

Завдання для самостійного опрацювання з аналітичної хімії 2018-2019 н.р.

Лекція 2. Потенціометрія

Дати відповіді на запитання

1. Що таке стандартний електродний потенціал металу?
2. Від яких чинників залежить величина стандартного електродного потенціалу металів?
3. Які властивості металів взято за основу складання ряду стандартних електродних потенціалів?
4. У чому полягає суть концентраційної поляризації гальванічного елемента?
5. Що таке електрорушійна сила гальванічного елемента?
6. Які висновки про відносну активність металів можна зробити з ряду стандартних електродних потенціалів? Навести приклади найактивніших і найпасивніших металів.
7. Які знаки мають катод і анод у гальванічних елементах та при електролізі?
8. Які хімічні процеси відбуваються на електродах при зарядці і розрядці свинцевого акумулятора?

1.12. Запитання для самоконтролю

1. Що таке гальванічний елемент? Як вимірювати ЕРС гальванічного елемента?
2. Як виникає електродний потенціал? Який фізичний зміст цього поняття?
3. Від яких чинників залежить електродний потенціал? Фізичний зміст стандартного значення електродного потенціалу.
4. Чому неможливо експериментально визначити абсолютну величину електродного потенціалу? Що таке відносний електродний потенціал?

Тестові завдання з теми “Потенціометричні методи аналізу”

1. Електрохімічний аналіз, який відбувається з перебігом електрохімічної реакції на електродах електрохімічної комірки це:
 - а) високочастотна кондуктометрія;
 - б) потенціометрія;
 - в) кулонометрія;
 - г) вольтамперометрія.
2. Потенціометричні методи засновані на:
 - а) залежності електропровідності розчинів електролітів від їхньої концентрації;
 - б) залежності електрорушійної сили гальванічного елемента від концентрації речовини, яку аналізують;
 - в) залежності кількості електрики, яку витрачено на проведення електрохімічної реакції з досліджуваною речовиною, від її концентрації у розчині;

г) використанні явища поляризації мікроелектрода й одержанні кривих, які описують залежність сили струму від прикладеної напруги.

3. У потенціометричному титруванні досліджуваного розчину поблизу точки еквівалентності спостерігається різка зміна показника:

- а) сили струму;
- б) дифузійного струму;
- в) електродного потенціалу;
- г) кількості електрики.

4. Електрод, потенціал якого залежить від концентрації досліджуваного розчину відповідно до рівняння Нернста, називається:

- а) ртутним крапельним;
- б) індикаторним електродом;
- в) електродом порівняння.

5. У потенціометричному методі аналізу використовують як електрод порівняння:

- а) окисно-відновний електрод;
- б) ртутний крапельний електрод;
- в) платиновий точковий електрод;
- г) каломельний електрод.

6. До потенціометричних методів аналізу зачисляють:

- а) пряму потенціометрію;
- б) кондуктометрію;
- в) кулонометрію.

7. Потенціометричні методи засновані на вимірюванні:

- а) об'єму доданого реагенту;
- б) температури;
- в) електрорушійних сил.

8. Яке рівняння відомого вченого застосовують у потенціометрії:

- а) Кіргофа; б) Нернста; в) Менделєєва-Клапейрона.

9. Електрод, потенціал якого залежить від концентрації (активності) визначуваного йона, називають:

- а) порівняння; б) йонообмінним; в) індикаторним.

10. Залежність величини електродного потенціалу від концентрації йона у досліджуваному розчині описується:

- а) рівнянням Нернста;
- б) рівнянням Ільковича;
- в) законом Фарадея;
- г) рівнянням Кольрауша.

Лекція 3 . Основи вольтамперометрії

Теоретичні запитання

1. У чому полягає сутність вольтамперометричного методу аналізу?
2. Пояснити [будову твердих електродів](#), які використовують у вольтамперометрії.
3. Що називають вольтамперною кривою?
4. Який параметр вольтамперної кривої характеризує природу деполяризатора, його концентрацію?
5. Полярографія як різновид вольтамперометричних методів, її особливість.
6. Електроди в полярографії та явища, які на них відбуваються.
7. Полярограма та її характеристики. Схема приладу для зняття полярограм.
8. Умови, за якими знімають полярограми.
7. Який показник використовується як аналітичний сигнал в полярографії для визначення природи речовини?
8. Якісний і кількісний полярографічний аналіз.
9. Який показник використовують як кількісну характеристику в полярографії?
10. Які вимоги ставлять до електродів у полярографії?

Запитання для самоконтролю

1. Полярографічна хвиля, її характеристики.
2. Дифузійний струм, явище концентраційної поляризації.
3. Полярографічна хвиля. Її природа і характеристика.
4. Що лежить в основі сучасної вольтамперометрії?
5. Що таке полярограма або вольтамперна крива?
6. Які характерні особливості електролітичної комірки для вольтамперометричних вимірювань.
8. У якому випадку доцільно використовувати терміи вольтамперометрія і полярографія
9. Роль фону в полярографії
10. Вольтамперометрія і полярографія. Якісний та кількісний аналіз
11. Типи електродів, які застосовують у вольтамперометрії.
12. Які параметри полярографічної хвилі дають якісну характеристику речовини, а які кількісну?
13. Який вигляд мають криві вольтамперометричного титрування?

Тестові завдання з теми "Вольтамперометрія".

1. У класичній полярографії розгортка потенціалу відбувається лінійно із швидкістю:
 - а) 2 – 8 кВ/с;
 - б) 2 – 5 В/с;

в) 5 – 10 мВ/хв;

г) 0,1– 0,4 В/хв.

2. Роздільну здатність класичної полярографії характеризує:

а) $\Delta A_{1/2}$;

б) ΔI_{gr} ;

в) $\Delta E_{т.екв}$;

г) $\Delta E(кін)$.

3. У методі класичної полярографії як робочий електрод використовують:

а) золотий дисковий;

б) ртутно-плівковий;

в) вугільно-пастовий;

г) ртутно-крапельний.

4. Головне призначення допоміжного електрода в класичній полярографії:

а) стабілізувати потенціал робочого електрода;

б) зумовити протікання струму крізь електролітичну чарунку

в) зменшення концентраційної поляризації;

г) збільшення перенапруги.

5. На величину дифузійного струму в полярографії впливають:

а) характеристика капіляра, склад фону, концентрація та коефіцієнт дифузії речовини;

б) рН розчину, склад фону, концентрація речовини, перебіг конкуруючих реакцій;

в) характеристика капіляра, в'язкість досліджуваного розчину, перебіг конкуруючих реакцій;

г) концентрація речовини, склад фону, характеристика капіляра;

д) концентрація речовини, коефіцієнт дифузії речовини, характеристика капіляра.

6. Амперометричне титрування використовують для аналізу деяких фармацевтичних препаратів. Метод амперометричного титрування заснований на:

а) визначенні точки еквівалентності за різкою зміною дифузійного струму в процесі титрування;

б) вимірюванні різниці потенціалів між електродами у процесі титрування;

в) вимірюванні напруги у комірці під час титрування;

г) йонному обміні між розчином, який аналізують, і катіонітом;

д) йонному обміні між аніонітом і розчином, який аналізують.

7. Визначити методи, які пов'язані з перебігом електрохімічної реакції на електродах електролітичної комірки під дією струму:

а) високочастотна кондуктометрія;

б) потенціометрія;

- в) вольтамперометрія;
 - г) кондуктометрія.
8. Поляризаційна крива описує залежність:
- а) електрорушійної сили електрохімічного ланцюга від активності; досліджуваного йона;
 - б) електропровідності розчину електроліту від його концентрації;
 - в) сили струму від прикладеної напруги;
 - г) сили струму від часу проведення електролізу.
9. Залежність граничного дифузійного струму від концентрації речовини для ртутного крапельного електрода описується:
- а) рівнянням Нернста;
 - б) рівнянням Ільковича;
 - в) законом Фарадея.
10. Потенціал напівхвилі $E_{1/2}$ речовини, яка бере участь в електродному процесі, визначають методом:
- а) кондуктометричного титрування;
 - б) амперометричного титрування;
 - в) потенціометричного титрування;
 - г) кулонометричного титрування.

Лекція 4. Кулонометричні методи аналізу.

. Задачі для самостійного розв'язання

1. Запропонувати продукти електролізу водних розчинів солей: (інертні електроди):
а) KCl ; б) $CuCl_2$; в) KNO_3 ; г) $CuSO_4$.
2. Запропонувати продукти електролізу розплавів солей (інертні електроди): а) KCl ; б) $PbBr_2$.
3. Скласти схеми електролізу водних розчинів H_2SO_4 , $NaOH$, $Pb(NO_3)_2$ з платиновими електродами.
4. Написати рівняння електродних процесів, які відбуваються під час електролізу водних розчинів $BaCl_2$ і $Ca(NO_3)_2$ з вугільними електродами.
5. Написати рівняння електродних процесів, які відбуваються під час електролізу водних розчинів $FeCl_3$ і $Cu(NO_3)_2$ з інертним анодом.
6. Скласти схеми електролізу водного розчину цинк хлориду, якщо: а) анод цинковий; б) анод вугільний.
7. Написати рівняння електродних процесів, які відбуваються під час електролізу водних розчинів купрум(II) сульфату, якщо: а) анод мідний; б) анод вугільний.
8. Який процес відбувається під час електролізу водного розчину $SnCl_2$ на олов'яному аноді:

а) $\text{Sn}^0 - 2e \rightarrow \text{Sn}^{2+}$; б) $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2^0$; в) $2\text{H}_2\text{O} - 4e \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$.

9. Під час електролізу водного розчину нікол(II) сульфату на аноді відбувається процес

$2\text{H}_2\text{O} - 4e \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$. З якого матеріалу виготовлений анод: а) нікель; б) мідь; в) золото?

10. Написати рівняння електролізу та розплаву таких речовин:

- | | |
|--|--|
| а) KCl ; $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$; AgNO_3 ; | б) Na_2SO_4 ; FeSO_4 ; CuSO_4 ; |
| в) NaNO_3 ; FeCl_2 ; HgSO_4 ; | г) MgCl_2 ; ZnSO_4 ; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; |
| г) LiNO_3 ; ZnCl_2 ; HgCl_2 ; | д) AlCl_3 ; MnSO_4 ; AgNO_3 ; |
| е) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; CdCl_2 ; AuCl_3 ; | є) Na_2SO_4 ; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; CuCl_2 ; |
| ж) LiCl ; NiSO_4 ; AuCl_3 ; | з) MgSO_4 ; FeSO_4 ; $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; |
| и) AlCl_3 ; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; AgNO_3 ; | і) K_2SO_4 ; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; |
| ї) CuCl_2 ; SnSO_4 ; AgNO_3 ; | й) Li_2SO_4 ; MnSO_4 ; AuCl_3 ; |
| к) MgCl_2 ; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; | л) LiNO_3 ; SnCl_2 ; $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; |
| м) KNO_3 ; MnSO_4 ; AuCl_3 ; | н) NaNO_3 ; NiSO_4 ; AgNO_3 ; |

Запитання для самоконтролю

1. Поняття про електроліз. Рівняння катодного й анодного процесів, сумарного рівняння хімічної реакції електролізу.
2. Сформулювати закони електролізу Фарадея.
3. Що таке електроліз з розчинним анодом?
4. Методи визначення кількості електрики.
5. Вплив фізичних та хімічних умов проведення електролізу на якість отриманого осаду.
6. Який чинник визначає правильність вибору катодного, анодного процесів?
7. Які особливості має електроліз водневих розчинів?
8. Кулонометрія. Принцип методу. Переваги та недоліки

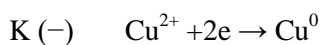
Тестові завдання з теми “ Кулонометрія“

1. У методі кулонометричного титрування вимірюють:

- а) масу речовини, які виділились на електродах;
- б) кількість електрики;
- в) час електролізу;
- г) електродний потенціал.

