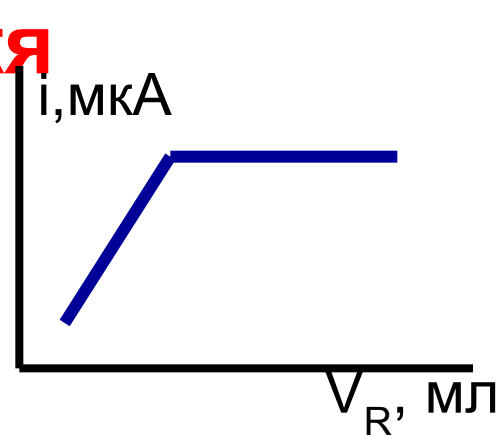
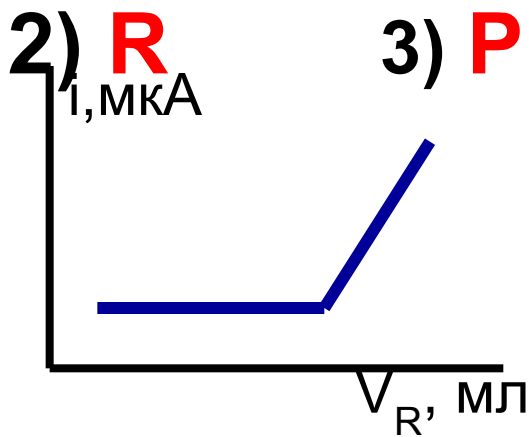
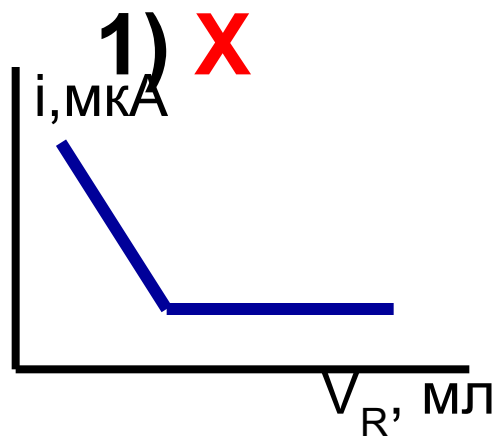
X – определяемое вещество

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.