

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**И.И. Жерин, Г.Н. Амелина, А.Н. Страшко,
Ф.А. Ворошилов**

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Часть 1

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2013

УДК 543.25(075.8)

ББК 22.4:22.54я73

Ж59

Жерин И.И.

Ж59 Основы электрохимических методов анализа: учебное пособие. Часть 1 / И.И. Жерин, Г.Н. Амелина, А.Н. Страшко, Ф.А. Ворошилов; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 101 с.

Пособие содержит теоретические и практические материалы учебного курса «Методы аналитического контроля в производстве материалов современной энергетики». Рассмотрены основные понятия электрохимии и равновесные электрохимические методы анализа (ионометрия и потенциометрическое титрование). Изложена потенциометрия важнейших ядерных материалов – урана, плутония и тория, отдельным разделом приведен лабораторный практикум потенциометрических методов их определения.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям: 240501 «Химическая технология материалов современной энергетики» и 140800 «Ядерная физика и технологии».

УДК 543.25(075.8)

ББК 22.4:22.54я73

Рецензенты

Доктор химических наук,
профессор СТИ НИЯУ МИФИ

В.А. Матюха

Доктор химических наук, профессор ТГУ

О.В. Водянкина

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2013

© Жерин И.И., Амелина Г.Н., Страшко А.Н.,
Ворошилов Ф.А., 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1. Основные понятия электрохимии	8
1.1. Электродный потенциал	8
1.2. Электрохимические ячейки	15
1.2.1. Гальванический элемент.....	15
1.2.2. Электролитическая ячейка (электролизер).....	20
1.3. Измерение равновесных электродных потенциалов.....	25
1.4. Классификация электродов.....	27
1.5. Зависимость величины электродного потенциала от концентрации потенциал-образующих ионов	28
1.5.1. Ряд стандартных электродных потенциалов	30
1.5.2. Окислительно-восстановительные потенциалы.....	32
1.6. Направление окислительно-восстановительных (О-В) реакций	34
1.7. Обратимые гальванические элементы.....	36
1.7.1. Термодинамические функции и ЭДС обратимых гальванических элементов	38
1.8. Контрольные вопросы к разделу 1	41
2. Равновесные электрохимические методы анализа	43
2.1. Обратимость равновесных электрохимических систем	43
2.2. Потенциометрия	45
2.2.1. Электроды в потенциометрии	48
2.2.2. Прямая потенциометрия (ионометрия).....	58
2.2.3. Потенциометрическое титрование	63
2.2.4. Потенциометрия тория	73
2.2.5. Потенциометрия урана	77
2.2.6. Потенциометрия плутония	81
2.3. Контрольные вопросы к разделу 2.....	88
2.4. Лабораторный практикум по разделу 2.....	90
2.4.1. Потенциометрическое титрование урана.....	90
2.4.2. Потенциометрическое титрование тория.....	92
2.4.3. Определение концентрации фторид-ионов в растворе.....	94
Список литературы	99

Введение

Электрохимия является сравнительно новой областью науки и техники. Возникновение электрохимии как науки связано с именами Гальвани, Вольта и Петрова, которые на рубеже XVIII и XIX в. открыли и исследовали электрохимические (гальванические) элементы. Деви и Фарадей в первой половине XIX в. изучали электролиз. Быстрое развитие электрохимии в конце XIX в. связано с появлением теории электролитической диссоциации Аррениуса (1887) и с работами Нернста по термодинамике электродных процессов. Теория Аррениуса развита Дебаем и Гюккелем (1923), которые разработали электростатическую теорию.

Предметом электрохимии являются процессы, протекающие на электродах при прохождении тока через растворы, – *электродные процессы*. Можно выделить два основных раздела электрохимии: *термодинамику электродных процессов*, охватывающую равновесные состояния систем электрод – раствор, и *кинетику электродных процессов*, изучающую закономерности протекания этих процессов во времени. Предметом электрохимических исследований также являются электролиты и устанавливающиеся в них равновесия.

Многие химические реакции протекают лишь при подводе энергии извне. Часто их проводят в электролитических ячейках (электролизерах) на электродах, соединенных с внешним источником тока. Изучение этих реакций дает информацию о природе и свойствах различных веществ, а также позволяет получать с помощью электросинтеза новые химические соединения. Электрохимические процессы широко применяются в промышленности. В качестве примера можно привести производство хлора и алюминия, гальваностегию и электрическую экстракцию. Гальванические элементы, преобразующие химическую энергию в электрическую, составляют основу источников тока – батарей и аккумуляторов, а также топливных элементов. Электрохимия изучает и другие электрические явления: поведение ионов в растворах электролитов и прохождение тока через такие растворы; разделение ионов в электрическом поле (электрофорез); коррозию и пассивацию металлов; электрические эффекты в биологических системах (биоэлектрохимия); фотоэлектрохимические процессы (влияние света на электрохимические реакции в ячейках).

Электрохимические реакции обладают двумя основными отличиями от химических:

– во-первых, участники реакции разделены в пространстве; взаимодействие реагентов происходит на разных электродах с участием электронов, при этом на одном электроде происходит окислительный процесс, а на другом — восстановительный;

– во-вторых, в электрохимических процессах может происходить взаимное превращение химической и электрической форм энергии.

С учетом указанных отличий возникло два определения электрохимии как раздела физической химии:

– **электрохимия** – наука, которая изучает закономерности взаимного превращения химической и электрической форм энергии.

– **электрохимия** – часть химии, которая изучает превращение веществ на границе электрод— электролит, происходящее с участием свободных электронов.

Первое определение, более раннее, принадлежит В. Оствальду и В.А. Кистяковскому и говорит об энергетической стороне вопроса. Второе определение говорит о веществах и принадлежит академику А.Н. Фрумкину (его имя носит Институт физической химии и электрохимии РАН).

На применении электрохимических процессов основан отдельный раздел аналитической химии – *электрохимические методы анализа*.

Электрохимические методы анализа – это совокупность методов качественного и количественного анализа, основанных на электрохимических явлениях, происходящих в исследуемой среде или на границе раздела фаз и связанных с изменением структуры, химического состава или концентрации анализируемого вещества.

В основе электрохимических методов анализа (ЭМА) лежат процессы, протекающие на поверхности электродов или в приэлектродном пространстве. При погружении металла в раствор электролита (раствора или расплава, содержащего ионы) на нем всегда возникает потенциал. Величина потенциала определяется концентрацией потенциал-определяющих ионов и при неизменных условиях она постоянна, т.е. она отражает состояние системы в состоянии равновесия. При наложении на электрод внешнего потенциала, отличающегося от равновесного (более отрицательного или более положительного), система стремится скомпенсировать это воздействие за счет изменения своего состояния и в ней начинают протекать соответствующие процессы (окисления или восстановления), то есть протекает ток; в этом случае электрод уже является инструментом воздействия на систему.

В соответствии с этим при выполнении электрохимических анализов используют либо функциональную зависимость электродного потенциала, силы тока, электрической проводимости (сопротивления) от концентрации определяемого вещества в растворе, либо измеряют эти

параметры для установления конечной точки титрования определяемого вещества подходящим титрантом. Иначе говоря,

аналитическим сигналом в ЭМА служит электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с концентрацией определяемого компонента раствора и поддающийся правильному измерению.

В зависимости от измеряемого параметра электрохимические методы анализа можно классифицировать следующим образом:

Измеряемый параметр	Условия измерения	Метод
Потенциал, E, В	$I = 0$	Потенциометрия
Ток, I, мкА, mA	$I = f(E_{\text{наложенный}})$	Вольтамперометрия
Количество электричества, Q, Кл	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Кулонометрия
Удельная электрическая проводимость, χ , Ом·см ⁻¹	$I_{\sim, 1000}$ Гц	Кондуктометрия
Масса, m, г	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Электрогравиметрия

Потенциометрия – это группа методов, основанных на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых электрохимических цепей, в которых потенциал рабочего электрода близок к равновесному значению. Потенциометрия включает редокс-метрию, ионометрию, и потенциометрическое титрование.

Вольтамперометрия – группа методов, основанная на исследовании зависимости тока поляризации от напряжения, прикладываемого к электрохимической ячейке, когда потенциал рабочего электрода значительно отличается от равновесного значения. Это самая многочисленная группа из всех электрохимических методов анализа, широко используемая для определения веществ в растворах и расплавах.

Кулонометрия объединяет методы анализа, основанные на измерении количества вещества, выделяющегося на электроде в процессе электрохимической реакции в соответствии с законами Фарадея. В кулонометрии потенциал рабочего электрода отличается от равновесного значения. Различают потенциостатическую и гальваностатическую кулонометрию, причём последняя включает прямой и инверсионный методы, электроанализ и кулонометрическое титрование.

Электрогравиметрия – метод количественного анализа, основанный на измерении массы металлов (или их оксидов), которые осаждаются на электродах, погруженных в исследуемый раствор, под действием постоянного электрического тока.

Кондуктометрия – группа методов, в которых измеряют электро-

проводность электролитов (водных и неводных растворов, коллоидных систем, расплавов, твёрдых веществ). Кондуктометрический анализ основан на изменении концентрации или химического состава среды в межэлектродном пространстве; он не связан с потенциалом электрода, который обычно близок к равновесному значению. Кондуктометрия включает прямые методы анализа и косвенные с применением постоянного или переменного тока (низкой и высокой частоты), а также хронокондуктометрию, низкочастотное и высокочастотное титрование.

Диэлькометрия объединяет методы анализа, основанные на измерении диэлектрической проницаемости вещества, обусловленной ориентацией в электрическом поле частиц (молекул, ионов), обладающих дипольным моментом. Методы диэлькометрии применяют для контроля чистоты диэлектриков, например для определения малых количеств влаги.

Электрохимические методы анализа можно классифицировать и в зависимости от процессов, происходящих на электродах:

– методы, основанные на электродной реакции, в результате которой ток через границу раздела не протекает, и на границе раздела фаз устанавливается равновесный потенциал, величина которого зависит от активности (концентрации) компонентов, участвующих в электродной реакции (потенциометрия прямая и косвенная);

– методы, основанные на электродной реакции между электродом и приэлектродной частью раствора, в ходе которой электроны или ионы переходят через границу раздела фаз, обуславливая возникновение тока (вольтамперометрия, амперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия);

– методы, не связанные с электродной реакцией: измеряемый сигнал является откликом на изменения электрохимических свойств в объеме раствора (кондуктометрия, диэлькометрия).

Если электродная реакция не приводит к заметному изменению объемной концентрации раствора, электрохимический метод может быть использован для индикации конечной точки титрования в титриметрии.

Электрохимические методы химического анализа нашли широкое применение благодаря высокой чувствительности, селективности, скорости проведения анализов, возможности автоматизации и дистанционности определений.

В аналитической практике урана, плутония и тория из электрохимических методов наибольшее значение имеет потенциометрия; применяются также вольтамперометрия, кулонометрия и электролитические методы.

1. Основные понятия электрохимии

1.1. Электродный потенциал

Одним из важнейших (центральных) в электрохимии является понятие *электродного потенциала*, который обусловлен возникновением двойного электрического слоя на границе «металл-раствор». Поэтому необходимо рассмотреть понятия «электрод» и «потенциал».

Электродом в электрохимии называют такую *систему*, в которой токопроводящее вещество помещено в раствор или расплав электролита. В качестве токопроводящего материала может быть использован твердый металл (в виде кусочка, пластины, проволоки, порошка, монокристалла), жидкий металл (ртуть, расплавы металлов, амальгамы – сплавы ртути), неметаллические материалы (уголь, графит и др.) и различные соединения (оксиды, карбиды и др.). Носителями заряда в электродах являются электроны, а в электролите – ионы. Электролит содержит заряженные частицы: катионы и анионы; чаще всего электролитом является водный раствор соли, но расплавы солей – это тоже электролиты (большинство редких элементов в металлическом состоянии получают именно электролизом расплавов солей).

Иными словами, *электроды в электрохимии – это системы из двух токопроводящих тел: проводников I и II рода (металл и электролит соответственно).*

Проводники I и II рода. В металлах – электронных проводниках – носителями электрических зарядов являются электроны (электроны проводимости, электронный газ). Электронной проводимостью обладают также графит, полупроводники и некоторые полимерные вещества (особым случаем электронной проводимости является дырочная проводимость полупроводников). Такие проводники называют также проводниками I рода. Жидкие системы – растворы, расплавы, как и некоторые твердые вещества, проводящие ток, наряду с незаряженными частицами содержат также и достаточно свободные, то есть независимо перемещающиеся заряженные частицы, называемые ионами, которые и обеспечивают проводимость таких систем. Ионными называют проводники, в которых электрический ток переносят ионы. Ионной (преимущественно) проводимостью обладают растворы и расплавы солей, кислот, гидроксидов и оксидов, а также некоторые твердые вещества. Это проводники II рода; их называют также *электролитами*. Ионные провод-

ники являются непрременной составной частью электрохимических систем – химических источников тока и электролизеров.

Наиболее широко применяются на практике растворы. Их используют как в электролизерах, так и в химических источниках тока. Примеры – водный раствор NaCl, который применяется при получении Cl₂ и NaOH. Электрический ток здесь переносят ионы Na⁺ и Cl⁻. В химическом источнике тока – свинцовом аккумуляторе – ионным проводником является раствор серной кислоты; электрический ток здесь переносят ионы H⁺ и SO₄²⁻.

Расплавы служат в основном для выделения таких активных химических продуктов, которые невозможно получить в водном растворе, – алюминия, магния, щелочных металлов, фтора. Металлический натрий получают электролизом расплавленных NaOH или NaCl. Электрический ток в расплаве NaOH переносят ионы Na⁺ и OH⁻.

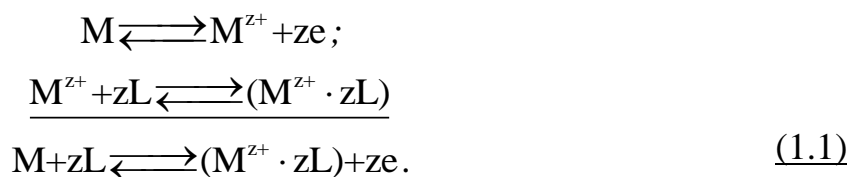
Теперь ознакомимся с понятием *электродный потенциал*. Прежде всего нужно отметить, что в контакте с раствором находится только поверхностный слой материала электрода, поэтому *физическое состояние атомов, молекул или ионов, находящихся внутри твердой фазы и на ее границе с любой иной фазой, неравноценно*. В первом случае (внутри фазы) силовое поле межчастичных взаимодействий *изотропно*, то есть *однородно по всем направлениям*. Иная ситуация имеет место для частиц, расположенных на поверхности раздела. Воздействие на них со стороны *собственной фазы и со стороны другой фазы* теперь не скомпенсировано, но переходу частицы из поверхностного слоя внутрь твердой фазы препятствует отталкивание со стороны уже имеющихся там. Равновесие системы в целом достигается разными путями, в том числе и за счет более упорядоченного расположения поверхностных частиц.

В настоящее время существует несколько теорий, объясняющих возникновение скачка потенциала на границе раствор – металл. Наиболее современной является *сольватационная теория электродного потенциала*. В соответствии с этой теорией скачок потенциала на границе раствор – металл вызван следующими процессами:

1) ионизацией атомов металлов на ионы и электроны внутри металла. Согласно современным представлениям о строении металлов в узлах кристаллической решетки расположены ионы металла, находящиеся в равновесии с электронами, которые образуют *электронный газ*, обеспечивающий электрическую проводимость металлов;

2) сольватацией ионов металла, находящихся на его поверхности, при соприкосновении с раствором, содержащим молекулы растворителя *L*.

Обе стадии и общую реакцию на границе раствор/металл можно записать в виде реакций:



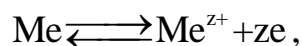
Каждая из стадий имеет свою энергетическую характеристику: для первой – это U_M – работа выхода катиона, зависящая от природы металла, а для второй – это U_{solv} – энергия сольватации ионов, которая зависит от природы как ионов, так и растворителя. Соотношение между U_M и U_{solv} определяет начальное направление процесса при контакте металла с раствором, а также заряд раствора, заряд металла и скачок потенциала, возникающий на границе их раздела.

Допустим, что металл M погружен в раствор, содержащий его сольватированные ионы ($M^{n+} \cdot zL$). Если $U_{solv} > U_M$, то в состоянии равновесия на границе металл-раствор металл будет иметь отрицательный заряд, а раствор – равный ему положительный заряд. Наоборот, если $U_{solv} < U_M$, то в состоянии равновесия на границе металл-раствор металл будет иметь положительный заряд, а раствор – равный ему отрицательный заряд. В обоих случаях на границе раствор-металл формируется *двойной электрический слой (ДЭС)* (рассмотрен ниже), которому соответствует *скачок потенциала*, называемый *равновесным*.

Рассмотрим 2 типа систем: 1) металл – растворитель и 2) металл – электролит.

1) Система металл – растворитель. Рассмотрим механизм возникновения электродного потенциала на примере ионно-металлического электрода, который представляет собой металлическую пластину, погруженную в полярную жидкость, например, в воду.

Как известно, в кристаллической решетке металлов находятся как атомы, так и ионы, связанные подвижным равновесием (металлическая связь):



где Me – атом металла, Me^{n+} – ион металла, z – заряд иона, e – электрон.

Под действием полярных молекул воды (растворителя) ионы поверхностного слоя металла гидратируются и переходят в раствор, заряжая его положительно, а избыток электронов на металле создают отрицательный заряд. Появление отрицательного заряда на электроде препятствует дальнейшему выходу катионов в раствор, а также удерживает перешедшие в раствор ионы в приэлектродном пространстве. С другой стороны, часть катионов из раствора, взаимодействуя с электронами, входит в узлы кристаллической решетки металла, которую они покину-

ли. Возникающее при этом электрическое поле затрудняет растворение металла и усиливает обратный процесс. При достижении равенства скоростей выхода катионов в раствор и их вхождением в металл устанавливается *динамическое равновесие*, обусловленное взаимной компенсацией этих процессов, и определенная разность потенциалов между металлом и раствором:



где *aq* – молекулы воды.

Результатом установившегося динамического равновесия является возникновение двойного электрического слоя, в пределах которого электрический потенциал резко изменяется (рис. 1.1).

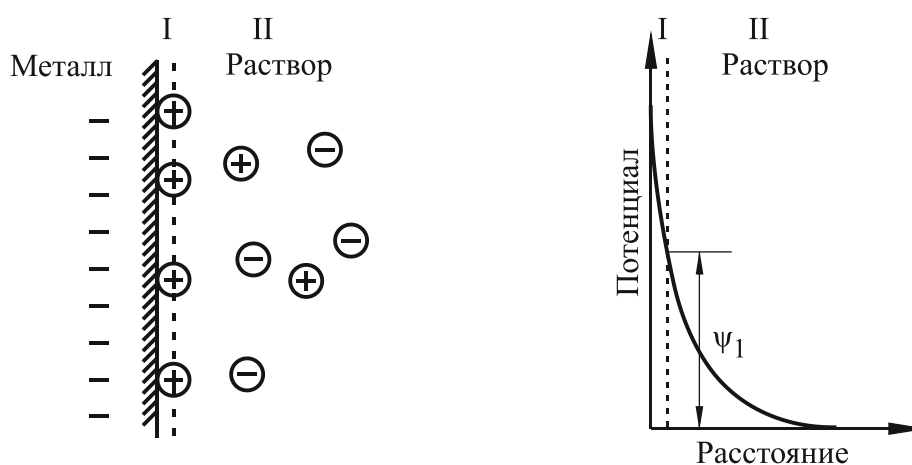


Рис. 1.1. Двойной электрический слой и распределение потенциала в нем:
I – плотная часть двойного слоя; II – диффузная часть двойного слоя

Характер изменения потенциала в двойном электрическом слое позволяет выделить в нем *плотную* и *диффузную части*.

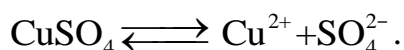
Плотная часть двойного электрического слоя (так называемый слой Гельмгольца) образована ионами, находящимися на минимальном расстоянии от поверхности раздела фаз. Электрические центры ионов могут подойти к поверхности электрода только на расстояние радиуса ионов (порядка 10^{-10} м), от которого и зависит толщина слоя. Такой слой подобен конденсатору с металлическими обкладками. Потенциал в нем меняется линейно. Образовавшийся плоский конденсатор необычен. Расстояние между его «обкладками» равно радиусу ионов, то есть сто-миллионным долям сантиметра. Если разность потенциалов равна одному вольту, то напряженность электрического тока достигает при этом миллиона вольт на сантиметр. Это очень высокая напряженность – даже в мощных электростатических ускорителях заряженных частиц она гораздо меньше. Естественно предположить, что при такой высокой

напряженности электрического поля реакционная способность веществ меняется, изменяются и химические свойства вещества. На катоде такие поля способны извлечь электроны из металлов и вызвать нейтрализацию катионов, а на аноде они обуславливают начальный акт растворения – переход металла из кристаллической решетки в двойной слой в виде ионов.

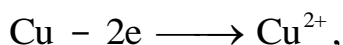
Диффузная часть двойного электрического слоя (слой Гюи) соответствует конденсатору, одна из обкладок которого как бы «размыта». Этой обкладке отвечают ионы, отошедшие вглубь раствора вследствие их теплового движения; толщина диффузного слоя составляет около $10^{-9} \dots 10^{-5}$ м. С удалением от поверхности раздела фаз количество избыточных ионов быстро убывает, а раствор становится нейтральным. Межфазный скачок потенциала представляет собой сумму скачков в плотной части двойного слоя и ψ_1 -потенциала, равного скачку потенциала в слое Гюи. Ввиду того, что общая толщина двойного электрического слоя остается незначительной, изменение потенциала при переходе от одной фазы к другой всегда носит скачкообразный характер.

2) Система металл – электролит. Аналогичный процесс можно наблюдать и при погружении металла в водный раствор собственной соли (а не просто в растворитель – воду, как рассмотрено выше). Рассмотрим такой пример: медная пластинка погружена в раствор сульфата меди(II).

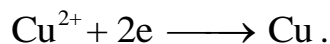
Соль в водном растворе диссоциирует на ионы:



При погружении пластинки в раствор могут происходить два процесса: переход атомов меди с поверхности металла в раствор (процесс окисления)



и переход ионов металла из раствора в поверхностный слой металла (восстановление ионов)



Обычно оба эти процесса протекают одновременно, но скорость одного из них в начальный момент больше. Очень быстро (за доли секунды) скорости обоих процессов выравниваются, и устанавливается *динамическое равновесие* между ионами металла в растворе и металлом:



Если на электрод не оказывать внешних воздействий, то он представляет собой *равновесную систему*.

Здесь могут наблюдаться три случая:

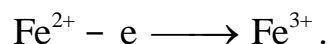
1. Вследствие увеличения концентрации катионов в растворе равновесие (1.3) будет смещено вправо (в сторону входа катионов в узлы кристаллической решетки), поэтому отрицательный заряд электрода в растворе собственной соли будет меньше, чем в чистой воде.

2. Изменяя концентрацию соли в растворе, можно добиться того, что образование двойного электрического слоя не произойдет.

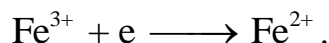
3. Малоактивные металлы (медь, серебро, золото, платина и другие) характеризуются наличием прочной металлической решетки, то есть высокой энергией связи катиона с электроном. В данном случае окисление металла происходит с трудом, в то время как катионы из раствора активно осаждаются на поверхность металла. Электрод в этом случае заряжается положительно, а раствор отрицательно из-за избытка оставшихся в нем анионов.

Таким образом, в рассмотренных гетерогенных системах в зависимости от природы металла и электролита возможен переход ионов металла в раствор или ионов металла из раствора на поверхность металла. В результате этого на границе электрод-раствор возникает двойной электрический слой и появляется *разность электрических потенциалов*, или *гальвани-потенциал*, характеризующийся скачком потенциала. Строение двойного электрического слоя, а, следовательно, и электродный потенциал зависят от металла, который используют в качестве электрода, концентрации катионов металла в растворе, оказывающей влияние на равновесие (1.3), и температуры, которая влияет на константу равновесия (K_p) этой реакции.

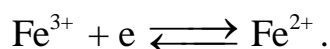
Некоторые материалы (платина, графит) получили название *инертных*, так как они не могут посылать свои ионы в раствор. Такие материалы используют для создания *окислительно-восстановительных* или *редокс-электродов*. Например, платиновая пластинка, погруженная в раствор, содержащий сульфат железа(II) и сульфат железа(III). В этой системе ионы Fe^{2+} будут подходить к инертному металлу и отдавать ему электроны:



Ионы Fe^{3+} , подходя к металлу, будут принимать от него электроны:



На таком электроде устанавливается равновесие:



Сам инертный материал электрода в равновесной системе принимает лишь косвенное участие – служит проводником электронов.

В общем случае возникновение электродного потенциала обусловлено пространственным разделением зарядов противоположного знака на границе раздела фаз и образованием двойного электрического слоя.

Пространственное разделение зарядов на границе между металлическим электродом и раствором электролита обусловлено следующими явлениями:

- переносом ионов из металла в раствор в ходе установления электрохимического равновесия;
- кулоновской адсорбцией ионов из раствора на поверхность металла;
- смещением электронного газа (электронов) за пределы положительно заряженного ионного остова кристаллической решетки;
- специфической (некулоновской) адсорбцией ионов или полярных молекул растворителя на электроде и др.

Последние два явления приводят к тому, что

*электродный потенциал **не** равен нулю даже при условиях, когда заряд поверхности металла равен нулю.*

Теперь можно сформулировать общее понятие электродного потенциала:

электродный потенциал – это разность электростатических потенциалов между электродом и находящимся с ним в контакте электролитом.

Измерить абсолютное значение электродного потенциала, возникающего на границе «металл-раствор», невозможно, т.к. для подключения измерительного прибора необходим второй металлический электрод, на котором при погружении в раствор сразу же образуется свой собственный двойной электрический слой, то есть скачок потенциала. В этом случае измеряют только относительную величину потенциала по отношению к электроду, принятому за стандарт, при этом будет измерена *разность потенциалов двух электродов, называемая электродвижущей силой (ЭДС) цепи.*

Таким образом,

электродным потенциалом называют ЭДС электрохимической цепи, составленной из исследуемого электрода и стандартного.

Такая цепь называется *гальваническим элементом*. При измерении ЭДС гальванического элемента необходимо использовать прибор (потенциометр с высоким входным сопротивлением), исключающий протекание тока.

1.2. Электрохимические ячейки.

Электрохимическая ячейка обычно состоит из двух *полуэлементов*, каждый из которых представляет собой электрод, погруженный в свой электролит. Полуэлементы разделяются *перегородкой*, которая не мешает движению ионов, но предотвращает перемешивание электролитов. Роль такой перегородки может выполнять солевой мостик, трубка с водным раствором, закрытая с обоих концов стеклятовой, ионообменная мембрана, пластина из пористого стекла. Оба электрода электролитической ячейки могут быть погружены и в один электролит.