2. Методи кулонометрії ґрунтуються на законах:

- а) Вольта;
- б) Фарадея;



- в) сталості складу речовин;
- г) Ома.

3. Під час електролізу водного розчину натрій хлориду на катоді виділяється:

- а) Cl_2 ;
- б) тільки Na ;
- в) Na і H_2 ;
- г) H_2

4. Кулонометрія побудована на вимірюванні кількості електрики, яка витрачається на електродну реакцію. Який закон став основою кулонометричного визначення речовин:

- а) Фарадея;
- б) Ома;
- в) Бугера-Ламберта-Бера;
- г) Стокса-Ломмеля;
- д) Архімеда.

5. Назвати метод кількісного аналізу, який заснований на вимірюванні кількості електрики, витраченої на проведення електрохімічної реакції:

- а) кулонометрія;
- б) амперометрія;
- в) полярографія;
- г) кондуктометрія;
- д) потенціометрія.

6. Кулонометричні методи засновані на:

- а) залежності електропровідності розчинів електролітів від їхньої концентрації;
- б) залежності електрорушійної сили електролітичної комірки від концентрації речовини, яку аналізують;
- в) залежності кількості електрики, яку витрачено на проведення електрохімічної реакції з досліджуваною речовиною, від її концентрації у розчині;
- г) використанні явища поляризації мікроелектрода й одержання кривих, які описують залежність сили струму від прикладеної напруги.

7. Методи, які відбуваються з перебігом електрохімічної реакції на електродах електрохімічної комірки під дією струму, це:

- а) високочастотна кондуктометрія;
- б) кулонометрія;
- в) низькочастотна кондуктометрія;
- г) потенціометрія.

8. Кулонометрична крива описує залежність:

- а) електрорушійної сили електрохімічного ланцюга від активності досліджуваного йона;
- б) електропровідності розчину електроліту від його концентрації;
- в) сили струму від прикладеної напруги;

г) сили струму від часу проведення електролізу.

9. Кулонометричне титрування проводять за:

а) постійної сили струму;

в) постійної електропровідності розчину;

г) постійного потенціалу робочого електрода та постійної сили струму.

10. Залежність кількості електричного струму, яку витрачено на електрохімічне окиснення (відновлення) йонів або елементів, описується:

а) рівнянням Нернста;

б) законом Фарадея;

в) рівнянням Ільковича;

г) рівнянням Кольрауша.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРА

Основна література

1. Зінчук В. К Фізико-хімічні методи аналізу : Навч. посіб. / В. К. Зінчук., Г. Д. Левицька, Л. О. Дубенська. – Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2008. – 362с.

2. Левицька Г.Д. Електрохімічні методи аналізу / Г.Д. Левицька, Л.О. Дубенська. – Львів: ЛНУ ім. Івана Франка, 2011. – 273с.

3. Хімічні та фізико-хімічні методи аналізу в екологічних дослідженнях. Навчально-методичний посібник. / Я.Ф. Ломницька, Н.Ф. Чабан. Л.О. Львів. Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка. 2009. 304с.

4. Методи розділення та концентрування в аналізі складних речовин. Лабораторний практикум з курсу. Навчальний посібник. / Врублевська Т.Я., Тимощук О.С. Львів. Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка. 2006. 216с.

5. Ковальчук Є.П., Решетняк О.В. Фізична хімія / Є.П. Ковальчук, О.В. Решетняк – Львів: ЛНУ ім. Івана Франка, 2007. – 800с

6. Нерівноважні електрохімічні процеси. Теоретичний практикум. / О.І. Акіментьєва, Г.В. Мартинюк, І.В. Мартинюк. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2018 –216с.

7. Ковальчук Х.П., Решетняк О.В. Фізична хімія. Хімічна термодинаміка. Львів. Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2003.-244с.

8. Гряненко К.К., Федоренко Т.П. Аналітична хімія (якісний аналіз). – К.: “Рад. шк.” 1966.

9. Жаровський Ф.Г., Пилипенко А.Т., П'ятницький І.Й. Аналітична хімія. – К.: “Вища школа”. 1982
10. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: “Химия”.1973.
11. Алексеев В.Н. Качественный анализ. – М.: “Химия”. 1973.
12. Левицька Г.Д., Зінчук В.К. Методичні вказівки з курсу «Аналітична хімія» (електрохімічні методи аналізу). Львів: Видавничий центр Львівського університету імені Івана Франка, 2002.-99с.
13. Скоробагатий Я.П. Фізико-хімічні методи аналізу. Львів: Каменяр, 1993. Львів. Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка. 2006. 216с

Додаткова література

1. Крешков А.П. Основы аналитической химии.Т.1, 2, 3. – М.: “Химия”.1970.
2. Ляшков Ю. С. Физико – химические методы анализа. – Л.: “Химия”. 1974.
3. Селезнев К. А. Аналитическая химия. Качественный полумикроанализ и качественный анализ. – М.: “Высшая школа”.1966.
4. Ярославцев А.А. Сборник задач и упражнений по аналитической химии. – М.: «Высшая школа».
5. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: «Химия». 1989.
- 10.

Аналітична хімія. Розділ3. Фізико-хімічні методи аналізу.

Лекція 1. Поняття про фізико-хімічні методи аналізу.

План.

Поняття про фізичні методи аналізу.

Поняття про хімічні методи аналізу.

Особливості фізико-хімічних методів аналізу (ФХМА)

3.1. Поняття аналітичного сигналу. Прямі та непрямі методи.

3.2. Класифікація ФХМА.

3.3. Загальна схема аналізу.

3.4. Одержання аналітичного сигналу.

3.5. Обробка аналітичного сигналу.

3.6 Основні методи розрахунку концентрацій у фізико-хімічних визначеннях.

4. Електрохімічні методи аналізу

Аналітичні методи можна умовно поділити на класичні та інструментальні. Класичні методи використовують для розділення преципітацію, екстракцію і дистиляцію та для кількісного аналізу за кольором, запахом або температурою плавлення. Кількісний аналіз проводиться зважуванням або вимірюванням об'єму. Інструментальні методи використовують певне обладнання для вимірювання певних фізичних величин, наприклад, адсорбції світла, флуоресценції або електропровідності. Розділення проводиться за допомогою хроматографії або електрофорезу. Сучасні методи хімічного аналізу здебільшого інструментальні. Більшість хіміків спеціалізується на певному типі інструменту. Академічні дослідження зосереджені або на пошуку нових застосувань або на розробці нових методів аналізу. Ті методи та інструменти, які вже розроблені, часто стандартизують, щоб можна було проводити порівняння з іншими дослідженнями впродовж значного періоду. Особливо це важливо для промислового контролю якості, для криміналістики та для досліджень в області контролю довкілля. Аналітична хімія відіграє дедалі більшу роль у фармацевтиці, де крім аналізу якості, її методи використовуються для розробки нових ліків, особливо там де розуміння дії ліків на пацієнта особливо критичне

1. Фізичні методи аналізу – методи аналізу за допомогою яких визначають склад досліджуваних речовин не використовуючи хімічні реакції. До них належать методи, що базуються на дослідженні оптичних, електричних механічних, магнітних властивостей. Сюди можна віднести:

- 1) спектральний метод аналізу – дослідження спектрів випускання або поглинання досліджуваної речовини;
- 2) люмінесцентний (флуоресцентний) – спостереження світіння дослідженої речовини під дією ультрафіолетових променів;
- 3) рентгеноструктурний;
- 4) мас - спектрометричний;
- 5) визначення густин розчинів (денсиметрія).

2. Хімічні методи аналізу.

В якісному аналізі для встановлення складу досліджуваної речовини до нього додають інші речовини, які будуть викликати такі хімічні перетворення, які супроводжуватимуться утворенням нових сполук, які будуть мати специфічні фізичні ознаки (осад, газ, колір, тепло та світло). Такі хімічні перетворення називають якісними реакціями.

Методи хімічною аналізу за основними типами хімічних реакцій:

- 1) реакції осадження;
- 2) реакції утворення комплексних сполук;
- 3) реакції окислення-відновлення;
- 4) реакції кислотно-основної взаємодії.

У хімічному аналізі реакції різних типів часто поєднуються між собою. Наприклад, реакція між сульфатом міді й йодидом калію $2\text{CuSO}_4 + 4\text{KI} = 2\text{CuI} + \text{I}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$ одночасно є окислювально-відновною і хімічною реакцією першого типу.

1. Реакції осадження є основою різних методів розділення, концентрування і визначення окремих іонів або елементів.

Методи розділення:

- хроматографічний аналіз (полягає у тому, що розчин складної суміші неорганічних або органічних речовин пропускають через колонку, заповнену адсорбентом, внаслідок чого суміш розділяється на окремі компоненти).

Методи концентрування:

- співосадження (полягає у тому, що осад при утворенні захоплює з розчину сторонні розчинні речовини). Використовується для вилучення з великого об'єму розчину невеликих кількостей елементів, що визначаються, і для відділення останніх від основного компонента проби.

Методи виявлення і визначення:

- гравіметричний метод (полягає у тому, що визначувані іони вилучають з розчину у вигляді малорозчинної сполуки додаванням певного реактиву, за масою осаду обчислюють кількість елемента або іона).

2. Реакції утворення комплексних сполук.

Методи розділення і концентрування:

- метод екстракції (метод розділення, який полягає в переведенні комплексної сполуки певного елемента з водного розчину в шар органічного розчинника). Застосовується переважно для переведення в органічний розчинник сполук комплексного характеру.

Методи виявлення і визначення:

- фотометричний метод (вимірювання інтенсивності забарвлення комплексних сполук, що утворюються при взаємодії визначуваних іонів з неорганічними або органічними реактивами);

- гравіметричний аналіз;

- титриметричний аналіз (до розчину визначуваних іонів додають точно еквівалентну кількість розчину реактиву відомої концентрації, вимірюється об'єм розчину реактиву і за рівнянням хімічної реакції обчислюють кількість визначуваних іонів).

Основи якісного аналізу.

