

Лекция 3

Вольтамперометрия

Полярография постоянного тока

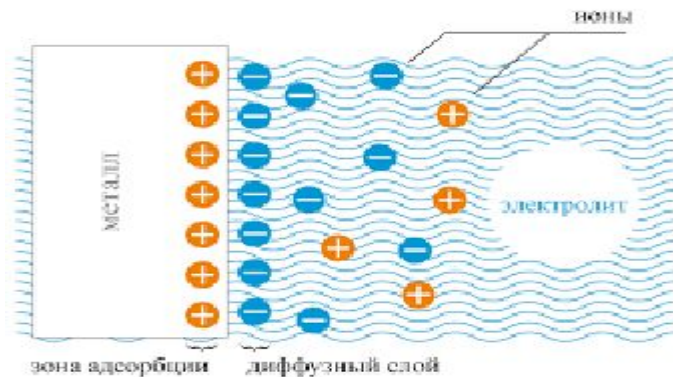
Основана на измерении тока при изменении потенциала индикаторного электрода во времени.

Классификация:

- Скорость фактора возбуждения ($\Delta E = 0,1 - 200$ мВ/с) – классические методы;
- Релаксационные ($\Delta E = 1 - 100$ В/с).

Область вольтамперометрии в которой в качестве индикаторного электрода используется ртутный капающий электрод называют полярографией

Т.к. классические вольтамперометрические методы протекают медленно, то их можно описать уравнениями для обратимых равновесных систем.

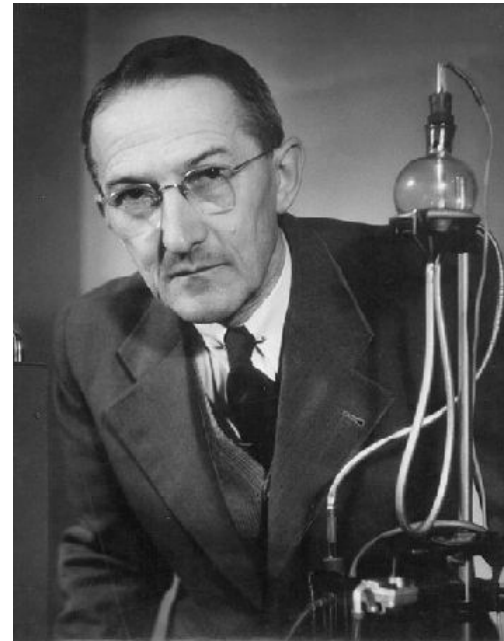


Ярослав Гейровский

Чешский химик, иностранный член АН СССР. Создал полярографию, сконструировал первый полярограф. Лауреат Нобелевской премии по химии.

Родился: 20 декабря 1890 г.,

Умер: 27 марта 1967 г. (76 лет)



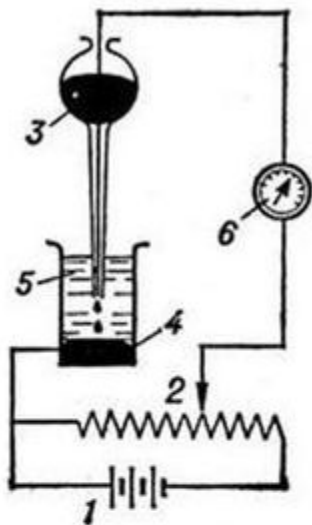


Рис. 1.

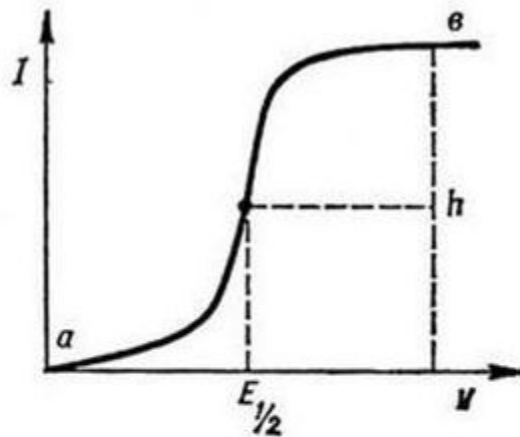


Рис. 2.

Рис. 1. Схема полярографа.