Основные электрические параметры электрохимических ячеек – сила тока (ее измеряют в амперах, A) и потенциал (измеряемый в вольтах, V). *Сила тока* определяется скоростью электродных реакций, а *потенциал* – химической энергией протекающих в ячейке процессов. Он равен энергии (измеряемой в джоулях, $Dж$), отнесенной к количеству электричества (измеряемому в кулонах, $Kл$), т.е. $1 V = 1 Dж/Kл$. Следовательно, *потенциал элемента* (электродвижущая сила, ЭДС) – это мера энергии, вырабатываемой в ходе протекающих в нем реакций. Если внешняя цепь разомкнута, то никакие электродные реакции не идут.

Электрохимические ячейки бывают двух типов:

- гальванические элементы (химические источники тока),
- электролизеры (электролитические ячейки).

В гальванических источниках тока (химических источниках тока) за счет химической энергии реагентов получают электрический ток. В электролизерах за счёт подводимой извне электрической энергии от внешнего (постороннего) источника любой природы происходят обратные процессы разложения (электролиза) одних и электросинтеза других веществ при прохождении тока.

1.2.1. Гальванический элемент

Гальваническим элементом называется система, в которой за счет протекающей в ней химических процессов генерируется электрическая энергия.

В гальваническом элементе химические реакции протекают *самопроизвольно* на границе раздела электрод/электролит, а различные электроды с различными электродными потенциалами соединены друг с другом проводником. Разность этих потенциалов определяет ЭДС ячейки. Несколько гальванических элементов, соединенных последовательно, образуют батарею – химический источник тока.

Простейший гальванический (или электрохимический) элемент состоит из двух металлических электродов (проводников первого рода),

опущенных в электролит (проводник второго рода) и соединенных между собой металлическим контактом. Рассмотрим в качестве примера элемент Даниэля–Якоби, состоящий из цинкового и медного электродов, опущенных соответственно в растворы сульфатов цинка и меди, разделенных пористой диафрагмой, предотвращающей смешение растворов (рис. 1.2, а).

Разность потенциалов в гальваническом элементе возникает за счет самопроизвольно протекающей окислительно-восстановительной химической реакции, в которой процессы окисления и восстановления пространственно разделены.

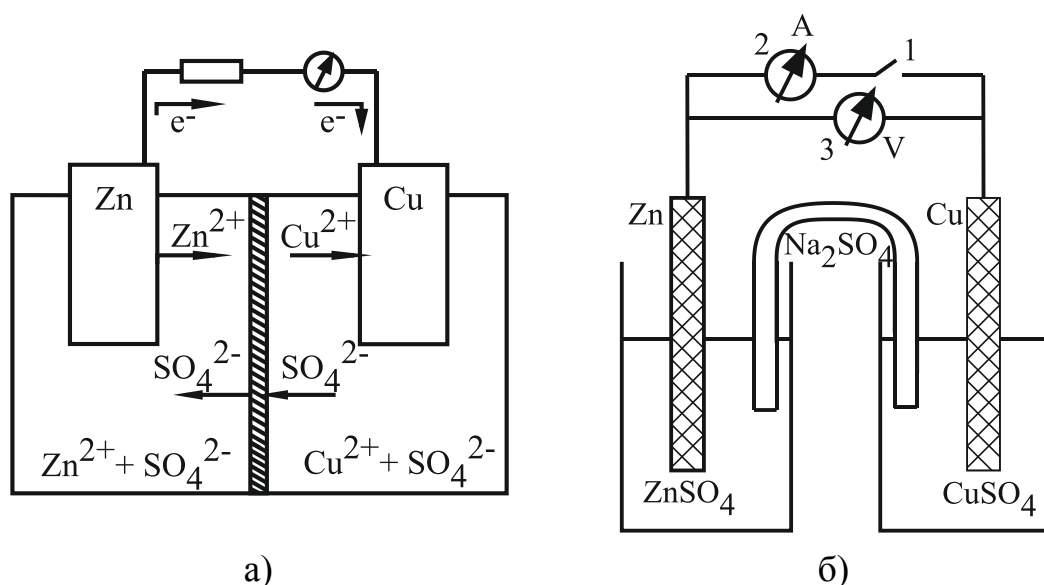
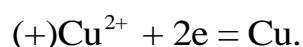
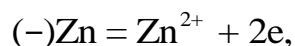


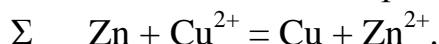
Рис. 1.2. Схема гальванического элемента Даниэля-Якоби: а – с пористой перегородкой; б – с электролитическим ключом (солевым мостиком). 1 – ключ, 2 – амперметр, 3 – потенциометр

Согласно рекомендации IUPAC на левом электроде следует записывать реакцию окисления, а на правом – реакцию восстановления, при этом левый электрод заряжается отрицательно, а правый положительно. Учитывая то, что число электронов, участвующих в реакции восстановления, должно быть равно числу электронов, участвующих в реакции окисления, суммарную электродную реакцию находят путем линейной комбинации реакций окисления и восстановления с учетом соответствующих коэффициентов.

Электродные реакции, протекающие в рассматриваемом элементе Даниэля–Якоби, можно записать в виде полуреакций:



Результирующая реакция, протекающая в гальваническом элементе, находится путем линейной комбинации этих реакций:

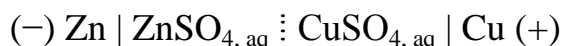


Здесь цинковый электрод заряжается отрицательно, а медный – положительно. При замыкании цепи происходит перемещение электронов от цинка к меди в проводнике, соединяющем электроды. Одновременно через пористую диафрагму будет происходить диффузия ионов SO_4^{2-} .

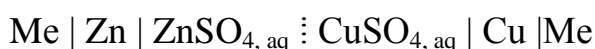
*Электрод, на котором протекает процесс окисления, называется **анодом**: $\text{Zn}^0 - 2e = \text{Zn}^{2+}$.*

*Электрод, на котором протекает процесс восстановления, называется **катодом**: $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$.*

Условно схема электрохимической цепи записывается следующим образом:



Вертикальной сплошной чертой обозначается граница между металлом и раствором; пунктирной чертой обозначается граница между двумя электролитами. Элемент называется *правильно разомкнутым*, если на обоих концах его находится один и тот же проводник:



Важнейшей количественной характеристикой электрохимического элемента является электродвижущая сила (ЭДС, E), которая равна разности электрических потенциалов на концах правильно разомкнутого элемента (то есть к конечным электродам элемента присоединены проводники первого рода из одного и того же материала):

$$E = E_2 - E_1 = E_+ - E_- \quad (1.4)$$

Другими словами,

ЭДС представляет собой разность потенциалов электродов в условиях равновесия, когда в цепи не протекает электрический ток.

Если замкнуть электроды, то в цепи будет проходить электрический ток, и разность потенциалов представляет *напряжение* электрохимического элемента, отличающегося от ЭДС на величину падения напряжения на внутреннем сопротивлении элемента.

ЭДС электрохимического элемента является величиной *положительной*, т.к. она соответствует определенному самопроизвольно протекающему процессу, дающему положительную работу. Обратному про-

цессу, который не может протекать самостоятельно, отвечала бы отрицательная ЭДС. При составлении цепи электрохимических элементов процесс в одном из элементов можно направить так, чтобы он сопровождался затратой работы извне (несамопроизвольный процесс), используя для этого работу другого элемента цепи, в котором идет самопроизвольный процесс. Суммарная ЭДС любой цепи равна алгебраической сумме положительных и отрицательных величин. Поэтому очень важно при записи схемы цепи учитывать знаки ЭДС, пользуясь принятыми правилами. ЭДС электрохимической цепи считается положительной, если при записи цепи правый электрод заряжен положительно относительно левого (катионы при работе цепи проходят в растворе от электрода, записанного слева, по направлению к электроду, записанному справа, и в этом же направлении движутся во внешней цепи электроны).

Условное обозначение любого гальванического элемента:



Здесь необходимо ввести понятие *диффузионный потенциал* $\Psi_{\text{L}_1/\text{L}_2}$, который возникает на границе двух растворов, отличающихся друг от друга и качественно, и количественно. Причина его возникновения – неодинаковая подвижность ионов электролита и наличие градиента их концентрации.

На границе двух растворов имеется некоторый переходный слой, где состав меняется от раствора I до раствора II и от раствора II до раствора I; в этом переходном слое локализуется диффузионный потенциал. Ионы, обладающие большей подвижностью, диффундируют в более разбавленный раствор с большей скоростью, и поверхность соприкосновения двух растворов заряжается знаком этих ионов со стороны более разбавленного раствора и обратным знаком – со стороны концентрированного. Образуется диффузный двойной электрический слой с соответствующим скачком потенциала. Возникающая разность потенциалов будет ускорять движение медленно движущегося иона и замедлять движение быстро движущегося, пока не наступит стационарное состояние, при котором скорости диффундирующих ионов сравняются. Дальнейшее взаимное удаление зарядов прекращается; установившаяся в пограничном слое разность потенциалов и носит название диффузионного потенциала.

Диффузионный потенциал – неравновесный. Точно его рассчитать в общем случае невозможно, но учитывать – нужно.

Электродвижущая сила гальванического элемента равна сумме скачков потенциалов на границах раздела фаз. ЭДС – разность электрических потенциалов на концах нормально разомкнутого гальванического элемента ($I = 0$):

$$E = \Psi_{M/M_1} + \Psi_{M_1/L_1} + \Psi_{L_1/L_2} + \Psi_{L_2/M_2} + \Psi_{M_2/M}, \quad (1.6)$$

где Ψ_{L_1/L_2} – диффузионная разность потенциалов.

На рис. 1.2, б приведен гальванический элемент с электролитическим ключом (солевым мостиком); для рассматриваемого гальванического элемента он заполнен раствором сульфата натрия. Для измерения ЭДС (при разомкнутом ключе 1, т.е. в отсутствие тока) электролитический ключ, как правило, заполняют раствором KCl, что позволяет исключить диффузионную разность потенциалов, т. е. $\Psi_{L_1/L_2} = 0$.

Солевой мост представляет собой изогнутую трубку, заполненную насыщенным раствором KCl (или KNO_3 , NH_4NO_3). В этом случае на границах мостика с растворами возникают два примерно одинаковых диффузионных скачка потенциала, имеющих разный знак и потому взаимно компенсирующихся. Высокая концентрация KCl приводит к тому, что диффузионный потенциал на границе между солевым мостиком и раствором определяется диффузией ионов калия и хлоридных ионов. Уменьшение диффузионного потенциала объясняется тем, что числа переноса и подвижности ионов указанных солей KCl (или KNO_3 , NH_4NO_3) близки.

Условно гальванический элемент с уменьшенным с помощью солевого моста диффузионным потенциалом изображается схемой



В этом случае ЭДС элемента представляет собой сумму следующих скачков потенциалов:

$$E = \Psi_{M/M_1} + \Psi_{M_1/L_1} + \Psi_{L_2/M_2} + \Psi_{M_2/M}.$$

По закону Вольты

$$\Psi_{M/M_1} + \Psi_{M_2/M} = -\Psi_{M_1/M} + \Psi_{M_2/M} = \Psi_{M_2/M_1},$$

что позволяет уравнение записать в виде суммы трех скачков потенциалов:

$$E = \Psi_{M_2/M_1} + \Psi_{M_1/L_1} + \Psi_{L_2/M_2}. \quad (1.7)$$

Из уравнения (1.7) следует, что материал соединительных проводов (Me) не влияет на величину ЭДС.

Законы Вольты (Вольта):

1. На контакте двух разных металлов возникает разность потенциалов, которая зависит от химической природы и от температуры спаев (закон контактных напряжений).

2. Разность потенциалов на концах последовательно соединенных проводников не зависит от промежуточных проводников и равна разности потенциалов, возникающей при соединении крайних проводников при той же температуре (закон последовательных контактов Вольта).

По источнику электродвижущей силы гальванические элементы делятся на *химические* и *концентрационные*.

В химических гальванических элементах источником ЭДС является химическая реакция. В концентрационных элементах ЭДС возникает за счет разной концентрации ионов в растворах и вещества на электродах. И химические, и концентрационные ГЭ по наличию или отсутствию диффузионной разности потенциалов (Ψ_{L_1/L_2}) делятся на *элементы с переносом* и *элементы без переноса*.

В зависимости от сочетания выше перечисленных признаков различают следующие гальванические элементы:

- а) химические элементы с переносом,
- б) химические элементы без переноса,
- в) концентрационные элементы с переносом,
- г) концентрационные элементы без переноса.

Главный признак гальванических элементов без переноса – это отсутствие границы раздела между электролитами.

1.2.2. Электролитическая ячейка (электролизер)

Если электрохимическая ячейка работает в режиме гальванического элемента, то измерительное устройство во внешней цепи служит только для того, чтобы пропускать или не пропускать электроны во внешнюю цепь, т. е. ограничивается пассивной ролью. Но если его заменить активным инструментом, например источником постоянного напряжения, то эта же ячейка станет потребителем внешней энергии и будет работать в режиме *электролитической ячейки*. В этом случае, регулируя внешнее наложенное напряжение, можно не только изменить направление реакции, но и контролировать глубину ее протекания.

Таким образом, в электролитической ячейке (*электролизере*) реакции на границе раздела электрод/электролит протекают за счет внешнего источника электрической энергии; последняя превращается в химическую энергию продуктов реакций, протекающих на электродах.

Устройства, в которых осуществляются процессы электролиза, называют *электролитическими ячейками*, или *гальваническими ваннами*, или *электролизерами*. Отрицательный полюс источника тока присоединяют к электроду, который называют *катодом*; положительный полюс к электроду, который называют *анодом*. (В гальванических элементах и коррозионных гальванопарах катод имеет положительный знак, анод – отрицательный). Анод может быть как растворимым, например, медь при ее электролитическом рафинировании, так и нерастворимым, например, платина при электролизе воды или свинец при электролитическом хромировании.

Схема устройства для электролиза приведена на рисунке 1.3.

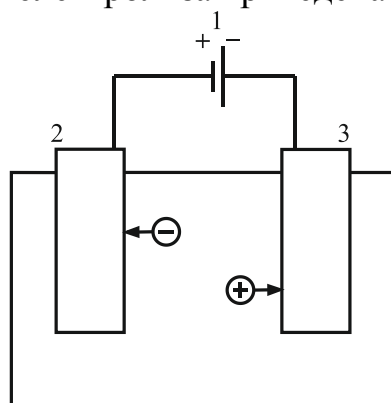


Рис. 1.3. Схема устройства для электролиза:
1 – источник постоянного тока; 2 – анод; 3 – катод

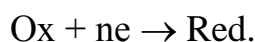
При включении внешнего источника постоянного тока движение ионов в электролите становится направленным. Отрицательно заряженные частицы (анионы) перемещаются к аноду, положительно заряженные ионы (катионы) направляются к катоду. Внешний источник тока выполняет при этом роль своеобразного электронного насоса, который «перекачивает» электроны с анода на катод.

С увеличением напряжения на электролизере усиливается приток электронов на катод и отвод их с анода. При этом в процессе электролиза потенциал катода сдвигается в отрицательную, а потенциал анода – в положительную сторону. Когда потенциалы электродов достигают определенных значений, создается возможность протекания на катоде реакции восстановления каких-либо окислителей, например, катионов металлов или ионов водорода в водных растворах. На аноде, в свою очередь, создается возможность протекания реакции окисления каких-либо восстановителей, например, анионов или металла, из которого сделан анод. Если металл анода окисляется до ионов и в виде ионов переходит в раствор или расплав, то этот процесс называют *электролизом с растворимым анодом*. Соответственно, если анод не переходит в рас-

твор в виде ионов, то такой процесс называют *электролизом с нерастворимым анодом*. В качестве нерастворимых анодов могут использоваться графит, некоторые инертные металлы (золото, платина, палладий и др.). В случае электролиза с нерастворимым анодом на аноде идет окисление анионов.

Таким образом, сущность электролиза состоит в осуществлении за счет электрической энергии химических реакций – восстановления на катоде и окисления на аноде. При этом восстановительное и окислительное действие электрического тока во много раз сильнее действия химических восстановителей и окислителей.

На катоде происходит передача электронов веществам, находящимся в растворе или расплаве электролита. Катод при этом выступает в роли восстановителя. Функцию окислителей могут выполнять катионы металлов или другие окислители, которые восстанавливаются на катоде по схеме:



Для того чтобы процесс восстановления на катоде протекал в указанном направлении, потенциал окислителя ($E_{\text{Ox/Red}}$) должен быть больше потенциала катода ($E_{\text{к}}$), т.е. должно выполняться условие:

$$E_{\text{к}} < E_{\text{Ox/Red}}.$$

Чем выше окислительная способность ионов или молекул (выше их потенциал), тем легче они восстанавливаются на катоде. Следовательно, на катоде в первую очередь будут разряжаться ионы или молекулы, имеющие более положительный окислительно-восстановительный потенциал.

Скорость катодного процесса при электролизе определяется величиной смещения потенциала катода от равновесного значения. Скорость процесса будет тем больше, чем сильнее смещен потенциал катода в сторону отрицательных значений.

На аноде происходит процесс окисления. Окислению могут подвергаться анионы, подошедшие к аноду, молекулы растворителя, сам материал анода. Вещества, которые окисляются на аноде, являются восстановителями.

Схема анодного процесса может быть представлена в общем виде следующей схемой:



Для того чтобы процесс на аноде протекал в указанном направлении, потенциал восстановителя ($E_{\text{Ox/Red}}$) должен быть меньше потенциа-

ла анода (E_A):

$$E_A > E_{\text{Ox/Red}}$$

Чем выше восстановительная способность вещества (ниже его потенциал), тем легче оно окисляется на аноде. Поэтому на аноде в первую очередь разряжаются ионы или молекулы, имеющие более отрицательный окислительно-восстановительный потенциал.

От того, насколько смещен потенциал анода от равновесного значения, зависит и скорость анодного процесса. Скорость анодного процесса будет тем больше, чем сильнее смещен потенциал анода в область положительных значений.

Закономерности электролитических процессов будут рассмотрены ниже.

Необходимо подчеркнуть, что

одна и та же ячейка в зависимости от режима работы может вести себя или как гальванический элемент, или как электролизер:

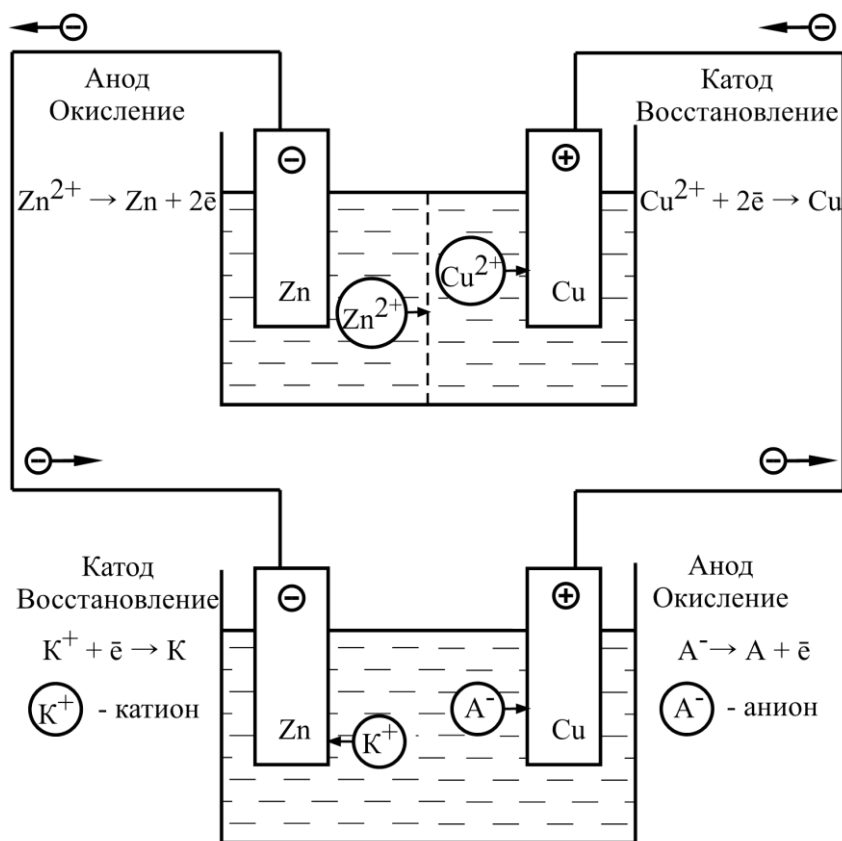


Рис. 1.4. Сравнительная схема, показывающая принцип действия гальванического элемента (а) и электролитической ячейки (б)

Так, автомобильный свинцовый аккумулятор действует как гальванический элемент, когда используется для запуска двигателя (при этом он разря-

жается), и как электролизер, когда заряжается от автомобильного генератора или от зарядного устройства. Многие электрохимические ячейки в зависимости от условий могут работать в любом из этих режимов.

Для электрохимических ячеек в настоящее время приняты следующие условные обозначения (рисунок 1.5):

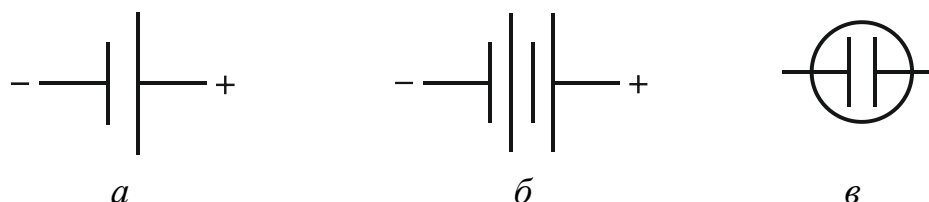


Рис. 1.5. Схематические обозначения гальванических элементов и электролизера

гальванические элементы изображаются в виде двух вертикальных черточек разной длины (рис. 1.5, а). Длинная черта обозначает положительный полюс элемента. Ранее использовали обратный порядок обозначения полюсов и к тому же использовали черточки различной толщины. Так как элементы обладают невысоким рабочим напряжением, их часто соединяют последовательно в батарею, и напряжение соответственно увеличивается. Последовательно соединенные элементы можно изображать либо как один элемент (рис. 1.5, а), либо в виде последовательности вертикальных линий (рис. 1.5, б). Полярность электродов около вертикальных линий не ставят — она ясна из их изображения. Стандартных изображений для электролизеров нет. Часто электролизер изображают в виде окружности с электродами внутри в виде параллельных вертикальных отрезков (рис. 1.5, в).

Процессы в электролизере противоположны процессам в гальваническом элементе, поэтому и заряды электродов являются противоположными:

- *в гальваническом элементе анод – отрицательный, а катод – положительный;*
- *в электролизере, наоборот, анод – положительный (подключен к положительному полюсу источника тока), а катод – отрицательный (соединен с отрицательным полюсом источника тока).*

Как бы ни работал электрохимический элемент – как источник тока (гальванический элемент) или как электролизёр, – *анодом* всегда будет электрод, на котором происходит *окисление*, а *катодом* – электрод, на котором происходит *восстановление*.

1.3. Измерение равновесных электродных потенциалов

Электрод, относительно которого производится измерение потенциала, называется *электродом сравнения*. В качестве электродов сравнения используют водородный, хлорид-серебряный (хлорсеребряный), каломельный и некоторые другие. Во всех случаях *потенциал электрода сравнения* является постоянным и не зависит от состава раствора; согласно международному соглашению потенциал стандартного водородного электрода принят равным нулю. Конечно, в действительности этот потенциал не равен нулю, но его значение нам неизвестно. Поэтому определение потенциала любого электрода с помощью стандартного водородного электрода имеет *относительный* характер; мы определяем его по отношению к условно принятому за нуль значению стандартного водородного потенциала ($E_{СВЭ}$), то есть $E_{СВЭ} = 0$.

Водородный электрод изготовлен из платиновой пластинки, покрытой слоем электролитической платины (платиновой чернью – мелкодисперсной пористой губчатой платиной с очень развитой поверхностью) для обеспечения достаточной площади поверхности (рис. 1.6). Пластика погружена в раствор, содержащий ионы водорода (раствор соляной или серной кислоты с концентрацией ионов $[H^+] = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). Поверхность платинового электрода непрерывно омывается (обдувает-

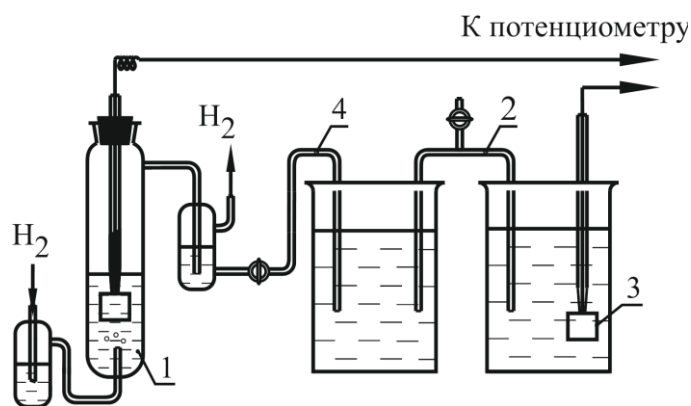


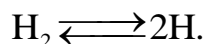
Рис. 1.6. . Схема установки для измерения потенциалов:

1 – водородный электрод; 2 – солевой мостик; 3 – металлический электрод, у которого измеряется потенциал; 4 – сифон.

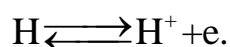
ся) струей газообразного водорода, который частично растворяется в платине. Давление водорода также должно быть стандартным – $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (1 атм), а температура равна 25°C . Устанавливается равновесие между осажденными на платине атомами водорода и ионами водорода в растворе. Обозначается стандартный водородный электрод следующим образом:



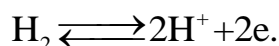
Возникновение потенциала на стандартном водородном электроде можно представить себе следующим образом. Газообразный водород адсорбируется на платине и в таком состоянии легко диссоциирует на атомы (каталитическое действие платины), т.е. переходит в атомарное состояние:



Атомы водорода могут переходить в раствор в виде ионов H^+ , оставляя в платине электроны. Между атомарным водородом, образующимся на поверхности пластины, ионами водорода в растворе и платиной (электроны!) устанавливается состояние динамического равновесия:



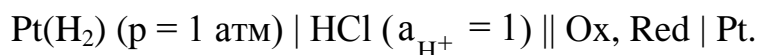
Суммарный процесс выражается уравнением:



Платина не принимает участия в окислительно-восстановительном процессе, а является лишь носителем атомарного водорода.

Для измерения потенциалов нужно составить гальванический элемент из стандартного водородного электрода и электрода, на котором протекает исследуемая полуреакция; схема установки для измерения приведена выше на рис. 1.6.

Схема записи гальванического элемента выглядит следующим образом:



В этой схеме вертикальная черта (|) означает скачок потенциала на границе раздела фаз «электрод – раствор», а двойная вертикальная черта (||) – солевым мостик (для устранения диффузионного потенциала).

