

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И КАДРОВ

**УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»**

А.Р. Цыганов, Н.С. Чернуха, Т. В. Булак, К. В. Седнев

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

ЛЕКЦИЯ

**Для студентов агроэкологического и агрономического
факультетов**

Горки 2009

УДК541.13(075.8)

ББК 24.57 я73

Э 45

Одобрено методической комиссией агроэкологического факультета 27.05.2008 (протокол №11) и научно-методическим советом 12.06.2008 (протокол № 10).

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Возникновение двойного электрического слоя и виды электрических потенциалов. Стандартные электродные потенциалы и ряд напряжения металлов	3
2. Классификация электродов	5
2.1. Классификация электродов по составу	5
2.2. Классификация электродов по назначению	9
3. Типы гальванических цепей (элементов)	9
3.1. Химические гальванические цепи	11
3.2. Концентрационные гальванические цепи	11
3.3. Топливные гальванические элементы	12
3.4. Аккумуляторы	12
4. Потенциометрия	14
Литература	15

Цыганов, А. Р., Чернуха, Н. С., Булак, Т. В., Седнев, К. В.

Э45 Электрохимия: лекция. – Горки: Белорусская государственная сельскохозяйственная академия, 2009. 16 с.

ISBN 978-985-467-234-2

Доступно и кратко изложены теоретические основы современных знаний по электрохимии. Большое внимание уделено описанию электрохимических схем и уравнений электродов и гальванических цепей.

Для студентов агроэкологического и агрономического факультетов.

Рисунков 3. Библиогр. 5.

Рецензенты: Ю. А. МИРЕНКОВ, канд. с.-х. наук, доцент, зав. кафедрой (УО «БГСХА»); И. В. СУЧКОВА, канд. с.-х. наук, доцент (УО «ВГАВМ»).

УДК 541.13(075.8)

ББК 24.57 я73

© А.Р. Цыганов, Н. С. Чернуха, Т. В. Булак,
К. В. Седнев, 2009

© Учреждение образования
«Белорусская государственная
сельскохозяйственная академия», 2009

ISBN 978-985-467-234-2

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимия – это область химии, которая устанавливает закономерности взаимодействия и взаимосвязи химических и электрических явлений.

Электрохимия тесно связана со многими разделами химии: строение атома, химическая связь, окислительно-восстановительные процессы, учение о растворах, поверхностные явления. Электрохимия имеет прикладное значение, так как электрохимические процессы лежат в основе производства и очистки веществ, защиты металлических покрытий от коррозии, действия химических источников тока. Большая часть теории и практики аналитической химии связана с электрохимическими методами анализа: потенциометрией, кулонометрией, кондуктометрией, полярографией.

Электрохимические явления лежат в основе многих биохимических процессов, протекающих в живой природе. Электрохимия рассматривает влияние электрического поля на движение заряженных частиц и протекание химических реакций в системах, а также возникновение электрического поля на границе раздела фаз при движении заряженных частиц или протекании окислительно-восстановительных реакций. Также электрохимические процессы лежат в основе потенциометрического метода измерения различных характеристик биологических сред.

1. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ И ВИДЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ. СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И РЯД НАПРЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

При соприкосновении разнородных фаз, содержащих заряженные частицы, из-за стремления системы к максимальному значению энтропии происходит переход заряженных частиц через поверхность раздела фаз. При этом фазы становятся противоположно заряженными при общей электронейтральности системы. На межфазной границе возникает двойной электрический слой (ДЭС), характеризующийся электрическим потенциалом.

В зависимости от природы соприкасающихся фаз и характера процессов, протекающих на границе раздела, различают следующие виды электрических потенциалов.