В якісному аналізі для встановлення хімічного складу речовини використовують характерні ознаки досліджуваної сполуки. При дослідженні складу речовин не обов'язково виділяти складові компоненти в чистому вигляді.

Такий метод виявлення компонентів в чистому вигляді мало використовуються, бо він дуже громіздкий і дорогий. Тому краще виявляти іони деяких речовин.

Метою кількісного аналізу є встановлення кількісних співвідношень між основними компонентами. Результати якісного та кількісного аналізу дають змогу встановити хімічну формулу природних та синтезованих речовин. Залежно від природи досліджуваних сполук розрізняють аналітичну хімію неорганічних та органічних сполук. Цей поділ зумовлюється тим, що при розчиненні неорганічних сполук розчинниками в більшості випадків виступає вода, розчини кислот або лугів. Отриманий розчин буде містити, як катіони, так і аніони придатні для наступних досліджень. Для цього використовують реагенти, які взаємодіють з досліджуваними речовинами досить швидко і в більшості випадків такі реакції відбуваються практично до кінця. Фізико – хімічні методи аналізу - основані на визначенні фізичних явищ, які відбуваються при хімічних реакціях, що супроводжуються змінами кольору розчину, інтенсивності забарвлення (колориметрія), електропровідності (кондуктометрія).

3. Особливості фізико-хімічних методів аналізу (ФХМА). Класифікація ФХМА. В результаті розвитку нових галузей науки, техніки існуючі ХМ не в змозі задовільнити зростаючі запити аналітичної практики, знизити межу виявлення до 10^{-5} - $10^{-10}\%$. ХМ АХ (класичними – гравіметрією чи титриметрією) визначити настільки малі кількості неможливо. ХМА дозволяють визначати якісний компонентний склад речовин з межею виявлення 10^{-3} - $10^{-5}\%$. ХМА використовують просте обладнання, але вимагають застосування великої кількості ручних операцій і тривають довгий час (від десятків хвилин до декількох годин), слабо піддаються автоматизації. Кількісний аналіз речовин, вміст яких не перевищує 0,01%, практично неможливий. ФХМА більш чутливі порівняно з ХМА. **Висока чутливість** ФХМА робить їх незамінними у виробництві речовин високої і надвисокої чистоти, абсолютно необхідних сучасній науці і техніці, вони можуть забезпечити достатньо надійне визначення домішок у кількості 10^{-8} - $10^{-10}\%$. ХМ можна визначити концентрацію речовини 10^{-5} моль/л, то для деяких ФХМА визначуваний мінімум менший приблизно на 5 порядків (10^{-9} - 10^{-10} моль/л). При аналізі об'єктів навколишнього середовища і екологічному контролю діючих виробництв необхідно проведення аналізу великої кількості проб повітря, стічних вод, відходів виробництва. Це вимагає розробки експресних автоматизованих методів аналізу. Тут також допомагають ФХМА, другою важливою перевагою яких є їх **експресність**, а також **швидкість**, з якою проводиться визначення: в багатьох випадках – це секунди, за які можна оцінити положення стрілки на шкалі

пристрою. Багато приладів дозволяють **автоматизувати** сам процес аналізу або деякі його стадії: автоматичні газоаналізатори контролюють склад повітря в шахтах; автоматизований газохроматографічний аналіз в нафтохімічній, коксохімічній і інших галузях промисловості. Фізико-хімічні методи дозволяють провести аналіз **на відстані**: яскравий приклад – аналіз місячного ґрунту рентгенофлуорес-центним приладом безпосередньо на Місяці. Інколи виникає необхідність аналізувати об'єкт без руйнування (без відбирання проби) ФХМА може бути виконаний без руйнування досліджуваного зразка (**недеструктивний аналіз**), що має велике значення для криміналістики, медицини. Не завжди потрібно визначати середній склад об'єкта, а потрібний склад в деяких точках на поверхні чи в об'ємі об'єкта (**локальний аналіз**). Цей аналіз має значення в матеріалознавстві і інших областях, де склад окремих включень визначає якість матеріалу, а також в мінералогії, археології, криміналістиці. Цим вимогам також найбільш повно відповідають (ФХМА).

3.1. Поняття аналітичного сигналу. Прямі та непрямі методи. Всі аналітичні методи ґрунтуються на отриманні і вимірюванні **аналітичного сигналу** – будь-якого прояву хімічних або фізичних властивостей речовини, який можна використовувати для встановлення якісного складу досліджуваного об'єкту чи для кількісної оцінки його компонентів. За походженням аналітичного сигналу всі методи можна розділити на хімічні, фізико-хімічні і фізичні, хоча чіткої межі між хімічними і фізико-хімічними, фізико-хімічними і фізичними методами немає. Відмінність ФХМА від хімічних методів полягає і в тому, що для одержання видимого аналітичного сигналу використовують прилади, які перетворюють яку-небудь властивість хімічної системи в переважно електричний сигнал, який легко зареєструвати вимірювальними приладами або записати у вигляді графіків на паперових носіях чи дисплеях. Фізико-хімічні методи аналізу поділяються на 2 групи: 1. Власне ФХМА які ґрунтуються на вимірюванні фізичних або фізико-хімічних властивостей (параметрів) системи при проведенні хімічної реакції з об'єктом аналізу. 2. Фізичні методи аналізу, які ґрунтуються на вимірюванні фізичних властивостей (параметрів) системи без проведення хімічних реакцій. Отже, головна відміна полягає в тому, що фізико-хімічні методи ґрунтуються на хімічних реакціях.

3.2. Класифікація ФХМА основана на спільності теоретичних і практичних принципів одержання аналітичного сигналу. Загальне число ФХМА перевищує декілька десятків, але найбільш поширені такі:

- 1) хроматографічні методи аналізу; 2) спектральні і інші оптичні методи;
- 3) електрохімічні методи; 4) радіометричні методи; 5) маспектрометричні методи.

Серед груп ФХМА найбільш чисельною і найважливішою є група **спектральних** (спектроскопічних) і інших **оптичних МА**. Вона включає методи атомно-емісійної спектроскопії, атомно-абсорбційної спектроскопії, інфрачервоної спектроскопії, молекулярно-абсорбційної спектроскопії, люмінесценції, нефелометрії і турбідиметрії та інших методів, які ґрунтуються на вимірюванні різних ефектів при взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням. **Хроматографічні** методи ґрунтуються на вибіркового поглинанні (адсорбції) окремих компонентів аналізованої суміші різними адсорбентами. Відомо, що в даний час за допомогою хроматографії виконується близько 60% всіх аналізів. Сюди входять методи газової і газорідинної хроматографії, рідинної розподільної, тонкошарової, йонообмінної і інших видів хроматографії. Поряд з класичними, спектроскопічними та хроматографічними методами, одним з-стовпів аналітичної хімії є **електрохімічні** методи. Група електрохімічних методів ґрунтується на вимірюванні електричних властивостей досліджуваної системи (електричної провідності, потенціалу, сили струму) і включає методи кондуктометрії, потенціометрії, вольтамперометрії, кулонометрії, електрогравіметрії. **Радіометричні** методи аналізу ґрунтовані на вимірюванні випромінювання радіоактивних елементів. **Мас-спектрометричні** методи аналізу ґрунтуються на визначенні окремих іонізованих атомів, молекул і радикалів шляхом розділення потоків йонів в результаті комбінованої дії електричного і магнітного полів. Крім методів, в яких використовуються прилади, що ґрунтуються на одному принципі, існують методи, в яких використовуються різні принципи для одержання аналітичного сигналу. Такі методи називаються **гібридними**. Майже у всіх фізико-хімічних методах для встановлення складу речовини використовують два основні **методичні прийоми**: метод прямих вимірювань і метод титрування (непрямих вимірів).

3.3. Загальна схема аналізу. В прямих вимірах використовується залежність аналітичного сигналу від природи аналізованої речовини і його концентрації. У загальному вигляді, процес одержання даних про хімічний склад об'єкта аналізу в прямих методах складається з певних етапів. **1. Відбір проби.** Об'єкти аналізу можуть бути тверді, сипучі, рідкі, газоподібні речовини або суміші, які знаходяться в різних місткостях, в яких вони зберігаються або транспортуються, а також у трубопроводах. Маса таких об'єктів може бути різною. Для одержання інформації про склад об'єкта аналізу, необхідно відібрати пробу (10-100г) і доставити її в аналітичну лабораторію. Проба повинна бути **представницькою**, тобто склад і властивості її повинні відповідати середньому складу і властивостям об'єкта аналізу. Існують певні правила відбору представницьких проб у залежності від характеру і агрегатного стану об'єкта, які обумовлюються державними

стандартами. Цих правил необхідно дотримуватися. **2. Обробка проби.** Перед аналізом проба піддається обробці за допомогою фізичних, хімічних, механічних та інших процесів: подрібнення, розчинення, виділення з проби визначуваних компонентів, переведення в іншу хімічну сполуку, відокремлення компонентів, які заважають визначенню.

3.4. Одержання аналітичного сигналу. Аналітичний сигнал – це кількісна характеристика, величина якої пов'язана з хімічним складом аналізованої речовини. Аналітичний сигнал ФХМА одержують за допомогою приладів. Це: сила струму, потенціал, інтенсивність випромінювання або поглинання світла (однопараметровий сигнал), а також їх залежність від часу, об'єму розчину, довжини хвилі (двопараметровий сигнал). Можуть бути навіть трипараметрові сигнали. Чим більша розмірність сигналу, тим більша його інформативність, але тим складніший прилад. Слід розрізняти методи, засновані на вимірі інтенсивності сигналу в єдиній вимірювальній позиції (наприклад, вимірювання світлопоглинання при одній довжині хвилі) одновимірні, і методи, в яких використовують декілька вимірювальних позицій (реєстрація повного спектру поглинання в оптичних методах аналізу) - двовимірні. Методи першої групи придатні лише для однокомпонентного аналізу. Двовимірні методи, можна використовувати і для багатокомпонентного аналізу. Для кількісного аналізу використовується параметр аналітичного сигналу, який залежить від кількості або від концентрації речовини.

3.5. Обробка аналітичного сигналу. Для одержання результату аналізу аналітичний сигнал відповідним чином необхідно обробити. В хімічних методах якісного аналізу візуальне спостереження аналітичного сигналу дозволяє зразу зробити висновок про наявність або відсутність певної речовини. В кількісному хімічному аналізі результати аналізу розраховують за нескладними формулами, використовуючи величини виміряні. У ФХМА величина параметрів аналітичного сигналу залежить не тільки від хімічного складу проби, але і від низки факторів, при яких проводяться процеси. До контрольованих факторів можуть належати температура, рН середовища, об'єм або маса проби. Неконтрольованими факторами можуть бути наявність невідомих домішок, зміна характеристики самого вимірювального приладу. Неконтрольовані фактори зумовлюють випадкові похибки результату аналізу і визначають його відтворюваність. Процес експериментального визначення залежності параметру аналітичного сигналу від складу проби називається **калібруванням** (градуванням). Для визначення вмісту компонента на основі результатів вимірювань необхідно в процесі аналізу хоча б один раз виконати калібрування. Для – опису зв'язку між величиною

(інтенсивністю) аналітичного сигналу і масою, відносним вмістом або концентрацією визначуваного компонента з допомогою калібрувальної функції – яка є прямою.