Электродвижущая сила (ЭДС) данной гальванической цепи, то есть разность потенциалов исследуемой полуреакции и стандартного водородного электрода, равна окислительно-восстановительному потенциалу исследуемой редокс-пары:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Ox/Red}} - E_{\text{СВЭ}} = E_{\text{Ox/Red}} - 0 = E_{\text{Ox/Red}}. \quad (1.8)$$

Из-за сложности обращения с водородным электродом на практике чаще всего используют хлорид-серебряный электрод сравнения.

После ознакомления с понятиями «электрод» и «электродный потенциал» нужно рассмотреть общепринятую классификацию электродов.

1.4. Классификация электродов

По характеру процесса, протекающего на электроде, электроды можно провести следующую классификацию электродов.

К *электродам первого рода* относят металл, опущенный в раствор, содержащий ионы этого металла. В этом случае электродный потенциал определяется концентрацией ионов одного вида, а от концентрации ионов другого вида почти не зависит. К электродам первого рода часто относят *амальгамные* электроды, отличающиеся тем, что вместо чистого металла используется раствор данного металла в ртути (амальгама), находящийся в контакте с раствором, содержащим ионы этого металла. К электродам первого рода относят и *газовые* электроды, обратимые относительно катиона или аниона. Такие электроды состоят из инертного металла, находящегося в одновременном контакте с газом и с раствором, содержащим ионы этого газа. Примером этому является рассмотренный водородный электрод.

Электроды второго рода состоят из металла, покрытого слоем труднорастворимого соединения этого металла и опущенного в раствор соли, образующей такой же анион, как и труднорастворимое соединение металла. Примером является хлорсеребряный электрод



состоящий из серебряной пластинки (проволочки) с нанесённым на неё твёрдым хлоридом серебра и погруженной в насыщенный раствор хлорида калия. Протекающая на нем реакция восстановления ионов серебра



определяется концентрацией ионов Ag^+ в насыщенном растворе хлорида серебра и связана с реакцией $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

(б), которая, в свою очередь, зависит от концентрации ионов Cl^- . Поэтому потенциал хлорсеребряного электрода в конечном итоге определяется концентрацией раствора хлорида калия. В соответствии с уравнениями (а) и (б) суммарная реакция имеет вид $\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

(в). Таким образом, в работе хлорсеребряного электрода участвуют катионы и анионы. Систему, которая представляет собой хлорид-серебряный электрод, можно представить следующим образом:



Электроды третьего рода (редокс-электроды, окислительно-восстановительные электроды) характеризуются тем, что все участники электродной реакции находятся в растворе. Сами электроды состоят из инертного вещества с электронной проводимостью и в потенциалопределяющих реакциях не участвуют. Применяемый в них инертный

металл лишь обменивается электронами с участниками окислительно-восстановительной реакции и приобретает определенный потенциал при установлении равновесного состояния. Например, электродом третьего рода является электрод « $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} | \text{Pt}$ », состоящий из платиновой пластинки, находящейся в растворе, содержащем ионы железа различной валентности (например, раствор FeCl_2 и FeCl_3). Платиновая пластинка приобретает определенный потенциал вследствие того, что ионы железа различной валентности превращаются друг в друга, отдавая ей лишние электроны или приобретая от нее недостающие. На данном электроде протекает реакция $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$. Потенциал окислительно-восстановительного электрода называется стандартным, когда активности окисленной и восстановленной форм равны единице: $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1$.

1.5. Зависимость величины электродного потенциала от концентрации потенциал-образующих ионов

Величина потенциала электрода *зависит от природы материала электродов, от концентрации их ионов в растворе и от температуры*. Поэтому для характеристики природы этого вещества и сравнения его с другими материалами измерение их потенциалов необходимо проводить в стандартных (сопоставимых) условиях – при одинаковых концентрациях потенциал-образующих ионов. Измерения нужно проводить при постоянных условиях после достижения *равновесия*, то есть когда значение потенциала установится и не изменится во времени. В соответствии с этим **стандартный электродный потенциал** – это потенциал электрода при стандартных (нормальных) условиях, т.е. при концентрации ионов 1 г-экв/л; его обозначают символом E^0 . Значения электродных потенциалов определяются относительно электрода сравнения, потенциал которого условно принят за нулевой.

Зависимость **равновесного** потенциала (E) электрода от концентрации потенциал-определяющих ионов выражается **уравнением Нернста** для отдельного электрода:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (1.9)$$

где E^0 – стандартный (или нормальный) электродный равновесный потенциал данной окислительно-восстановительной (О-В) системы, т.е. потенциал, который возникает, когда активности всех компонентов равны единице или (в случае использования концентраций) когда концентрации составляют 1 г-экв./литр;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура;
 z – число электронов, принимающих участие в электродной реакции;

F – постоянная Фарадея.

a_{ox} и a_{red} – термодинамические активности окисленной и восстановленной форм.

Соотношение (RT/F) имеет размерность напряжения (В); при температуре $298,15^\circ\text{C}$ и использовании \ln (натуральных логарифмов) оно обозначается как « b_0 » и равно $0,02569$, а при использовании десятичных логарифмов оно обозначается как « b » и равно $0,05916$.

Если температура раствора равна 25°C ($298,15^\circ\text{C}$), это уравнение с учётом замены \ln на \lg записывается следующим образом:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (1.10)$$

Если восстановленной формой является элементное состояние, то активность твердого вещества (a_{red}) принимается равной единице, поэтому в случае рассматриваемого нами металлического электрода уравнение Нернста упрощается:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{ox} \quad (1.11)$$

Для практических целей уравнение Нернста используется в иной форме, справедливой для бесконечно разбавленных растворов, когда γ_{ox} и $\gamma_{red} \approx 1$:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}} \quad (1.12)$$

где $C_{ок}$, $C_{восст}$ – концентрации окисленной и восстановленной форм потенциал-определяющих ионов.

Для металлического электрода это уравнение преобразуется к виду:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_{ox} \quad (1.13)$$

Физический смысл E^0 делается понятным, когда $[\text{Me}^{n+}] = 1$ моль/л: тогда $\ln[\text{Me}^{n+}] = 0$ и $E = E^0$.

Уравнение Нернста демонстрирует, что электродный потенциал любого электрода может меняться в очень широких пределах. Это подтверждает слагаемое уравнения, которое зависит от концентрации ионов металла. Поместим, например, серебряный электрод ($E^0 = +0,8 \text{ В}$)

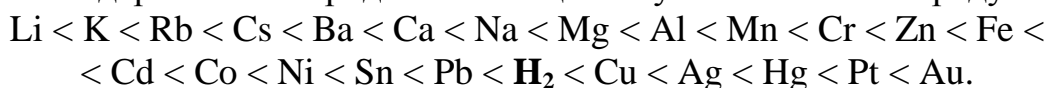
в раствор кислоты, где концентрация ионов Ag^+ составляет 10^{-15} моль/л. Тогда потенциал электрода уменьшится до $E = 0,8 + 0,059 \times \lg(10^{-15}) = 0,8 + 0,059 \times (-15) = 0,8 - 0,9 = -0,1 \text{ В}$, т. е. поменяет знак, и серебро начнёт вытеснять водород из кислоты!

1.5.1. Ряд стандартных электродных потенциалов

Стандартный электродный потенциал (E^0) – основная характеристика электрода. Для многих окислительно-восстановительных систем он измерен и отражен в справочной литературе. Если электроды расположить в порядке возрастания алгебраических значений потенциалов, то мы получим таблицу, называемую **рядом стандартных электродных потенциалов**. Этот ряд часто называют рядом напряжений, однако этот термин устарел и его лучше не использовать.

Электродные потенциалы наиболее активных металлов, реагирующих с водой, получены косвенным путём. Обычно электродные потенциалы записывают как потенциалы восстановления ионов металлов.

Стандартные электродные потенциалы увеличиваются в ряду:



Численные значения стандартных потенциалов для некоторых металлов приведены в таблице 1.

Знак потенциала относится к процессам восстановления. Это означает, что величина стандартного потенциала будет иметь знак минус относительно стандартного водородного электрода для металлов, являющихся более сильными восстановителями, чем водород, и знак плюс, если они – менее сильные восстановители, чем водород.

Таблица 1.1

Электрохимический ряд стандартных электродных потенциалов $E^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ (ряд напряжений металлов) в водных растворах

Электрод	$E^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}, \text{В}$	Электрод	$E^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}, \text{В}$
Li^+/Li	-3,02	Cd^{2+}/Cd	-0,403
Rb^+/Rb	-2,925	Co^{2+}/Co	-0,277
K^+/K	-2,92	Ni^{2+}/Ni	-0,25
Cs^+/Cs	-2,923	Sn^{2+}/Sn	-0,136
Ba^{2+}/Ba	-2,90	Pb^{2+}/Pb	-0,130
Ca^{2+}/Ca	-2,87	Fe^{3+}/Fe	-0,037
Na^+/Na	-2,71	$\mathbf{2\text{H}^+/\text{H}_2}$	-0,000
Mg^{2+}/Mg	-2,34	Sb^{3+}/Sb	+0,200
Al^{3+}/Al	-1,67	Bi^{3+}/Bi	+0,215
Ti^{2+}/Ti	-1,607	Cu^{2+}/Cu	+0,34

Zr^{4+}/Zr	-1,58	Cu^{+}/Cu	+0,52
V^{2+}/V	-1,18	Ag^{+}/Ag	+0,80
Cr^{2+}/Cr	-0,913	Hg^{2+}/Hg	+0,85
Zn^{2+}/Zn	-0,763	Pt^{2+}/Pt	+1,19
Fe^{2+}/Fe	-0,44	Au^{+}/Au	+1,70

С помощью электрохимического ряда потенциалов можно установить характер электродных реакций, знак и величину ЭДС и в том случае, когда потенциалы электродов элемента отличаются от стандартных. При этом ЭДС равна разности электродных потенциалов, каждый из которых вычисляется с помощью табличных значений стандартных потенциалов с учетом активностей (концентраций) участников электродных реакций.

При помощи ряда стандартных электродных потенциалов можно характеризовать некоторые химические свойства металлов. В этом ряду *повышение электродного потенциала означает усиление окислительных и ослабление восстановительных свойств металлов*. Из этого следует, что самый сильный из всех восстановителей, указанных в ряду, – это литий, а самый слабый – золото.

Ряд стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений) характеризует химические свойства металлов:

– чем более отрицателен электродный потенциал металла, тем больше его восстановительная способность;

– каждый металл способен вытеснить (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые стоят в ряду напряжений металлов после него (исключениями являются лишь щелочные и щелочноземельные металлы, которые не будут восстанавливать ионы других металлов из растворов их солей, поскольку в этих случаях с большей скоростью протекают реакции взаимодействия металлов с водой);

– все металлы, имеющие отрицательный стандартный электродный потенциал, т.е. находящиеся в ряду потенциалов левее водорода, способны вытеснить его из растворов кислот.

Рассмотренный ряд стандартных потенциалов (относительной активности) составлен только для электродов из металла. Но необходимо расширить представления об электродных потенциалах. Электродом мы назвали любой металл, погруженный в раствор, содержащий его ионы. Это по сути дела *окислительно-восстановительная пара*. Принято записывать ее следующим образом: Li^{+}/Li , Zn^{2+}/Zn , Cu^{2+}/Cu и т. д. В числителе указывается окисленная форма, а в знаменателе – восстановленная.

1.5.2. Окислительно-восстановительные потенциалы

Подобно рассмотренным системам «металл – ион этого металла» любая другая окислительно-восстановительная пара, например, Fe^{2+}/Fe^{3+} , Cu^+/Cu^{2+} или $2Cl^-/Cl_2$, также может быть представлена как электрод. Так же, как и водородный электрод, можно сконструировать и другие электроды – из хлора, кислорода, фтора (их называют газовыми электродами). Электродные потенциалы определены не только для металлов, но и для множества окислительно-восстановительных реакций с участием как катионов, так и анионов. Это позволяет теоретически предсказывать возможность протекания разнообразных окислительно-восстановительных реакций в различных условиях. Достаточно просто погрузить инертный металл в раствор, содержащий ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , чтобы получить Fe^{2+}/Fe^{3+} -электрод (у инертных металлов, например, платины, золота) переход катионов в раствор невозможен). Катионы Fe^{3+} являются окисленной формой по отношению к катионам Fe^{2+} и могут восстанавливаться, отбирая при этом электроны у платинового электрода и заряжая его положительно. Катионы Fe^{2+} являются восстановленной формой и отдают электроны платине, окисляясь до Fe^{3+} . При достижении равенства скоростей процессов окисления и восстановления устанавливается химическое равновесие. У такого электрода также будет свой стандартный окислительно-восстановительный потенциал ($E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$), который возникает на платиновом электроде, погруженном в раствор с концентрациями окисленной и восстановительной форм, равными 1 моль/л при температуре 298 К. Суммарный окислительно-восстановительный потенциал зависит от концентрации как окисленной (Fe^{3+}), так и восстановленной (Fe^{2+}) форм катионов железа в растворе и определяются уравнением Нернста:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Поэтому в общем случае используют термин не «электродный потенциал», а «окислительно-восстановительный потенциал» или «электродный потенциал редокс-системы».

Окислительно-восстановительным называют потенциал, возникающий на границе инертного электрода и раствора, содержащего окисленную и восстановленную форму вещества.

Измеряют величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов также относительно стандартного водородного электрода. В таблице 1.2 приведены значения окислительно-

восстановительные потенциалы $E_{Ox/Red}^0$ для некоторых полуреакций. Как видно из таблицы, восстановленные и окисленные формы иногда содержат не только свободные элементы и ионы, но также и воду или ее ионы. Присутствием воды пренебрегать нельзя. Она является не

Таблица 1.2

Электрохимический ряд стандартных окислительно-восстановительных (редокс-) потенциалов

Электродная полуреакция	Потенциал, В
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e = SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,90
$H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$	-0,828
$SO_3^{2-} + H_2O + 6e = S^{2-} + 6OH^-$	-0,61
$2SO_3^{2-} + H_2O + 4e = S_2O_3^{2-} + 6OH^-$	-0,58
$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$	-0,424
$2H^+ + 2e = H_2$	0,00
$NO_3^- + H_2O = 2e = NO_2^- + 2OH^-$	0,01
$Cu^{2+} + e = Cu^+$	0,17
$SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e = HS^- + 4H_2O$	0,252
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 12e = 2Cr + 7H_2O$	0,29
$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	0,40
$BrO_3^- + 3H_2O + 6e = Br^- + 6OH^-$	0,58
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$	1,69
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2 + 4OH^-$	0,60
$J_2 + 2e = 2J^-$	0,621
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	0,77
$O_2 + 4H^+ + 4e = H_2O$ (при pH=7)	0,815
$VO_3^- + 4H^+ + \bar{e} = VO^{2+} + 2H_2O$	1,02
$Br_2 + 2e = 2Br^-$	1,09
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	1,23
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	1,36
$ClO_4^{2-} + 8H^+ + 8e = Cl^- + 4H_2O$	1,39
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} = PbSO_4 + 2H_2O$	1,68
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2HO_2$	+1,77
$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$	2,01
$F_2 + 2e = 2F^-$	2,87***

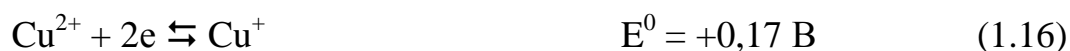
***Фтор является самым электроотрицательным элементом и имеет самое положительное значение стандартного потенциала, которое указывает на невозможность его получения электролизом водных растворов. Поэтому получают его электролизом расплава $KF \cdot 2HF$.

только средой, но и активным участником протекающих в ней окислительно-восстановительных процессов. Из данных таблицы видно, что перманганат-ион MnO_4^- (общепризнанный окислитель), может существовать в нескольких окисленных формах, которые определяются числом принятых от молекулы окислителя электронов, а оно в свою очередь определяется кислотностью среды. В сильноокислой среде он принимает 5 электронов и восстанавливается до двухвалентного марганца (Mn^{2+}), а в нейтральной или слабоокислой среде – до четырехвалентного (MnO_2).

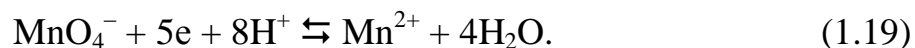
1.6. Направление окислительно-восстановительных (О-В) реакций

Для предсказания возможности протекания любой реакции необходимо рассчитать величину изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG . Реакция протекает в сторону уменьшения свободной энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). Однако для окислительно-восстановительных реакций критерием направленности процесса могут служить величины окислительно-восстановительных потенциалов.

Каждая О-В система характеризуется определенным значением потенциала, возникающего на поверхности благородного металла (т.е. погруженного в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы, и величина этого потенциала определяется исключительно природой вещества, например:



Многие О-В реакции протекают с участием ионов водорода:



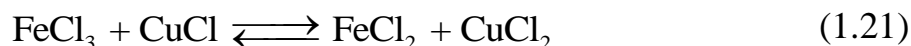
В этих случаях О-В потенциал зависит также и от концентрации ионов водорода:

$$E = E^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (1.20)$$

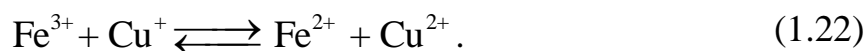
Известно, что процессы, протекающие в гальваническом элементе, являются окислительно-восстановительными. Отсюда можно сделать и

обратный вывод.

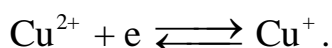
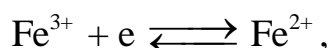
Рассмотрим О-В реакцию в гальваническом элементе (рисунок 1.7):



или в ионной форме:



Реакцию (1.22) можно представить в виде полуреакций:



Платиновый электрод в растворе, содержащем ионы двух- и трехвалентного железа в равных концентрациях, имеет потенциал +0,77В:

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В},$$

а в растворе с ионами меди (такое же равенство) величина стандартного электродного потенциала равна +0,17 В:

$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,17 \text{ В}.$$

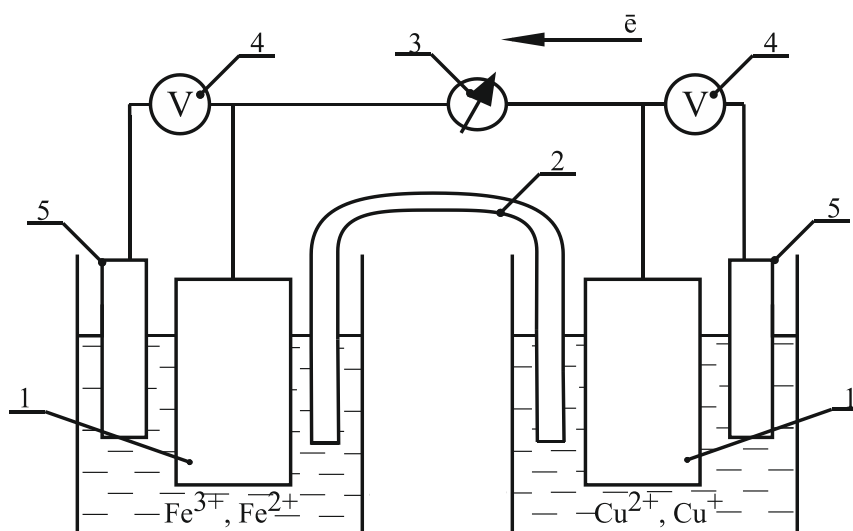


Рис. 1.7. Схема гальванического элемента: 1 – платиновые электроды; 2 – электролитический ключ; 3 – измеритель силы тока

Таким образом, электрод в полуэлементе с ионами меди имеет более отрицательный потенциал (избыток электронов), вследствие чего во внешней цепи пойдет поток электронов от электрода с “медным” раствором к электроду с ионами железа. Иными словами, на электроде с меньшим значением потенциала идет процесс окисления, а на электроде

с большим значением потенциалом – восстановления. В результате этого в последней системе происходит восстановление железа(III) до 2-валентного состояния и потенциал электрода в системе будет уменьшаться в соответствии с изменением концентраций окисленной и восстановленной форм в уравнении:

$$E_p = 0,77 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (1.23)$$

В растворе с ионами меди вследствие отдачи электронов происходит обратный процесс – окисление – в соответствии с уравнением:

$$E_p = 0,17 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}, \quad (1.24)$$

т. е. происходит увеличение потенциала. Отсюда следует, что в реакции (1.21) железо(III) по отношению к меди(I) является окислителем.

Можно сформулировать правило:

в ряду окислительно-восстановительных систем каждая система с бóльшим потенциалом является окислителем по отношению к системе с меньшим потенциалом.

Разность потенциалов систем характеризует интенсивность процессов, т.е. является движущей силой. Окислительно-восстановительная реакция возможна до установления в системе равенства потенциалов.

Таким образом, разность окислительно-восстановительных потенциалов, т. е. ЭДС электрохимической ячейки при стандартных условиях, может служить критерием возможности протекания процесса. Окислительно-восстановительная реакция протекает в направлении от меньшего окислительно-восстановительного потенциала к большему до состояния равновесия. В этом же направлении изменяется (уменьшается) свободная энергия Гиббса, которая связана с изменением ЭДС (ΔE) уравнением

$$\Delta G = - zF\Delta E. \quad (1.25)$$

1.7. Обратимые гальванические элементы

Выше было указано, что электрохимические системы делятся на две группы: гальванические элементы и электролизеры. В гальванических элементах за счет протекания химических реакций вырабатывается электрический ток. В электролизерах энергия электрического тока используется для проведения химических процессов. В обратимых элек-

трохимических системах эти характерные различия исчезают. Обратимые электрохимические системы в равной степени можно рассматривать и как гальванические элементы, и как электролизеры. В отечественной литературе их условно называют *обратимыми гальваническими элементами* (ОГЭ).

Пример обратимого элемента – рассмотренный выше элемент Даниэля-Якоби:



в котором каждый электрод обратим. При работе элемента идут следующие реакции : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$, $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$. При пропускании тока бесконечно малой силы от внешнего источника на электродах протекают обратные реакции.

Пример необратимого элемента – *элемент Вольта*:



При работе элемента Вольта протекают реакции: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$ и $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$. При пропускании тока от внешнего источника электродными реакциями будут : $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$; $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e$.

Для создания обратимого элемента можно взять два одинаковых гальванических элемента и включить их навстречу друг другу. В таком случае никакого тока не будет. Но если вместо второго элемента включить регулируемый источник тока, то при его ЭДС, немного большей, чем ЭДС первого элемента, этот элемент начнет работать как электролизер, а при немного меньшей – как источник тока. Фактически это и будет обратимый гальванический элемент.

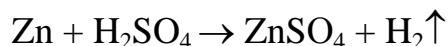
С точки зрения термодинамики для обратимой работы гальванического элемента должны выполняться два требования: а) обратимость материальных потоков в системе и б) обратимость энергетических потоков.

Рассмотрим более детально смысл этих требований на примере свинцового аккумулятора.

Обратимость материальных потоков состоит в том, что химический процесс, протекающий в элементе, будет идти в прямом или в обратном направлении в зависимости от направления тока в цепи. Пример элемента, обладающего обратимостью материальных потоков – свинцовый аккумулятор (Плантэ, 1859 г.) При разряде реакция в целом протекает в прямом направлении, а при зарядке – в обратном.



Очевидно, что при разряде в условиях материальной обратимости свинцовый аккумулятор работает как источник тока (гальванический элемент), а при зарядке – как электролизер. В последнем случае за счет пропускания тока от внешнего источника из сульфата свинца получается чистый свинец на одном электроде и диоксид свинца на другом электроде. В противоположность этому, в элементе Вольта реакция



необратима.

Обратимость энергетических потоков состоит в том, что количество энергии, необходимое для проведения процесса в прямом направлении, должно быть в точности равно количеству энергии, которое получено при протекании реакции в обратном направлении. Применительно к аккумулятору это означает, что количество энергии при зарядке аккумулятора должно быть равно количеству энергии при его разряде. Таким образом, требование энергетической обратимости означает, что не должно быть потерь энергии. Сила тока во внешней цепи должна стремиться к нулю, иначе неизбежны потери энергии на выделение джоулева тепла.

1.7.1. Термодинамические функции и ЭДС обратимых гальванических элементов

Значение обратимых гальванических элементов состоит в том, что с их помощью удобно определять термодинамические характеристики различных химических и электрохимических процессов. Основным показателем для такого анализа является электродвижущая сила (ЭДС) обратимого гальванического элемента E .

Напомним, что напряжение между электродами обратимого гальванического элемента при разомкнутой внешней цепи называют электродвижущей силой (или сокращенно ЭДС) обратимого гальванического элемента.

Реально для измерения величины ЭДС при разомкнутой внешней цепи используют приборы с высоким внутренним сопротивлением – потенциометры или цифровые вольтметры. Эти приборы практически не потребляют тока, поэтому внешнюю цепь при измерении можно считать разомкнутой.

Для термодинамики измерение ЭДС очень важно, поскольку таким образом можно определять термодинамические функции химических реакций, которые протекают в обратимом гальваническом элементе. Рассмотрим этот вопрос более детально.

Величина « E » позволяет рассчитать работу, которую можно получать при превращении одного моля реагирующих веществ на электродах. В общем случае работа электрического тока (W) равна произведению напряжения (U) на количество прошедшего электричества (Q):

$$W = U \cdot Q \text{ (Дж)}.$$

В рассматриваемом случае напряжение обратимого гальванического элемента равно его ЭДС, то есть $U = E$, (B).

Количество электричества при превращении одного моля вещества по закону Фарадея составляет $Q = zF$ (Кл/моль).

Поэтому

$$W = z \cdot F \cdot E \text{ (Дж/моль)}. \quad (1.29)$$

Это соотношение и выражает связь между ЭДС и работой химического процесса, протекающего в гальваническом элементе.

Как определить термодинамические функции какой-либо химической реакции при $P, T = \text{const}$ (это наиболее часто встречающиеся в химии условия).

Работа, которую может произвести обратимый гальванический элемент в этих условиях, есть изменение свободной энергии Гиббса:

$$W = - \Delta G \text{ (Дж/моль)} \quad (1.30)$$

Но, с другой стороны, $W = zFE$; поэтому

$$\Delta G = - z \cdot F \cdot E \quad (1.31)$$

то есть по известным значениям изменения энергии Гиббса реакции можно рассчитать величину ЭДС и наоборот:

$$E = - \frac{\Delta G}{zF} \quad (1.32)$$

Эти уравнения показывают взаимосвязь химической и электрическую энергии и их взаимные превращения.

Уравнения (1.31 и 1.32) являются важнейшими в термодинамике электрохимических процессов. Из них следует, что значение величины ЭДС (E) характеризует глубину и направление протекания реакции аналогично ΔG :

1. Если $E > 0$, т.е. $\Delta G < 0$, то самопроизвольный процесс протекает в прямом направлении (слева направо) – это гальванический элемент (например, элемент Даниэля).