Восстановительный (окислительно-восстановительный) потенциал возникает на границе *инертный проводник – раствор, содержащий сопряженную окислительно-восстановительную сопряженную пару.*

Диффузионный потенциал возникает на границе раздела *двух растворов различных электролитов или растворов одного электролита с разной концентрацией.*

Мембранный потенциал возникает *на мембране с избирательной проницаемостью, разделяющей два различных раствора.*

Электродный потенциал возникает на границе *металл – растворитель или металл – электролит.*

Рассмотрим системы металл – растворитель и металл – электролит. В этих гетерогенных системах в зависимости от природы металла и электролита возможен переход ионов металла в раствор или ионов металла из раствора на поверхность металла. Эти процессы определяются отношением энтальпии отрыва иона от кристаллической решетки металла и энтальпии гидратации этого иона $Me^{n+} \cdot mH_2O$. В результате на фазовой границе металл – электролит устанавливается равновесие: $Me + mH_2O \leftrightarrow Me^{n+} \cdot mH_2O + ne$.

Если концентрация ионов металла в растворе меньше равновесной, то при погружении металла в раствор равновесие смещается вправо, что приводит к отрицательному заряду на металле по отношению к раствору (рис.1, а). Если малоактивный металл погружен в раствор соли с концентрацией больше равновесной, то происходит переход ионов из раствора на металл, заряженный положительно (рис.1, б). В любом случае возникает двойной электрический слой, и появляется разность электрических потенциалов, или **электродный потенциал**. Система, состоящая из металла, погруженного в раствор электролита, называется электродом. **Электрод (полуэлемент)** – это система, состоящая из двух контактирующих проводников с различной проводимостью (металл – электронной и раствор электролита – ионной).

Абсолютное значение электродного потенциала любого электрода измерить или рассчитать невозможно, но можно определить его значение относительно электрода, потенциал которого принят за эталон. Таким эталоном служит **стандартный водородный электрод**, потенциал которого условно принят за нуль при стандартных условиях.

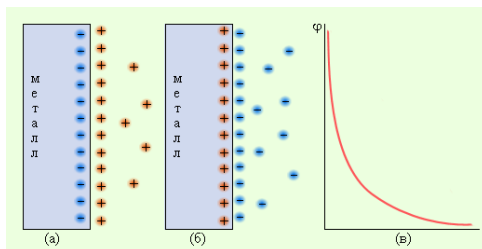


Рис.1. Схема двойного электрического слоя (а) и (б);
распределение заряда в объеме электролита
(в).

Стандартный электродный потенциал металла $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ – это потенциал, возникающий на пластинке металла, погруженного в раствор соли с активностью катиона этого металла 1 моль/л, и измеренный по отношению к стандартному водородному электроду.

Величина стандартного электродного потенциала металла характеризует его способность отдавать электроны. Металлы выстраивают в ряд по мере возрастания значений стандартных электродных потенциалов – это **ряд напряжения металлов**.

2. КЛАССИФИКАЦИИ ЭЛЕКТРОДОВ

2.1. Классификация электродов по составу

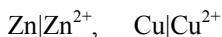
По типу окислительно-восстановительного электродного процесса электроды делят на электроды *первого рода*, *второго рода* (электроды с электрохимической реакцией) и *ионоселективные* (без электрохимической реакции).

К **электродам первого рода** относятся электроды, в уравнении *Нернста* которых под знаком логарифма входят активности веществ, участвующих в электродной реакции. **Потенциал** таких электродов **меняется с изменением концентрации реагентов**.

Электродами первого рода являются перечисленные ниже.

1. Электроды, состоящие из **элементарного вещества**, находящегося в контакте с раствором, содержащим **его собственные ионы**.

А. **Металлический электрод** – металл, погруженный в раствор своей соли $\text{Me}|\text{Me}^{n+}$, например, цинковый и медный электроды:



Металлический электрод обратим по отношению к катиону. Электродный потенциал металлического электрода при условиях, отличных от стандартных, рассчитывается по уравнению Нернста:

$$E = E_{\text{Me}}^{0 \text{ n}^+/\text{Me}} + (RT/nF) \cdot \ln a_{\text{Me}}^{\text{n}^+},$$

где E^0 – стандартный электродный потенциал, В;

R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль К;

T – абсолютная температура, К;

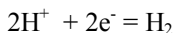
F – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль;

$a_{\text{Me}}^{\text{n}^+}$ – активность ионов металла в растворе.