3.6 Основні методи розрахунку концентрацій у фізико-хімічних визначеннях.

В аналітичній практиці найбільше поширення отримали наступні методи прямого кількісного визначення з допомогою фізико-хімічних вимірів:

- 1) метод прямого або абсолютного калібрування метод калібрувального графіку;
- 2) метод відносного калібрування або метод внутрішнього стандарту; 3) метод добавок.

Всі вони ґрунтуються на використанні комплекту **стандартів або еталонів** – сумішей або зразків з відомим вмістом одного чи декількох визначуваних речовин. Основні **вимоги** до комплекту стандартів: однаковий агрегатний стан з обробленим об'єктом аналізу, який поступає в прилад; близькість складу невизначуваних компонентів (матриці) стандарту і зразка; очікуваний вміст компоненту в зразках повинен знаходитися в межах вмісту визначуваних компонентів в комплекті стандартів.

1. Метод прямого або абсолютного калібрування. Цей метод використовується тоді, коли конкретний метод ФХМА дозволяє при одержанні аналітичного сигналу від зразків і еталонів (етап 3) підтримувати постійними в часі величини контрольованих факторів. Тоді функціональна залежність аналітичного сигналу буде мати вигляд: $y=f(x)$, і з допомогою комплекту стандартів можна знайти функціональну залежність параметра аналітичного сигналу (y_j) від вмісту визначуваного компонента в стандартах (x_j), де j - порядковий номер еталона). Цю залежність будують у вигляді графіка в координатах $y - x$ (калібрувальний графік), або виражають в аналітичному вигляді за допомогою математичних методів (калібрувальна функція). Аналітичний сигнал від досліджуваного зразка одержують при тих же значеннях контрольованих умов і, користуючись калібрувальним графіком або функцією, за вимірним значенням y визначають параметр x . Для зменшення похибок, пов'язаних з можливими змінами неконтрольованих параметрів, необхідно проводити процедуру калібрування перед кожною серією аналізів досліджуваних зразків.

2. Метод відносного калібрування або метод внутрішнього стандарту використовується тоді, коли з тих чи інших причин не забезпечується умова постійності в часі контрольованих параметрів. Цей метод полягає у тому, що до об'єкта аналізу і еталонів додають постійну кількість речовини-стандарту (внутрішнього стандарту), якої немає в об'єкті аналізу. Вибирають таку речовину і таку її кількість, щоб вплив контрольованих умов на вимірюваний параметр аналітичного сигналу визначуваної

речовини і речовини-стандарта був однаковим. Це є необхідною умовою для використання метода відносного калібрування. Цей метод більш трудомісткий ніж метод абсолютного калібрування, бо вимагає додаткової операції додавання речовини внутрішнього стандарту і одночасного фіксування двох аналітичних сигналів з наступним розрахунком відносного аналітичного сигналу, але дозволяє при нестабільності контрольованих умов одержати результати аналізу, близькі за точністю до метода абсолютного калібрування. Якщо об'єкт аналізу становить основну речовину з невеликою кількістю домішок, при визначенні кількості домішок методом відносного калібрування за речовину-стандарт беруть основний компонент зразка, концентрація якого змінюється незначно і може вважатися постійною. Тоді аналіз спрощується за рахунок відсутності операції спеціального додавання речовини-стандарта. Різновидом методу внутрішнього стандарту є **метод добавок**, в якому як речовину-стандарт беруть визначувану речовину, відому кількість якої додають до відміряної кількості об'єкта аналізу. Процедура методу полягає в тому, що спочатку вимірюють аналітичний сигнал від об'єкта аналізу. Далі проводять серію вимірювань аналітичного сигналу від сумішей об'єкта аналізу з різними відомими добавками чистої визначуваної речовини або її розчину відомої концентрації. Екстраполяція залежності аналітичного сигналу від кількості добавленої речовини до нульового значення аналітичного сигналу дає можливість визначити вміст аналізованої речовини в зразку. Метод добавок дозволяє одержувати достатньо точні результати при концентраціях речовин, які лежать на межі виявлення. **5. Абсолютні та відносні методи.** У всіх розглянутих способах використовують зразки порівняння (еталони). Методи аналізу, які використовують еталони – це так звані **відносні** методи хімічного аналізу. Методи, які ґрунтуються на фізичних явищах, як правило, є відносними і потребують калібрування. **Абсолютних методів** в аналітичній хімії небагато – ті, в яких концентрацію визначають за допомогою фундаментальних фізичних постійних і законів, таких як молярні маси і співвідношення стехіометрії в гравіметрії і титриметрії, постійна Фарадея і закони електролізу в кулонометрії. Абсолютні методи не потребують калібрування. Точність вимірювальних приладів та процедури калібрування не перевищує 1-2% відносних, тому відносна похибка результатів аналізів, виконаних інструментальними методами, не може бути меншою декількох процентів, за винятком деяких методів, у яких можливе використання приладів вищого класу точності.

4. Електрохімічні методи аналізу

Електрохімічні методи аналізу відносяться до групи фізико-хімічних методів аналізу. У порівнянні з класичними хімічними методами аналізу вони мають ряд переваг.

1. Більш велика чутливість, можливе визначення речовин у розчинах з концентрацією до 10^{-8} моль/л.
2. Більш велика вибірковість, що іноді наближається до селективності.
3. Відсутність суб'єктивної похибки експериментатора.
4. Можливість титрування забарвлених і каламутних розчинів.
5. Можливість послідовного титрування з одного розчину декількох елементів, якщо їх потенціали відрізняються один від одного на 0,2 - 0,3В.
6. Достатньо велика швидкість виконання аналізу.
7. Можливість автоматизації аналізу.

У залежності від фізичних властивостей, які використовують в аналізі, електрохімічні методи поділяють на декілька груп.

1. Методи, засновані на перебігу електродних реакцій у відсутності електричного струму ($I=0$) – потенціометрія.
2. Методи, засновані на перебігу електродних реакцій під дією струму ($I \neq 0$) – полярографія, амперметрія, електрогравіметрія, кулонометрія.
3. Методи, в яких електродні реакції не протікають – кондуктометрія.

В усіх цих методах концентрацію розчину, який аналізують, або масу речовини визначають прямим або побічним (непрямим) методом.

У прямому методі вимірюють аналітичний (фізичний) сигнал і розраховують кількість речовини – потенціометрія, кулонометрія, полярографія.

У побічному методі розчин з речовиною, що визначають, титрують реагентом точно відомої концентрації, будують криву титрування, по якій визначають кінцеву точку титрування, і розраховують вміст компонента, що визначають.

В цих методах концентрацію розчину, який аналізують, або масу речовини визначають прямим або побічним (непрямим) методом. У прямому методі вимірюють аналітичний (фізичний) сигнал і розраховують кількість речовини – потенціометрія, кулонометрія, полярографія. У побічному методі розчин з

речовиною, що визначають, титрують реагентом точно відомої концентрації, будують криву титрування, по якій визначають кінцеву точку титрування, і розраховують вміст компонента, що визначають.

Література

1. Зінчук В. К Фізико-хімічні методи аналізу : Навч. посіб. / В. К. Зінчук., Г. Д. Левицька, Л. О. Дубенська. – Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2008. – 362с.
2. Левицька Г.Д. Електрохімічні методи аналізу / Г.Д. Левицька, Л.О. Дубенська. – Львів: ЛНУ ім. Івана Франка, 2011. – 273с.
3. Хімічні та фізико-хімічні методи аналізу в екологічних дослідженнях. Навчально-методичний посібник. /Я.Ф. Ломницька, Н.Ф. Чабан. Л.О. Львів. Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка. 2009. 304с.
4. Левицька Г.Д., Зінчук В.К. Методичні вказівки з курсу «Аналітична хімія» (електрохімічні методи аналізу). Львів: Видавничий центр Львівського університету імені Івана Франка, 2002.-99с.

Лекція 2. ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

План.

1. Електроди
2. Визначення величини електродного потенціалу
3. Гальванічний елемент.
4. Потенціометричні методи аналізу .

Потенціометрія – це електрохімічний метод визначення концентрації речовин та інших фізико-хімічних параметрів, який ґрунтується на вимірюванні електродного потенціалу та знаходженні залежності між його величиною і концентрацією, точніше, активністю потенціалоутворюючого компонента в розчині. За призначенням потенціометричний метод аналізу можна класифікувати як пряму потенціометрію і як потенціометричне титрування. За допомогою потенціометрії можна знайти коефіцієнти активності, рН, константи дисоціації електролітів, добуток розчинності, деякі термодинамічні параметри (стандартну спорідненість хімічних реакцій), а в простих випадках – числа переносу. Незалежно від поставленої задачі основною

величиною, яка вимірюється в методі потенціометрії, є електродний потенціал

1. Електроди. Електродом називають електрохімічну систему, яка складається з речовини, що проводить електричний струм (електронний провідник, або провідник першого роду), і розчину або розплаву електроліту (йонний провідник, або провідник другого роду), в який занурений електронний провідник. Таку систему також називають напівелементом. Як правило, електронним провідником є металевий стержень (або пластинка), які приєднують до вимірювального приладу. Як матеріал електроду використовують не тільки тверді метали (у вигляді дроту, пластини, спресованого порошку), а також рідкі метали (ртуть, амальгами ртуті, розплави металів), неметали і сполуки (графіт, скловуглець, карбід, рутеній – титан(IV) оксид) і напівпровідники (прозорі станум(IV) оксид, індій(III) оксид, кремній, германій на ін.). Відомі і газові електроди, в яких газоподібний елемент контактує з розчином, що містить відповідні йони, на поверхні платинового електрода.

Якщо занурити металеву пластинку (електрод) у розчин електроліту, то між металом і розчином виникає різниця потенціалів. **Причини виникнення** різниці потенціалів на межі електрод-розчин обумовлені різним енергетичним станом атомів та іонів у твердому тілі та на його поверхні. У вузлах кристалічної ґратки металу містяться лише позитивно заряджені йони. У разі їхньої взаємодії з полярними молекулами розчинника на поверхні електрода, йони металу відриваються від металічного кристала і переходять у розчин. На металевій пластинці залишається надлишок електронів, тому вона набуває негативного заряду. Позитивно заряджені йони, які перейшли в розчин, під дією сили електростатичного притягання залишаються безпосередньо біля поверхні металевого електрода. Так утворюється подвійний електричний шар (рис. 1, а). Поряд з переходом іонів з металевієї пластинки в розчин може відбуватись і зворотний процес переходу йонів з розчину до металевієї пластинки. Якщо електрод виготовлений з «шляхетних» (благородних) металів – золота, платини, паладію, подвійний електричний шар виникає саме завдяки цьому процесу (рис.1, б).