2. Если $E < 0$, т.е. $\Delta G > 0$, то самопроизвольный процесс протекает в обратном направлении (справа налево), а для проведения реакции в

прямом направлении необходимо приложить внешнюю ЭДС – это электролитическая ячейка (например, для реакции



$E < 0$, однако она идёт в прямом направлении за счёт внешней ЭДС).

3. Если $E = 0$, то $\Delta G = 0$, то есть редокс-система находится в состоянии равновесия.

Из уравнения (1.73) можно найти значения изменений термодинамических функций ΔS и ΔH .

Из курса термодинамики известно, что

$$\Delta S = -\left(\frac{\Delta G}{\Delta T}\right)_p, \text{ (Дж/моль}\cdot\text{К)}, \quad (1.33)$$

следовательно,
$$\Delta S = zF\left(\frac{\Delta E}{\Delta T}\right)_p \text{ (Дж/моль}\cdot\text{К)}, \quad (1.34)$$

то есть для определения ΔS нужно измерить E при различных температурах и найти dE/dT (или приближенно $\Delta E/\Delta T$ – тогда достаточно выполнить измерения при двух температурах).

Согласно Гиббсу, баланс энергии описывается в изобарно-изотермических условиях как

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S, \quad (1.35)$$

где энергия Гиббса ΔG характеризует работу химического процесса (в Дж/моль или кДж/моль), ΔH – энтальпия процесса – характеризует общее изменение химической энергии в процессе (Дж/моль, кДж/моль), ΔS (Дж/(моль·К)) – энтропия процесса – характеризует изменение степени упорядоченности системы.

Отсюда получается, что

$$\Delta H = -zFE + zFT\left(\frac{\Delta E}{\Delta T}\right)_p \quad (1.36)$$

Температурный коэффициент может быть рассчитан по приближенному уравнению по измеренным величинам E_1 и E_2 при соответствующих температурах T_1 и T_2 :

$$\frac{dE}{dT} \approx \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{E_2 - E_1}{T_2 - T_1} \quad (1.37)$$

Таким образом, зная ЭДС (т. е. ΔE) и скорость изменения ΔE с температурой, можно найти ΔH .

Аналогичным образом можно найти термодинамические функции для данного процесса и при других внешних условиях.

Наконец, если химическая реакция в гальваническом элементе протекает в стандартных условиях, то стандартное изменение энергии Гиббса для реакции определяется соотношением:

$$\Delta G^0 = -zFE^0, \quad (1.38)$$

где E^0 – стандартная ЭДС гальванического элемента.

Тогда с учётом известного уравнения изотермы химической реакции ($\Delta G^0 = -RT \ln K_p$) константа равновесия химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, будет определяться уравнением:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{zFE^0}{RT} \quad (1.39)$$

Из этого уравнения следует очень важный вывод:

из экспериментальных данных о величине стандартной ЭДС можно рассчитать константу равновесия окислительно-восстановительной реакции.

И наоборот:

по значению константы равновесия реакции (рассчитанной с помощью методов химической термодинамики с использованием справочных данных о термодинамических функциях или полученной экспериментально из данных о химическом равновесии в системе) можно рассчитать значение величины стандартной ЭДС системы, а отсюда – и значение стандартного потенциала.

1.8. Контрольные вопросы к разделу 1

1. Дайте определения электрохимии как раздела физической химии.
2. Что такое проводники I и II рода?
3. Что такое электрод?
4. Приведите классификацию электродов.
5. Каково строение двойного электрического слоя?
6. Почему невозможно измерить абсолютное значение электродного потенциала?
7. Каково происхождение аналитического сигнала в электрохимических методах анализа?
8. Назовите типы электрохимических ячеек.
9. Что такое гальванический элемент?
10. Что такое электролизер?
11. Что такое катод и анод?

13. Какие процессы протекают на катоде и какие – на аноде?
14. Каковы причины возникновения диффузионного потенциала?
15. Сформулируйте законы Вольты (Вольта).
16. Что такое равновесный электродный потенциал?
17. Как устроен водородный электрод?
18. Напишите уравнение Нернста для отдельного электрода.
19. Что такое стандартный электродный потенциал и ряд стандартных электродных потенциалов?
20. Что такое окислительно-восстановительный потенциал?
21. Понятие электрохимического ряда стандартных окислительно-восстановительных (редокс-) потенциалов.
22. Как работает свинцовый аккумулятор? Напишите реакции, показывающие его обратимость.
23. Каковы различия между равновесными и неравновесными электрохимическими системами?
23. Чем определяется, какой из возможных процессов окисления – восстановления будет протекать в первую очередь?
24. Какой заряд имеют при электролизе а) анод, б) катод?
25. В каких случаях целесообразно работать с ячейкой без жидкостного соединения, а в каких случаях нужна ячейка с жидкостным соединением?
26. Что такое электрохимическая реакция?
27. Что такое диффузионный потенциал?
28. Напишите схему записи гальванического элемента.
29. Почему электродный потенциал **не** равен нулю даже при условиях, когда заряд поверхности металла равен нулю?
30. Что такое электрохимическая цепь?
31. Почему невозможно измерить абсолютное значение электродного потенциала?
32. Что такое электрод первого, второго и третьего рода?
35. Что такое проводники первого и второго рода?
37. При каких условиях редокс-система находится в состоянии равновесия?
38. Какие термодинамические функции можно определить по величине ЭДС обратимых гальванических элементов?
39. Сформулируйте признаки обратимости гальванических элементов.
40. Как определить направление окислительно-восстановительных реакций?
41. Дайте классификацию гальванических элементов.
42. Почему электродный потенциал не равен нулю даже при условиях, когда заряд поверхности металла равен нулю?

2. Равновесные электрохимические методы анализа

Рановесные методы электрохимического анализа основаны на измерении ЭДС электрохимических цепей, для которых потенциал электрода близок к равновесному значению. При этом суммарный ток, протекающий между электрохимической системой и внешней измерительной цепью, практически равен нулю. Другими словами, в равновесных методах электрохимического анализа измерения проводят таким образом, что протекания заметных количеств электрического тока не предполагается, и поэтому проведение измерений не оказывает заметного влияния на равновесия, существующие на границе раздела фаз и в глубине раствора. В настоящее время для измерения потенциала используют электронные вольтметры с высоким входным сопротивлением (порядка 10^{13} Ом и более). В этом случае ток несбалансированной цепи, отводимый от гальванического элемента, ничтожно мал и поэтому измеренный потенциал можно принять равным равновесному.

В электрохимических методах анализа, основанных как на измерении потенциала, так и в методах, основанных на измерении тока, удобно иметь дело с обратимыми окислительно-восстановительными системами. Критерий обратимости различают в зависимости от того, имеем ли мы дело с равновесной системой ($I = 0$), или с неравновесной ($I \neq 0$). Рассмотрим обратимость равновесных систем, когда $I = 0$ (обратимость неравновесных систем будет рассмотрена в следующем разделе).

2.1. Обратимость равновесных электрохимических систем

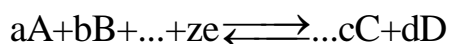
В результате электрохимической реакции возникает фарадеевский ток. При равновесии электрохимическая реакция протекает в обоих направлениях *с одинаковыми скоростями*, определяемыми *током обмена I_0* :

$$I_0 = |I_k| = |I_a|.$$

В этих условиях ток во внешней цепи не протекает и систему называют *равновесной*. Индикаторный электрод в условиях равновесия приобретает потенциал, называемый *равновесным (E_p)*.

В этом случае к оценке обратимости можно подойти с позиций термодинамики, поэтому *критерием обратимости равновесных электрохимических систем служит подчинение уравнению Нернста*.

Для полуреакции



в соответствии с уравнением Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^a a_B^b}{a_C^c a_D^d} = E^0 + \frac{0,059}{z} \ln \frac{a_A^a a_B^b}{a_C^c a_D^d}$$

можно записать, что зависимость потенциала от активности отдельного вещества, например, вещества C (при постоянных активностях веществ A, B, D и т. д.) выражается уравнением

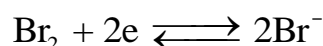
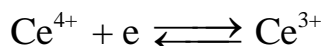
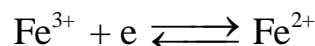
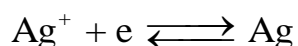
$$\frac{dE}{d \lg a_C} = -\frac{c}{z} 0,059,$$

а зависимость потенциала от активности вещества A (при активностях $a_B, a_C, a_D = \text{const}$) уравнением

$$\frac{dE}{d \lg a_A} = -\frac{a}{z} 0,059 \text{ и т.д.}$$

Если эти уравнения выполняются для всех участников полуреакции, то окислительно-восстановительную систему называют *обратимой* или *нернстовской*.

В качестве примеров можно привести полуреакции



При этом следует иметь в виду, что зависимость потенциала от активности является нернстовской (т. е. выражается прямой с наклоном, равным теоретическому) лишь в некотором ограниченном интервале активностей.

В качестве примера рассмотрим систему $\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$. Приготовим раствор с постоянной концентрацией Br^- , равной $0,1 \text{ M}$, и будем изучать зависимость потенциала платинового электрода, погруженного в этот раствор, от концентрации Br_2 . Теоретически для этой обратимой системы должна получиться прямая с наклоном $29,6 \text{ мВ}$ (поскольку в уравнении Нернста $z = 2$). Экспериментальная зависимость, приведенная на рис. 2.1, сложнее и состоит фактически из трех участков. До концентрации Br_2 порядка (10^{-5} - 10^{-6}) M наклон прямолинейного участка близок к теоретическому, затем он уменьшается и при концентрации ниже 10^{-6} M потенциал перестает зависеть от концентрации Br_2 . Здесь необходимо обратить внимание, что шкала абсцисс – логарифмическая, при этом в реакции участвует 2 электрона.

Эти результаты показывают, что окислительно-восстановительная система $\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$ ведет себя как обратимая (нернстовская) при концентрации $\text{Br}_2 > 10^{-5} \text{ M}$.

Для каждой системы существует предельная величина активности (концентрации), ниже которой система перестает подчиняться уравнению Нернста. В зависимости от природы окислительно-восстановительной системы эта величина составляет $\approx (10^{-6} - 10^{-5} \text{ M})$.

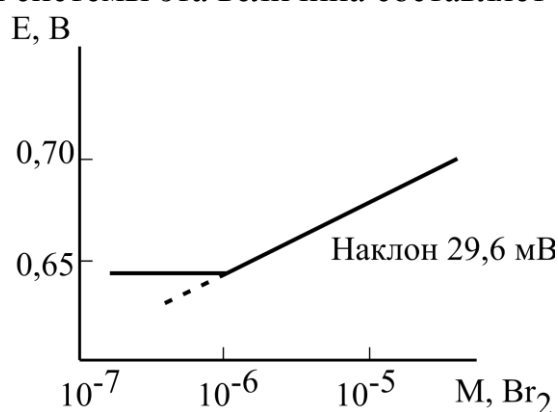
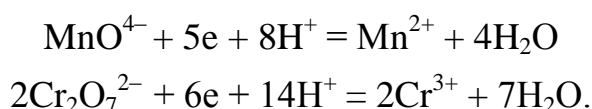


Рис. 2.1. Зависимость потенциала платинового электрода от концентрации брома (Br_2) в растворе с постоянной концентрацией бромид-иона

Известен, однако, ряд окислительно-восстановительных систем, поведение которых не подчиняется уравнению Нернста ни при каких, даже максимально высоких, концентрациях. Такие системы принято называть необратимыми. К ним относятся, например, полуреакции



Как правило, в них участвует большое число электронов и перенос электронов сопровождается перестройкой структуры.

В рассматриваемой ниже прямой потенциометрии подчиняемость уравнению Нернста обязательна: *только для нернстовских систем можно по величине измеренного потенциала судить о составе раствора*. В косвенной потенциометрии эти требования менее строгие, хотя для получения четкого скачка титрования желательно чтобы хотя бы одна из полуреакций была обратимой.

2.2. Потенциометрия

В настоящее время потенциометрия широко используется для определения различных физико-химических величин, а в аналитической

химии – для определения концентрации веществ в растворах, в автоматических непрерывных методах контроля технологических процессов.

Для урана, плутония и тория потенциометрическое титрование является одним из наиболее прецизионных методов их определения; среднеквадратичная погрешность определения не превышает 0,1%.

Потенциометрией обычно называют измерение потенциалов. Однако фактически этот термин используется более широко: потенциометрией в более широком смысле называют электрохимические методы исследования и анализа, основанные на определении зависимости между равновесным электродным потенциалом E и активностями a компонентов, участвующих в электродной реакции.

Основные направления потенциометрии приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Классификация методов потенциометрии

Методы потенциометрии			
Прямая потенциометрия (ионометрия)	Потенциометрическое титрование	Редокс-метрия	Определение термодинамических величин

Ионометрия – область прямой потенциометрии, которая объединяет методы прямого определения концентрации или активности ионов в различных фазах с использованием ионоселективных электродов. К области ионометрии относится давно известная рН-метрия (измерение концентрации ионов водорода) и относительно новые методы – катионометрия и анионометрия (прямого определения концентрации (активности) ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} , F^- , Cl^- , Br^- , S^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- и др.).

Потенциометрическое титрование (косвенная потенциометрия) используется для наблюдения за ходом реакции титрования и особенно – для нахождения точки эквивалентности. При потенциометрическом титровании используются реакции нейтрализации, осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления. Для увеличения точности определения точки эквивалентности применяют различные способы титрования (прямое, дифференциальное, по второй производной и др.)

Редоксметрия объединяет ряд методов, основанных на измерении окислительно-восстановительных потенциалов в растворах. Она широко применяется для изучения протолитических процессов и комплексообразования, для контроля технологических процессов и т. д.

Определение термодинамических величин широко используется в физической химии. С помощью потенциометрии определяются измене-

ния величины свободной энергии, энтропии, энтальпии при химических процессах, константы равновесия, а также определяются активности (концентрации) в водных и неводных растворах и расплавах.

В потенциометрии электрод служит только для измерения потенциала и не воздействует на систему.

В основе потенциометрических измерений лежит зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от активности (концентрации) определяемого иона.

Зависимость между равновесными электродными потенциалами E и термодинамическими активностями a компонентов определяется рассмотренным выше уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}.$$

Например, в системе ион металла|металлический электрод $\text{Me}^{z+}|\text{Me}$

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}},$$

откуда видно, что, измерив потенциал E и, зная стандартный потенциал E^0 , можно определить $a_{\text{Me}^{z+}}$.

Для измерений потенциала электрода относительно электрода сравнения необходимо составить *гальванический элемент* из двух электродов, а также иметь прибор для измерения ЭДС практически без протекания тока (потенциометр с высоким входным сопротивлением). Один из электродов электрохимической ячейки должен обратимо реагировать на изменение состава анализируемого раствора, чтобы по наличию (или отсутствию) аналитического сигнала и его интенсивности можно было судить о присутствии компонента в растворе и о его количестве. Этот электрод, являющийся своего рода зондом, называют *индикаторным*. Вторым электродом должен быть *электрод сравнения*, потенциал которого должен быть постоянным и не зависящим от состава раствора. Водородный электрод неудобен в работе, поэтому в большинстве случаев применяют хлорид-серебряный (или кадмиевый) электрод сравнения. Измеряемая ЭДС равна:

$$E = E_{\text{инд}} - E_{\text{ср}}.$$

Потенциометрию применяют как для непосредственного определения концентрации (активности) вещества, находящегося в растворе (*прямая потенциометрия, ионометрия*), так и для определения точки эквивалентности при титровании (*косвенная потенциометрия – потенциометрическое титрование*), измеряя потенциал индикаторного электрода в зависимости от объёма добавленного титранта.

Метод прямой потенциометрии основан на непосредственном использовании уравнения Нернста, здесь подчиняемость уравнению Нернста обязательна. Только для нернстовских систем можно по величине измеренного потенциала судить о составе раствора.

В косвенной потенциометрии (при потенциометрическом титровании) эти требования менее строгие, хотя для получения чёткого скачка потенциала желательно, чтобы хотя бы одна из полуреакций была обратимой.

Для потенциометрических измерений используют два основных типа индикаторных электродов: *металлические* и *мембранные (ионоселективные, ИСЭ)* электроды. Мембранные электроды имеют в потенциометрии более важное значение (они применяются как в прямой потенциометрии, так и в потенциометрическом титровании). Металлические электроды применяются в основном при потенциометрическом титровании.

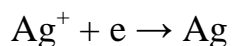
2.2.1. Электроды в потенциометрии

Индикаторные металлические электроды

Возникновение потенциала металлического электрода обусловлено *электронообменными* процессами на межфазной границе. Различают *активные и инертные металлические электроды*.

Активные металлические электроды изготавливают из металлов, образующих восстановленную форму обратимой окислительно-восстановительной системы (Ag, Pb, Cu, Cd); в этом случае величина потенциала электрода зависит от активности собственных ионов в растворе. Это *электроды первого рода*.

Электроды первого рода представляют собой металлическую пластинку или проволоку, погруженную в раствор хорошо растворимой соли этого металла (серебро в растворе нитрата серебра, медь в растворе сульфата меди). Потенциал такого электрода зависит от активности собственных ионов в растворе, непосредственно участвующих в электродной реакции переноса электронов, например, для реакции:



$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}$$

Такие электроды можно использовать лишь в тех растворах, где они не участвуют в химических реакциях с растворителем или электролитом фона, поэтому для селективного определения ионов металлов их используют реже, чем ИСЭ.

Инертные металлические электроды изготавливают из благородных металлов (Pt, Au, Ir и др.). Они служат переносчиками электронов от восстановленной формы к окисленной, и их потенциалы являются функцией соотношения активностей окисленной и восстановленной форм полуреакции. Эти электроды применяют в потенциометрическом титровании.

Общие требования к металлическим индикаторным электродам: для быстрого установления потенциала поверхность электрода должна быть большой (применяют пластинчатые, а не игольчатые электроды), а для получения воспроизводимых результатов она должна быть чистой. Для очистки поверхности используют различные способы – механические, химические и электрохимические.

Мембранные (ионоселективные) электроды

Ионоселективные электроды (ИСЭ) – это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциал которых линейно зависит от логарифма активности определяемого иона в растворе.

Они позволяют избирательно определять активность одних ионов в присутствии других.

Перед тем, как рассматривать ионоселективные электроды, необходимо ознакомиться с понятием «мембранный потенциал».

Важнейшей составной частью большинства этих электродов является полупроницаемая *мембрана* – тонкая пленка, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого и обладающая способностью пропускать ионы только одного вида (катионы или анионы). Активность ионов, к которым мембрана проницаема, во внутреннем растворе постоянна.

Способность мембраны быть проницаемой для ионов определенного знака заряда обусловлена наличием ионогенных групп. Если мембрана контактирует с двумя растворами иона A^+ с активностями a_1 (анализируемый раствор) и a_2 (внутренний раствор), то и на внешней и на внутренней сторонах мембраны происходит обмен ионами.

При потенциометрических измерениях с использованием ИСЭ измеряют ЭДС следующей ячейки:

Электрод сравнения 1	Внешний (анализируемый) раствор $[A^+] = a_1$	Мембрана	Внутренний раствор $[A^+] = a_2$	Электрод сравнения 2
E_1		E_M	E_2	

Собственно ИСЭ состоит из внутреннего электрода сравнения 2, внутреннего раствора 2 и ионоселективной мембраны.

Из-за различия активностей ионов A^+ в обоих растворах и в самой мембране на обеих сторонах мембраны возникают граничные потенциалы E_1 и E_2 , препятствующие дальнейшему перемещению ионов. С помощью электродов сравнения, помещенных во внешний и внутренний растворы, можно измерить граничные потенциалы E_1 и E_2 или так называемый *мембранный потенциал* E_m :

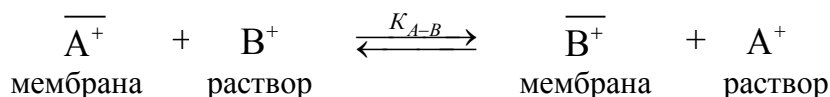
$$E_m = E_1 - E_2 = 0,059 \lg a_1 / a_2 \quad (2.1)$$

то есть *мембранным потенциалом* называется разность внутренних потенциалов между двумя растворами электролитов, разделенными мембраной.

Так как активность a_2 ионов A^+ во внутреннем растворе постоянна, потенциал мембранного электрода E_m линейно зависит от логарифма активности иона A^+ в анализируемом растворе:

$$E_m = \text{const} + 0,059 \lg a_1 \quad (2.2)$$

Любая мембрана в той или иной мере проницаема для всех ионов одного вида, находящихся в растворе, и поэтому необходимо учитывать влияние посторонних ионов, например B^+ , на потенциал электрода. Ионы B^+ проникают в фазу мембраны в результате реакции обмена:



Константа равновесия этой реакции (константа обмена, K_{A-B}) зависит от природы мембраны и природы иона B^+ . Подвижности ионов A и B (u_A и u_B) в фазе мембраны различны, поэтому возникает диффузионный потенциал, вносящий определенный вклад в величину E_m .

Потенциал мембранного электрода в растворе, содержащем кроме определяемого иона A посторонние ионы B , C и другие, описывается *уравнением Никольского* (модифицированным уравнением Нернста):

$$E = \text{const} + \frac{0,059}{z_A} \lg \left(a_A + \sum k_{A/B}^{\text{пот}} a_B^{z_A/z_B} \right), \quad (2.3)$$

где const – константа, зависящая от значений стандартных потенциалов E^0 внутреннего и внешнего электродов сравнения и от природы мембраны электрода; a_A и z_A , a_B и z_B – активности и заряды основного (потенциалоопределяющего) и постороннего ионов соответственно; $k_{A/B}^{\text{пот}}$ – потенциометрический коэффициент селективности электрода по отно-

шению к потенциалоопределяющему иону A в присутствии постороннего иона B .

Здесь следует иметь в виду, что в уравнении есть величина z_A – заряд иона, имеющая определённый знак.

Потенциометрический коэффициент селективности

$$k_{A/B}^{\text{пот}} = K_{A-B} \frac{u_B}{u_A}$$

отражает относительное влияние ионов A и B на величину мембранного потенциала и характеризует способность мембраны различать ионы A и B , C и т.д. Чем меньше величина коэффициента селективности, тем более селективен электрод по отношению к определяемому иону; определить его можно только экспериментально.

В уравнении Никольского отражены важнейшие характеристики ионоселективных электродов: *электродная функция, селективность*; важное значение имеют также *время отклика* и *дрейф потенциала*.

Электродная функция. Электрод имеет нернстовскую электродную функцию в интервале активности (концентрации), где зависимость потенциала от pA (то есть $-Iga_A$) линейна и имеет угловой коэффициент $59,16/z_A \text{ мВ}$ (25°C). Протяженность этого интервала зависит от природы мембраны. При низких концентрациях (для хороших электродов порядка 10^{-6} M) электрод утрачивает электродную функцию (рис. 2.2); точка перегиба на графике характеризует практическую величину предела обнаружения.

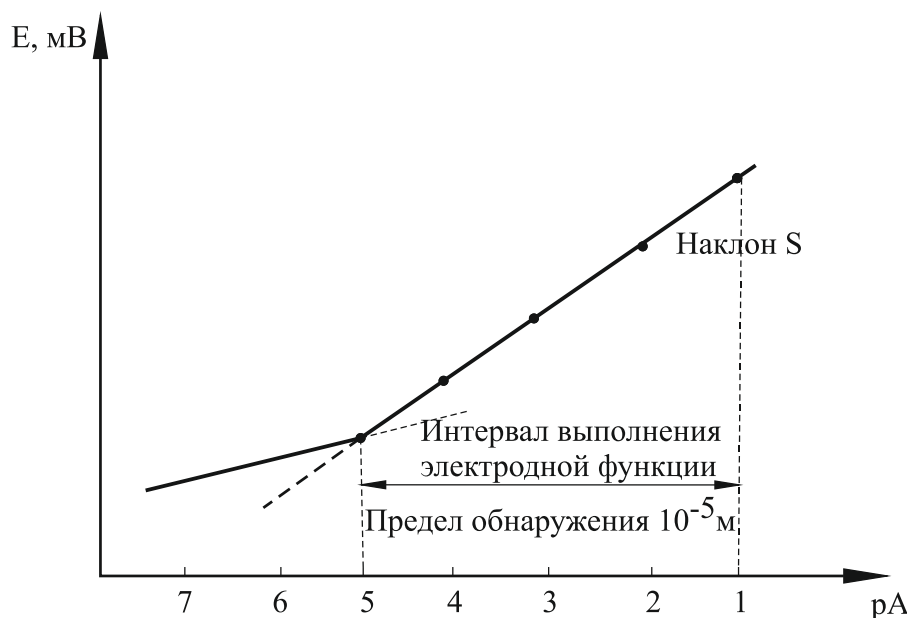


Рис 2.2. Интервал выполнения электродной функции и предел обнаружения ион-селективного электрода

Крутизна электродной функции – это тангенс угла наклона линейного участка электродной функции и оси «х».

$$S = \operatorname{tg}\alpha = \frac{\Delta E}{\Delta pC} \quad (2.4)$$

Точность определения с данным ИСЭ будет зависеть от того, насколько крутизна полученной электродной функции отличается от Нернстовской зависимости:

$$E = \text{const} + \frac{0,059}{z} \lg c$$

$$S = \frac{0,059}{z} = \frac{\Delta E}{\Delta pC}$$

Для однозарядного иона при 25°C $s = \frac{59,16}{1} \text{ мВ} \pm 5 \text{ мВ}$; для двухзарядного иона $s = \frac{59,16}{2} \text{ мВ} = (29,58 \pm 5) \text{ мВ}$.

Селективность электрода – это его способность различать ионы различного вида, присутствующие в растворе. Селективность характеризуется величиной $k_{A/K}^{nom}$, называемой *потенциометрическим коэффициентом селективности*. Величина коэффициента селективности характеризует способность ионоселективного электрода отличать определяемый ион *A* от посторонних ионов *B* и др. Если коэффициент селективности меньше 1, то электрод селективен к иону *A*. Для хороших мембран величина $k_{A/K}^{nom}$ может достигать порядка 10^{-12} . Эти величины определяют эмпирически.

Время отклика (время установления стационарного потенциала) определяют по зависимости потенциала электрода от времени с момента погружения в анализируемый раствор. В зависимости от природы мембраны время отклика может колебаться от нескольких секунд до нескольких минут. Время достижения постоянного потенциала зависит от методики работы и изменяется от того, переносят ли электрод из более концентрированного раствора в более разбавленный или наоборот. У большинства электродов за 1 минуту потенциал достигает 90% от максимальной величины. Чем меньше время отклика, тем лучше, особенно при непрерывных измерениях в потоке или при автоматизированных измерениях.

Дрейф потенциала определяется путем изменения потенциала электрода в одном и том же растворе в течение 24 часов.

Ионоселективные электроды.