Используя переводной коэффициент натуральных логарифмов в десятичные (2,303) и подставив численные значения F , R и $T = 298 \text{ K}$, получим удобную для расчетов форму уравнения Нернста:

$$E = E_{\text{Me}}^{0 \text{ n}^+/\text{Me}} + (0,059/n) \cdot \lg a_{\text{Me}}^{\text{n}^+}$$

Б. Газовый электрод в качестве одного из компонентов электродной пары содержит газ (H_2 , Cl_2 и др.), адсорбированный на химически инертном проводнике первого рода (обычно платина, покрытая платиновой чернью). При контакте адсорбированного газа с раствором собственных ионов устанавливается равновесие. Для **водородного электрода (Pt) $2\text{H}^+/\text{H}_2$** это равновесие можно представить уравнением



Соответствующее уравнение Нернста имеет следующий вид:

$$E = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + (RT/nF) \cdot \ln a_{\text{H}^+}^2/a_{\text{H}_2}$$

Потенциал электрода, на котором при стандартных условиях протекает эта реакция, принят за 0,000В. Стандартными считаются следующие условия:

а) температура 298К;

б) активная концентрация всех участвующих растворённых частиц 1 моль/л;

в) давление газов 101325 Па (1 атмосфера).

2. Редокс-электроды (окислительно-восстановительные) состоят из электрохимически инертного проводника (платины, графита и т. д.), погруженного в раствор, в котором находятся окисленная и восстановленная формы потенциалопределяющего вещества. Такой инертный проводник способствует передаче электронов от восстановителя к окислителю через внешнюю цепь.

Примерами таких электродов могут служить редокс-электроды с ионами в различных степенях окисления: (Pt)/ Sn^{4+} , Sn^{2+} , (Pt)/ Fe^{3+} , Fe^{2+} или в общем виде **(Pt)/Ox, Red**.

Окислительно-восстановительные электроды характеризуются восстановительными (окислительно-восстановительными) потенциалами. Величина стандартного восстановительного потенциала является мерой окислительной способности сопряженной окислительно-восстановительной пары.

Стандартный восстановительный потенциал $E^0_{\text{Ox/Red}}$ — это потенциал окислительно-восстановительного электрода при стандартных условиях ($T=298\text{K}$, $P=101325\text{Па}$) при активностях окисленной и восстановленной форм в растворе, равных 1 моль/л.

При условиях, отличных от стандартных, восстановительный потенциал рассчитывается по уравнению Нернста следующего вида:

$$E = E^0_{\text{Ox/Red}} + (RT/nF) \cdot \ln a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}}, \text{ или } E = E^0_{\text{Ox/Red}} + (0,059/n) \cdot \lg a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}},$$

где $E^0_{\text{Ox/Red}}$ — стандартный восстановительный потенциал;

a_{Ox} — активность окисленной формы;

a_{Red} — активность восстановленной формы;

n — количество электронов, участвующих в процессе.

Электроды второго рода представляют собой металлические электроды, покрытые слоем труднорастворимой соли того же металла. При погружении в раствор соли одноименного аниона его потенциал будет определяться активностью иона в растворе.

А. Хлорсеребряный электрод (ХСЭ) Ag , $\text{AgCl}|\text{Cl}^-$ представляет собой серебряный проводник, покрытый твердым AgCl , который погружен в насыщенный раствор KCl . В сужение стеклянной трубочки впаяна асбестовая нить, через которую раствор KCl медленно вытекает, выполняя роль электролитического ключа.