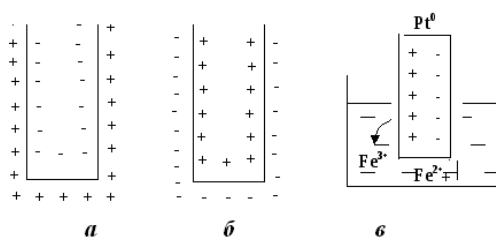


Рис. 1. Будова подвійного електричного шару на межі електрод-розчин електроліту для активного (а) і шляхетного (б) металу та платинового редокс-електроду (в)

Якщо пластинку з активного металу (наприклад, Cu, Zn, Ni) занурити в розчин, що містить іони цього металу, то на межі розділу фаз метал–розчин можливо протікання двох процесів: мікророзчинення металу і мікровиділення металу на поверхні електроду. У випадку, коли електрохімічний потенціал у металевій фазі більший, ніж у розчині, спочатку відбувається перехід металу з поверхні електроду у розчин, тобто розчинення металу. При цьому на поверхні електроду виникає надлишок від’ємного заряду (електронів), а у розчині поблизу електроду – надлишок позитивно заряджених іонів металу – виникає подвійний електричний шар. У випадку, коли електрохімічний потенціал у розчині більший, має місце процес відновлення металу та поверхня металевої фази містить надлишок позитивного заряду. В результаті на межі розділу фаз метал–розчин встановлюється динамічна рівновага: швидкості процесів розчинення та відновлення стають однаковими. Стрибок потенціалу у цьому шарі називається електродним потенціалом. Найпростішим прикладом утворення подвійного електричного шару може бути нікелева пластинка, яка занурена в розчин нікель(II) хлориду. Внаслідок взаємодії металу з розчином електроліту усталюється динамічна рівновага між іонами металу в розчині та металом електроду $\text{Ni}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Ni}^0$.

Деякі матеріали (платина, графіт) одержали назву інертних, оскільки внаслідок особливостей електронної будови вони не можуть посилати свої йони в розчин. Такі матеріали використовують для створення окисно-відновних або редокс-електродів. Прикладом такого електроду є платинова пластинка, занурена в розчин солей ферум(II) і (III) хлориду, що містять іони Fe^{2+} , Fe^{3+} (рис.1.1, в). Іони Fe^{2+} з розчину будуть підходити до інертного металу і віддавати йому електрони згідно зі схемою: $\text{Fe}^{2+} - e \rightarrow \text{Fe}^{3+}$.

Іони Fe^{3+} , підходячи до інертного металічного електроду, будуть приєднувати ці електрони згідно зі схемою: $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$,

а на електроді усталиться рівновага: $\text{Fe}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$.

Платинові електроди використовують для вимірювання окисно-відновних потенціалів від 0,1 до + 0,9 В, золоті – від –1,0 до + 0,3 В. Хоча інертні металеві електроди не потребують особливо догляду, проте стан їхньої поверхні змінюється від досліду до досліду. Це є причиною поганої відтворюваності таких потенціометричних датчиків і необхідністю градуювати та замінити електроди перед використанням. Такі електроди практично не використовують у методах прямої потенціометрії, здебільшого їх використовують для потенціометричного титрування або забезпечення регулювання потенціалу у виробничих процесах.

2. Визначення величини електродного потенціалу. Кожен електрод має певне значення електродного потенціалу. Абсолютне значення електродного потенціалу визначити неможливо. Можна лише порівняти потенціали різних електродів один з одним. Для порівняння електродних потенціалів складають коло з двох електродів, один з яких стандартний водневий електрод. Він складається з платинової сітки, зануреної в розчин концентрованої сульфатної кислоти, крізь який пропускають газоподібний водень. Молекулярний водень, проходячи крізь рідину, частково розчиняється і підходить до поверхні платини. На поверхні металу відбувається адсорбція водню, що супроводжується розщепленням його молекул на атоми. Адсорбовані атоми водню іонізуються, а йони водню з розчину, що перебуває поблизу електрода, приєднують електрони і переходять в адсорбований стан. Рівновагу у водневому електроді спрощено можна записати:

$$2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2$$

Нормальним або стандартним водневим електродом називають напівелемент, у якому платиновий провідник, насичений воднем за тиску 101325 Па, занурений у розчин кислоти з концентрацією йонів $[\text{H}^+]$ 1 моль/л при 25 °С (рис. 2)

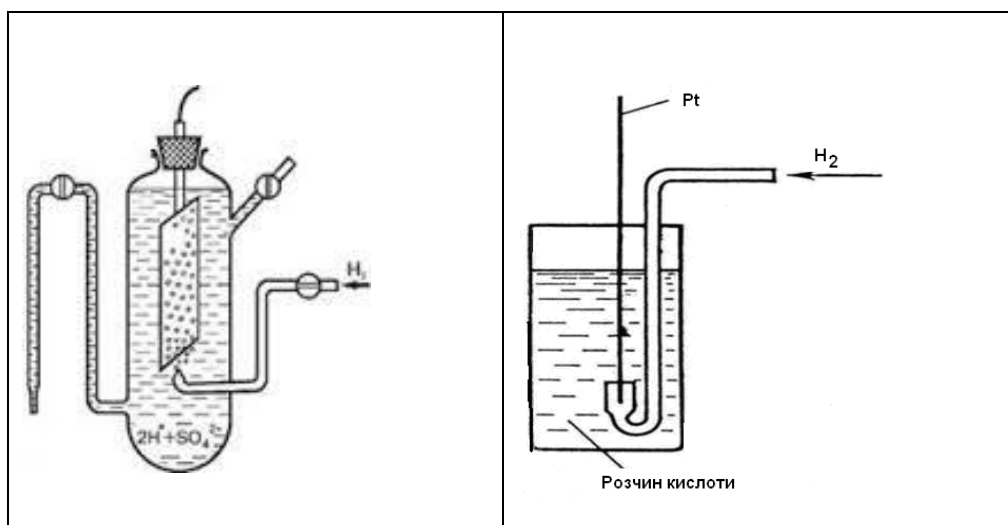
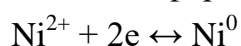


Рис. 2. Стандартний водневий електрод різних конструкцій

Різниця електричних потенціалів двох електродів у такому колі називається **електрорушійною силою (ЕРС)**. Значення електрорушійної сили можна виміряти експериментально й обчислити теоретично. Вона дає змогу порівнювати потенціали різних електродів. При цьому за електрод порівняння використовують стандартний водневий електрод, потенціал котрого умовно приймають за нуль.

Усі електроди є окисно-відновними системами, що містять відновлену форму (відновник) і окиснену (окисник)

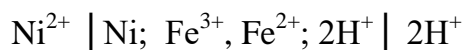
Окиснена форма



Відновлена форма



Ці електродні системи можна записати в короткій формі:



Межі поділу фаз рідина – тверда речовина позначають вертикальною лінією; речовини, які перебувають в одній фазі, записують через кому. В електрохімічній практиці використовують стандартні електроди. Робота цих електродів відбувається за стандартних умов: температура – 298 К, тиск – 101325 Па; концентрації йонів в розчині – 1 моль/л.

За електродний потенціал (E або ϕ) приймають електрорушійну силу електрохімічного ланцюга, складеного з досліджуваного та стандартного водневого електрода. Потенціал електрода, виміряний відносно стандартного водневого електрода, називають **стандартним електродним потенціалом** (E^0). Якщо розмістити електроди в порядку зростання їхніх стандартних електродних потенціалів, то можна одержати **ряд стандартних електродних потенціалів**, який складений лише для водних розчинів. Розташовуючи метали у порядку зростання їхніх стандартних електродних потенціалів, одержують електрохімічний ряд напруг металів

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, La, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H_2 , Sb, Bi, Cu, Ag, Pd, Hg, Pt, Au.

Значення стандартних електродних потенціалів (E^0) для електродів – табличні величини, вони дають змогу визначити який елемент у гальванічному елементі буде катодом, а який – анодом: у катода потенціал більш позитивний, в анода – менш позитивний.

3. Гальванічний елемент. Усі електрохімічні рівноваги ґрунтуються на перетвореннях у гетерогенних системах за участю частинок – носіїв заряду. Система, яка складається з металу та розчину відповідного йона, називається **напівелементом** (або електродом). Кожен напівелемент складається з двох фаз, одна з яких має електронну, інша – йонну провідність. Якщо з'єднати між собою два напівелементи, то на межі розділу фаз кожного з напівелементів відбуватиметься електродна реакція – процес за участю компонентів обох фаз, внаслідок якого відбувається перенесення йонів або електронів через межу розділу. Рух заряджених частинок зумовлює електричний струм. Робота одного з напівелементів незалежно від іншого неможлива. Система, яка складається щонайменше з двох напівелементів, де рідкі фази перебувають між собою в електрохімічному контакті, називається електрохімічною **коміркою** (або чарункою). Будь-яка електрохімічна комірка повинна мати щонайменше два електроди й електроліт. Розчин, який забезпечує направлений рух іонів, називається **електролітом**.

Електрохімічна комірка, яка слугує джерелом електричної енергії, що виникає внаслідок перебігу хімічної реакції, називається гальванічним елементом (рис. 3), який може пропускати або не пропускати електрони в зовнішній ланцюг. Якщо електрони не будуть проходити в зовнішній ланцюг, струм $I = 0$, то електрохімічну комірку використовують для вимірювання потенціалу. Якщо цю комірку приєднати до зовнішнього джерела напруги, тобто замінити пасивний інструмент у зовнішньому ланцюгу на активний, тоді за достатньої напруги можна змінити напрям окисно-відновної реакції і примусити струм протікати в протилежному напрямі. Отже, гальванічний елемент, названий на честь Луїджі Гальвані, є джерелом електричної енергії завдяки перебігу окисно-відновної реакції. Хімічна енергія системи перетворюється на електричну.