Согласно рекомендациям ИЮПАК в соответствии с природой активного материала мембраны различают: *первичные ИСЭ* (электроды с жесткой матрицей и электроды с кристаллической мембраной); *ИСЭ с подвижными носителями* (электроды с жидкими мембранами на основе ионообменников и нейтральных переносчиков); *сенсibilизированные* (активированные) – газочувствительные, ферментные электроды. При этом классические электроды с внутренним раствором и электродом сравнения являются электродами первого поколения, а электроды с твердым токоотводом (твердотельные) – электродами второго поколения.

Электроды с жесткой матрицей. Стекланный электрод. Самым известным примером стекланныго электрода является электрод для измерения рН растворов (рис. 2.3). Он состоит из стекланныго шарика, который является тонкой рН-чувствительной мембраной, изготовленной из стекла особого состава. Например, стекло марки «корнинг» имеет следующий состав: 22% Na_2O , 6% CaO , 72% SiO_2 .

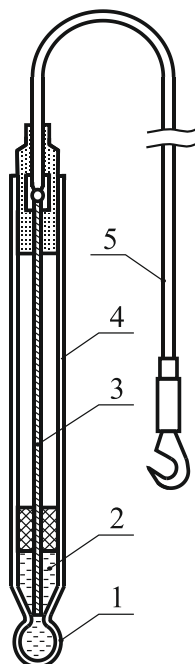
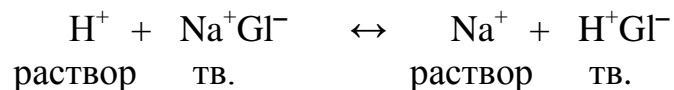


Рис. 2.3. Стекланный электрод для змерения рН: 1 – стекланный рН-чувствительная мембрана; 2 – 0,1М раствор HCl ; 3 – хлорсеребряный электрод сравнения; 4 – стекланный трубка; 5 – контакт для подключения к рН-метру.

Внутренним раствором служит раствор соляной кислоты с определенным значением рН (обычно 0,1 М HCl), насыщенный хлоридом серебра. Внутри помещается серебряная проволочка, образуя хлоридсеребряный

электрод сравнения. Чувствительностью к ионам водорода обладает только хорошо вымоченная мембрана.

Ионообменная реакция сводится к обмену ионами водорода между внешним раствором и стеклом (*NaGl*):



Поскольку активность ионов водорода во внутреннем растворе постоянна, потенциал стеклянного электрода становится мерой активности ионов водорода во внешнем растворе, т.е. *электрод обладает водородной функцией*:

$$E = \text{const} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = \text{const} + 0,059 \lg [\text{H}^+] = \text{const} - 0,059 \text{pH}$$

В величину «*const*» входят потенциалы внешнего и внутреннего электродов сравнения и так называемый потенциал асимметрии, возникающий в результате различных механических и химических воздействий на внешнюю и внутреннюю поверхность мембраны; величина его меняется в процессе эксплуатации электрода. Правильные результаты можно получить при регулярной градуировке стеклянного электрода по стандартным буферным растворам. Для точных измерений необходимо градуировать электрод по двум растворам.

Изменяя состав стекла, можно получить мембраны, обладающие пониженной селективностью к ионам H^+ и высокой селективностью к другим ионам. Созданы электроды для определения ионов натрия, калия и др.

Электроды с кристаллическими мембранами. Кристаллические гомогенные мембраны изготавливают из индивидуального кристаллического соединения (LaF_3 , Ag_2S) или гомогенной смеси кристаллических веществ с ионной проводимостью по катиону или аниону ($\text{Ag}_2\text{S} + \text{AgCl}$, $\text{Ag}_2\text{S} + \text{CuS}$). При изготовлении гетерогенных кристаллических мембран электродно-активное вещество смешивают с инертной матрицей (силиконовая смола) или наносят на гидрофобизованный графит. Электрическая проводимость этих мембран обусловлена способностью иона решетки с наименьшим радиусом и зарядом перемещаться по *вакансиям* решетки. Для кристаллических мембран характерна высокая специфичность, обусловленная тем, что размер, форма и распределение заряда вакансии решетки позволяют занять это место только определенному подвижному иону. Низкая растворимость материала мембраны (LaF_3 , Ag_2S , $\text{Ag}_2\text{S} + \text{CuS}$) позволяет достигать очень низких пределов обнаружения.

Наиболее совершенным электродом с кристаллической мембраной является F^- -селективный электрод (рис. 2.4). Мембрана его выполнена

из пластинки монокристалла фторида лантана, активированного для увеличения дефектов решетки (понижения электрического сопротивления) фторидом двухзарядного катиона (барий, европий).

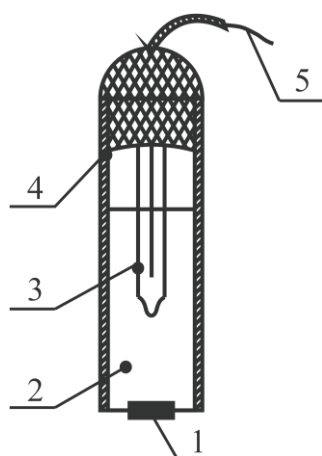


Рис. 2.4. Фторид-селективный электрод: 1 – пластинка из LaF_3 ; 2 – внутренний стандартный раствор $\text{NaF} + \text{NaCl}$; 3 – внутренний электрод сравнения; 4 – изоляция; 5 – токоотвод

В настоящее время электроды с кристаллическими мембранами делают и без внутреннего раствора, используя прямой контакт металлического проводника и мембраны. Такие электроды называют *твердотельными* (или электродами с твердым контактом); они удобнее в работе, чем электроды с внутренним раствором.

Превосходным электродно-активным кристаллическим веществом является сульфид серебра, обладающий малой растворимостью (произведение растворимости $PP = 10^{-51}$), высокой устойчивостью к окислителям и восстановителям, низким электрическим сопротивлением. Мембрану можно изготовить из прессованного поликристаллического сульфида серебра или из пластинки монокристалла. Низкое электрическое сопротивление позволяет использовать сульфид серебра в качестве инертной токопроводящей матрицы при изготовлении электрода, селективного к ионам меди (на основе гомогенной смеси CuS и Ag_2S), свинца (на основе смеси Ag_2S и PbS) и других электродов.

Электроды с подвижными носителями (жидкостные) имеют в качестве мембраны раствор ионообменника или «нейтрального переносчика» в органическом растворителе, не смешивающемся с водой; жидкость мембраны удерживается на пористом полимере и селективно реагирует с определяемым ионом. В качестве электродноактивных веществ используют соли эфиров фосфорной кислоты (отрицательно заряженный переносчик) типа $[(\text{RO})_2\text{POO}]_2^{2-}$, где R = 8-16 атомов С. Например, такая мембрана, содержащая Са-соль эфира, применена для изготовле-

ния электрода для определения Ca. Для создания электродов, селективных к анионам, в качестве электродноактивных веществ в жидких мембранах применяют положительно заряженные носители – например, комплексы Ni^{2+} с 1,10-фенантролином.

Электроды с жидкими мембранами позволяют проводить прямое потенциометрическое определение некоторых катионов: K^+ , Ca^{2+} , смеси Ca^{2+} и Mg^{2+} и т. д., а также ряда анионов: Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- и т. д. Разработан ряд ИСЭ для определения ионных поверхностно-активных веществ.

Газочувствительные электроды – это сенсоры, объединяющие индикаторный электрод и электрод сравнения. Они имеют газопроницаемую мембрану из пористого гидрофобного пластика для отделения анализируемого раствора от тонкой пленки промежуточного раствора электролита. Он взаимодействует с определяемым газом, при этом изменяется какой-либо параметр промежуточного раствора, например pH, что и фиксирует ионоселективный электрод. Отклик ионоселективного электрода пропорционален парциальному давлению определяемого компонента в анализируемом газе. Известны электроды для определения SO_2 , HCN, H_2S , CO_2 , NH_3 . Газочувствительные электроды не относятся к истинно мембранным электродам, поскольку через мембрану не протекает электрический ток.

Ферментные электроды – это датчики, в которых ионоселективный электрод покрыт пленкой, содержащий фермент, способный вызвать реакцию органического или неорганического вещества (субстрата) с образованием веществ (ионов, молекул), на которые реагирует электрод. Существуют электроды для определения глюкозы, мочевины и др.

Электроды сравнения

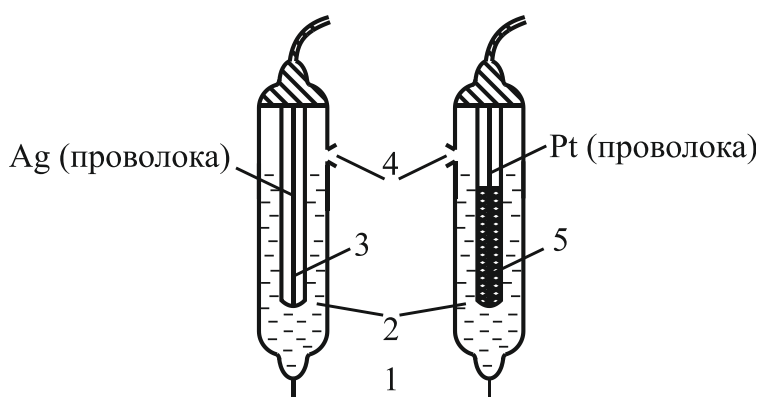
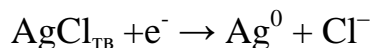


Рис. 2.5. Электроды сравнения – хлоридсеребряный (а) и каломельный (б):
 1 – асбестовое волокно, обеспечивающее контакт с анализируемым раствором,
 2 – внутренний раствор KCl (насыщ.), 3 – AgCl (тв.), 4 – отверстия для ввода
 раствора KCl , 5 – паста из смеси Hg_2Cl_2 , Hg , KCl (насыщ.)

Электрод сравнения (рис. 2.5) должен обладать постоянным потенциалом, не зависящим от состава исследуемого раствора. В качестве электродов сравнения чаще используют хлоридсеребряный и насыщенный каломельный электроды. Хлоридсеребряный электрод состоит из серебряной проволоочки, электролитически покрытой слоем хлорида серебра и погруженной в раствор хлорида калия. Для полуреакции



зависимость потенциала электрода от активности хлорид-ионов описывается уравнением

$$E = E_{\text{AgCl/Ag,Cl}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

Иногда электроды второго рода используют в качестве индикаторных, с их помощью измеряют концентрацию ионов, не участвующих непосредственно в процессе переноса электрона.

Измерение потенциала

ЭДС электрохимической ячейки в потенциометрии необходимо измерить в условиях выполнения уравнения Нернста, то есть *потенциалы электродов должны быть равновесными*. Для этого необходимо обеспечить отсутствие протекания тока в цепи с измерительной ячейкой во избежание поляризации электродов и искажения результатов. Измерение ЭДС практически в отсутствие тока осуществляется в приборах – потенциометрах различных типов.

Классическим методом измерения ЭДС в отсутствие тока является *компенсационный метод*. В этом методе измеряемая ЭДС сравнивается с регулируемой ЭДС от внешнего источника: при их выравнивании ток в цепи с исследуемой ячейкой, наблюдаемый с помощью чувствительного гальванометра, равен нулю. Компенсационный метод измерения ЭДС с использованием компенсационной схемы *Поггендорфа* используется в высокоомных потенциометрах постоянного тока, которые могут работать с металлическими электродами.

Некомпенсационный метод измерения ЭДС. Как правило, ячейки с ионоселективными электродами имеют очень высокое сопротивление, порядка 10^8 Ом. Для измерения потенциала в таких случаях необходим электронный вольтметр с входным сопротивлением на несколько порядков выше сопротивления ячейки, позволяющий работать с токами менее 10^{-10} А и ячейками с высоким сопротивлением. В противном случае от ячейки будет отводиться заметный ток и измеренное значение потенциала нельзя будет приравнять к значению равновесного потенциала. В аналитических лабораториях используют серийно выпускаемые цифровые вольтметры или вольтметры со шкалой, калиброванной в мВ и ед. рН. Эти приборы,

называемые *иономерами* или *pH-метрами*, имеют входное сопротивление $>10^{11}$ - 10^{12} Ом. Для очень точных измерений потенциала до сих пор применяют компенсационную схему, предложенную Поггендорфом.

Автоматизацию потенциометрического титрования позволяют осуществить блоки автоматического титрования, в котором реализуется принцип титрования до заданной величины ЭДС, заранее выбранной для конкретной системы. По достижении заданной ЭДС прерывается подача титранта из бюретки.

2.2.2. Прямая потенциометрия (ионометрия)

Раздел прямой потенциометрии, где индикаторным электродом служит ионселективный электрод, называют *ионометрией*. Этот метод основан на непосредственном использовании уравнения Нернста.

Это удобный, простой и экспрессный современный метод: продолжительность анализа определяется временем подготовки пробы, поскольку, непосредственно на измерение тратится не более 1-2 мин. Ионселективные электроды позволяют измерять концентрации ионов до 10^{-6} M в растворе. При этом необходимый для определения объем раствора составляет всего 0,05–0,1 мл. От других физико-химических методов ионометрия отличается прежде всего простотой методик и дешевизной измерительных приборов. Современные портативные ионометры позволяют определять разнообразные ионы и растворенные газы не только в лаборатории, но и в полевых условиях.

Существует ряд условий, необходимых при проведении прямых потенциометрических измерений: постоянство температуры и ионной силы раствора; оптимальное значение pH раствора.

Например, варьируя pH, можно понизить ошибку при определении фторид-ионов с помощью фторид-селективного электрода. При высокой концентрации ионов водорода в растворе образуются HF и HF_2^- -ионы, которые нельзя определить с помощью данного электрода. Для предотвращения их образования необходимо повысить pH раствора.

Если в анализируемом растворе помимо определяемых ионов присутствуют мешающие ионы, т. е. ионы, к которым чувствителен данный электрод, то потенциал электрода зависит от концентрации как определяемых, так и мешающих ионов. Например, нитрат-селективный электрод характеризуется низкой селективностью к галогенид-ионам. Мешающее влияние последних устраняют, осаждая их сульфатом серебра.

Для успешного применения метода важно, чтобы ионный состав стандартных растворов был приблизительно таким же, как и состав исследуемого раствора, что трудновыполнимо при анализе сложных об-

разцов. Если концентрация электролита в анализируемом растворе невысока, то полезно разбавить избытком инертного электролита и пробу, и стандартные растворы, используемые для построения градуировочного графика.

Обычно потенциал электрода считают воспроизводимым, если его величина изменяется не более, чем на $\pm 0,1$ мВ за 1 минуту (для более точных измерений – не более, чем на $\pm 0,1$ мВ за 2 минуты).

Интерпретация результатов измерений

Взаимосвязь значения измеренного потенциала ионоселективного электрода с величиной искомой концентрации иона дают уравнения метода прямой потенциометрии:

$$E = E_{э.ср} - E_{ИЭ} + E_j, \quad (2.5)$$

$$E_{ИЭ} = \text{const} + \frac{0,059}{z_A} \lg a_A = \text{const} + s \lg a_A, \quad (2.6)$$

где E – измеренный потенциал; $E_{э.ср}$ – потенциал электрода сравнения; E_j – диффузионный потенциал; s – угловой коэффициент (*крутизна*) электродной реакции, равный $0,059/z_A$ (25 °С).

Решая систему уравнений, получаем

$$pA = -\lg a_A = \frac{z_A(E - K^*)}{0,059} = \frac{(E - K^*)}{S} \quad (2.7)$$

Здесь K^* включает и $E_{э.ср}$, и const , и неизвестную величину E_j , поэтому нужно либо оценить, либо исключить K^* .

Для этого применяют три практических способа: *метод градуировки электрода, метод градуировочного графика и метод добавок*.

Метод градуировки электрода. Это самый быстрый и простой метод. Чтобы оценить K^* , достаточно измерить потенциал электрода в растворе с известным pA . Далее, полагая, что K^* в процессе работы не меняется (это соблюдается далеко не всегда), можно воспользоваться уравнением прямой потенциометрии. Метод привлекает простотой и быстротой, но у него есть существенный недостаток: из уравнения (2.7) мы находим величину активности a_A , а не искомую величину концентрации. Пересчет сделать невозможно, так как неизвестен коэффициент активности, поэтому остается полагать, что активность можно принять равной концентрации, что в ряде случаев может быть совершенно не оправдано.

Метод градуировочного графика. При проведении большого числа серийных определений для исключения величины K^* можно воспользо-

ваться методом градуировочного графика. Для этого готовят серию стандартных растворов с известными концентрациями определяемого иона, опускают в каждый из растворов соответствующие индикаторный электрод и электрод сравнения и измеряют ЭДС. При построении градуировочного графика во все стандартные и анализируемые растворы вводят одинаковый избыток индифферентного электролита. Можно полагать, что ионная сила всех растворов одинакова, и считать, что

$$E_{\text{ИЭ}} = \text{const} + S \cdot \lg c_A,$$

где S – крутизна градуировочного графика, равная $0,059/z_A$.

На полулогарифмической диаграммной бумаге строят зависимость показаний прибора (mB) от концентрации для серии стандартных растворов.

Поскольку сигнал электрода связан с активностью, а не с концентрацией определяемого вещества, то в области высоких концентраций может наблюдаться отклонение градуировочного графика от прямой зависимости. Нелинейность графика обусловлена уменьшением коэффициента активности определяемого иона по мере увеличения концентрации электролита.

Серьезным недостатком метода градуировочного графика является погрешность, обусловленная предположением, что const после градуировки электрода остается постоянной. Это предположение редко бывает правильным, поскольку состав анализируемого раствора почти всегда отличается от состава растворов, применяемых для градуировки. Вследствие этого диффузионный потенциал будет слегка изменяться, если даже применяется солевой мостик. Обычно эта погрешность составляет величину порядка $1 mB$, что приводит к ошибке $\pm 4\%$ при прямом потенциометрическом определении концентрации однозарядного иона, $\pm 8\%$ при определении двухзарядных ионов и $\pm 12\%$ при определении трехзарядных ионов. Такой точности во многих случаях оказывается достаточно для практических целей. В погрешность прямых потенциометрических измерений существенный вклад вносят также флуктуация значений S во времени и зависимость крутизны наклона электродной функции от концентрации и температуры анализируемого раствора.

Следует заметить, что одинаковая точность определений наблюдается лишь в линейной области градуировочных графиков, которая обычно находится в диапазоне концентраций от 10^{-5} до 10^{-1} моль/л. Между тем, потенциометрические измерения можно проводить и в области концентраций, соответствующих нелинейным участкам градуировочных кривых. Если тщательно поддерживать постоянство условий регистрации аналитического сигнала, то относительная погрешность

определений, как правило, не превышает 4%. При очень низких концентрациях применяют методы полуколичественного определения.

Метод добавок. При анализе растворов сложного состава оптимальным является метод добавок, основанный на измерении потенциала электрода в анализируемом растворе (E_1) и после введения известного объема стандартного раствора, содержащего анализируемый компонент (E_2). При этом сначала измеряют потенциал индикаторного электрода в анализируемом растворе (E_1), а затем регистрируют изменение потенциала как функции добавленного количества вещества (E_2). Число молей определяемого вещества в добавке должно быть близко к числу молей этого вещества в анализируемом растворе, чтобы повысить его концентрацию приблизительно вдвое. В этом случае относительная ошибка метода составляет 1-2%. Так как

$$- \lg c_A \gamma_A = \frac{z_A (E_1 - K^*)}{0,059}$$

и после введения известной добавки

$$- \lg \frac{c_A V_A + c_{ct} V_{ct}}{V_A + V_{ct}} \gamma_A = \frac{z_A (E_2 - K^*)}{0,059},$$

то

$$c_A = c_{ct} \frac{V_{ct}}{V_A + V_{ct}} \left(10^{\frac{(E_2 - E_1)z}{0,059}} - \frac{V_A}{V_A + V_{ct}} \right)^{-1} \quad (2.8)$$

Существуют различные приемы, минимизирующие погрешность определений. Один из них – введение в анализируемый раствор нескольких добавок, расчет C_A для каждого значения V_{ct} и усреднение C_A . Этот способ трудоемок, но превосходит по точности и воспроизводимости метод однократной добавки. Рассмотрим его подробнее.

Метод многократных добавок. Для обработки результатов анализа по этому методу более удобен *графический метод Грана*.

Если учесть, что суммарная концентрация определяемого иона в растворе (c) после введения добавки равна

$$c = \frac{c_A V_A}{V_A + V_{ct}} + \frac{c_{ct} V_{ct}}{V_A + V_{ct}}$$

и

$$E = \text{const} + S \cdot \lg c.$$

Заменив const на $S \lg K$ получаем

$$E = S \lg c \frac{c_A V_A + c_{ct} V_{ct}}{V_A + V_{ct}}$$

и после преобразования получаем

$$K(C_A V_A + C_{ст} V_{ст}) = (V_A + V_{ст}) \cdot 10^{E/S}.$$

Правая часть равенства, обозначаемая буквой G , называется *функцией Грана*:

$$G = (V_A + V_{ст}) 10^{E/S}. \quad (2.9)$$

После введения добавки измеряют значение потенциала индикаторного электрода, рассчитывают функцию Грана и строят график зависимости G от $V_{ст}$ (рис. 2.6). Эта зависимость имеет вид прямой линии, пересекающей ось абсцисс в точке $V_{экв}$. Экстраполяцией графика зависимости G от $V_{ст}$ до пересечения с осью абсцисс находим $V_{экв}$ и затем – содержание определяемого вещества. Равенство справедливо при условии, что при введении в раствор добавок ионная сила меняется незначительно, т. е. коэффициент активности определяемого иона можно считать постоянным.

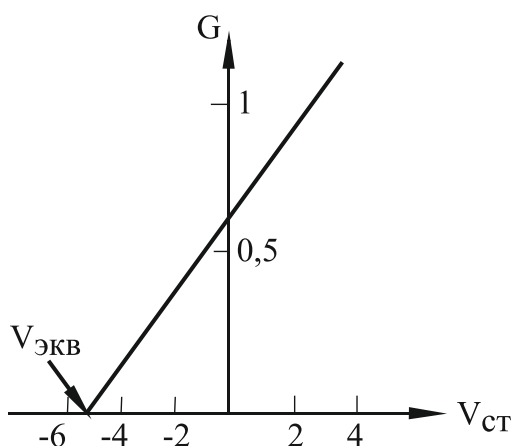


Рис. 2.6. Графический вариант метода Грана при определении концентрации ионов методом многократных добавок

Погрешность нахождения $V_{экв}$ методом Грана определяется погрешностью измерения объемов, потенциала электрода и флуктуацией величины S . Изменение S и $const$ вносит в результат анализа существенную погрешность, причем с увеличением заряда определяемого иона погрешность возрастает: флуктуация S на уровне 2% приводит к ошибке в 1% для двухзарядных ионов и 0,5% – для однозарядных.

Если наклон S электродной функции имеет не нернстовское значение, то в выражении его следует заменить на экспериментально определяемую величину, которая может быть получена путем измерения зависимости E от IgC при постоянной температуре.

Современные аналитические приборы способны хранить в памяти значения откликов, полученных для градуировочных растворов, сравнивая их со значениями для анализируемого раствора и рассчитывая концентрацию определяемого вещества по заданному алгоритму с выдачей ее на дисплей прибора. Такие приборы позволяют своевременно выявлять и устранять грубые погрешности, корректировать наклон градуировочной зависимости и временной дрейф потенциала индикаторного электрода, а также учитывать поправку холостого опыта. Однако получить действительно хорошие результаты измерений далеко не всегда просто. Для получения точных и воспроизводимых результатов перво-степенное значение имеет постоянство условий на границе раздела электрод/анализируемый раствор. В каждом конкретном случае оно достигается путем выбора оптимальных условий эксперимента на всех стадиях, начиная от подготовки пробы и кончая обработкой полученных данных.

Метод очень надежен и поэтому его рекомендуется применять при анализе сложных по составу растворов.

При анализе природных и производственных объектов методом прямой потенциометрии важно помнить, что определяемый ион может находиться в форме, недоступной для измерения с помощью ионоселективного электрода. В этом случае в анализируемый раствор необходимо ввести реагенты, высвобождающие ("демаскирующие") определяемый ион. Так, например, если нужно определить F^- в кислых растворах, содержащих Fe^{3+} и Al^{3+} , следует помнить, что F^- в этом случае находится в виде HF и комплексных ионов указанных металлов $[MeF_n]^{(3-n)}$, где $n = 1; 2 \dots 6$. Поэтому в раствор прибавляет буферную смесь до установления оптимального $pH = 5-7$, а также цитрат, тартрат или 3,2-диаминоциклогексантацетат, образующие с Fe^{3+} и Al^{3+} более прочные комплексы, чем фторид-ион.

2.2.3. Потенциометрическое титрование

Зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от состава раствора, описываемую уравнением Нернста, можно использовать для нахождения конечной точки титрования. *Метод потенциометрического титрования (ПТ) основан на изучении изменения равновесного потенциала от объема титранта в процессе титрования.* Для титрования пригодны окислительно-восстановительные, кислотно-основные реакции, а также реакции комплексообразования и осаждения.

В большинстве случаев на электроде устанавливается смешанный потенциал, в образовании которого в той или иной мере принимают

участие все ионы и вклад отдельного вида ионов выделить невозможно. Если каким-то образом избирательно изменять концентрацию ионов только одного вида ионов при неизменном содержании остальных, то *по характеру изменения потенциала* индикаторного электрода можно определить концентрацию этого вида ионов. Особенно актуально это для тех элементов, для которых отсутствуют надёжные ионоселективные электроды. Поэтому наряду с ионометрией (а тем более – до её появления) широкое распространение получила косвенная потенциометрия – *потенциометрическое титрование* – это определение конечной точки титрования, основанное на зависимости потенциала индикаторного электрода от объема добавленного реагента-титранта, при этом в точке эквивалентности происходит резкое изменение величины потенциала – *скачок потенциала*.

Появление скачка потенциала обусловлено неравномерным изменением концентрации титруемого вещества и титранта при добавлении каждый раз одинакового объема стандартного раствора. *В точке эквивалентности на поверхности раздела электрод-раствор возникает другая электрохимическая реакция* (определяемый ион уже оттитрован и далее – после точки эквивалентности – в раствор поступают ионы титранта, ни один из которых не вступает во взаимодействие). Величина скачка зависит от разности стандартных или формальных потенциалов соответствующих редокс- пар. Чем больше величина скачка потенциала, тем больше чувствительность и точность определения.

В потенциометрических измерениях в качестве индикаторных электродов используются *окислительно-восстановительные электроды (редокс-электроды)* из химически инертных токопроводящих материалов: благородные металлы (платина, золото, ртуть) или углеродные материалы (графит, стеклоуглерод), поскольку они не должны реагировать с компонентами раствора. *Ионоселективные электроды* также можно использовать в качестве индикаторных при потенциометрическом титровании.