1- аккумулятор,
2 - потенциометр,
3 - капельный ртутный электрод,
4 - неполяризуемый электрод,
5 - анализируемый раствор,
6 - гальванометр.

Рис. 2. Полярограмма.

Диффузионный ток равен разности между предельным током и остаточным током. Он прямо пропорционален концентрации вещества в растворе. Высота волны H характеризует диффузионный ток и дает возможность определить концентрацию анализируемого вещества.

Потенциал, соответствующий току, который равен половине диффузионного тока, называется потенциалом полуволны. Он зависит от природы восстанавливаемого (или окисляемого) иона. Потенциал полуволны является важной характеристикой вещества и может служить для его идентификации.

В электрохимическую ячейку обязательно добавляется индифферентный (фоновый) электролит, тем самым стремятся свести все виды массопереноса к диффузии.

$$I_{\text{ост.}} = I_{\text{ф}} + I_{\text{конд.}}$$

Поляризация – изменение потенциала электрода под действием электрического тока.

$$\Delta E = E - E_{\text{РАВ.}}$$

ΔE – поляризация электрода

E – потенциал электрода под током

$E_{\text{РАВ.}}$ – потенциал электрода в отсутствии тока

Превращение вещества на электроде, происходящее под действием электрического тока – электрохимическая реакция включает в себя несколько зависимых стадий:

- Подвод разряжающихся ионов из глубины раствора в приэлектродный слой
- Диссоциация сложных ионов (например, комплексных) и дегидротация ионов
- Электрохимическая реакция (разряд ионов)
- Отвод продуктов реакции вглубь амальгамы

Зависимость силы диффузионного тока от концентрации выражается уравнением, выведенным Ильковичем:

$$I = 605nD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}C$$

где I - сила тока, ; n — число электронов, принимаемых ионом при восстановлении; D — коэффициент диффузии иона, ; m — масса ртути, вытекающей из капилляра в 1 сек, ; τ — период капания, сек (время «жизни» одной капли); C — концентрация определяемого иона, .

Если полярографирование проводят с каким-нибудь одним типом ионов, то для них n и D являются величинами постоянными; случае, если работают с одним и тем же капилляром и с одной и той же скоростью вытекания ртути, то и произведение будет величиной постоянной и тогда:

$$I = KC$$

Природа предельного тока

В зависимости от лимитирующей стадии процесса предельный ток может быть:

- диффузионный;
- кинетический;
- каталитический;
- адсорбционный.

Признаки диффузионного тока

1. Температурная зависимость $(\Delta I_d / \Delta t) \cdot 10^2 = 1.2-2.0 \text{ \%}/^\circ\text{C}$
2. Зависимость от высоты столба ртути – прямолинейная зависимость
3. Линейная зависимость предельного тока от концентрации в интервале $10^{-2}-10^{-5} \text{ M}$

Признаки кинетического тока

1. Температурная зависимость $(\Delta I_{\text{кин.}} / \Delta t) \cdot 10^2 = 10-20 \text{ \%}/^\circ\text{C}$
2. Высота столба ртути не влияет на скорость химической реакции
3. Линейная зависимость предельного тока от концентрации в интервале $10^{-2}-10^{-4} \text{ M}$

Признаки каталитического тока

1. Еще более высокий температурный коэффициент
2. Высота столба ртути не влияет на скорость химической реакции
3. Линейная зависимость предельного тока от концентрации в интервале $10^{-7}-10^{-8} \text{ M}$

Уравнение обратимой катодной волны. Уравнение Ильковича - Гейровского

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I}{I_d - I}$$

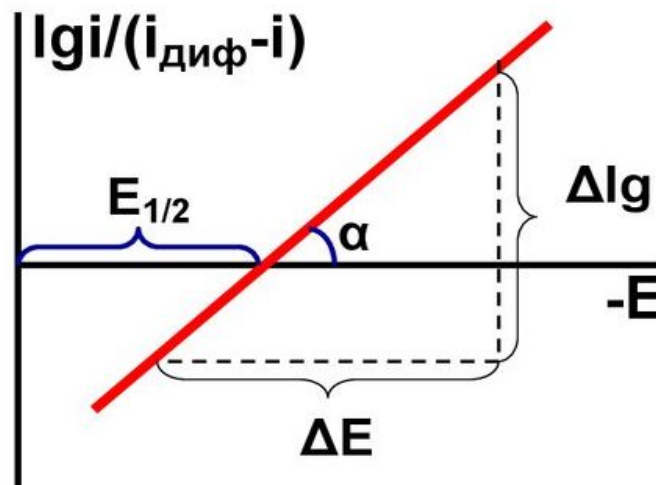
Если заранее известно, что процесс обратимый, то можно найти число электронов, участвующих в электродной реакции, и наоборот.

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

Критерий
обратимости:

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

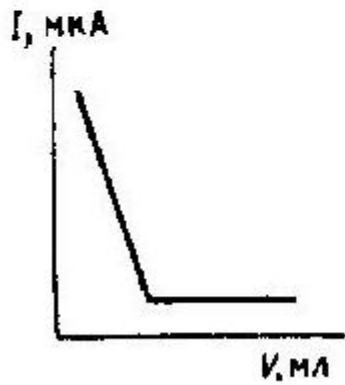
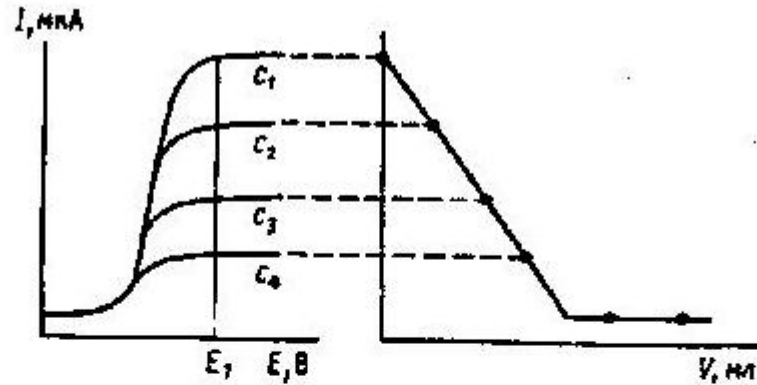
$$\text{tg} \alpha = \Delta E / \Delta \lg$$



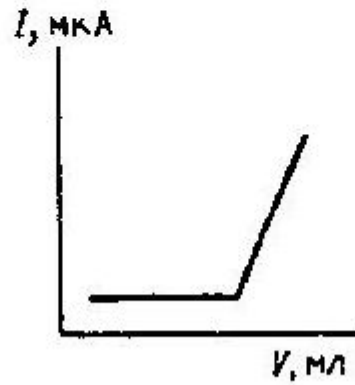
Приборы в полярографии



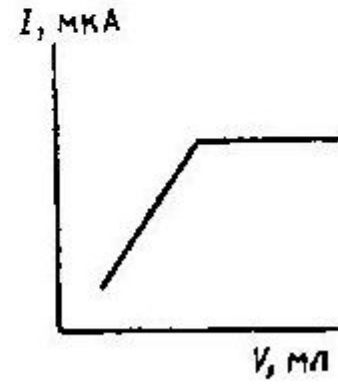
Амперометрическое титрование



Определяемое
(титруемое)



титрант



продукт реакции

Индикаторными электродами для амперометрического титрования чаще всего служат вращающийся платиновый или графитовый электроды (титрование по току окисления). Большое число органических реагентов, окисляющихся при потенциалах поляризации этих электродов и пригодных в качестве титрантов, позволяет найти условия для селективного определения многих элементов.

Селективность определения можно повысить, подобрав условия для протекания химической реакции в процессе титрования (регулирование рН, введение маскирующих агентов и т.д.)

Ртутный капающий электрод применяют гораздо реже (титрование по току восстановления).

Селективность таких определений не очень высока. Кроме того, в этом случае необходимо удалять растворенный кислород и тратить время на успокоение раствора после перемешивания при прибавлении очередной порции титранта.

Достоинством метода амперометрического титрования является прежде всего экспрессность и простота. Для построения кривой титрования по измерениям тока после прибавления нескольких порций титранта до и после к.т.т. Требуется гораздо меньше времени, чем на регистрацию вольтамперограмм и построение градуировочного графика в методе прямой вольтамперометрии. Кроме того, нет необходимости удалять растворенный кислород. Не нужна дорогая аппаратура.

**СПАСИБО ЗА
ВНИМАНИЕ!**