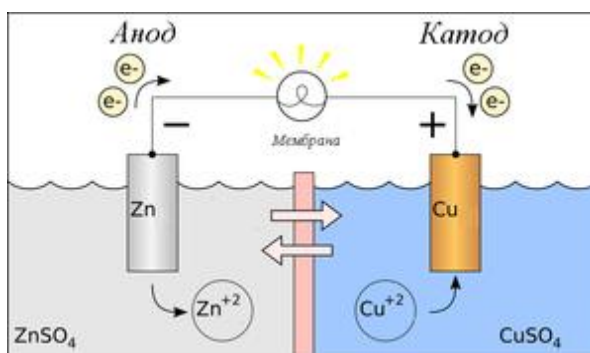


Рис. 3. Схема гальванічного елемента Даніеля-Якобі

Найпростіший гальванічний елемент — елемент Вольта, в якому використовують цинковий і мідний електроди, занурені в розчин сульфатної кислоти. Кожен із електродів разом із електролітом, в який він занурений, утворює напівелемент. На поверхні кожного з металів, занурених в електроліт, утворюється подвійний електричний шар, внаслідок переходу частини атомів металу в розчин у вигляді йонів. У підсумку кожен із металів одержує електричний заряд. Якщо з'єднати електроди провідником, то заряд стікатиме від електрода з більшим потенціалом, до електрода з меншим потенціалом, утворюючи електричний струм. У цьому випадку потенціали електродів вирівнюватимуться, що призведе до порушення рівноваги між електродом і електролітом. Це зумовлює перехід нових атомів із електрода в електроліт. Зрештою в замкненому колі підтримується електричний струм, який супроводжується розчиненням електродів. При роботі гальванічного елемента, коли через нього і через зовнішній ланцюг йде струм, напруга на електродах знижується; це зниження за законом Ома залежить від внутрішнього опору елемента і від сили струму. Стосовно до джерел струму зниження напруги на електродах при роботі елемента називається **поляризацією**. Вона залежить від хімічної природи і конструкції електродів, від складу і

концентрації електроліту, густини струму, температури. Так звана хімічна поляризація часто спостерігається при виділенні на електродах водню та кисню. Величина такої поляризації дуже залежить від матеріалу електрода.

Дія гальванічного елемента ґрунтується на просторовому поділі процесів окиснення і відновлення між двома компонентами, які не торкаються один одного – металом і розчином солі іншого металу.

ЕРС гальванічного елемента: $E^0_{(ел)} = E^0_{(кат)} - E^0_{(анода)} = 0,34 - (-0,44) = 0,78$ В.

Потенціометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні електрорушійних сил (E) гальванічних елементів:

$$E = E_{(кат)} - E_{(ан)}, \quad (1.1)$$

де $E_{(кат)}$ і $E_{(ан)}$ – потенціали катода і анода гальванічного елемента, В.

Електродний потенціал – один з головних електрохімічних параметрів, що пов'язаний з напівреакціями, які відбуваються на електродах. З електрохімічної кінетики відомо, що електродні процеси значно відрізняються між собою швидкістю перенесення зарядів на межі поділу електрод – розчин, і, відповідно, швидкістю усталення рівноважного електродного потенціалу $E_{(рівн)}$.

Залежність потенціалу електрода (E або φ) від природи металу електрода, температури та співвідношення активностей (концентрацій) окиснювальної і відновлювальної форми речовини, що бере участь в електродній реакції, описується рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a(Ox)}{a(Red)} = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[Ox] \cdot \gamma(Ox)}{[Red] \cdot \gamma(Red)}. \quad (1.2)$$

φ^0 – стандартний електродний потенціал, В; R – універсальна газова стала, що дорівнює 8,314 Дж/(моль·К); T – абсолютна температура, К; F – стала Фарадея, що дорівнює 96500 Кл/моль; n – кількість електронів, які беруть участь в електродній реакції; $a(Ox)$, $a(Red)$ – активності окиснювальної та відновлювальної форм, відповідно; $[Ox]$, $[Red]$ – молярні концентрації окиснювальної та відновлювальної форм; $\gamma(Ox)$, $\gamma(Red)$ – коефіцієнти активності.

За температури 298 К і підстановці значень усіх сталих у (1.2) рівняння Нернста набуває вигляду:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(Ox)}{a(Red)} = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox] \cdot \gamma(Ox)}{[Red] \cdot \gamma(Red)} \quad (1.3)$$

Гальванічний елемент у потенціометрії складають з індикаторного електрода, потенціал якого залежить від концентрації визначуваного йона, та електрода порівняння, потенціал якого відомий, добре відтворюється і не змінюється у вимірюваннях.

Для схематичного зображення гальванічних елементів або електродів використовують умовні записи. Форму та символіку схематичного зображення гальванічних елементів визначено рішенням IUPAC. Згідно з цими правилами речовини, які є в одному розчині, записують через кому. Межу поділу твердої та рідкої фаз позначають символом “/” або “|”, а електролітичний контакт рідких фаз двох півелементів – символом “//” або “||”. Напівелемент, у якому відбувається самочинний процес окиснення, називають **анодом** і записують у схемі ліворуч. Напівелемент, у якому відбувається самочинний процес відновлення, називають **катодом** і записують праворуч. Отже, схему гальванічного елемента, записують:



Анод у гальванічному елементі заряджений від'ємно (заряд “-”), катод – додатно (заряд “+”). Напрямок струму – від анода до катода. Якщо у коло під'єднати потенціометр, то можна виміряти різницю потенціалів електродів, тобто загальну напругу на електродах комірки. Цю різницю потенціалів називають рівноважною і вона дорівнює електрорушійній силі (ЕРС) комірки

$$E_{PC} = E_{(к)} - E_{(а)} + E_{(диф)},$$

(1.4)

де $E_{(к)}$, $E_{(а)}$ – електродні потенціали катода й анода – двох напівреакцій, які утворюють комірку; $E_{(диф)}$ – дифузійний потенціал або потенціал рідинного сполучення, який виникає на межі поділу

двох рідких фаз (різних електролітів двох напівелементів) і зумовлений відмінністю швидкостей дифузії йонів через цю межу.

4. Потенціометричні методи аналізу . Потенціометричні методи аналізу поділяють на дві групи, перша з них – це пряма потенціометрія (йонOMETрія), друга – потенціометричне титрування. Метод прямої потенціометрії ґрунтується на безпосередньому використанні рівняння Нернста для знаходження активності або концентрації йонів, що визначає перебіг електродної реакції. Пряма потенціометрія полягає в тому, що в розчин, який досліджують, занурюють потрібний індикаторний електрод і вимірюють його потенціал щодо електрода порівняння, найчастіше хлорсрібного. За експериментальними даними вимірюють ЕРС гальванічного елемента; будують калібрувальний графік залежності E від концентрації стандартних розчинів (C) визначуваного йона і за калібрувальним графіком знаходять концентрацію визначуваного йона. Найбільшого застосування серед прямих потенціометричних методів набув метод визначення рН, хоча

створення в останнє десятиріччя надійних іоноселективних електродів значно розширило практичні можливості прямих методів. Прямі потенціометричні методи аналізу називають йонометричними методами або йонометрією.

1.5.1. Потенціометричне титрування

Потенціометричне титрування ґрунтується на визначенні точки еквівалентності за результатами вимірювання потенціалу індикаторного електрода у процесі титрування. Поблизу точки еквівалентності відбувається різка зміна (стрибок) потенціалу індикаторного електрода. Це простежується лише тоді, коли хоча б один із компонентів реакції задіяний в електродному процесі, тобто індикаторний електрод має бути чутливим або до визначуваного йона, або до йона-титранта, або до продукту реакції. Реакції, які використовують у потенціометричному титруванні, мають задовольняти такі вимоги: висока швидкість перетворення, його повнота і строга стехіометричність. У потенціометричному титруванні точку еквівалентності знаходять за різкою зміною (стрибком) електрорушійної сили поблизу точки еквівалентності. В ході титрування вимірюють і записують ЕРС комірки після додавання кожного певного об'єму титранту. За цими даними будують криву титрування – графік залежності E від об'єму титранту (V), або pH від (V) (рис. 4, а, б)

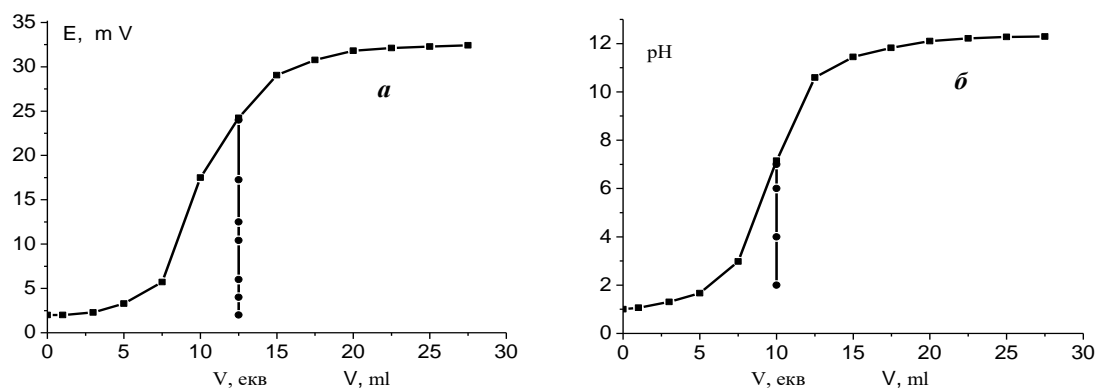


Рис. 4 Графік залежності: а) E від об'єму титранту (V); б) pH від (V)

Література:

1. Левицька Г.Д. Електрохімічні методи аналізу / Г.Д. Левицька, Л.О. Дубенська. – Львів: ЛНУ ім. Івана Франка, 2011. – 273с.
2. Нерівноважні електрохімічні процеси. Теоретичний практикум. / О.І. Акіментьєва, Г.В. Мартинюк, І.В. Мартинюк. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2018 –216с.

3. Левицька Г.Д., Зінчук В.К. Методичні вказівки з курсу «Аналітична хімія» (електрохімічні методи аналізу). Львів: Видавничий центр Львівського університету імені Івана Франка, 2002.-99с.

Лекція 3. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ

План

1. Загальна характеристика методу вольтамперометрії
2. Види вольтамперометрії.
3. Основи полярографії
4. Полярограма та її характеристики
5. Амперометрія

1. Загальна характеристика методу вольтамперометрії

Вольтамперометрія – це сукупність електрохімічних методів дослідження і аналізу, заснованих на вивченні залежності сили струму в електролітичній комірці (чарунці) від потенціалу зануреного в аналізований розчин індикаторного мікроелектрода, на якому реагує досліджувана електрохімічно активна (електроактивна) речовина. Метод аналізу ґрунтується на дослідженні залежності струму поляризації від напруги, що прикладається до електрохімічної чарунки, коли електричний потенціал робочого електрода значно відрізняється від рівноважного значення. За різноманітністю методів вольтамперометрія – найчисленніша група зі всіх електрохімічних методів аналізу, широко використана для визначення речовин в розчинах і розплавах (наприклад, полярографія, амперометрія, циклічна вольтамперометрія та ін.).

Вольтамперометрія – це метод аналізу і фізико-хімічних досліджень, який пов'язаний з вивченням поляризаційних кривих (вольтамперограм), тобто кривих залежності сили струму електрохімічної реакції, що виникає внаслідок окисно-відновних процесів на індикаторному електроді, що легко поляризується і занурений в аналізований розчин, від потенціалу його поляризації. В методі вольтамперометрії вивчають процеси електролізу розчину, що містить аналізовану речовину, де поступово збільшують напругу, фіксуючи силу струму. Для отримання вольтамперограм потрібне джерело постійної напруги або струму (потенціостат) і електрохімічна комірка, яка складається з індикаторного електрода (його ще називають робочим), допоміжного електрода (або протиелектрода) й електрода порівняння, занурених в розчин електроліту.