Виды потенциометрического титрования

При определении концентрации анализируемого иона методом потенциометрического титрования (ПТ) применяются обычные приемы объемного анализа:

- 1) связывание определяемого иона в осадок (т.е. уменьшение концентрации потенциалопределяющего иона в растворе) – осадительное потенциометрическое титрование;
- 2) связывание определяемого потенциал-образующего иона в комплекс – комплексометрическое ПТ;

3) перевод анализируемого иона в другое валентное состояние – окислительно-восстановительное ПТ.

Аналитические реакции, используемые при потенциометрическом титровании, должны удовлетворить следующим условиям:

– титруемое вещество и титрант должны реагировать между собой в стехиометрическом соотношении;

– должен применяться вполне доступный индикаторный электрод, потенциал которого должен иметь определенное значение и обратимо определяться концентрацией одного из ионов в реакции;

– реакция должна протекать количественно (константа равновесия должна иметь как можно более высокое значение);

– равновесие между реагирующими компонентами и индикаторным электродом должно устанавливаться быстро.

Независимо от типа аналитической реакции при потенциометрическом титровании для повышения чувствительности и точности определения необходимо использовать такие реагенты, которые обеспечивают максимальное изменение потенциала электрода (наибольший скачок потенциала) в точке эквивалентности. Величина скачка потенциала ΔE будет определяться разностью начального и конечного значений равновесных потенциалов в ходе титрования $\Delta E = E_{нач} - E_{конечн}$ (всегда следует вычитать из большего значения потенциала меньшее). В общем случае *при одинаковой активности реагирующих веществ и степени оттитрованности скачок потенциала будет тем больше, чем больше разность стандартных (нормальных) потенциалов электрохимических реакций до и после точки эквивалентности.*

Начальное значение величины потенциала будет определяться исходной концентрацией определяемого иона, а конечное – равновесной концентрацией иона (по окончании реакции в точке эквивалентности), которая характеризуется константой равновесия данной химической реакции. Поэтому необходимо рассмотреть взаимосвязь между значениями величин равновесных потенциалов и константами равновесия разных типов аналитических реакций.

Рассмотрим вид кривых титрования, отражающих изменение потенциала электрода в процессе титрования для каждого вида титрования.

Кислотно-основное потенциометрическое титрование. Этот метод основан на протекании химической реакции нейтрализации. В качестве индикаторного применим любой электрод с водородной функцией: водородный, хингидронный, стеклянный. Чаще всего используется *стеклянный электрод*. Метод позволяет провести количественное определение компонентов в смеси кислот, если константы их диссоциации

различаются не менее чем на три порядка (например, в смеси соляной и уксусной кислот); многоосновных кислот (оснований), так как удается достичь разделения конечных точек многоступенчатого титрования (на кривой титрования при этом наблюдается несколько скачков). Широкие возможности анализа многокомпонентных смесей без разделения открывает применение неводных растворителей.

Окислительно-восстановительное титрование. Реакции, применяемые для окислительно-восстановительного титрования должны удовлетворять следующим требованиям:

– реакция должна протекать практически до конца. О-В реакция идет тем полнее, чем больше константа равновесия, которая определяется соотношением

$$\lg K = \frac{z(E_1 - E_2)}{0,059}$$

где E_1 и E_2 – стандартные О-В потенциалы окислителя и восстановителя; z – число электронов, отдаваемых восстановителем окислителю; при значении $K \gg 10^8$ реакция протекает не менее, чем на 99,99 %;

– реакция должна протекать быстро; для ускорения реакции растворы иногда нагревают или проводят титрование в присутствии катализатора;

– реакция должна протекать стехиометрически, побочные процессы должны быть исключены;

– конечная точка титрования (КТТ) должна определяться точно и однозначно.

Вид кривых окислительного и восстановительного титрования приведен на рисунке 2.7.

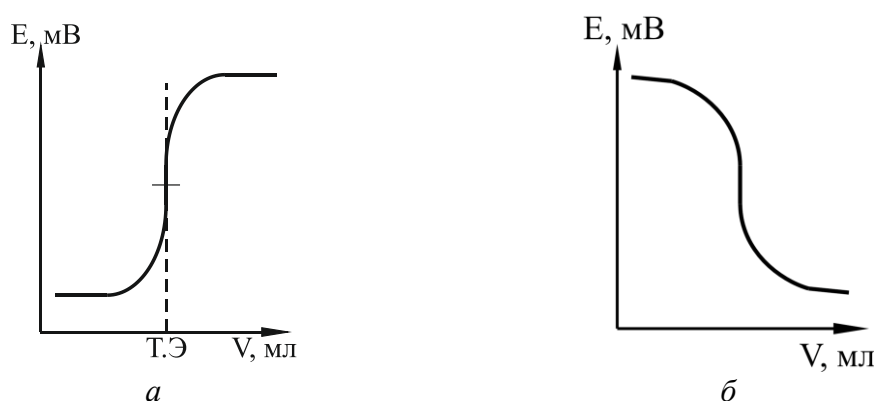


Рис. 2.7. Интегральные кривые окислительного (а) и восстановительного (б) потенциометрического титрования

Для этого типа реакций наибольшее применение нашел платиновый индикаторный электрод. Величина скачка определяется разностью

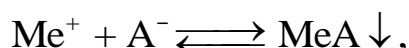
формальных потенциалов полуреакций. Желательно, чтобы одна из полуреакций была обратимой. При титровании не рекомендуется измерять потенциал до добавления титранта и вблизи точки эквивалентности, т. к. приобретаемый электродом смешанный потенциал неустойчив и поэтому его трудно измерить.

Осадительное потенциометрическое титрование. В осадительном титровании индикаторными электродами служат металлические или мембранные электроды, чувствительные к определяемому иону или иону-осадителю.

В качестве примера рассмотрим осаждение катиона металла Me^+ анионом-осадителем A^- (например, ионов серебра галогенид-ионами) с использованием редокс-электрода (платинового) в качестве индикаторного. Потенциал индикаторного электрода перед титрованием определяется начальной концентрацией катионов $[Me^+]_{нач}$:

$$E_{нач} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln [Me^+]_{нач}.$$

При добавлении титранта-осадителя происходит уменьшение концентрации ионов металла в растворе вследствие образования осадка:



при этом будет постепенно уменьшаться и величина потенциала электрода. Поэтому вид интегральной кривой осадительного титрования аналогичен восстановительному титрованию.

Равновесие химической реакции характеризуется величиной произведения растворимости (т. е. константой равновесия реакции в направлении растворения):

$$ПР = [Me^+][A^-].$$

Из нее можно определить концентрацию ионов металла в насыщенном растворе по окончании осаждения:

$$[Me^+]_{конечн} = \frac{ПР}{[A^-]},$$

а отсюда можно определить и конечное значение потенциала:

$$E_{конечн} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{ПР}{[A^-]},$$

Величина скачка потенциала будет определяться разницей

$$\Delta E = E_{нач.} - E_{конечн.}$$

Это означает, что для обеспечения наибольшего скачка потенциала необходимо выбирать такой осадитель, который обеспечивает наименьшее значение величины PP .

Комплексометрическое титрование. При комплексометрическом титровании происходит связывание катионов в *комплексные* ионы или недиссоциирующие молекулы, т. е. уменьшение концентрации катионов металла в растворе, и вследствие этого – уменьшение потенциала электрода. Характер изменения потенциала в данном случае аналогичен рассмотренному выше осадительному титрованию. Для обеспечения наибольшего скачка потенциала нужно выбирать такой комплексообразователь, который дает наиболее прочные комплексные соединения, т. е. характеризуется низкими значениями констант нестойкости.

Очень часто в качестве титранта применяют этилендиаминтетрауксусную кислоту H_4Y (комплексон II) или её динатриевую соль Na_2H_2Y (комплексон III, трилон Б), которые с катионами металлов образуют очень прочные внутримолекулярные соединения.

Рассмотренные варианты осадительного и комплексометрического потенциометрического титрования показывают, что из этих данных можно определить термодинамические характеристики труднорастворимых веществ и комплексных соединений – значения произведений растворимости и констант нестойкости (устойчивости).

Определение точки эквивалентности

Процесс титрования заключается в измерении и записи потенциала индикаторного электрода после каждого прибавления к анализируемому раствору порции реагента. Сначала титрант прибавляют большими порциями, а по мере приближения к конечной точке порции уменьшают. Сначала рекомендуется провести ориентировочное титрование, то есть прибавляя титрант одинаковыми порциями, определить область скачка потенциала, а затем провести точное титрование, добавив сразу основное количество титранта и прибавляя его по каплям вблизи конечной точки титрования.

Далее для нахождения конечной точки титрования (КТТ, или точки эквивалентности – ТЭ), то есть определения объема титранта $V_{экр}$, строится зависимость изменения равновесного потенциала индикаторного электрода от объема добавленного титранта. В точке эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала; ее находят экстраполяцией на ось абсцисс точки максимального изменения потенциала в *точке перегиба* интегральной S -образной кривой $E = f(V)$ (рис. 2.8, а).

Для этого проводят касательные к пологим участкам и, восстанавливая к ним перпендикуляр, в точке пересечения находят $V_{экр}$.

Более простым и точным способом нахождения точки эквивалентности является определение точки экстремума его первой производной по объему по зависимости $(dE/dV) = f(V)$ (рис. 2.8, б). Для этого строят дифференциальную кривую в координатах $(\Delta E/\Delta V - V)$, которая при $V_{\text{экв}}$ имеет острый максимум.

Точку эквивалентности, можно установить по второй производной $(d^2E/dV^2) = f(V)$ (рис. 2.8, в), которая в точке эквивалентности равна нулю, т.е. в которой меняется знак второй производной потенциала.

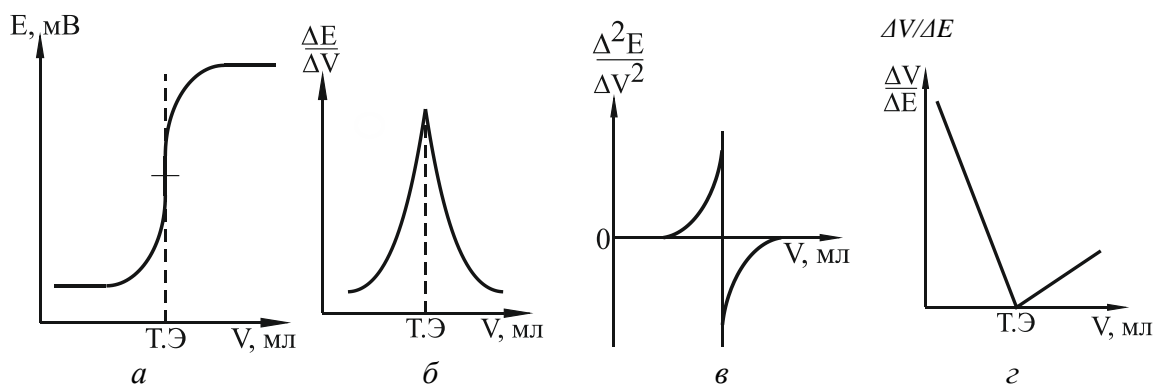


Рис. 2.8. Кривые потенциметрического титрования: а – интегральная; б – первая производная; в – вторая производная; г – по методу Грана

Очевидно, что формы кривых а и в имеют обратное изображение, если ЭДС гальванического элемента не увеличивается, а уменьшается в ходе титрования.

Общим недостатком всех кривых титрования в потенциометрии является их S-образная форма. Как следствие – конечная точка титрования располагается в области максимального наклона кривой, где точность измерения наименьшая. Наименее точные результаты получаются при конечной точке титрования, располагающейся на обычной кривой титрования, независимо от способа построения кривой. При построении кривой титрования в координатах $(\Delta E/\Delta V - V)$ результаты несколько лучше. Однако и в этом случае наиболее важные для нахождения конечной точки титрования экспериментальные значения по-прежнему находятся вблизи от точки перегиба, подвергаясь значительной погрешности измерения. Именно по этой причине Гран предложил использовать в качестве кривой титрования зависимости $\Delta V/\Delta E$ от V (рис. 2.8, г). В этих координатах на графике получаются две линейные зависимости, точка пересечения которых лежит на оси абсцисс и соответствует конечной точке титрования. Точками, расположенными вблизи от конечной точки титрования, можно теперь пренебречь и таким образом добиться повышения правильности и точности определения. Достоинства

и удобства метода Грана особенно заметны при анализе разбавленных растворов, поскольку $V_{\text{экв}}$ определяется с большей точностью.

Графические методы позволяют получить точное значение $V_{\text{экв}}$ для симметричных кривых титрования, когда определяемый ион и титрант взаимодействуют в соотношении 1:1, а отклик индикаторного электрода к этим ионам характеризуется одинаковой крутизной наклона электродной функции. Надежность фиксирования КТТ тем выше, чем больше различие в потенциалах в точке эквивалентности и вблизи нее.

Однако точка максимального наклона кривой потенциометрического титрования достаточно часто не соответствует точке эквивалентности. Это происходит в тех случаях, когда определяемые ионы и ионы титранта имеют различные заряды, т.е. стехиометрия реакции отличается от соотношения 1:1. Точка максимального наклона S-образной кривой находится с той стороны от точки эквивалентности, где в избытке присутствует ион с меньшим зарядом. Ошибка титрования возрастает при увеличении произведения растворимости осадка в осадительном титровании, при уменьшении силы кислоты или основания в кислотно-основном титровании и при уменьшении прочности комплексов в комплексонометрическом титровании. Несовпадение точки эквивалентности и точки максимального наклона наблюдается также тогда, когда индикаторный электрод обратим лишь к одному из титруемых ионов или крутизна электродных функций к титруемому иону и иону-титранту различна.

Примером таких асимметричных кривых являются кривые титрования фторид-ионов ионами La(III), Th(IV), Ca(II) с использованием в качестве индикаторного фторид-селективного электрода.

Линеаризация кривых титрования *с применением ионоселективных электродов* дает возможность снизить ошибку определения. Повышение точности нахождения точки эквивалентности при использовании этого метода обусловлено тем, что здесь исключается погрешность, обусловленная несимметричностью кривых титрования, поскольку эквивалентный объем находят по экспериментальным данным, полученным до точки эквивалентности или после нее.

Наиболее часто в практике потенциометрического титрования *для линеаризации кривых титрования* применяют другой метод Грана. В этом методе концентрацию определяемого иона выражают графически в виде функции объема добавляемого титранта, что позволяет получать зависимости линейного вида.

Для этого получаемые при титровании с применением ионоселективных электродов данные преобразуют в функции Грана, которые при нанесении их на график в зависимости от объема титранта имеют вид

прямых линий, пересекающих ось V в точке $V = V_{\text{экв}}$. Для каждого титрования имеются две функции: одна из них справедлива до точки эквивалентности, а другая – после нее.

Пусть раствор иона A^{y+} с концентрацией C_A титруют раствором иона B^{x-} с концентрацией C_B с образованием осадка.



До точки эквивалентности в любой момент титрования

$$(V_0 + V) 10^{E/S} = K C_B (V_{\text{экв}} - V), \quad (2.10)$$

где K - константа; S – угловой наклон электродной функции.

Левая часть выражения (7.38) является функцией Грана. Для практического использования метода функцию Грана часто записывают в форме, отличающейся от приведенной выше:

$$G = (V_0 + V) / 10^{(E+k)/s} \quad (2.11)$$

Вместо k подставляют такое произвольное постоянное значение, при котором получаются числа, удобные для графической интерпретации. Функцию Грана наносят на график в зависимости от объема добавляемого титранта и находят эквивалентный объем как точку пересечения графика с осью V (рисунок 2.9). При всех выбранных значениях k получается одно и то же значение $V_{\text{экв}}$.

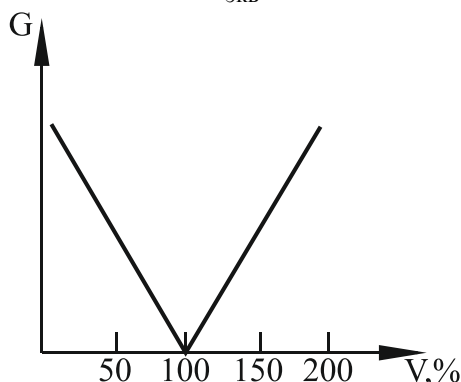


Рис. 2.9. Зависимость функции Грана от объема титранта

После точки эквивалентности функция Грана имеет вид:

$$G = (V_0 + V) / 10^{-xE/S}. \quad (2.12)$$

Для рН-метрического титрования одноосновной кислоты раствором сильного основания до точки эквивалентности функция Грана имеет вид

$$G = (V_0 + V) 10^{-\text{pH}}, \quad (2.13)$$

а после точки эквивалентности

$$G = (V_0 + V) 10^{\text{pH}}. \quad (2.14)$$

В этом случае для определения $V_{экр}$ можно воспользоваться шкалой рН-метра.

При этом следует учитывать зависимость коэффициентов активности последних от их концентрации. Шкалу активности не рекомендуется применять для титрования растворов, состав которых изменяется в широких пределах. Ее можно использовать лишь при анализе тех проб, для которых хорошо известен ход кривой титрования. Правильность результатов определений достигается в довольно узком диапазоне концентраций. Обычно бывает достаточно шести точек на одной ветви до или после точки эквивалентности.

В случае окислительно-восстановительного титрования

$$n_B A_{Red} + n_A B_{Ox} = n_B A_{Ox} + n_A B_{Red}, \quad (2.15)$$

$V_{экр}$ определяют из пересечения графиков функций

$$G = V^{n_a E/s} \quad \text{или} \quad G = V^{n_b E/s} \quad (2.16)$$

с осью V . При этом для математической обработки можно брать результаты титрования, полученные не в непосредственной близости от точки эквивалентности.

Следует заметить, что метод Грана не учитывает изменения коэффициентов активности ионов. Обычно это изменение оказывает незначительное влияние. Его можно свести к минимуму, если при титровании добавить к исследуемому раствору индифферентный электролит относительно высокой концентрации, чтобы поддерживать постоянной ионную силу. Метод Грана не учитывает также влияния побочных процессов при установлении равновесия в ходе титрования, что проявляется в виде искривления графиков в случае разбавленных растворов или когда реакция между определяемым веществом и титрантом протекает медленно.

Преимущества потенциометрического титрования перед обычным титрованием с использованием визуальных индикаторов заключаются в следующем:

- оно позволяет определять концентрацию с большей точностью и чувствительностью;
- лишено субъективных ошибок, связанных с наблюдением за изменением окраски индикатора; позволяет титровать мутные и окрашенные растворы, а также вещества, для которых отсутствуют цветные индикаторы или их применение невозможно;
- часто в одной пробе можно определить несколько веществ без предварительного разделения;
- потенциометрическое титрование может быть легко автоматизи-

ровано, т.е. в целом позволяет решать задачи, невыполнимые для визуальных титриметрических методов;

– к преимуществам потенциометрического титрования перед прямой потенциометрией относится то, что, во-первых, здесь нет необходимости знать величину коэффициента активности и, во-вторых, то, что диффузионный потенциал не влияет на результаты измерения объема титранта (его влияние проявляется лишь в смещении кривой титрования по оси потенциалов).

– помимо аналитических задач потенциометрическое титрование позволяет решать и физико-химические: определение произведения растворимости, констант устойчивости, протолитической диссоциации.

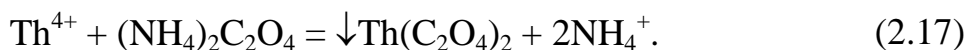
К недостаткам потенциометрического титрования можно отнести не всегда быстрое установление равновесного значения потенциала после каждого добавления титранта и необходимость во многих случаях делать при титровании большое число отсчетов.

2.2.4. Потенциометрия тория

В потенциометрии тория применяются два типа реакций: перевод ионов тория ($4+$) в осадок и связывание в комплексные или малодиссоциирующее соединение. Ввиду того, что в водных растворах торий присутствует только в четырехвалентном состоянии, О-В титрование его невозможно, поскольку стандартный электродный потенциал пары Th^{4+}/Th^0 составляет $-1,86В$.

Торий образует ряд трудно растворимых осадков и прочных комплексных соединений, что используется при его определении.

Осадительное титрование тория. В аналитической практике тория наиболее часто в качестве соединения-осадителя применяют оксалаты калия и аммония. Индикаторным электродом при этом служит платиновый, а электродом сравнения – каломельный либо хлор-серебряный. Определение необходимо проводить в слабокислой среде при $pH = 6,8-6,9$ при температуре до $70^{\circ}C$. Реакция осаждения имеет вид:



Применение раствора щавелевой кислоты в этом случае невозможно, поскольку индикаторный платиновый электрод ведет себя как водородный и маскирует точку эквивалентности.

В общем случае кривая потенциометрического титрования может иметь сложный характер (рис. 2.10). Возрастание потенциала после точки эквивалентности обусловлено образованием комплексного соединения с избытком осадителя:

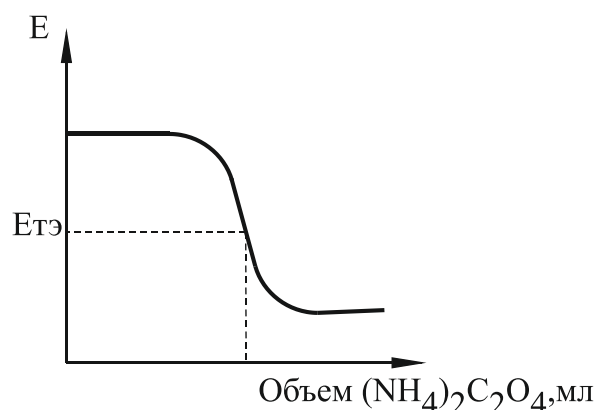


Рис. 2.10. Кривая титрования тория оксалатом аммония

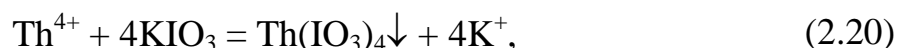
Значение потенциала в точке эквивалентности может быть определено из уравнения:

$$E_{\text{ТЭ}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln[\text{Th}^{4+}] = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\text{ПР}}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2}. \quad (2.19)$$

При титровании раствора соли тория 0,1-нормальным раствором оксалата аммония скачок потенциала в точке эквивалентности составляет при 25⁰С около 20-30 мВ на 0,1мл титранта.

Метод неприменим в присутствии редкоземельных элементов, поскольку они тоже образуют трудно растворимые оксалаты.

Для чистых растворов тория (в отсутствии примесей) можно использовать в качестве осадителя иодат калия:

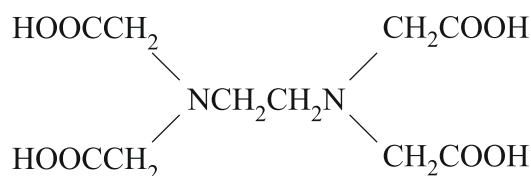


$$E_{\text{ТЭ}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln[\text{Th}^{4+}] = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\text{ПР}}{[\text{IO}_3^-]^4}. \quad (2.21)$$

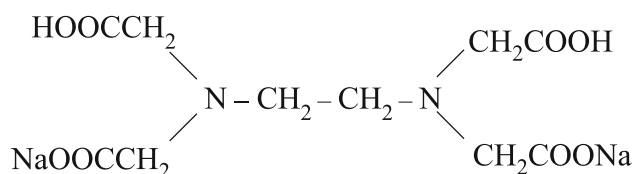
Йодатный метод обладает низкой селективностью.

Комплексонометрическое титрование тория. Метод комплексонометрии основан на реакциях, которые сопровождаются образованием комплексных соединений катионов с органическими реактивами – комплексонометрами. При этом образуются комплексные соединения, которые называют внутрикислотными или хелатными комплексными соединениями. Комплексонометрами называют органические соединения, представляющие собой производные аминокислот.

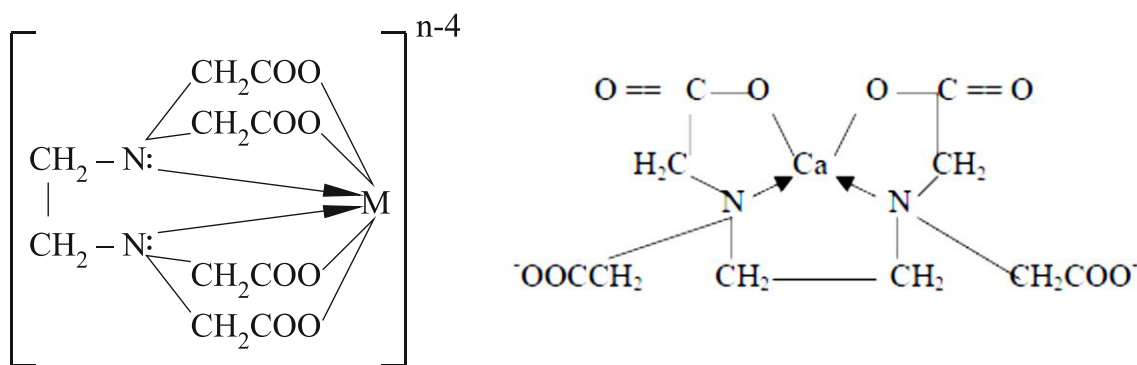
Из органических комплексообразователей чаще других применяется *этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУК или H_4Y) – комплексон II*:



На практике наиболее часто применяют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты - *комплексон III* или *трилон Б* (ЭДТА или Na-ЭДТА, сокращенно $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) в связи с лучшей растворимостью ее в воде:

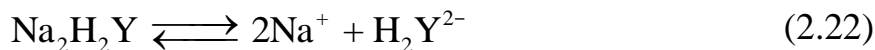


ЭДТА образует со многими катионами металлов устойчивые малодиссоциированные растворимые в воде внутрикомплексные соли. В комплексах часть связей носит ионный характер, часть – донорно-акцепторный. Трилон Б с ионами металлов любого заряда образует четырех- пяти- или шестикоординационный комплекс с пятичленными циклами. Атом металла находится в окружении атомов кислорода и атомов азота, находящихся в цис-положении:



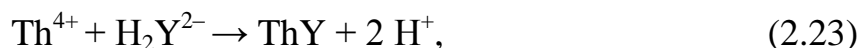
Устойчивость комплексов с ЭДТА возрастает с увеличением заряда центрального иона, поэтому однозарядные катионы комплексонометрически в водных растворах не определяют.

Трилон Б представляет белый растворимый в воде порошок. Растворы трилона Б очень устойчивы, поэтому можно применять довольно разбавленные растворы ($0,0001 \text{ M}$). В водном растворе трилон Б диссоциирует и имеет кислую реакцию:



В реакциях комплексообразования реакции между трилоном Б (или ЭДТА) и ионами большинства металлов протекают стехиометрически в соотношении 1:1. Следовательно, молярная масса эквивалента ЭДТА и определяемого иона металла равны их молярным массам.

При титровании ЭДТА солей тория протекает следующая реакция:



константа устойчивости комплексоната тория $K_{\text{уст, ThY}} = 10^{23,2}$.