Уравнение Нернста для этого процесса будет иметь вид

$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + (RT/nF) \cdot \ln a_{\text{Ag}^+}.$$

При температуре 298K и с учетом переводного коэффициента из натурального логарифма в десятичный уравнение примет следующий вид:

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

Однако в присутствии малорастворимого AgCl активность ионов серебра очень мала и ее трудно определить. Но активность ионов Ag^+ связана с легко задаваемой в данной системе активностью ионов Cl^- произведением растворимости хлорида серебра PP_{AgCl} :

$$a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = \text{PP}_{\text{AgCl}},$$

откуда $a_{\text{Ag}^+} = \text{PP}_{\text{AgCl}}/a_{\text{Cl}^-}$

Подставляя это выражение,

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

и обозначив $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg \text{PR}_{\text{AgCl}} = E^0_{\text{ХСЭ}}$, получим уравнение Нернста для хлорсеребряного электрода:

$$E^0 = E^0_{\text{ХСЭ}} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

В насыщенном растворе хлорида калия концентрация хлорид-ионов постоянна, что обуславливает постоянство потенциала ХСЭ.

Б. **Каломельный электрод** (КЭ) $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$ – это ртуть, находящаяся в контакте с пастой из смеси ртути и каломели Hg_2Cl_2 , которая, в свою очередь, соприкасается с насыщенным раствором KCl . Принцип действия каломельного электрода тот же, что и хлорсеребряного.

Ионоселективные электроды (ИСЭ), или **мембранные электроды**, чувствительные к катионам и анионам, представляют собой электрохимические системы, в которых потенциал определяется процессами распределения ионов между мембраной и раствором.

Мембрана разделяет два раствора (исследуемый и стандартный), содержащие ионы, способные проникнуть в мембрану и двигаться в ней. Стандартный раствор содержит только один вид мембраноактивных ионов A^+ . Состав стандартного раствора неизменен (рис.2). Широко применяются ИСЭ с четко выраженной избирательностью к большому числу катионов и анионов. В настоящее время также используются молекулярноселективные электроды.

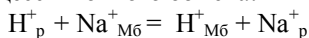
Исследуемый раствор	Мембрана	Стандартный раствор
$\text{A}^+ (a_{\text{A}^+}), \text{B}^+ (a_{\text{B}^+})$	A^+, B^+	$\text{A}^+ (a_{\text{A}^+})$

Рис. 2. Схема ИСЭ.

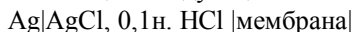
Наиболее распространенными ИСЭ являются стеклянные электроды. Стекло рассматривается как твердый электролит, способный вступать в ионное взаимодействие с раствором. Стекла, содержащие катионы $\text{Na}, \text{Li}, \text{Ca}$, обладают сродством к ионам H^+ . При введении в состав стекла оксидов Al и B удается создать ИСЭ для ионов $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Li}^+, \text{Ag}^+, \text{Tl}^+$ и др.

Стекланный электрод для определения концентрации H^+ состоит из стеклянного тонкостенного шарика, припаянного к стеклянной трубке. В стеклянный шарик налит раствор HCl (внутренний раствор, имеет $a(\text{H}^+) = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), в который опущен хлорсеребряный электрод. При

погружении стеклянного электрода в раствор с измеряемой концентрацией H^+ (внешний раствор) между мембраной и исследуемым раствором (р) происходят процессы ионного обмена:



Стеклянные электроды обычно используют для определения рН. Их можно записывать с помощью следующей схемы:



2.2. Классификация электродов по назначению

По назначению электроды делят на **индикаторные и электроды сравнения**. **Индикаторные (измерительные, электроды определения)** электроды имеют потенциалы, зависящие от активности анализируемого иона – это металлические электроды первого рода, редокс-электроды, ионоселективные электроды. **Электроды сравнения (вспомогательные)** должны иметь практически постоянный потенциал, который легко воспроизводим и не зависит от протекания побочных реакций. К электродам сравнения относятся водородный электрод и электроды второго рода (хлорсеребряный и каломельный электроды).

Водородный электрод, выбранный за нулевую точку при сравнении электродных потенциалов, в качестве рабочего **электрода сравнения** используется при определении стандартных потенциалов металлов. Широкого распространения водородный электрод не получил, что связано со многими конструкционными, технологическими и эксплуатационными трудностями. Газообразный водород очень критичен даже к малейшим примесям, его давление должно строго соответствовать 100 кПа, а активность ионов водорода в растворе – строго соответствовать единице, поверхность платинового электрода должна быть чистой и сохранять каталитические свойства в течение долгого времени. Поэтому в качестве электродов сравнения обычно используют лишённые этих неудобств электроды второго рода; чаще других хлорсеребряный (ХСЭ) и каломельный (КЭ), так как при постоянной концентрации хлорид-ионов их потенциалы остаются постоянными.

3. ТИПЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ (ЭЛЕМЕНТОВ)

Обычно в окислительно-восстановительных реакциях взаимодействии между окислителем и восстановителем протекает в одном реак-

изображают. В круглых скобках знаками плюс и минус обозначают полюсы электродов.

В гальванических элементах источником электрического тока является химическая реакция. Любая химическая реакция термодинамически разрешена, если $\Delta G < 0$. Из соотношений

$$\Delta G = -nFE \text{ и } \Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

следует, что электрохимическая реакция, а в общем случае любая окислительно-восстановительная реакция может протекать самопроизвольно, если $E > 0$ или для стандартных условий $E^\circ > 0$.

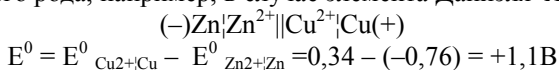
ЭДС гальванического элемента рассчитывается как разность электродных потенциалов составляющих его электродов. В соответствии с принятой формой записи гальванического элемента его ЭДС равна электродному потенциалу правого электрода (окислителя) минус электродный потенциал левого электрода (восстановителя):

$$E_{\text{элемента}} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} > 0$$

Пользуясь этими соотношениями и значениями стандартных электродных и восстановительных потенциалов, можно предсказать возможность осуществления многих окислительно-восстановительных реакций.

3.1. Химические гальванические цепи

Химические гальванические цепи состоят из двух различных электродов первого рода, например, в случае элемента Даниэля–Якоби



Для нестандартных условий ЭДС элемента Даниэля–Якоби находится из разности электродных потенциалов, вычисленных по уравнению Нернста:

$$E = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn} = (E^0_{Cu^{2+}/Cu} + 0,059/2 \cdot \lg a_{Cu^{2+}}) - (E^0_{Zn^{2+}/Zn} + 0,059/2 \cdot \lg a_{Zn^{2+}}) = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{Zn^{2+}/Zn} + 0,0295 \cdot \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} = 1,1 + 0,0295 \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}$$

3.2. Концентрационные гальванические цепи

Концентрационные элементы состоят из одинаковых электродов первого рода, отличающихся активностями потенциалопределяющего иона M^{n+} . Действительно, из уравнения Нернста следует, что при $a_1 > a_2$ ЭДС концентрационного элемента равна

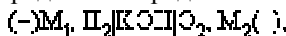
$$E = \left(E^{\circ} + \frac{0,59}{n} \cdot \lg a_1 \right) - \left(E^{\circ} + \frac{0,59}{n} \cdot \lg a_2 \right) = \frac{0,59}{n} \cdot \lg \frac{a_1}{a_2},$$

ЭДС этих элементов обычно очень мала. Концентрационные элементы используются при определении рН и концентраций труднорастворимых солей.

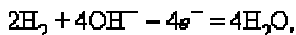
3.3. Топливные гальванические элементы

В *топливных гальванических элементах (электрохимических генераторах)* процесс окисления некоторых видов топлива используется для непосредственного получения электрической энергии. Основным их преимуществом является принципиальная возможность достижения очень высоких КПД использования топлив.