Електродом порівняння, зазвичай слугує насичений хлорсрібний або каломельний електрод, або шар ртуті на дні електролізера (донна ртуть). Індикаторним (робочим) електродом є ртутний крапельний електрод, платинові,

графітові або інші електроди. Індикаторний електрод легко поляризується, ідеально поляризованим електродом вважається ртутний. Допоміжний електрод, навпроти, повинен не поляризуватись у разі проходження струму через комірку, завдяки тому, що його площа в багато разів перевищує площу індикаторного електрода. Таким електродом може бути платинова або нікелева сітка, донна ртуть. Поляризацією називають відхилення потенціалу електрода від його рівноважного значення у процесі протікання струму через цей електрод.

Залежно від типу індикаторного електрода вольтамперометричні методи прийнято поділяти на полярографію та вольтамперометрію. Якщо індикаторним електродом є ртутний крапельний мікроелектрод (РКЕ), то отримані залежності сили струму від напруги називають полярограмами, і, відповідно, метод – полярографія.

2. Вольтамперометрію поділяють на:

- 1) різницеву та диференційну полярографію;
- 2) осцилографічну полярографію;
- 3) полярографію змінного струму;
- 4) високочастотну вольтамперометрію;
- 5) імпульсну вольтамперометрію;
- 6) інверсійну вольтамперометрію.

3. **Полярографічний метод** дослідження запропонував у 1922 р. чеський хімік Ярослав Гейровський. Метод ґрунтується на вивченні явищ, які відбуваються на ртутному крапельному електроді (РКЕ), який зазвичай є катодом. Назва методу пов'язана з процесами поляризації, які виникають під час пропускання електричного струму крізь розчини електролітів.

В основу полярографії покладено автоматичну реєстрацію сили струму у разі поступового збільшення напруги на електродах, занурених у досліджуваний розчин. У полярографічному методі використовують явище концентраційної поляризації, яка виникає на електроді з малою поверхнею, коли пропускають електричний струм крізь розчин електролітів. Зі збільшенням різниці потенціалів між електродами зростає сила струму, що проходить крізь розчин, та густина струму на малому електроді. У цьому випадку концентрація розчину в безпосередній близькості до поверхні малого електрода зростає, як і зростає опір проходження струму на межі електрод – розчин.

Вольтамперометричні методи, залежно від способу проведення аналізу, поділяють на прямі, непрямі (амперометричне титрування) та інверсійні. Якщо для поляризації РКЕ використовують повільну лінійну розгортку постійної напруги зі швидкістю $2...5 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$, то отримують так звану класичну полярограму (полярографічну хвилю). В присутності електроактивних речовин

(деполяризаторів, здатних окиснюватися або відновлюватися на робочому електроді) полярограма має S-подібну форму (коли не має електрохімічної реакції, залежність лінійна, як впливає з закону Ома). Криву залежності сили струму від напруги називають вольтамперною або поляризаційною кривою.

4. Полярограма та її характеристики

Типова залежність сили струму від прикладеної напруги на РКЕ називається полярограмою або полярографічною хвилею (рис. 1).

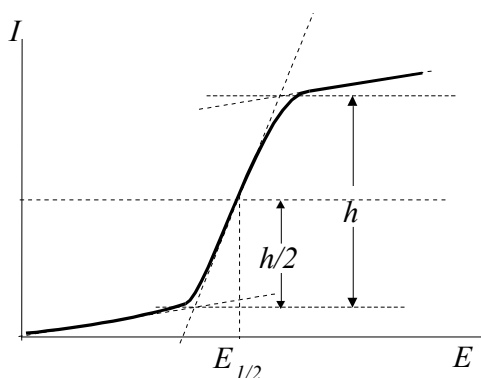


Рис. 1 Полярографічна хвиля: h – висота хвилі (зсуву); $E_{1/2}$ – потенціал півхвилі

За невеликого потенціалу катода сила струму з зростанням потенціалу повільно збільшується – це так званий залишковий струм порядку (10^{-7} А). Досягнувши потенціалу відновлення, на катоді розпочинається розрядження йонів і сила струму різко зростає, прагнучи до граничної величини дифузійного струму. Потенціал відновлення, за якого розпочинається процес розрядження йонів на катоді, і залежить від їхньої концентрації, є величина стала. Постійну величину сили струму, яка відповідає горизонтальній ділянці кривої залежності сили струму від напруги (рис. 2.3), називають дифузійним струмом ($I_{\text{диф}}$). Кожен йон або нейтральна молекула (у випадку органічних сполук) мають визначений потенціал відновлення (чи окиснення).

Найважливішими характеристиками полярограми є потенціал напівхвилі $E_{1/2}$ і висота полярографічної хвилі h , яка відповідає дифузійному струму. Значення $E_{1/2}$ не залежить від концентрації реагуючої речовини в розчині. Воно визначається тільки складом розчину, величиною рН, а також наявністю комплексоутворювачів. Дотримуючись постійних умов для визначення потенціалу півхвилі, можна визначити наявність певної речовини в розчині, тому часто потенціал напівхвилі вимірюють для якісного аналізу органічних сполук.

Полярографічна хвиля описується рівнянням

$$\dot{A} = \dot{A}(1/2) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I(d) - I}{I}$$

(1)

де E – потенціал відновлення; $E_{1/2}$ – потенціал на напівхвилі, В; I – сила струму в будь-якій точці кривої; $I(d)$ – дифузійний струм, А, R – газова стала; T – абсолютна температура, К; n – кількість електронів, які беруть участь у реакції; F – число Фарадея.

Потенціали напівхвиль різних речовин, розташовані в порядку збільшення їхніх негативних значень, утворюють так званий полярографічний спектр (таблиці значень $E_{1/2}$). Оскільки потенціал напівхвилі суттєво залежить від складу розчину (середовища), то у полярографічних таблицях обов'язково зазначають фон.

У випадку необоротних процесів рівняння полярографічної хвилі ускладнюється. Потенціалом напівхвилі називають величину потенціалу, за якої струм зростає на половину граничного значення. Потенціал напівхвилі є якісною характеристикою йона в розчині і становить основу якісного полярографічного аналізу. У кількісному полярографічному аналізі використовують кілька методів: градувальний графік, додатки та порівняння.

У класичній полярографії з використанням ртутного крапельного електрода залежність сили дифузійного струму від концентрації виражена рівнянням Ільковича

$$I_{\text{диф}}^2 = 605n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C_i \quad (2.)$$

$I_{\text{диф}}$ – сила дифузійного струму, мкА; n – кількість електронів, які беруть участь в електрохімічній реакції; D – коефіцієнт дифузії йона, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; m – швидкість витікання ртуті з капіляра, мг/с; t – час утворення краплини, с; C_i – концентрація визначуваної речовини, ммоль/л.

Величина $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ – характеристика капіляра, яку можна досить просто визначити експериментально. Величина n залежить від природи йона, який бере участь в електрохімічній реакції. Величина коефіцієнта дифузії D залежить від багатьох чинників (природи електроактивного йона, наявності сторонніх іонів у розчині). Для деяких іонів ці величини наведені в довідниках. За певних умов, коли точно відомі концентрація йона, величина дифузійного струму та константа капіляра, коефіцієнт дифузії можна обчислити досить просто.

У методі полярографії зі змінним струмом базою для кількісних розрахунків є рівняння

$$I_{\text{max}} = K(\Delta E) D^{1/2} n^2 w^{1/2} C_A,$$

(2.7)

де I_{max} – струм піка, мкА; D – коефіцієнт дифузії, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; n – кількість електронів; w – частота; A – площа електрода, см^2 ; C – концентрація, ммоль/л; ΔE – амплітуда змінної напруги, мВ.

Рівняння Ільковича засвідчує, що за сталих умов електролізу сила дифузійного струму пропорційна концентрації йона в розчині.

Отже, силу дифузійного струму можна використовувати для кількісного визначення концентрації йонів металу у розчині. Для якісного визначення йонів вимірюють потенціал півхвилі $E_{1/2}$, тобто величину потенціалу, за якого величина дифузійного струму дорівнює $h/2$ (тобто половині висоти хвилі). Зі збільшенням концентрації йонів металу висота хвилі зростає, але величина $E_{1/2}$ завжди залишається сталою і тому саме це використовують для якісної ідентифікації визначуваних іонів.

Якщо в розчині є декілька йонів, що здатні відновлюватися на РКЕ, то одержують криву, на якій стільки ж сходинок (полярографічний спектр). Для кожної з них визначають значення $E_{1/2}$, а відтак якісний склад аналіту (аналізованої суміші йонів). Полярографічний метод також можна використати для якісного і кількісного визначення аніонів. Для цього в електролізній камері РКЕ під'єднують анодом, а донну ртуть – катодом.

2.2. Амперометрія й амперометричне титрування

5. Амперометрія – метод визначення концентрації речовини у зразку за допомогою вимірювання електричного струму фіксованого робочого потенціалу в перемішуваних (або поточних) розчинах або при використанні обертового робочого електрода.

Амперометричне титрування – це різновид полярографічного аналізу. Метод побудовано на залежності дифузійного струму від концентрації речовини, яка бере участь в електродному процесі й обумовлює дифузійний струм. У випадку амперометричного титрування треба попередньо визначити, за якого значення потенціалу відбувається електрохімічна реакція окиснення або відновлення визначуваного йона. Потім зі знайденим значенням потенціалу виконують титрування, реєструючи силу струму залежно від доданого об'єму титранту. За одержаними даними будують криву титрування. За точкою перетину відрізків прямих визначають об'єм титранту в точці еквівалентності. Якщо для полярографічного аналізу потрібно, щоб електродну реакцію давав іон, що визначається, то для амперометричного титрування це не обов'язково. Достатньо, щоб на електроді окиснювався або відновлювався один з учасників реакції, що відбувається під час титрування. Точку кінця титрування знаходять по різкій зміні дифузійного струму, який проходить через розчин за постійної напруги. Титрування припиняють, вимірюють об'єм титрованого розчину, який було витрачено на реакцію з речовиною, що визначається, і розраховують вміст речовини.

Широке використання амперометричного титрування зумовлене суттєвими перевагами цього методу. Він дуже простий апаратно і для його виконання не потрібна спеціальна техніка. Обмеження, які існують у полярографічному аналізі, наприклад, погана відтворюваність під час роботи з твердими мікроелектродами, в амперометрії не важливі, оскільки метод є відносним – треба тільки стежити за зміною струму в ході титрування. Абсолютні значення струму в титруванні другої аналогічної проби можуть бути іншими. З цих же самих причин не потрібне і точне калібрування гальванометра, значення сили струму можна визначити за поділками шкали. На відміну від потенціометричних методів в амперометрії для побудови кривої титрування не потрібні багаторазові відліки під час титрування, особливо поблизу точки еквівалентності. Навпаки, оскільки відхилення від лінійних залежностей особливо великі саме в цій області, то для титрування в амперометрії достатньо отримати декілька точок на початку і за значного надлишку титранту. Криві амперометричного титрування є прямими лініями, які перетинаються в точці еквівалентності. Їхній вигляд визначається лінійною залежністю граничного дифузійного струму від концентрації електрохімічно активного йона. В даному методі використовують будь-які хімічні реакції, які відповідають загальним вимогам до титриметричних реакцій. Вигляд кривої амперометричного титрування визначається тим, який з компонентів титриметричної реакції є електрохімічно активним при обраному потенціалі індикаторного електрода. Криві амперометричного титрування набувають вигляду, показаному на рис. 3.

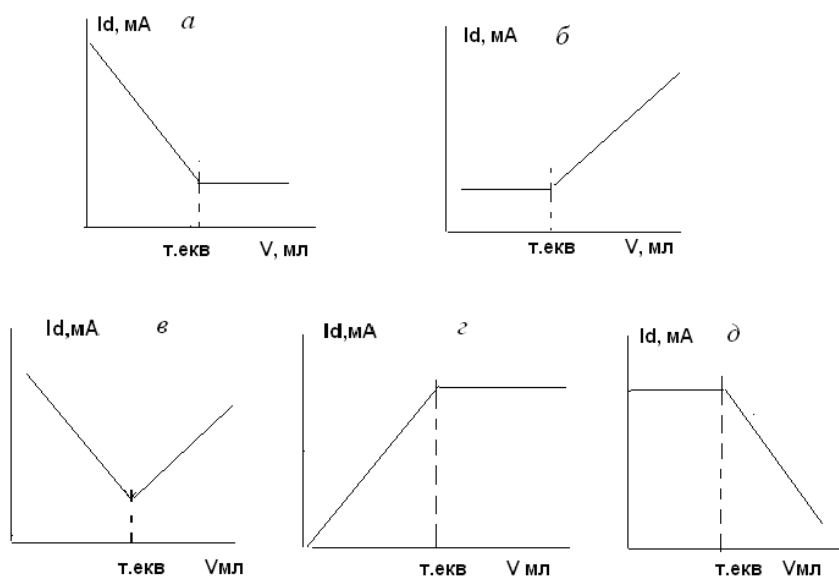


Рис. 3. Криві амперометричного титрування: а – електрохімічно активним є визначуваний іон; б – електрохімічно активним є йон титранту; в – електрохімічно

активним є визначуваний іон та йон титранту; г – електрохімічно активним є продукт реакції; д – електрохімічно активний компонент в реакції титрування відсутній (титрування з полярографічним індикатором)

Метод амперметричного титрування є дуже чутливим, можна титрувати розчини з концентраціями 10^{-3} – 10^{-4} М, а в окремих випадках до 10^{-8} М.

Література:

1. Левицька Г.Д. Електрохімічні методи аналізу / Г.Д. Левицька, Л.О. Дубенська. – Львів: ЛНУ ім. Івана Франка, 2011. – 273с.
2. Нерівноважні електрохімічні процеси. Теоретичний практикум. / О.І. Акіментьєва, Г.В. Мартинюк, І.В. Мартинюк. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2018 –216с.
3. Левицька Г.Д., Зінчук В.К. Методичні вказівки з курсу «Аналітична хімія» (електрохімічні методи аналізу). Львів: Видавничий центр Львівського університету імені Івана Франка, 2002.-99с.

Лекція 4. Кулонометричні методи аналізу. електроліз .Закони Фарадея

План

1. Основи кулонометрії.
2. Закони Фарадея.
- 3.Методи кулонометрії
4. Електроліз. Процеси на катодах і анодах. Закони електролізу
 - 4.1. Електроліз розплавів солей
 - 4.2. Електроліз розчинів електролітів

Кулонометрія – електрохімічний метод аналізу, який ґрунтується на вимірюванні кількості електрики (Q. Кл), що витрачається на електролітичне відновлення або окиснення речовини. У кулонометричному методі аналізу досліджувані розчини піддають електролізу, вимірюючи кількість електрики, яка витрачається на електрохімічне окиснення чи відновлення визначуваних і йонів чи елементів. Маса речовини обчислюють за **законом Фарадея**

$$m = (A / Fn) \cdot It = (A / Fn)Q \quad (1)$$

де m – маса досліджуваного іона чи елемента, г; F – число Фарадея (96500 К); A – відносна атомна маса елемента; N – число електронів, що беруть участь в електрохімічному перетворенні; I – сила струму, А; t – час електролізу; Q – кількість електрики.

Обчислюючи вміст речовини, яку визначають, дуже часто вираховують вихід речовини за струмом (η)

$$m = \frac{I \cdot \tau \cdot M \cdot \eta}{n \cdot F} \quad (2)$$

η – вихід речовини за струмом, яку розраховують за рівнянням

$$\eta = \frac{q_i}{\Sigma q_i}, \quad (3)$$

де q_i – кількість електрики, що витрачена на цю реакцію; Σq_i – загальна кількість електрики, яка пройшла через розчин.

Проводячи будь-яке кулонометричне визначення, треба створити такі умови електролізу, щоб струм витрачався тільки на потрібну електрохімічну реакцію; були виключені побічні процеси, які проходять з витратою електрики. Окрім того, треба точно визначити момент, коли електрохімічна реакція практично повністю закінчиться.

3.Методи кулонометрії. Розрізняють прямі та непрямі методи кулонометрії. У прямій кулонометрії (первинній) в електродній реакції бере участь тільки та речовина, яку досліджують (електрохімічно активна до кінця електролізу), і непряма кулонометрія (кулонометричне титрування), коли використовують електрохімічно активний допоміжний реагент, продукт перетворення якого (кулонометричний титрант) хімічно взаємодіє з компонентом, який визначають. Кулонометрію широко застосовують для аналізу технологічних розчинів, газових сумішей, руд, мінералів тощо.

4. Електроліз. Процеси на катодах і анодах. Закони електролізу

В основі кулонометричних методів аналізу лежать закони електролізу (закони Фарадея). Електролізом називають сукупність окисно-відновних реакцій, які відбуваються на електродах у розчинах і розплавах електролітів, під час протікання через них електричного струму. По-іншому, електроліз – це розкладання електролітів під дією електричного струму. У разі проведення електролізу на електроди накладається зовнішнє електричне поле, під дією якого відбуваються реакції. На катоді відбувається процес передачі електронів катіонам з розчину або розплаву, тому катод є відновником. На аноді відбувається віддача електронів аніонами, тому анод є окисником. Електроліз проводять у електролізерах

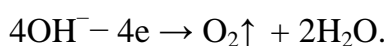
4.1. Електроліз розплавів солей. Електроліз розплавів використовують для добування високоактивних металів, які неможливо отримати за допомогою електролізу розчинів. При електролізі розплавів в процесі беруть участь тільки іони речовини, яка піддається електролізу. Наприклад, якщо піддати електролізу розплав кухонної солі (NaCl), то на аноді буде виділятися газ – хлор, а на катоді буде відновлюватися чистий метал – натрій. Саме таким способом у промисловості отримують металевий натрій і інші лужні і лужноземельні метали. Таким же чином

отримують інші лужні метали (калій, літій, кальцій), проводячи струм через розплави їхніх солей. Особливо важливим для промисловості є електролітичний спосіб добування алюмінію.

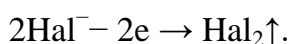
4.2. Електроліз розчинів електролітів

Електроліз розплавів енергетично менш вигідний, ніж електроліз розчинів, тому що більшість електролітів топляться за дуже високих температур. Тому частіше використовують електроліз розчинів. В електролізі розчинів, на відміну від електролізу розплавів, може відбуватися велика кількість конкуруювальних реакцій, тому для електролізу розчинів електролітів з інертним електродом дотримуються таких правил:

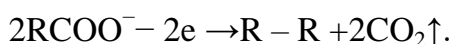
1. В процесі електролізу розчинів, які містять аніони F^- ; SO_4^{2-} ; NO_3^- ; PO_4^{3-} відбувається окиснення гідроксид - іонів, які завжди в певній кількості є у воді



2. При окисненні галогенід - іонів утворюються вільні галогени



3. При окисненні аніонів органічних кислот відбувається процес



Катодні (відновні) процеси. На катоді відбувається відновлення катіонів металів і Гідрогену або молекул води. Для розчинів кислот на катоді іде процес виділення водню $2H^+ + 2e \rightarrow H_2\uparrow$.

Для розчину солей і лугів – відновлення води або катіонів металу Me^{n+} . Характер відновного процесу залежить від значення стандартного електродного потенціалу металу.

1. Катіони металів (Li, Cs, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al) не відновлюються, а на катоді відновлюватимуться молекули води за схемою: $2H_2O + 2e \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$

2. Катіони металів (Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Pb) відновлюються одночасно з молекулами води, тому на катоді виділяється водень і метал

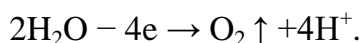


3. Катіони металів (Bi, Cu, Ag, Hg, Pt, Au) легко і повністю відновлюються на катоді за схемою $Me^{n+} + ne \rightarrow Me^0$.

Анодні (окисні) процеси. В електролізі розчинів використовують розчинні та нерозчинні аноди. Нерозчинні аноди виготовляють з вуглецю, платини, а розчинні – з цинку, міді, нікелю та інших металів. На нерозчинних анодах відбувається окиснення аніонів або молекул води.

1. У випадку безоксигенового кислотного залишку (Cl^- , Br^- , S^{2-} , CN^-) відбувається процес окиснення аніонів (крім F^-).

2. Аніони кислот, які містять атоми Оксигену в кислотному залишку не окиснюватимуться, а замість них окиснюватимуться молекули води.



В результаті електролізу на електродах виділяються речовини в кількостях, пропорційних кількості пропущеного струму. Електроліз застосовується для одержання багатьох речовин (металів, водню, хлору та ін.), при гальваностегії (нанесенні металічних покриттів), гальванопластиці (відтворенні форми предметів), а також у хімічному аналізі.

Література:

1. Левицька Г.Д. Електрохімічні методи аналізу / Г.Д. Левицька, Л.О. Дубенська. – Львів: ЛНУ ім. Івана Франка, 2011. – 273с.
2. Нерівноважні електрохімічні процеси. Теоретичний практикум. / О.І. Акіментьєва, Г.В. Мартинюк, І.В. Мартинюк. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2018 –216с.
3. Левицька Г.Д., Зінчук В.К. Методичні вказівки з курсу «Аналітична хімія» (електрохімічні методи аналізу). Львів: Видавничий центр Львівського університету імені Івана Франка, 2002.-99с.
4. Кальвода Р., Зыка Я., Штулик К. и др Электрoхимические аналитические методы в контроле окружающей среды. М.:Химия, 1990, -220с.
5. Скоробагатий Я.П Фізико-хімічні методи аналізу. Львів: Каменярь, 1993. Львів. Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка. 2006. 216с