Менее заряженные ионы взаимодействуют с ЭДТА также в соотношении (1:1):



то есть на 1 моль ионов металла, независимо от степени его окисления, идет 1 моль трилона Б и освобождается 2 моль ионов водорода. Образующиеся комплексные соединения различаются лишь по заряду.

Ионы водорода понижают pH раствора (увеличивают кислотность). При величине $pH = 1-2$ комплексонат тория еще не диссоциирует, т. е. высокая кислотность позволяет подавить помехи со стороны катионов с меньшим зарядом (1+; 2+; 3+), т. к. константа устойчивости комплексоната тория имеют намного большее значение, чем у ионов с меньшим зарядом. Титрование проводят в буферном растворе, поддерживающем определенное значение pH .

Среди неорганических комплексообразователей одним из наиболее распространенных является ферроцианид калия, который образует с торием растворимый малодиссоциирующий комплекс:



$$E_{\text{ТЭ}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{K_{\text{нест}}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} \quad (2.27)$$

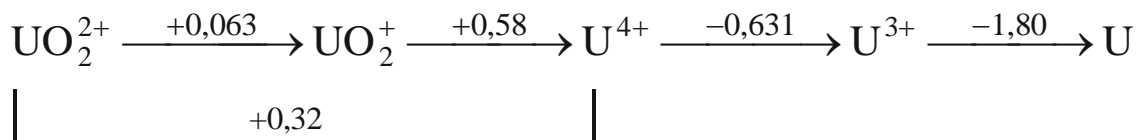
Определение желательно проводить в горячих растворах (температура около 70 °С), поскольку при этом получается более крутой изгиб и больший скачок потенциала.

Подобно осадительному йодатному методу комплексообразовательный ферроцианидный метод характеризуется плохой селективностью, поэтому его можно применять лишь для чистых торийсодержащих растворов.

2.2.5. Потенциометрия урана

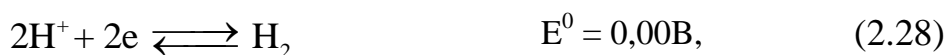
Окислительно-восстановительные потенциалы ионов урана в водных растворах

В водных растворах уран может существовать в 3, 4, 5 и 6-валентных формах, причем состояния (3+) и (5+) в водных растворах весьма неустойчивы. Для ионов урана различных степеней окисления диаграмма Латимера (схема формальных потенциалов) в 1 М $HClO_4$ при 25 °С имеет вид:



Формальные потенциалы в вольтах для каждой пары ионов приведены в схеме на линиях, соединяющих пары ионов. Для подобного рода измерений применяется именно хлорная кислота, поскольку её анион ClO_4^- является одним из самых слабых лигандов (имеет очень малое значение ионного потенциала, обладает слабой поляризующей способностью) и практически не связывает потенциал-определяющие катионы в комплексные ионы, то есть не влияет на значения величин электродных потенциалов.

Уран(III) в кислых растворах медленно окисляется ионами водорода и быстро – кислородом воздуха до U^{4+} , что обусловлено высоким отрицательным значением потенциала пары U^{4+}/U^{3+} ($E_{U^{4+}/U^{3+}}^0 = -0,69B$):



Легкая окисляемость урана (3+) затрудняет практическое использование ОВ-свойств системы U^{4+}/U^{3+} для количественного определения этого элемента. Однако в ряде случаев необходимо учитывать возможное присутствие в растворе U^{3+} .

Уран(V) в растворах может существовать только в равновесии с ураном(IV) и (VI). Его водные растворы (при отсутствии комплексообразователей) устойчивы при показателе кислотности от 2 до 4. В сильнокислых растворах он практически нацело диспропорционирует:



Вследствие высокого значения константы равновесия прямой реакции в *кислых* растворах концентрация урана (5+) ничтожно мала.

Устойчивыми являются степени окисления (4+) и (6+), что позволяет широко использовать О-В свойства этой системы для количественных определений.

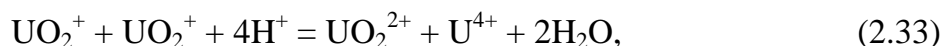
Потенциал этой пары описывается уравнением Нернста в виде:

$$E_{\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}} = E_{\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{UO}_2^{2+}][\text{H}^+]^4}{[\text{U}^{4+}]} \quad (2.32)$$

В сернокислом растворе величина стандартного электродного потенциала $E_{\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}}^0$ составляет +0,407В, в солянокислой среде +0,334 В.

Это смещение потенциала в более положительную область обусловлено преимущественным закомплексовыванием урана(IV) анионами серной или соляной кислот с образованием комплексных ионов типа $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$, вследствие чего концентрация ионов несвязанных ионов U^{4+} в растворе уменьшается. Это приводит к увеличению логарифмического слагаемого в уравнении Нернста и в целом – к увеличению потенциала $E_{\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}}^0$.

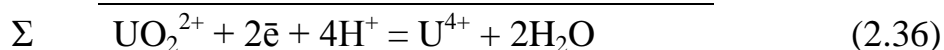
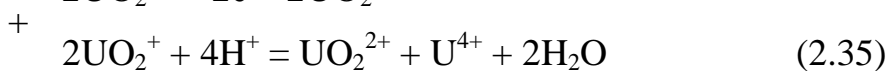
Механизм О-В процессов в системе $\text{U(VI)} \rightleftharpoons \text{U(IV)}$ является многостадийным и включает в себя как электронно-ионные, так и чисто ионные стадии. Процесс восстановления можно представить следующим образом. На первой стадии происходит одноэлектронное восстановление $\text{U(VI)} \rightarrow \text{U(V)}$ по реакции $\text{UO}_2^{2+} + \bar{e} = \text{UO}_2^+$. Образующиеся ионы ураноила претерпевают диспропорционирование** по схеме



то есть эта реакция протекает без участия внешних электронов и является чисто ионной

(***диспропорционирование* (дисмутация) – химическая реакция, в которой один и тот же ион выступает и в качестве окислителя, и в качестве восстановителя.

В итоге процесс восстановления $\text{U(VI)} \rightleftharpoons \text{U(IV)}$ можно представить следующей схемой:



В результате реакции образуются ионы, которые содержат один и тот же элемент в разных степенях окисления; иначе говоря, происходит са-

моокисление-самовосстановление, т. е. передача электронов от одних ионов другим).

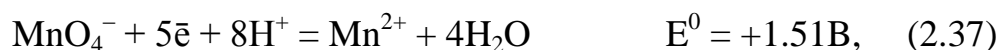
При восстановлении урана(VI) до U(IV) одновременно происходит разрыв связей уран-кислород и последующее образование воды. Реакциям этого типа свойственна некоторая замедленность, что приводит к увеличению продолжительности установления равновесного значения потенциала после добавления каждой порции титранта.

Окислительно-восстановительное титрование урана

В потенциометрических методах определения обычно используют О-В реакции в системе UO_2^{2+}/U^{4+} с применением соответствующих окислителей или восстановителей. Для титрования урана(IV) используют такие окислители, как $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, NH_4VO_3 , $Ce(SO_4)_2$, а для титрования урана(VI) – восстановители типа хрома(II) и титана(III).

Полуреакции соответствующих окислителей и восстановителей и отвечающие им значения потенциалов приведены ниже:

окислительное титрование:

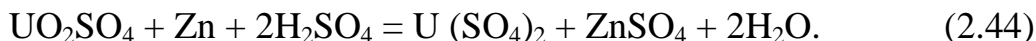


восстановительное титрование:



Из этих данных видно, что движущая сила (разность потенциалов) окислительно-восстановительных процессов существенно превышает такую для восстановительных процессов. В дополнение к этому нужно отметить, что растворы солей хрома(II) и титана(III) неустойчивы при длительном хранении и вследствие этого их титры изменяются во времени, что требует их постоянного уточнения. Поэтому для потенциометрического определения урана обычно применяют окислительное титрование.

Предварительно уран обязательно восстанавливают до 4-валентного состояния в сернокислой среде (около 2 N) на жидких амальгамах или твердых металлах (цинк, свинец, кадмий и т.д.):



Практически любое окислительное титрование урана(IV) проводят в сернокислой среде или в смеси с ортофосфорной кислотой.

При титровании урана(IV) перманганатом можно определить до 10 мкг урана в 1 мл раствора с точностью 0,5 % отн. Мешают большие количества титана, ванадия, железа, вольфрама, кобальта, никеля, меди, серебра и олова.

Титрование растворами сульфата церия(IV) применяются для определения миллиграммовых количеств урана и плутония при их совместном присутствии в атмосфере азота. Титрование урана(IV) проводят в 4*N* серной кислоте; плутоний в этих условиях не титруется, поскольку он нацело закомплексован сульфат-ионами и не мешает определению урана. После этого раствор разбавляют водой до концентрации серной кислоты 1*N* и проводят титрование плутония. Точность определения при этом составляет $\pm 0,3\%$ отн.

Использование перманганатного или сульфатно-цериевого титрования позволяет провести количественное определение урана, ванадия и железа при их совместном присутствии по соответствующим скачкам потенциала после предварительного восстановления (рис. 2.11).

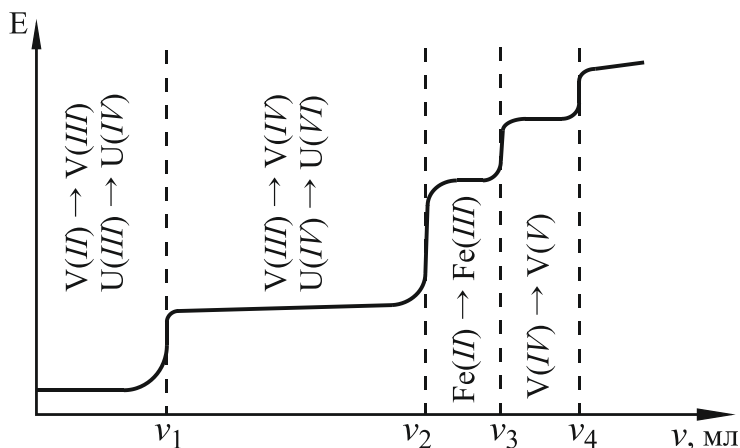


Рис. 2.11. Окислительное титрование урана, ванадия и железа при их одновременном присутствии

Сначала проводят титрование при температуре 80 °С в инертной атмосфере до точки эквивалентности (v_1); в это время протекают реакции:



Этой точкой эквивалентности нельзя пользоваться, поскольку доля

урана, находящегося в форме U^{3+} ; не соответствует полному содержанию урана в растворе. По мере дальнейшего титрования до точки (v_2) происходит дальнейшее окисление ванадия и урана:



После этого раствор охлаждают до комнатной температуры и титруют далее; в точке (v_3) завершается реакция:



Раствор снова нагревают до $60^\circ C$ и титруют до точки (v_4):



Объем реагента, пошедшего на титрование урана, можно определить следующим образом:

- 1) на титрование ванадия пошло $(v_4 - v_3)$ мл реагента;
- 2) на титрование железа пошло $(v_3 - v_2)$ мл;
- 3) на титрование урана $v = (v_2 - v_1) - (v_4 - v_3)$.

Восстановительное титрование уранила растворами солей хрома(II) и титана(III) в отличие от рассмотренного выше окислительного титрования характеризуется пониженной точностью.

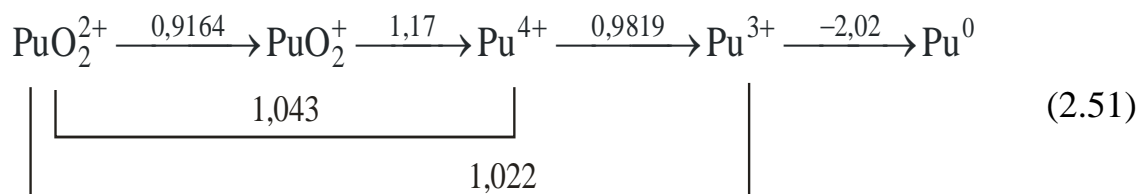
2.2.6. Потенциометрия плутония

Окислительно-восстановительные потенциалы ионов плутония в водных растворах

Плутоний в водных растворах может существовать в четырех валентных формах: Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ , PuO_2^{2+} ; в водных растворах все эти ионы сильно гидратированы.

Потенциалы пар гидратированных ионов плутония настолько близки между собой, что при определенных условиях протекают реакции самоокисления и самовосстановления (диспропорционирования) 4-х и 5-валентного плутония. В результате этих процессов может быть достигнуто равновесие всех ионных форм плутония.

Потенциалы пар гидратированных ионов Pu в хлорной кислоте можно представить в форме диаграммы Латимера:



Потенциалы пар *комплексных ионов* плутония отличаются от потенциалов гидратированных ионов. Поэтому *в зависимости от концентрации ионов водорода и анионов и в зависимости от природы последних будут изменяться характер и скорость реакций диспропорционирования, а также валентный состав в равновесной системе.*

Столь же велико влияние среды на реакции ионов Pu с окислительно-восстановительными реагентами и на устойчивость ионов различных степеней окисления.

Влияние среды на О-В потенциалы ионов плутония

Комплексные ионы Pu^{4+} гораздо более прочны, чем комплексные ионы Pu^{3+} , поэтому в растворах других кислот наблюдается сдвиг потенциалов в более отрицательную область, например:

Условия	1 М HCl	1 М HNO ₃	1 М H ₂ SO ₄	1 М HCl + 0,6 М H ₃ PO ₄
$E^0_{Pu^{4+}/Pu^{3+}}$	+0,965 В	+ 0,915 В	+ 0,74 В	+ 0,59 В

Чем меньше величина потенциала пары Pu^{4+}/Pu^{3+} , тем больше степень закомплексованности ионов в данной среде. В то же время для пар PuO_2^{2+}/Pu^{4+} и PuO_2^+/Pu^{4+} должен наблюдаться значительный положительный сдвиг потенциалов, так как склонность к комплексообразованию у восстановленной формы (в данном случае – Pu^{4+}) выше, чем у окислительных форм: PuO_2^{2+} и PuO_2^+ , что и наблюдается в действительности:

Условия	1 М HCl	1 М HNO ₃	1 М H ₂ SO ₄
$E^0_{PuO_2^{2+}/Pu^{4+}}$	+1,052 В	+ 1,054 В	+ 1,2 В

Влияние концентрации кислоты на О-В потенциалы ионов плутония

Потенциалы пар ионов плутония изменяются в зависимости от концентрации кислоты. Это влияние имеет двойственный характер: с одной стороны влияет собственно величина кислотности, т.е. концентрация ионов водорода $[H^+]$, а с другой – природа кислоты, т.е. ее аниона.

Для пары Pu^{4+}/Pu^{3+} потенциал $E=f\left(\ln\frac{[Pu^{4+}]}{[Pu^{3+}]}\right)$ падает с увеличением

концентрации кислоты, так как уменьшается концентрация ионов Pu^{4+} вследствие связывания их анионами в комплекс

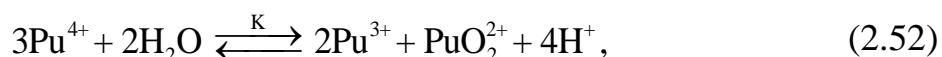
Для пары $\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{4+}$ с увеличением концентрации кислоты потенциал $E=f\left(\ln\frac{[\text{PuO}_2^{2+}]\cdot[\text{H}]^4}{[\text{Pu}^{4+}]}\right)$ возрастает вследствие того, что ион водорода участвует в О-В реакции, а также вследствие уменьшения концентрации несвязанных потенциал-определяющих ионов Pu^{4+} из-за увеличения степени их закомплексованности. Например, в концентрированной серной кислоте из-за высокой концентрации сульфат-ионов плутоний из Pu(VI) -состояния практически нацело стабилизируется в 4-валентном состоянии.

Влияние диспропорционирования на О-В потенциалы ионов плутония

Ионы плутония в степенях окисления (4+) и (5+) в водных растворах склонны к диспропорционированию. Последнее нежелательно, когда требуется стабилизировать плутоний в строго определенной форме. Стабилизация плутония в (4+) и в (6+)-валентных состояниях в водных растворах осуществляется подбором концентрации ионов водорода или подбором подходящих ионов-комплексообразователей.

С другой стороны, реакции окисления и восстановления связаны с превращениями простого иона в оксо-ионы (например, $\text{Pu}^{3+} \leftrightarrow \text{PuO}_2^{2+}$) и наоборот, во многих случаях эти реакции связаны со скоростями диспропорционирования промежуточных форм – Pu^{4+} и PuO_2^+ . С этой точки зрения этот процесс является важным.

Диспропорционирование плутония(IV). Диспропорционирование Pu^{4+} описывается суммарным уравнением:



В соответствии с принципом Ле-Шателье увеличение кислотности (концентрации $[\text{H}^+]$) и комплексообразования (преимущественно Pu^{4+}) смещают равновесие этого процесса влево, т.е. подавляют диспропорционирование Pu^{4+} .

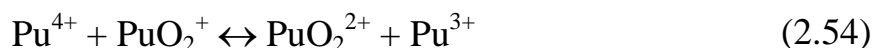
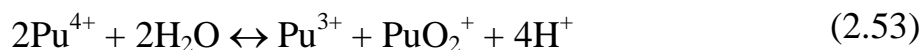
Для растворов с концентрацией ионов водорода 1М при 25 С° константа равновесия «K» имеет следующие значения:

HClO_4	HCl	HNO_3
$9 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-7}$

Уменьшение «K» объясняется образованием устойчивых комплексных соединений анионами кислот с Pu^{4+} . Из уравнения реакции следует, что с увеличением концентрации ионов водорода и комплексо-

образующих ионов равновесие реакции сдвигается влево; на практике широко используется стабилизация Pu^{4+} в кислых растворах HNO_3 и H_2SO_4 .

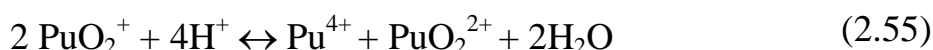
Механизм диспропорционирования может быть представлен в виде двухстадийного процесса:



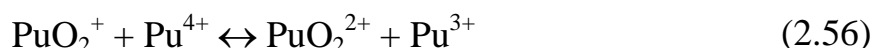
Первая реакция является лимитирующей, так как в ней происходит образование связей $\text{O}=\text{Pu}=\text{O}$.

Диспропорционирование плутония(V). Интерес представляет поведение Pu(V) , т.е. PuO_2^+ , в умереннокислых растворах при $[\text{H}^+] = 0,1 \div 0,5 \text{ M}$, не содержащих низших валентных состояний Pu , поскольку PuO_2^+ – наименее устойчивый ион и может существовать только при $\text{pH} = 2 \div 4$.

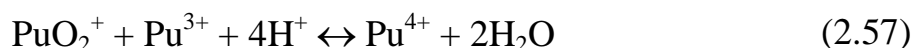
Было показано, что реакция



является единственно возможной в начальный момент времени. Однако Pu^{4+} не сразу накапливается в растворе, так как протекает реакция



С появлением Pu^{3+} реакция (2.55) теряет свое доминирующее значение и начинает преобладать процесс



Скорость реакции (2.57) (в HCl) в 35 раз выше, чем (2.55).

Конкуренция этой относительно быстрой реакции определяет автокаталитический характер процесса, который завершается реакцией (2.56), приводящей в равновесие систему, состоящую из ионов Pu в четырех валентных формах (3+) ÷ (6+).

Устойчивость Pu(V) возрастает с уменьшением кислотности. Растворы Pu(V) , не содержащие других валентных форм, устойчивы при $\text{pH} = 2 \div 4$. При более высоких значениях pH наступает процесс гидролиза Pu(V) .

Действие окислителей и восстановителей на ионы плутония

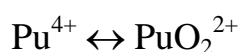
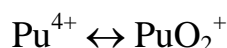
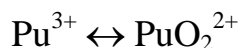
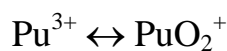
Близость потенциалов пар ионов Pu , склонность Pu(IV) и Pu(V) вступать в реакции диспропорционирования осложняют получение плутония в строго определенной степени окисления. Превращения



и



не связаны с разрушением или образованием актинильных оксо-ионов (разрывом или образованием очень прочных связей $(\text{O}\equiv\text{Pu}\equiv\text{O})^+$ или $(\text{O}\equiv\text{Pu}\equiv\text{O})^{2+}$, состоящих из двух ковалентных и одной донорно-акцепторной связей) и поэтому являются легко обратимыми. Напротив, реакции



осуществляются с трудом.

Рассмотрим методы окисления и восстановления Pu с точки зрения получения его в определенной валентности.

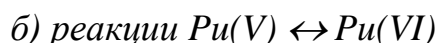


Эти реакции легко обратимы. Переведение Pu из 4-х в 3-валентное состояние не представляет затруднений. Обратная реакция может осложниться либо диспропорционированием, либо более глубоким окислением.

Таблица 2.2

Условия проведения реакций $\text{Pu}^{3+} \leftrightarrow \text{Pu}^{4+}$

Реакция	Условия реакции			Скорость реакции
	реагент	среда	температура	
$\text{Pu}^{3+} \rightarrow \text{Pu}^{4+}$	Ce^{4+}	1,5М HCl	20	очень быстро
	MnO_4^-	разб. к-та	20	очень быстро
	CrO_7^{2-}	- -	20	очень быстро
	O_2	- -	97	2,5% за 4 часа
$\text{Pu}^{4+} \rightarrow \text{Pu}^{3+}$	H_2, Pt	0,5 – 4М HCl	комнатная	$\tau_{1/2}$ – 2 часа
	Zn	0,5М HCl	- -	быстро
	SO_2		- -	$\tau_{1/2} < 1$ мин



Реакцию окисления Pu(V) в 6+ провести весьма просто, практически любым реагентом, применяемым для окисления Pu^{3+} в Pu^{4+} .

Обратная реакция требует соблюдения ряда предосторожностей из-за неустойчивости Pu(V) в сильноокислых или в нейтральных растворах.

Таблица 2.3

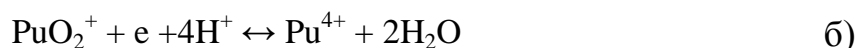
Условия проведения реакций $Pu(VI) \rightarrow Pu(V)$

Реагент	Кислотность	Температура	Скорость реакции
J	pH ~ 3	Комнатн.	Мгновенно
SO ₂	pH = 1,5÷3	Комнатн.	5 минут

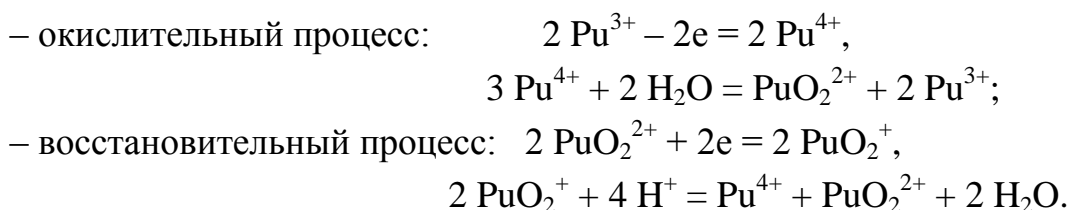
в) реакции $Pu(VI) \leftrightarrow Pu(IV)$ и $Pu(VI) \leftrightarrow Pu(III)$

Эти реакции сопровождаются разрушением или образованием оксо-ионов, поэтому для их осуществления нужны сильные восстановители или окислители.

Процесс О-В может быть представлен в виде двух стадий:



Одноэлектронная реакция а) должна протекать быстро в обоих направлениях. Скорость же процесса б) должна быть более замедленной. Однако многочисленные экспериментальные данные показывают, что механизм О-В процесса более сложен и включает в качестве одной из стадий процесс диспропорционирования промежуточных валентных состояний. При этом протекают следующие реакции:



Эти реакции конкурируют с реакциями а) и б), т.е. протекают одновременно с ними. Конечные продукты в этих реакциях одни и те же: PuO_2^{2+} и Pu^{4+} .

Таблица 2.4

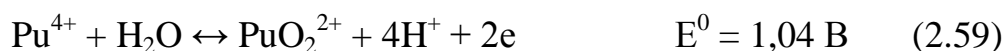
Условия проведения реакций $Pu(VI) \leftrightarrow Pu(IV)$

Реакция	Условия реакции			Скорость реакции
	реагент	раствор	температура	
$Pu^{4+} \rightarrow PuO_2^{2+}$	BrO ₃ ⁻	1M HNO ₃	85°C	99% за 4 часа 15 мин.
	Ce ⁴⁺	-\\-	Комнатн.	
	MnO ₄ ⁻	-\\-	-\\-	τ _{1/2} – 50 мин. τ _{1/2} – 15 мин.
	Cr ₂ O ₇ ²⁻	0,05M HClO ₄	-\\-	
$PuO_2^{2+} \rightarrow Pu^{4+}$	C ₂ O ₄ ²⁻	0,02M H ₂ C ₂ O ₄	Комнатная температура	τ _{1/2} = 1 час быстро быстро
	J	2,3M HJ+3M HNO ₃		
	Fe ²⁺	1M HCl		

Видно, что большинство О-В реакций Pu(IV) ↔ Pu(VI) протекают замедленно.

Окислительно-восстановительное потенциометрическое титрование плутония

Поскольку плутоний имеет 3 устойчивых валентных состояния, то возможны 2 варианта титрования пар Pu³⁺/Pu⁴⁺ и Pu⁴⁺/PuO₂²⁺. Этим парам в 1М растворе HCl соответствуют реакции:



Реакции (2.58) легко обратима и поэтому наиболее пригодна для использования в потенциометрических определениях плутония. Реакции (2.59) является медленной и может идти с приемлемой скоростью в некоторых случаях только при повышенной температуре; она протекает в несколько стадий и во многом зависит от природы окислителя и восстановителя. В то же время использование реакции (2.59) иногда позволяет определять плутоний в присутствии наиболее часто встречающихся примесей – U и Fe – и даже использовать двухвалентное железо для восстановления Pu(VI) до Pu(IV).

Поскольку плутоний в реальных растворах существует, как правило, в виде нескольких валентных форм, то потенциометрическое титрование плутония обязательно включает в себя подготовку растворов, которая заключается в приведении различных валентных форм плутония одной исходной форме.

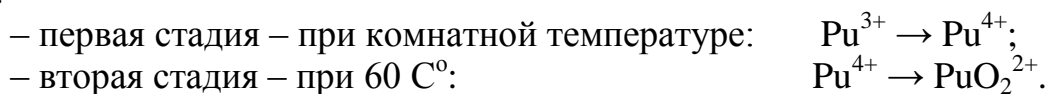
Определение Pu³⁺. Титрование Pu³⁺ → Pu⁴⁺ – наиболее распространенный вид титрования плутония. В качестве окислителей наиболее часто применяются сульфат церия(IV), K₂Cr₂O₇, KMnO₄.