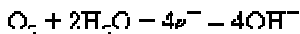
В щелочном водородно-кислородном топливном элементе



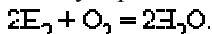
где M_1 и M_2 – проводники первого рода, в основном серебро, металлы платиновой группы и некоторые другие, играющие роль катализаторов электродных процессов и токоотводов, на аноде идет реакция



а на катоде –



Суммарный процесс соответствует реакции горения водорода:



Батарея топливных элементов с устройствами для подвода топлива и окислителя, вывода продуктов реакции, поддержания и регулирования температуры называется электрохимическим генератором. Кислородно-водородные генераторы применяются на космических кораблях. Они обеспечивают космический корабль и космонавтов не только энергией, но и водой, которая является продуктом реакции в топливном элементе.

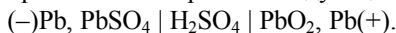
3.4. Аккумуляторы

Аккумуляторами называются обратимые гальванические элементы многоразового действия. При пропуске через них электрическо-

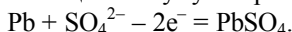
го тока (зарядке) они накапливают химическую энергию, которую потом при их работе (разрядке) отдадут потребителю в виде электрической энергии. Наиболее распространены два вида аккумуляторов: **кислотный (свинцовый)** и **щелочные**.

Анод заряженного **свинцового аккумулятора** состоит из свинца, катод – из диоксида свинца. Металлический тип проводимости PbO₂ делает его пригодным для работы в качестве электрода. Электролитом служит раствор H₂SO₄ (32–39 %), в котором PbSO₄ и PbO₂ малорастворимы.

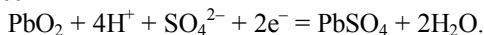
Схему аккумулятора можно изобразить следующим образом:



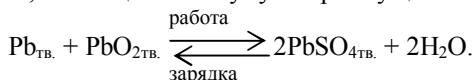
Анодный процесс работающего аккумулятора



катодный процесс –



Таким образом, в свинцовом аккумуляторе осуществляется реакция



При зарядке протекает обратная реакция и электроды меняют свои функции: катод становится анодом, а анод – катодом. ЭДС свинцового аккумулятора зависит от отношения активности кислоты и воды:

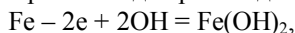
$$E = 2,041 + 0,059 \cdot \lg \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}}.$$

В процессе работы аккумулятора концентрация кислоты падает, а следовательно, падает и ЭДС. Когда ЭДС достигает 1,85 В, аккумулятор считается разрядившимся. При более низкой ЭДС пластины покрываются тонким слоем PbSO₄ и аккумулятор разряжается необратимо. Во избежание этого аккумулятор периодически подзаряжают.

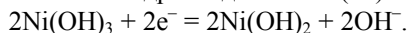
В заряженном **щелочном железо-никелевом аккумуляторе** анодом служит железо, катодом – гидроксид никеля (III), электролит – 20%-ный раствор KOH:



При работе аккумулятора на аноде происходит окисление железа

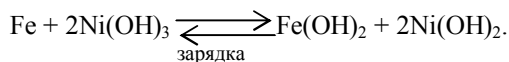


на катоде – восстановление гидроксида никеля (III):



Суммарная уравнение процесса:

работа



В уравнении Нернста для данного аккумулятора под знаком логарифма стоят не концентрации, а произведения растворимости (ПР) участвующих в этой реакции малорастворимых веществ:

$$E = 0,929 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{\text{ПР}_{\text{Ni}(\text{OH})_3}^2}{\text{ПР}_{\text{Ni}(\text{OH})_2} \cdot \text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}.$$

ЭДС щелочного аккумулятора не зависит от концентрации щелочи, поскольку в выражение под знаком логарифма входят постоянные величины.

4. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Потенциометрия – это физико-химический метод анализа, позволяющий определить активности ионов на основании измерения ЭДС гальванической цепи, состоящей из электрода сравнения и индикаторного электрода, погруженных в анализируемый раствор.

Электроды подключаются к милливольтметру – потенциометру (иономеру). Шкала прибора может быть проградуирована в милливольтгах или в единицах рХ (рН).

Этот метод позволяет проводить измерения в мутных и окрашенных растворах, суспензиях, пастах без значительных затрат времени как в стационарных, так и в полевых условиях. Можно также проводить анализ многокомпонентных систем без их предварительного разделения.

В потенциометрическом анализе можно выделить три направления: редоксиметрия, ионометрия, потенциометрическое титрование.

В **редоксиметрии** гальваническую цепь составляют из **редокс-электрода** и электрода сравнения, обычно **хлорсеребряного электрода**. В качестве примера можно привести схему измерения восстановительного (окислительно-восстановительного) потенциала почвы (ОВП) (–) Ag | AgCl, KCl || почва | Pt (+), электродвижущаяся сила которой

$E = E_{\text{ОВП}} - E_{\text{ХСЭ}}$, следовательно, $E_{\text{ОВП}} = E + E_{\text{ХСЭ}}$.

В **ионометрии** выделяют рН-метрию, катионометрию и анионометрию. В этих измерениях обычно используют ионоселективные

электроды, обратимые к какому-либо иону как индикаторные электроды, и электрод сравнения – ХСЭ.

В качестве примера можно привести схему гальванической цепи для измерения рН- растворов, состоящую из стеклянного электрода с водородной функцией и ХСЭ:



Потенциометрическое титрование – это титриметрический метод анализа, в котором точка эквивалентности определяется по резкому скачку потенциала индикаторного электрода.

Гальваническая цепь при потенциометрическом титровании составляется из соответствующего индикаторного электрода и электрода сравнения ХСЭ, погруженных в анализируемый раствор, к которому определенными порциями добавляется титрант, вступающий в реакцию с определяемым ионом. В процессе титрования реакционная смесь перемешивается с помощью магнитной мешалки, а ЭДС гальванической цепи определяют с помощью иономера.

Индикаторный электрод выбирают в зависимости от природы определяемого иона и типа химической реакции, протекающей при титровании. При кислотно-основном титровании используется стеклянный электрод с водородной функцией, при этом измеряют рН. При окислительно-восстановительном титровании применяют редокс-электрод с инертным платиновым электродом.

Для нахождения точки эквивалентности строят кривые титрования.

Кривая потенциометрического титрования – это график зависимости ЭДС (рН) гальванической цепи от объема титранта.

Различают интегральную и дифференциальную кривые титрования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для вузов / Ю. А. Ершов, В.А.Попков, А.С. Берлянд [и др.]. М.: Высш. шк., 2007. 559 с.
2. Русин, Г. Г. Физико-химические методы анализа в агрохимии / Г. Г. Русин. М.: Агропромиздат, 1990. 303с.
3. Слесарев, В. И. Основы химии живого / В. И. Слесарев. СПб.: Химиздат, 2001. 784с.
4. Суворов, А. В. Общая химия / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. СПб.: Химия, 1995. 624с.
5. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия / Р. А. Хмельницкий. М.: Высш. шк., 1988. 400с.

Учебное издание

Александр Риммович Цыганов
Наталья Сергеевна Чернуха
Татьяна Васильевна Булак
Константин Викторович Седнев

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Лекция

Редактор Е. Г. Бутова
Техн. редактор Н. К. Шапрунова
Корректор Л. А. Малеванкина

ЛИ № 348 от 16.06.2009. Подписано в печать 14.09.2009.
Формат 60x84 1/16. Бумага для множительных аппаратов.

Печать ризографическая. Гарнитура «Таймс».

Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 0,80.

Тираж 100 экз. Заказ . Цена 1160 руб.

Редакционно-издательский отдел БГСХА

213407, г. Горки Могилевской обл., ул. Студенческая, 2
Отпечатано в отделе издания учебно-методической литературы, ризографии
и художественно-оформительской деятельности БГСХА
г. Горки, ул. Мичурина, 5