Анализируемые растворы должны быть перед титрованием обработаны восстановителем для перевода Pu в 3-валентное состояние, при этом необходимо предусматривать и удаление избытка восстановителя перед последующим окислительным титрованием. В первых работах применялся сернистый ангидрид SO₂, избыток которого может быть удален испарением (посредством продувания инертного газа либо кипячением). Лучшими для этой цели восстановителями являются металлы: Zn, Bi, Cd и их амальгамы. В качестве восстановителя могут быть использованы растворы солей Cr²⁺, избыток которого легко окисляется кислородом воздуха.

Определение чаще всего ведется из серноокислых сред. Точность определения миллиграммовых количеств лежит в пределах 0,1÷0,15 %

отн.; определению мешают Fe(II), U(IV).

Титрование растворами $KMnO_4$ в кислой среде проходит в 2 стадии:



Это позволяет проводить определение Pu в присутствии Fe и U.

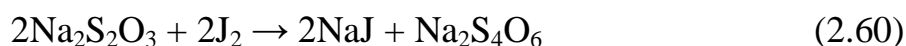
Определение Pu^{4+} . Определение Pu^{4+} можно проводить как окислением, так и восстановлением. При окислительном титровании применяется главным образом перманганатометрия; при восстановительном – йодометрический метод.

а) перманганатометрия

При титровании Pu^{4+} в 1M H_2SO_4 реакция проходит медленно при комнатной температуре и быстро – при $60\text{ }^\circ\text{C}$. Оптимальной температурой является $t = 60 \div 70\text{ }^\circ\text{C}$. В растворах 3-4 N H_2SO_4 реакция замедляется, по-видимому вследствие повышения потенциала пары Pu^{4+}/Pu^{6+} . Наилучшей является концентрация H_2SO_4 0,25 – 1,0 N.

б) йодометрия

Йодид-ионы I^- восстанавливают Pu^{4+} до Pu^{3+} ($I^- \rightarrow I^0 + e$) в сульфатном растворе. Эквивалентное количество выделившегося элементарного йода оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



Определение $Pu(VI)$. Для этой цели можно использовать только восстановительное титрование. В аналитической практике широко применяется потенциометрическое титрование $Pu(VI)$ раствором Fe^{2+} .

Предварительное окисление всех ионных форм плутония до $Pu(VI)$ проводят персульфатом аммония в присутствии Ag при нагревании. Избыток $(NH_4)_2S_2O_8$ (вследствие термической неустойчивости пероксидных содинений) при дальнейшем нагревании с H_2SO_4 разрушается.

Основным достоинством определения плутония в форме $Pu(VI)$ является возможность его определение в присутствии наиболее часто сопровождающих его урана и железа.

2.3. Контрольные вопросы к разделу 2

1. На чем основаны потенциометрические методы анализа?
2. В чем состоит сущность метода прямой потенциометрии?
3. Какова сущность потенциометрического титрования? Каковы его достоинства и недостатки?
4. Как классифицируют электроды по механизму возникновения потенциала?

5. Какие функции выполняют индикаторные электроды и электроды сравнения?
6. Какая зависимость выражается уравнением Нернста?
7. Как возникает потенциал мембранных электродов? Как он связан с активностью потенциалопределяющих ионов?
8. По каким принципам производят выбор индикаторных электродов для метода потенциометрического титрования?
9. Какая величина является аналитическим сигналом в потенциометрических методах?
10. Почему измерение ЭДС гальванического элемента необходимо проводить в отсутствие тока в цепи? Почему ее нельзя измерить обычным вольтметром?
11. Как устанавливают точку эквивалентности в потенциометрическом титровании? В чем достоинства того или иного метода?
12. Когда целесообразно применять метод Грана для установления точки эквивалентности?
13. Как определить потенциал индикаторного электрода в точке эквивалентности?
14. Чем объясняется происхождение скачка на кривых потенциометрического титрования?
15. Что такое равновесный потенциал?
16. Как измерять потенциал индикаторного электрода, чтобы его можно было приравнять равновесному?
17. Каковы общие свойства мембран, используемых для изготовления ионоселективных электродов?
18. Чем обусловлена высокая селективность твердых кристаллических мембран?
19. Какой вид имеют кривые потенциометрического титрования?
20. Опишите методы измерения ЭДС.
21. Почему измерение равновесного потенциала необходимо проводить при $I=0$?
22. Какие принципы положены в основу классификации электродов? Что такое электроды I и II рода?
23. Какой электрод называют индикаторным, а какой электродом сравнения? Какие требования к ним предъявляют?
24. Приведите примеры индикаторных электродов и электродов сравнения, используемых в потенциометрии.
25. Что такое ионоселективные электроды и какие их виды известны? Каков принцип их работы?
26. Каковы основные характеристики ионоселективных электродов?
27. Способы определения конечной точки титрования?

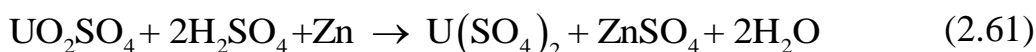
28. Назовите основные требования к индикаторному электроду и электроду сравнения.
29. Какие факторы влияют на величину скачка потенциала?
30. Почему для тория неприменимо окислительно-восстановительное потенциометрическое титрование?
31. Что такое комплексоны и что такое комплексонаты?
32. Опишите методы линеаризации кривых потенциометрического титрования.
33. Что такое диспропорционирование?
34. Напишите реакцию диспропорционирования иона уранила.
35. Напишите реакцию диспропорционирования плутония (IV).
36. Почему реакции $\text{Pu}^{4+} \leftrightarrow \text{PuO}_2^{2+}$ и $\text{U}^{4+} \leftrightarrow \text{UO}_2^{2+}$ протекают замедленно?
37. В чём заключается различие в диспропорционировании урана(V) и плутония(V)?
38. Назовите важнейшие характеристики ионоселективных электродов.
39. Напишите и проанализируйте уравнение Никольского.

2.4. Лабораторный практикум по разделу 2

2.4.1. Потенциометрическое титрование урана

Цель работы: Определение концентрации урана методом окислительного потенциометрического титрования

Для определения содержания урана в растворе его предварительно восстанавливают из шестивалентного до четырехвалентного состояния:



полученный четырехвалентный уран титруется окислителем. Точка эквивалентности определяется методом окислительного потенциометрического титрования. В качестве окислителя используют бихромат калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) либо перманганат калия (KMnO_4):



Оборудование

При проведении работы используется потенциометрическая ячейка, представленная на рисунке 2.12.

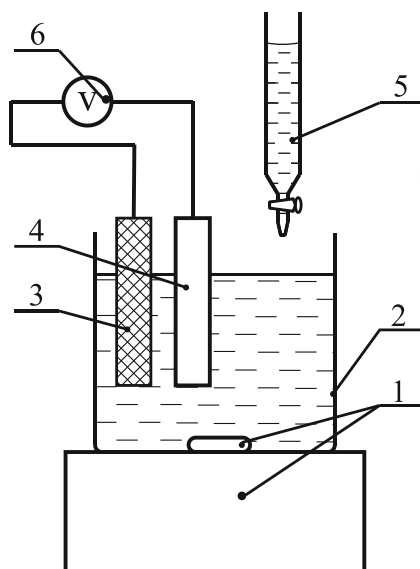


Рис. 2.12. Схема установки для потенциометрического титрования:
 1 – магнитная мешалка, 2 – химический стакан с раствором,
 3 – индикаторный электрод, 4 – электрод сравнения, 5 – бюретка,
 6 – прибор для измерения ЭДС

Реактивы

1. Сульфат уранила – UO_2SO_4 , 0,1 N раствор,
2. Серная кислота – H_2SO_4 ,
3. Цинк гранулированный,
4. Перманганат калия KMnO_4 ,
5. Бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,
6. Дистиллированная вода.

Ход работы

В стакан на 100 или 150 мл с полученной пробой добавить 30-40 мл 2-нормальной серной кислоты, осторожно опустить в раствор мешалку и поставить стакана на привод магнитной мешалки строго по центру. Погрузить в раствор индикаторный электрод и электролитический ключ, соединенный таким образом, чтобы они не мешали вращению мешалки. Бюретку с титрантом установить так, чтобы капли падали в раствор, а не на электроды. Титрование проводит порциями не более 0,5 мл, снимая численные значения разности потенциалов после установления постоянного значения. В качестве измерительного устройства использовать либо цифровой вольтметр, либо иономер (см. инструкцию по эксплуатации). По мере приближения точки эквивалентности объем порций можно уменьшить до 2-3 капель, при этом необходимо помнить, что в этой области постоянное значение потенциала может устанавли-

ваться в течение нескольких минут. Титрование считается законченным, когда характер изменения потенциала станет подобным изменению в начале титрования, т. е. будет изменяться очень слабо. Полученные данные необходимо занести в таблицу 2.5.

Таблица 2.5

Форма записи результатов измерений

Объем титранта, V , мл.	Э.Д.С. ячейки, E , мВ.	ΔE , мВ.	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta V/\Delta E$

Расчетная часть

На основании полученных данных построить графики в различных координатах:

$$E - V; \quad \frac{\Delta E}{\Delta V} - \left(V + \frac{1}{2} \Delta V \right); \quad \frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} - V; \quad \frac{\Delta V}{\Delta E} - V, \quad (2.64)$$

по которым определить точку эквивалентности. Содержание урана определяют по формуле:

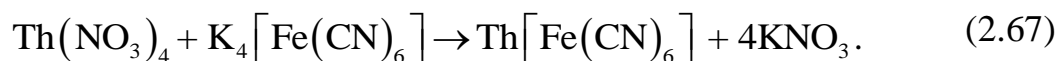
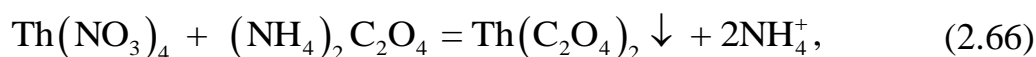
$$m_U = \frac{V \cdot N \cdot \mathcal{E}}{1000}, \quad (2.65)$$

где V – объем титранта, пошедшего на титрование, мл; N – нормальность (концентрация) титранта, моль-экв/л; \mathcal{E} – эквивалентная масса определяемого вещества.

2.4.2. Потенциометрическое титрование тория

Цель работы: Определение концентрации тория методом осадительного потенциометрического титрования

Для определения тория используется осадительное и комплексометрическое титрование:



Определение проводят в двух пробах раствора. В первой проводят определение тория осадительным титрованием оксалатом аммония. В это время (параллельно) вторую пробу, предназначенную для комплек-

сометрического титрования ферроцианидом калия, нагревают на отдельной электроплитке до 70-80°C. По окончании осадительного титрования убирают оттитрованный раствор, включают обогрев магнитной мешалки и устанавливают на неё стакан с пробой для комплексометрического титрования.

Оборудование

При проведении работы используется потенциометрическая ячейка, представленная на рисунке 2.13.

Реактивы

1. Нитрат тория – $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 0,1 N раствор.
2. Щавелевая кислота – $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 N раствор.
3. Дистиллированная вода.

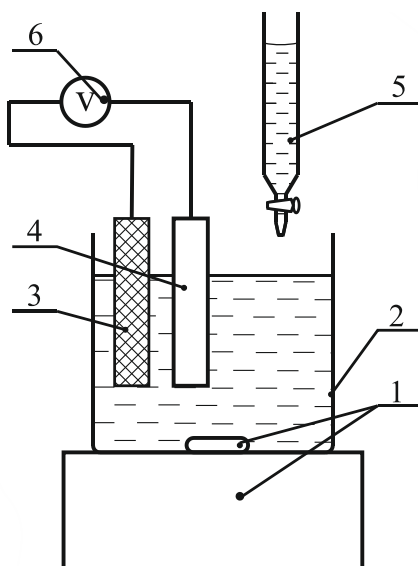


Рис. 2.13. Схема установки для потенциометрического титрования:
1 – магнитная мешалка, 2 – химический стакан с раствором,
3 – индикаторный электрод, 4 – электрод сравнения, 5 – бюретка,
6 – прибор для измерения ЭДС

Ход работы

Полученный раствор с неизвестной концентрацией азотнокислого тория разбавляют водой до 50 мл (приблизительно), опускают в стакан с раствором мешалку, ставят стакан на привод магнитной мешалки строго по центру. Погружают электроды и закрепляют их в штативе таким образом, чтобы они не мешали вращению мешалки. Бюретку с титрантом установить так, чтобы капли падали в раствор, а не на электроды. Титрование проводят порциями не более 0,5 мл, снимая численные значе-

ния разности потенциалов после установления постоянного значения. В качестве измерительного, устройства использовать либо цифровой вольтметр, либо иономер (см. инструкцию по эксплуатации). По мере приближения точки эквивалентности объем порций можно уменьшить до 2-3 капель, при этом необходимо помнить, что в этой области постоянное значение потенциала может устанавливаться в течение нескольких минут. Титрование считается законченным, когда характер изменения потенциала станет подобным изменению в начале титрования, т.е. будет изменяться очень слабо.

Результаты измерений записать в таблицу (см. табл. 2.5).

Расчетная часть

На основании полученных данных построить графики в координатах:

$$E - V; \quad \frac{\Delta E}{\Delta V} - \left(V + \frac{1}{2} \Delta V \right); \quad \frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} - V; \quad \frac{\Delta V}{\Delta E} - V \quad (2.68)$$

по которым определить точку эквивалентности. Содержание урана определяют по формуле:

$$m = \frac{V \cdot N \cdot \mathcal{E}}{1000}, \quad (2.69)$$

где V – объем титранта, пошедшего на титрование, мл; N – нормальность (концентрация) титранта; \mathcal{E} – эквивалентная масса определяемого вещества

2.4.3. Определение концентрации фторид-ионов в растворе

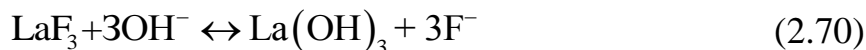
В технологии редких элементов, в том числе тория, плутония и особенно – урана, широко используются различные фтористые соединения различных металлов. Для получения фтористых соединений урана зачастую используют стадии растворения и осаждения, при этом важно осуществлять постоянный контроль содержания фтора как в промежуточных, так и в товарных твердых продуктах и в растворах. Поэтому определение фторид-ионов в таких растворах имеет не только важное промышленное и практическое, но и экологическое значение.

Цель работы: Определение концентрации фторид-ионов в исследуемом растворе с помощью ионоселективного электрода.

Сущность метода

В основе метода лежит использование ионоселективного твердофазного электрода. Фторидный электрод – один из самых важных электродов с кристаллической мембраной, поскольку существует всего несколько методов, пригодных для простого и селективного определения ионов фтора. Электродная мембрана состоит из пластинки из монокристалла LaF_3 с добавками Eu(II) для повышения электропроводности мембраны. Электродная функция основана на селективной адсорбции фторид-ионов на поверхности электрода, приводящей к разделению зарядов; электропроводность мембраны обусловлена только подвижностью фторид-ионов. Внутренний раствор содержит $0,1 \text{ M NaF}$ и $0,1 \text{ M NaCl}$, в него погружен хлоридсеребряный электрод.

Электродная функция выполняется в диапазоне $10^0 - 10^{-6} \text{ M}$ фторид-ионов. Время отклика фторидного ИСЭ составляет менее $0,5 \text{ с}$ при концентрации фторид-ионов, большей 10^{-3} M , и менее 3 мин. в 10^{-6} M растворах. Определению не мешают даже 1000-кратные избытки ионов Cl^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , HCO_3^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} и др. Мешают определению фторид-ионов высоковалентные катионы, дающие комплексы с фторидами (такие, как Al^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} , Th^{4+} , Cr^{3+} и др.). Единственный мешающий анион – это OH^- , поскольку он может участвовать в реакции обмена на поверхности мембраны:



Поэтому при высоких рН образуется слой $\text{La}(\text{OH})_3$, поскольку растворимость $\text{La}(\text{OH})_3$ и LaF_3 примерно одинакова. Потенциометрический коэффициент селективности $K_{F/\text{OH}}^{\text{nom}} = 0,1$, в то время как селективность электрода к фторид-иону в присутствии других анионов на несколько порядков выше.

Известно также, что ионы H^+ реагируют с фторид-ионами с образованием HF и HF_2^- ,



не определяемых электродом. Поэтому, если понизить рН анализируемого раствора, уменьшается концентрация свободного фторид-иона и потенциал электрода повышается. Рабочий диапазон рН фторидного электрода лежит в интервале рН 5,5 – 6,5, создаваемом ацетатным или цитратным буфером.

Ионы Al^{3+} и Fe^{3+} уменьшают содержание свободного фторид-иона в растворе вследствие комплексообразования. Если необходимо определить общее содержание фторид-иона, следует добавить лиганд, обра-

зующий более устойчивые комплексы с этими катионами и высвобождающий фторид-ионы. Такими лигандами могут быть цитрат или этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА). Следовательно, правильный выбор условий измерения позволяет устранить влияние рН и других комплексообразователей, таких, как Al^{3+} и Fe^{3+} .

Для определения содержания фторид-ионов в анализируемых образцах используют метод калибровочного графика и метод стандартных добавок. При работе методом калибровочного графика поступают следующим образом. Готовят исходный стандартный раствор фторида натрия (из твердой соли марки "хч") с концентрацией F^- , равной 0,1 М. Затем методом последовательного разбавления получают серию растворов в диапазоне концентраций $10^{-2} \div 10^{-5}$ М. После чего определяют величину ЭДС в порциях растворов, равных 20 мл, начиная с раствора с самой маленькой концентрацией F^- . Измерения проводят при постоянном перемешивании раствора (в стакан с раствором помещают магнитный стержень и ставят его на магнитную мешалку). Это связано с тем, что при точной работе в нижней области концентраций (меньше 10^{-4} М) всегда необходимо соблюдать одинаковые гидродинамические условия (скорость перемешивания, объемы измерительных сосудов и анализируемых растворов).

При применении метода стандартных добавок берут 20 мл подготовленной анализируемой пробы, при помощи буферного раствора доводят рН до необходимой величины и измеряют величину ЭДС (E_1). Затем к этой же пробе добавляют 2 см³ стандартного раствора NaF с концентрацией 0,1 М и вновь измеряют величину ЭДС (E_2). Содержание фторид – ионов рассчитывают по формуле:

$$C_x = \frac{C_s \cdot V_a}{V_a} \cdot \frac{1}{10^{DE/S} - \left(\frac{V_0}{(V_0 + V_a)} \right)} \quad (2.72)$$

где C_x , C_s - концентрации определяемого иона и стандартного раствора соответственно, моль/дм³;

V_0 , V_a – объемы анализируемого и стандартного растворов соответственно, дм³;

DE - разность электродных потенциалов после (E_2) и до (E_1) введения стандартного раствора, В;

S - крутизна электродной характеристики.

Оборудование

1. Ионномер универсальный ЭВ-74.

2. Электроды: фторидный, стеклянный.
3. Термокомпенсатор.
4. Штатив лабораторный.
5. Стаканчики полиэтиленовые на 50 см^3 – 5 шт.
6. Стакан для слива.
7. Промывалка.
8. Фильтровальная бумага.
9. Бюретки на 50 см^3 для растворов NaF – 5 шт.
10. Бюретка на 50 см^3 для буферного раствора.
11. Мерные колбы на 100 см^3 – 4 шт.
12. Мерная колба на 500 см^3 для приготовления буферного растворов «Броис».

Реактивы

1. Раствор фторида натрия $0,1 \text{ моль/дм}^3$.
2. Уксуснокислый натрий.
3. Хлорид натрия.
4. Лимоннокислый натрий.
5. Стандартный раствор этилендиаминтетраацетата натрия двузамещенного (ЭДТА).
6. 100%-я уксусная кислота CH_3COOH (ледяная).

Ход работы

Приготовление стандартных растворов фторида натрия:

– $0,1 \text{ M}$ - в мерную колбу на 1 дм^3 помещают $4,1990 \text{ г}$ высушенного при $105 \text{ }^\circ\text{C}$ фторида натрия (до постоянной массы). Растворяют навеску и доводят объем водой до метки.

– $0,01 \text{ M}$ – берут $10,00 \text{ см}^3$ приготовленного стандартного $0,1 \text{ M}$ раствора и разбавляют до 100 см^3 дистиллированной водой в мерной колбе.

– $0,001 \text{ M}$ – готовят из $0,01 \text{ M}$ раствора. Берут $10,00 \text{ см}^3$ и разбавляют дистиллированной водой до метки в колбе на 100 см^3 .

– $0,0001 \text{ M}$ – готовят из $0,001 \text{ M}$ раствора. Отмеряют пипеткой $10,00 \text{ см}^3$ названного раствора и разбавляют в мерной колбе водой до объема 100 см^3 .

$0,00001 \text{ M}$ – отбирают пипеткой $10,00 \text{ см}^3$ $0,0001 \text{ M}$ раствора, переносят в мерную колбу на 100 см^3 и разбавляют водой до метки.

Приготовление ацетатно-цитратного буферного раствора «Броис». В мерную колбу на 500 мл помещают $52,0 \text{ г}$ ацетата натрия, $29,2 \text{ г}$ хлорида натрия, $3,0 \text{ г}$ лимоннокислого натрия, $0,3 \text{ г}$ этилендиаминтетраацетата натрия двузамещенного (ЭДТА), $8,0 \text{ см}^3$ ледяной уксусной кис-

лоты и приливают 200 ... 300 см³ дистиллированной воды, Растворяют соли и доводят объем раствора водой до метки.

Построение градуировочного графика. Готовят пробы в 5 полиэтиленовых стаканчиках. В каждый наливают по 10 мл раствора «Броис» и по 20 мл 10⁻¹, 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁴, 10⁻⁵ М раствора NaF соответственно в 1-й, 2-й, 3-й, 4-й, 5-й стаканчик. Поочередно измеряют ЭДС в каждом полученном растворе (стаканчике), причем измерения начинают проводить, начиная от самой низкой концентрации к более концентрированным растворам. Регистрацию показаний производить не сразу, а через 5 минут после погружения электродов при работающей магнитной мешалке. Результаты заносят в таблицу 2.6.

Таблица 2.6.

Построение градуировочной зависимости E – pF

[F ⁻], моль/дм ³	pF = -lg[F ⁻]	E, мВ

Далее построить график в координатах E – pF.

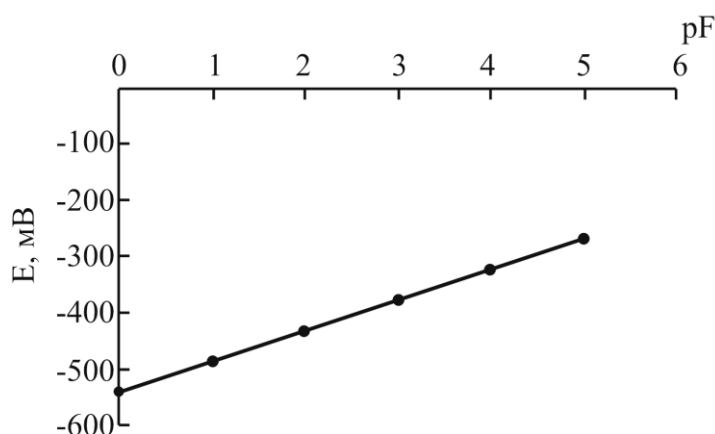


Рис. 2.14. Зависимость потенциала от концентрации раствора NaF

Учебная задача. Готовят раствор любой концентрации, но так, чтобы она была в пределах калибровочного графика. Измеряют ЭДС этого раствора и по графику проверяют, соответствует ли ЭДС заданной концентрации. Если относительное отклонение между заданной и измеренной концентрацией лежит в пределах ± 5%, приступают к контрольной задаче.

Контрольная задача 1. Получают определенный объем исследуемого раствора у инженера лаборатории. Доводят рН раствора до необходимой величины с помощью буферного раствора. Измеряют ЭДС ячейки в этом растворе. По калибровочному графику определяют кон-

центрацию этого раствора моль/дм³ и г/дм³. Зная концентрацию и объем раствора, рассчитывают массу фторид ионов в пробе.

Контрольная задача 2. Получают определенный объем исследуемого раствора у инженера лаборатории. Доводят рН раствора до необходимой величины с помощью буферного раствора. Измеряют ЭДС ячейки в этом растворе. Добавляют к раствору с неизвестной концентрацией 2 см³ стандартного раствора NaF с концентрацией 0,1 М и вновь измеряют величину ЭДС (E_2). Рассчитывают содержание F⁻-ионов по формуле (2.72).

Список литературы

1. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: Учебник для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, Б.И. Фадеева и др. / Под ред. Ю.А. Золотова. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 2004. – 361 с: ил.
2. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа: Учеб. для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. / Под ред. Ю. А. Золотова. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 2004. – 503 с: ил.
3. Будников, Г. К. Основы современного электрохимического анализа / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяселев. – М.: Мир Бином, 2003. – 592 с.
4. Электроаналитические методы: теория и практика / под ред. Ф. Шольца; пер. с англ. – 2006. – 326 с.: ил. – (Методы в химии)
5. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа. / Пер. с англ. М.: Мир, 1985. – 496 с.
6. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч.1. – С.-Пб.: АНО «Мир и Семья», 2002. – 964 с.
7. Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург Физико-химические основы электрохимии: Учебник / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург-Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2008. – 424 с.
8. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П.Семченко; под ред. А.Г.Стромберга; 5-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2003. – 527 с.
9. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2. /Под ред. К.С. Краснова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1995.– 319 с.
10. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа. Учебник для вузов./ Под ред.О.М. Петрухина. – М.:

- Химия, 2001. – 496 с.
11. Камман К. Работа с ионоселективными электродами.: – М.: Мир, 1980. – 285 с.
 12. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. – Л.: Химия, 1980. – 240 с.
 13. Физико-химические методы анализа: учебно-методический комплекс: в 3 т.: Т.2. / В.В. Кузнецов – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. – 148 с.
 14. Морозов И.В., Болталин А.И., Карпова Е.В. Окислительно-восстановительные процессы. Учебное пособие – М.: Издательство Московского университета, 2003. – 79 с.
 15. Окислительно-восстановительное и комплексонометрическое титрование : практическое пособие / сост. Ермоленко Ю.В., Шипуло Е.В.; под ред. В.В. Кузнецова. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2007. – 60 с.
 16. Дятлова Н.М, Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексоны металлов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.
 17. Аналитическая химия урана / Под ред. Д.И. Рябчикова, М.М. Сенявина. – М.: Изд. АН СССР, 1962. – 431с.
 18. М.С. Милюкова, Н.И. Гусев, И.Г. Сентюрин, И.С. Складенко. Аналитическая химия плутония. – М.: Наука, 1965. – 454с.
 19. Д.И. Рябчиков, Е.К. Гольбрайх. Аналитическая химия тория. – М.: Изд. АН СССР, 1962. – 296 с.

Учебное издание


ЖЕРИН Иван Игнатьевич
АМЕЛИНА Галина Николаевна
СТРАШКО Александр Николаевич
ВОРОШИЛОВ Фёдор Анатольевич

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Часть 1

Учебное пособие

**Зарегистрировано в Издательстве ТПУ
Размещено на корпоративном портале ТПУ
в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета**

ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru