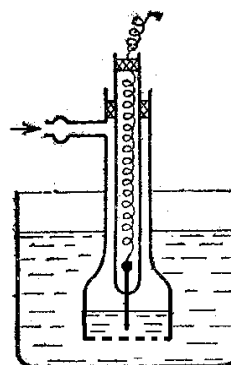
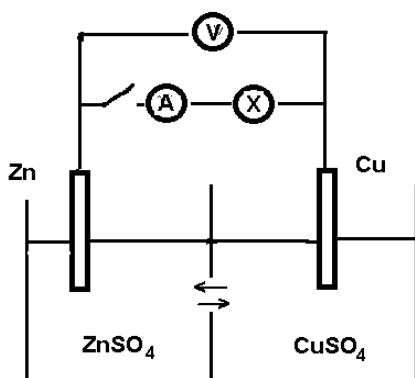
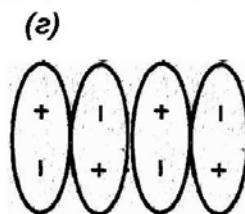
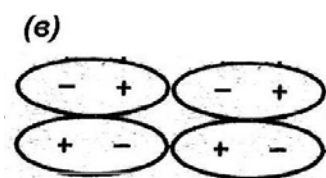
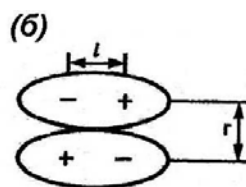
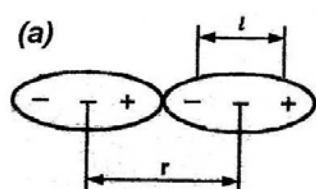


В.С. Сибирцев

Основы электрохимических процессов Практикум. Часть 3.

Учебное пособие



Санкт-Петербург,
2015

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

В.С. Сибирцев

Основы электрохимических процессов

Практикум. Часть 3.

Учебное пособие



Санкт–Петербург

2015

Сибирцев В.С. **Основы электрохимических процессов. Практикум.**
Часть 3. Учебное пособие. – СПб: Университет ИТМО, 2015. – 93 с.

Пособие соответствует программе курса «Основы электрохимических процессов» студентов–бакалавров профиля 223200.62.10. Содержит основные теоретические разделы курса, примеры решения типовых задач, тестовые задания, справочные данные к ним; а также подробное описание лабораторных работ, которые студенты должны выполнить в ходе освоения данной дисциплины. Предназначено для самостоятельной работы студентов.

Рекомендовано к печати Ученым советом инженерно–физического факультета, протокол № 3 от 10.03.2015.



Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2015

© В.С. Сибирцев, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1. Основы электрохимии	5
1.1. Электропроводность	5
1.2. Окислительно–восстановительные реакции	9
1.3. Гальванические элементы	14
1.4. Электролиз	29
1.5. Коррозия	42
2. Электрохимические методы анализа	48
2.1. Общая классификация	48
2.2. Устройство и принцип работы рН-метров (<i>иономеров</i>)	51
2.3. Методы вольтамперометрии	56
3. Описание лабораторных работ	62
3.1. Определение коэффициентов активности электролитов	63
3.2. Изучение ионных равновесий в растворах сильных и слабых электролитов	65
3.3. Определение содержания в водных растворах карбонат- и гидрокарбонат–ионов (<i>методом кислотно–основного потенциометрического титрования</i>)	68
3.4. Определение содержания в водных растворах фосфат–ионов (<i>методом осадительного потенциометрического титрования</i>)	71
3.5. Определение общего содержания в водных растворах сильных и слабых кислот (<i>методом кондуктометрического титрования</i>)	74
3.6. Инверсионно–вольтамперометрическое определение содержания в водных растворах тяжелых металлов	76
Список литературы	81
Приложение 1. Периодическая система элементов Д.И.Менделеева (ПСМ)	83
Приложение 2. Таблица растворимости и ряд напряжений металлов	84
Приложение 3. Стандартные потенциалы электродов 1-го рода	85
Приложение 4. Стандартные потенциалы некоторых редокс–электродов	85
Приложение 5. Параметры некоторых гальванических элементов	87

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Основы электрохимических процессов» является важной составляющей в системе знаний, умений и навыков, которые необходимо получить студентам–бакалаврам профиля 223200.62.10 (*физико–технические принципы аналитического приборостроения*).

В результате её освоения студенты должны получить представление об основных современных концепциях науки об электрохимических процессах и конкретных способах их бытовой, лабораторной и промышленной практической реализации – что включает представления об:

- основных электрохимических процессах, используемых в современной бытовой, лабораторной и промышленной практике;
- методах расчета основных параметров этих процессов;
- наиболее распространенных конструкциях бытовой, лабораторной и промышленной электрохимической аппаратуры;
- а также конкретных способах практической работы с этой аппаратурой.

При этом студенты должны научиться:

- формулировать и трактовать основные законы и понятия электрохимии;
- понимать сущность основных практически используемых в настоящее время электрохимических процессов;
- производить расчеты основных параметров этих процессов;
- а также использовать данные электрохимические процессы и приборы, основанные на них, в лабораторной практике – как самостоятельно, так и в ходе общекомандной работы.

Одним из наиболее необходимых условий освоения данной дисциплины является знание основных разделов общей и физической химии. Тезисному изложению которых (*включая как основные теоретические понятия, так и примеры решения типовых задач, тестовые задания и справочные данные к ним*) и посвящена 1-я часть настоящего пособия.

2-я часть данного пособия посвящена краткому изложению основных положений химии элементов и теории электролитов, а также простейших методов статистической обработки экспериментальных данных.

3-я часть данного пособия посвящена рассмотрению основных процессов, протекающих в гальванических ячейках и при электрохимической коррозии; использованию этих процессов в различных методах электрохимического анализа; а также описанию лабораторных работ, которые студенты должны выполнить в ходе освоения дисциплины «Основы электрохимических процессов».

1. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

1.1. Электропроводность

Электростатическое взаимодействие между любыми двумя частицами может быть выражено как:

$$\mathbf{F} = \epsilon_0 \epsilon \cdot \mathbf{q}^+ \mathbf{q}^- / \mathbf{r}^2 \text{ (Н, сила)} \quad \text{или} \quad \mathbf{E} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{r} \text{ (Дж, энергия)},$$

где $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная,

ϵ – диэлектрическая проницаемость среды,

$\mathbf{r}$ – расстояние между частицами, $\mathbf{q}^+$ и $\mathbf{q}^-$ – величины нескомпенсированного электрического заряда на каждой из частиц.

Электрический потенциал – количество электричества в данной точке или области пространства, которое при определенных условиях может быть перемещено в другую точку или область пространства (*с меньшим электрическим потенциалом*).

Электрическое напряжение (*измеряемое в вольтах*) – разность электрических потенциалов двух точек или областей пространства.

Вследствие чего между вышеозначенными областями пространства может возникнуть электрический ток, измеряемый в амперах и определяемый как направленное движение носителей электрических зарядов (*как правило, электронов либо ионов*), величиной $\mathbf{I} = \mathbf{U}/\mathbf{R}$ (*закон Ома*), где $\mathbf{R}$ (*измеряемое в омах*) называется электрическим сопротивлением системы.

Электропроводность же – величина, обратная электрическому сопротивлению системы. Она и бывает как общая (*выражаемая в симменсах – где $S_m = \text{Ом}^{-1}$*), так и удельная (*деленная на единицу концентрации вещества, его массы или объема*).

При этом, если электропроводность твердых веществ определяется, главным образом, направленным движением в них электронов – то электропроводность жидкостей, в 1-ю очередь, зависит от количества, заряда и подвижности в них ионов. Последняя же тем больше, чем меньше размер и масса иона. Кроме того, в отличие от электронов, направленному движению ионов, создающему электрический ток, в значительной степени могут препятствовать другие (*соседние с ними*) ионы, а также электронейтральные атомы, молекулы и надмолекулярные ассоциаты, входящие в состав электропроводящей жидкости.

В результате, в частности, при температурах, близких к 25°C, с увеличением T на 1 градус удельная электропроводность жидкостей возрастает на 1,5–2 % (*что происходит из-за увеличения подвижности ионов – т.к. T , как уже отмечалось в 1 части данного пособия, является мерой хаотического теплового движения всех макрочастиц системы*).

Зависимость общей (χ) и удельной молярной (μ) ионной постояннотокковой электропроводности сильных (1) и слабых (2) жидких электролитов от молярной концентрации ионов в них (C) показана на рисунке 1.1.1.

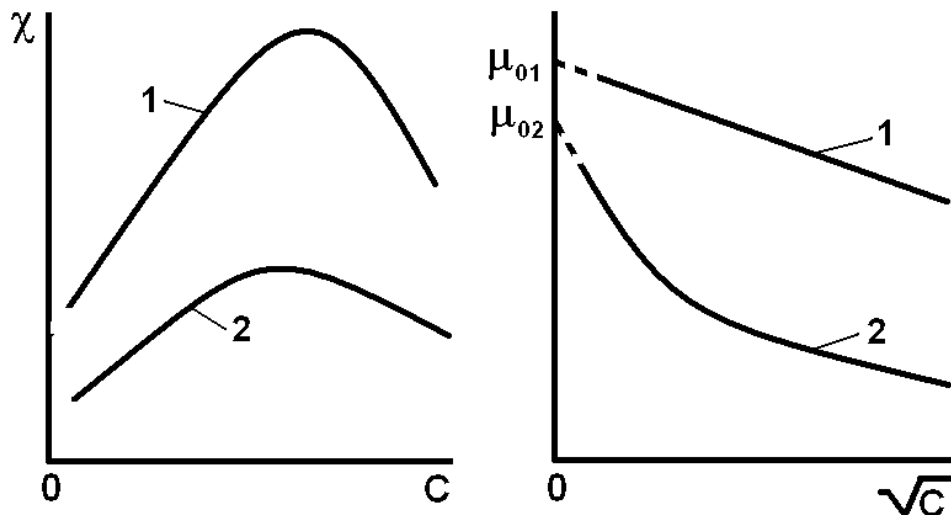


Рисунок 1.1.1 - Зависимость общей и удельной молярной ионной постояннотокковой электропроводности сильных (1) и слабых (2) жидких электролитов от молярной концентрации ионов в них (C)

При этом, уменьшение χ и μ с увеличением C , показанное на данном рисунке, обусловлено взаимомешающим влиянием ионов электролита направленному движению друг друга. А увеличение χ при возрастании C в зоне малых концентраций – увеличением общего количества переносчиков электрических зарядов при ещё достаточно слабом их взаимомешающем влиянии.

Кроме того, как μ_{01} и μ_{02} на вышеприведенном рисунке обозначена так называемая предельная удельная молярная электропроводность электролитов 1 и 2. Которая не имеет особого физического смысла (*т.к., вообще говоря, при нулевой концентрации ионов не может быть и ионной электропроводности*). Но может быть использована при расчете, например, степени диссоциации слабого электролита $\alpha_C = \mu_C / \mu_0$.

Зависимость ионной электропроводности от различия в характеристиках переносчиков электрических зарядов иллюстрирует также рисунок 1.1.2, на котором показаны графики кондуктометрического титрования сильной (1, например HCl) и слабой (2, например CH_3COOH) кислот щелочью.

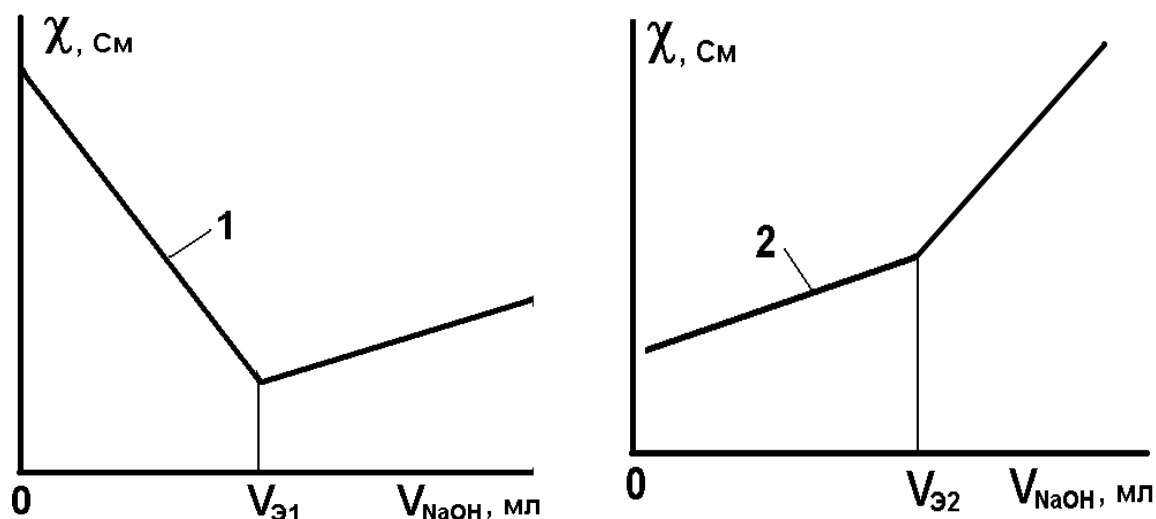
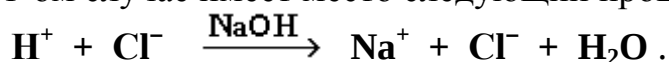


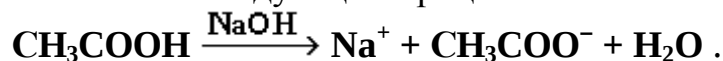
Рисунок 1.1.2 - Зависимость ионной электропроводности от различия в характеристиках переносчиков электрических зарядов

При этом, в 1-ом случае имеет место следующий процесс:



В результате которого H^+ ионы кислоты связываются OH^- ионами щелочи в недиссоциированные молекулы воды и замещаются существенно более объемными и в 23 раза более массивными (и соответственно, значительно менее подвижными) Na^+ ионами. Что ведёт к уменьшению общей электропроводности системы (χ). И лишь после того, как вся HCl в растворе окажется оттитрована ($V_{\text{NaOH}} > V_{\text{Э1}}$), дальнейшее добавление NaOH в систему ведёт к увеличению в ней общего количества ионов (в данном случае, Na^+ и OH^-) – и соответственно, увеличению χ в зоне малых ионных концентраций.

В тоже время, во 2-м случае с самого начала добавления NaOH к раствору HF имеет место следующий процесс:



В результате которого происходит увеличение общего количества ионов в системе и возрастание её общей электропроводности. А после того, как вся CH_3COOH в растворе окажется оттитрована ($V_{\text{NaOH}} > V_{\text{Э2}}$), дальнейшее добавление NaOH в систему ведёт к увеличению в ней, помимо Na^+ , уже не CH_3COO^- , а менее объемных и массивных (и соответственно, более подвижных) OH^- ионов.

Также на явлении различной подвижности молекул и ионов разных веществ во внешнем постоянном электрическом поле основаны системы электрофоретического разделения таких веществ из их жидкой смеси – которые, в свою очередь, подразделяются на:

капиллярный электрофорез (подобный колоночной хроматографии – как например, в системах «Капель», регистрирующих динамику изменения спектра поглощения выходного раствора в диапазоне длин волн 190–380 нм через заданное время после подачи пробы в капиллярную колонку и начала промывки её элюентом – применяемый в основном для качественного и количественного анализа содержания в жидких растворах как неорганических анионов, так и аминокислот, белков, сахаров, органических кислот и их солей и т.п.);

вертикальный и горизонтальный бумажный или гель-электрофорез (подобный плоскостной хроматографии с бумажной или гелевой подложкой);

хромато–электрофорез (при осуществлении которого хроматографическое и электрофоретическое разделение может применяться либо по-стадийно, либо одно-стадийно – с использованием подложки, специфически сорбирующей анализируемые молекулы или ионы, и приложением внешнего электрического поля либо в одном направлении с движением элюата, либо перпендикулярно оному, в случае двумерного хромато–электрофореза) и т.д.

Кроме того, электрофоретические явления находят применение в промышленности для получения различных покрытий и пленок.

Обратный электрофорезу процесс избирательного движения частиц дисперсионной среды в коллоидных системах с приложенным к ним внешним постоянным электрическим полем называется электроосмосом и находит применение, в частности, в системах, используемых для удаления избыточной влаги из заболоченных участков местностей, нефти и торфа (при их добыче), стен сырых зданий и т.п.

Также немалое значение в природе имеют такие электрокинетические явления, как токи течения (обусловленные возникновением разности электрических потенциалов, в частности, при принудительной фильтрации или самопроизвольном просачивании воды через различные твердые пористые материалы, включая грунты, горные породы и т.п. – что используется, в частности, в геофизике для разведки месторождений полезных ископаемых, картографии подземных вод и т.п.), и токи седиментации (обусловленные возникновением разности электрических потенциалов при седиментации твердых частиц в жидкой фазе, жидких в газовой и т.п. – что является, в частности, причиной грозовых разрядов в атмосфере).

Кроме того, жидкости, как и твердые тела, способны проводить не только постоянный, но и переменный ток (но уже за счет не ионов, а электронов – подобно тому, как это происходит, например, в кристаллах металлов). И на этом явлении основана, в частности, работа импедансных кондуктометрических анализаторов.

1.2. Окислительно–восстановительные реакции

Окислительно–восстановительные реакции (в отличие от выше рассматривавшихся ионообменных) сопровождаются изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. При этом, формально, происходит как бы переход электронов от атомов одного из реагентов (окислителя) к атомам другого реагента (восстановителя). Причем, для одной (в целом, электронейтральной) молекулы степень окисления атомов с большей электроотрицательностью (т.е. тех, ближе к которым смещены электроны, образующие ковалентную полярную связь, свойства коей рассматривались нами во 2-м разделе 1-ой части данного пособия) указывают со знаком минус. А степень окисления атомов с меньшей электроотрицательностью записывают со знаком плюс. Кроме того, степень окисления может быть нулевой. Это имеет место в том случае, если электроны не смещены ни к одному из атомов – что характерно для соединений, содержащих атомы одного элемента (Cl_2^0 , H_2^0 и т.д.).

При этом, в соединениях с другими элементами:
 атомы кислорода обычно проявляют степень окисления «–2»;
 водорода «+1», галогенов (VIIA подгруппа ПСМ) «–1»;
 щелочных металлов (IA подгруппа ПСМ) «+1»;
 щелочно–земельных металлов (IIA группа) «+2».

На основе этих значений вычисляют степени окисления атомов всех других элементов в соединении.

Таблица 1.2.1 Пример вычисления степени окисления атомов

Формула соединения	Элемент	Вычисление степени окисления атома	Формула соединения со степенью окисления
H_2SO_3	S	$0=2(+1)+x+3(-2) \Rightarrow x=+4$	$H_2 \overset{+4}{S} O_3$
SO_4^{2-}	S	$-2=x+4(-2) \Rightarrow x=+6$	$\overset{+6}{S} O_4^{2-}$
P_2O_5	P	$0=2x+5(-2) \Rightarrow x=+5$	$\overset{+5}{P}_2 O_5$
Cr_2O_7	Cr	$-2=2x+7(-2) \Rightarrow x=+6$	$\overset{+6}{Cr}_2 O_7^{2-}$
H_2O_2	O	$0=2(+1)+2x \Rightarrow x=-1$	$H_2 \overset{-1}{O}_2$

А степень окисления атома металла в соли, кроме того, вычисляют на основе формулы его известной кислоты. В качестве примера приведем вычисления степени окисления атомов железа.

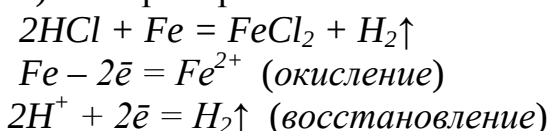
Таблица 1.2.2 – Вычисление степени окисления атомов железа

Формула соли	Формула кислоты	Формула аниона	Заряд аниона	Формула соли со степенью окисления
$FeSO_4$	H_2SO_4	SO_4^{2-}	-2	$FeSO_4$
$Fe_2(SO_4)_3$	H_2SO_4	SO_4^{2-}	-2	$Fe_2(SO_4)_3$
$FePO_4$	H_3PO_4	PO_4^{3-}	-3	$FePO_4$
$FeCl_3$	HCl	Cl^-	-1	$FeCl_3$

Но при этом, при написании не следует путать степень окисления атома и заряд иона. Знак степени окисления указывают перед числом ($^{+6}S^{+2}O_4$).

А знак заряда иона – после числа (SO_4^{2-}). Степень окисления всегда относится к одному атому. Тогда как заряд иона может относиться как к одноатомному иону, так и целой к совокупности атомов, составляющих рассматриваемый ион. В 1-м случае значения степени окисления и заряда иона совпадают – и потому указывают только заряд иона.

Наиболее распространенным типом окислительно–восстановительных реакций являются межмолекулярные реакции. В процессе протекания таких реакций происходит повышение степени окисления атомов одного элемента (окисление) и понижение степени окисления атомов другого элемента (восстановление). Например:



В этом примере окислителем является ион водорода (H^+), а восстановителем – металлическое железо (Fe).

К сильным восстановителям относятся:

- металлы в твердом электронейтральном состоянии;
- ионы некоторых металлов с низкими значениями степеней окисления (Fe^{2+} , Cu^+ и т.д.);
- соединения водорода с металлами (CaH_2) и неметаллами ($H^{+1}I^{-1}$, $H_2^{+1}S^{-2}$);
- а также соли многих кислот – как бескислородных ($Na_2^{+2}S^{-1}$, $Na^{+1}I^{-1}$), так и кислородсодержащих ($Na_2^{+4}S^{+3}O_3$, $Na^{+3}N^{+2}O_2$).

К сильным окислителям относятся:

- галогены, кислород (O_2), озон (O_3),
- концентрированная серная кислота, азотная кислота,
- перманганат калия ($KMnO_4$), дихромат калия ($K_2Cr_2O_7$),
- пероксид водорода H_2O_2 ,
- пероксиды и супероксиды металлов (Na_2O_2 , KO_2),
- оксид свинца (IV), соединения висмута (III) и др.

При этом, если степень окисления атома имеет максимальное значение – то соединения, в которые этот атом входит, могут проявлять только окислительные свойства (как например,

$K^{+7}MnO_4$, $K_2^{+6}Cr_2O_7$, $H_2^{+6}SO_4$, $K^{+5}NO_3$, $Fe^{+3}Cl_3$ – здесь указаны только достаточно устойчивые соединения).

Если степень окисления атома имеет минимальное значение – то соединения, в которые этот атом входит, могут проявлять только восстановительные свойства (как например, $H_2^{-2}S$, $H^{-1}I$, $Fe^{+2}SO_4$ и др.).

А если степень окисления атома имеет промежуточное значение – то соединение, в которое этот атом входит, может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства (в зависимости от того, с какими реагентами протекает реакция).

Составление уравнения окислительно–восстановительной реакции включает: (1) написание конечных веществ (то есть составление схемы реакции) и (2) подбор ко всем реагентам, участвующим в реакции, стехиометрических коэффициентов, обеспечивающих соблюдение в данной реакции материального баланса (т.е. одинакового количества атомов каждого из химических элементов в левой и правой частях уравнения).

При этом, подбор коэффициентов целесообразно проводить в следующей последовательности:

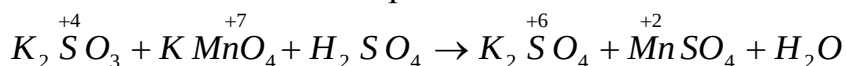
- (1) указать степень окисления для всех атомов, участвующих в реакции;
- (2) выявить окислитель и восстановитель (Т.е. те атомы, которые в ходе реакции меняют свою степень окисления. Их, как правило, бывает по одному в левой и правой частях уравнения. Но иногда, может быть и несколько) и составить для них электронный баланс (так, чтобы количество электронов, отдаваемых окислителем, равнялось количеству электронов, принимаемых восстановителем);
- (3) исходя из электронного баланса, подставить в схему реакции коэффициенты перед формулами тех соединений, в которых атом с данной степенью окисления встречается только один раз;
- (4) вычислить и подставить остальные стехиометрические коэффициенты (при этом, перед формулой воды коэффициенты ставят, обычно, в последнюю очередь);

(5) проверить полученное уравнение по кислороду и другим элементам (то есть убедиться в том – что число атомов каждого из элементов в правой и левой частях уравнения одинаково).

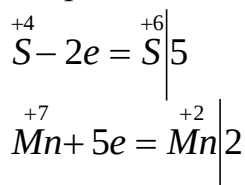
Рассмотрим несколько примеров таких реакций.

Пример 1.

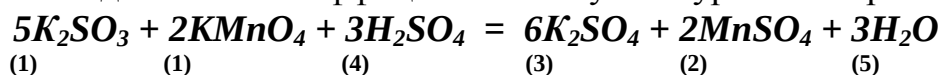
Схема реакции



Электронный баланс

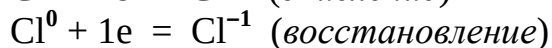
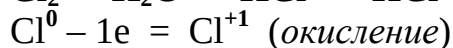


После подстановки коэффициентов получаем уравнение реакции



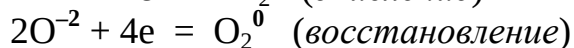
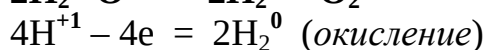
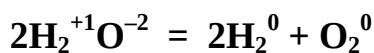
При этом, цифрами под стехиометрическими коэффициентами показана последовательность их подстановки. На 1-м этапе коэффициенты взяты исходя из электронного балланса. А на остальных – исходя из материального балланса по Mn (2), K (3), S (4) и H (5).

Пример 2:



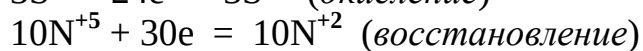
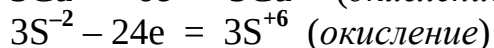
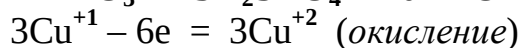
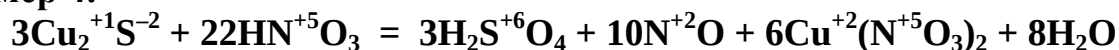
Это реакция самоокисления–восстановления (диспропорционирования), где Cl^0 выступает в качестве как окислителя, так и восстановителя.

Пример 3:



Это реакция внутримолекулярного окисления–восстановления, где в качестве как окислителя и восстановителя выступают, соответственно, кислород и водород.

Пример 4:



В этой реакции один окислитель (N^{+5}) и два восстановителя (Cu^{+1} и S^{-2}).

Задания для тестирования 1.2.01 ... 1.2.30

Используя метод электронного баланса, составить молекулярное уравнение окислительно–восстановительной реакции. При этом, формулу восстановителя написать первой.

Таблица 1.2.3 – Задание для тестирования

Номер задания	Исходные вещества	Продукты реакции
1.2.01	Хлорид калия + перманганат калия + конц. серная кислота	Сульфат калия + хлор) + вода + сульфат марганца (II
1.2.02	Перманганат калия + нитрит калия + серная кислота	Нитрат калия + сульфат калия + сульфат марганца (II) + вода
1.2.03	Нитрит калия + серная кислота + сульфат железа (II)	Сульфат железа (III) + вода + оксид азота (II) + сульфат калия
1.2.04	Медь + разб. азотная кислота	Нитрат меди (II) + вода + оксид азота (II)
1.2.05	Цинк + разб. азотная кислота	Нитрат цинка + вода + нитрат аммония
1.2.06	Перманганат калия + соляная кислота	Хлорид калия + хлор + вода + хлорид марганца (II)
1.2.07	Медь + конц. серная кислота	Сульфат меди (II) + вода + оксид серы (IV)
1.2.08	Алюминий + разб. азотная кислота	Нитрат алюминия + вода + нитрат аммония
1.2.09	Сульфат железа (II) + серная кислота + пероксид водорода	Сульфат железа (III) + вода
1.2.10	Дихромат калия + серная кислота + иодид калия	Иод + сульфат калия + вода + сульфат хрома (III)
1.2.11	Оксид свинца (IV) + азотная кислота + нитрат марганца (II)	Марганцевая кислота + вода + нитрат свинца (II)
1.2.12	Серебро + конц. азотная кислота	Нитрат серебра + вода + оксид азота (IV)
1.2.13	Олово + разб. азотная кислота	Нитрат олова (III) + вода + оксид азота (II)
1.2.14	Магний + разб. азотная кислота	Нитрат магния + вода + нитрат аммония
1.2.15	Оксид марганца (IV) + соляная кислота	Хлорид марганца (II) + хлор + вода

1.2.16	Ртуть + конц. серная кислота	Сульфат ртути (II) + вода + оксид серы (IV)
1.2.17	Оксид хрома (VI) + соляная кислота	хлорид хрома (III) + хлор + вода
1.2.18	Сульфид калия + перманганат калия + серная кислота.	Сульфат калия + сульфат марганца + вода.
1.2.19	Сульфид свинца + азотная кислота	Сера + нитрат свинца (II) + оксид азота (II) + вода.
1.2.20	Кальций + азотная кислота	Нитрат аммония + вода + нитрат кальция
1.2.21	Фосфор + азотная кислота + вода	Ортофосфорная кислота + оксид азота (II)
1.2.22	Дихромат калия + серная кислота + оксид серы (IV)	Сульфат калия + вода + сульфат хрома (III)
1.2.23	Дихромат калия + нитрит натрия + серная кислота	Сульфат калия + нитрат натрия + сульфат хрома (III) + вода
1.2.24	Висмут + азотная кислота	Оксид висмута (III) + вода + оксид азота (IV)
1.2.25	Гидроксид никеля (III) + соляная кислота	Хлорид никеля (II) + хлор + вода
1.2.26	Алюминий + гидроксид натрия + вода	Тетрагидроксоалюминат натрия + водород
1.2.27	Хлорид меди (II) + йодид калия	Хлорид меди (I) + иод + хлорид калия
1.2.28	Хлорид железа (III) + сероводород	Хлорид железа (II) + сера + соляная кислота
1.2.29	Хлорид олова (II) + соляная кислота + азотная кислота	Оксид азота (II) + вода + хлорид олова (IV)
1.2.30	Гидроксид железа (II) + кислород + вода	Гидроксид железа (III)

1.3. Гальванические элементы

Гальваническими элементами (ГЭ) называются устройства, позволяющие получать электрический ток, вследствие протекания в них окислительно–восстановительных химических реакций.

ГЭ подразделяются на «батареи» (или иначе, *первичные ГЭ – допускающие лишь однократное использование, поскольку один из*

электродов в них при этом необратимо расходуется) и «аккумуляторы» (или иначе, вторичные ГЭ – способные восстанавливать работоспособность при пропускании через них электрического тока от внешнего источника в обратном направлении).

Любой ГЭ должен состоять, как минимум, из двух электродов. Максимальная разность между электрическими потенциалами которых и определяет одну из важнейших характеристик рассматриваемого ГЭ. А именно, его ЭДС (*электродвижущую силу, измеряемую в Вольтах*).

Второй важнейшей характеристикой ГЭ является его «ёмкость» – то максимальное количество электричества, которое ГЭ способен передать внешним по отношению к нему устройствам, пока разность между потенциалами электродов, составляющих рассматриваемый ГЭ, не станет близка к нулю (или к минимальной величине, определяемой характеристиками подключенного к нему внешнего устройства). Причем, чем больше «ёмкость ГЭ» (в соответствии с формулой $C_E = It$, измеряемая в кулонах или в ампер-часах), тем этот ГЭ лучше для практического применения.

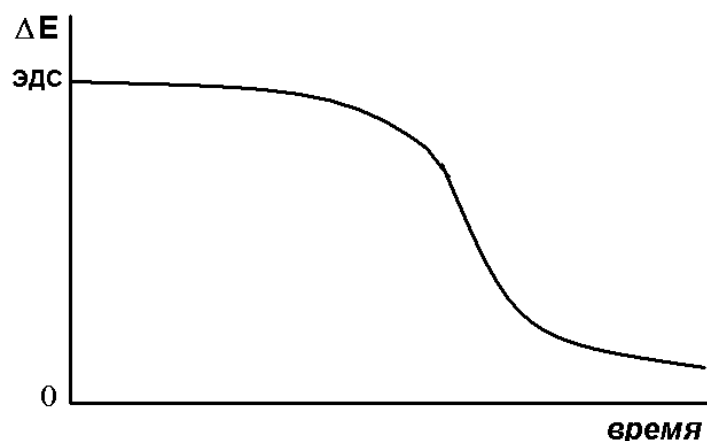


Рисунок 1.3.1 - Динамика процесса разрядки ГЭ.

Также практически важны:

(1) Динамика процесса разрядки ГЭ. А именно, до какой доли от своей максимальной ёмкости рассматриваемый ГЭ способен сохранять между своими электродами разность потенциалов близкую к его первоначальной ЭДС (после чего она начинает резко идти на убыль, как показано на рис.1.3.1).

(2) Динамика процесса саморазряда ГЭ (т.е. какое количество электричества рассматриваемый ГЭ способен удерживать без подключения к нему внешних устройств в течении того или иного времени).

(3) Максимальное количество циклов заряда–разряда, которое может быть осуществлено на одном аккумуляторе без потери его работоспособности.

(4) Оптимальные характеристики режима заряда аккумулятора (сила тока, время и т.п.).

- (5) Себестоимость и материалоемкость изготовления ГЭ.
- (6) Весовые и объёмные характеристики ГЭ.
- (7) Возможность утилизации ГЭ после его использования и т.п.

С термодинамической точки зрения, ЭДС ГЭ (E) связана с изменением энергии Гиббса соотношением:

$$E = -\Delta G / (nF) = RT \times \ln K / (nF) , \quad (1.3.1)$$

где ΔG – изменение энергии Гиббса в ходе электрохимической реакции, протекающей в ГЭ (*в качестве которой, теоретически, может выступать любая самопроизвольно протекающая окислительно-восстановительная реакция*), рассчитываемое при заданных температуре и концентрациях реагентов так, как рассматривалось в 1-ой части данного пособия; T – температура в кельвинах; $R = 8,31$ Дж/моль·К;

$F = 96485$ Кл (*постоянная Фарадея*); n – количество электронов, переходящих от восстановителя к окислителю в «элементарном акте» реакции, протекающей в ГЭ и уравненной так, как рассматривалось в предыдущем разделе; K – константа равновесия реакции, протекающей в ГЭ.

При этом, и ΔG и K достаточно значительно зависят от температуры. Причем, поскольку большинство самопроизвольно протекающих реакций являются экзотермическими (*поскольку самопроизвольно любая система стремится перейти в состояние с наименьшей энергией*) – то с уменьшением температуры константа равновесия таких реакций увеличивается. И в соответствии с уравнением (1.3.1), подобным же образом увеличивается с уменьшением температуры и ЭДС большинства ГЭ. Но в тоже время, как правило, достаточно резко уменьшается с уменьшением температуры ёмкость ГЭ (*особенно, в случае электролитических расплавов и растворов с большой вязкостью*). Вследствие чего, «тепловая стабильность» является ещё одной из важнейших практических характеристик ГЭ.

А кроме того, $\Delta S = -nF \times dE/dT$ и $\Delta H = \Delta G + T \Delta S$ (1.3.2) (*где ΔH определяет общий тепловой эффект от работы ГЭ*).

Простейший из видов ГЭ представляет собой систему, собранную из двух металлических стержней (*пластин или т.п.*), погруженных в растворы собственных солей (*например, Zn в растворе $ZnSO_4$ и Cu в растворе $CuSO_4$*), разделенные полупроницаемой мембраной (*как показано на рисунке 1.3.2*) или «электролитическим мостиком»^{*1}, позволяющими электролитам обмениваться электрическими зарядами в отсутствие массопереноса, который мог бы привести к химическому смешению данных электролитов.

^{*1} капиллярная трубка, заполненная электролитом, имеющим примерно одинаковую подвижность катиона и аниона в электрическом поле – для уменьшения диффузного межфазного электрохимического потенциала на границе растворов электролитов

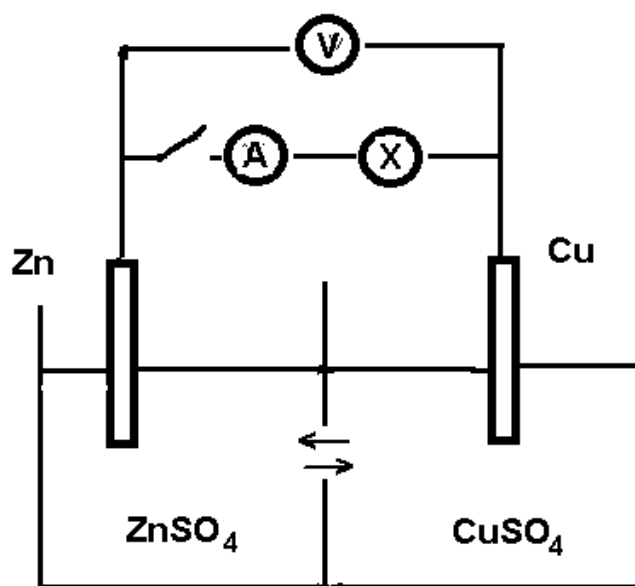
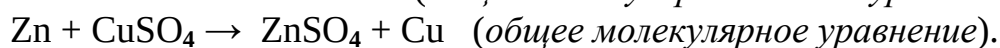
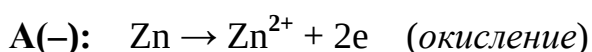


Рисунок 1.3.2 - Схема простейшего ГЭ.

При этом, если малый ток может течь только через высокоомный^{*2} вольтметр (обозначенный на схеме как «V») – то этот вольтметр показывает максимальную разность потенциалов (приблизительно равную ЭДС рассматриваемого ГЭ). А когда рассматриваемый ГЭ находится в рабочем состоянии (т.е. при замкнутой параллельной цепи с низкоомным амперметром «A» и полезной нагрузкой «X») – показания вольтметра несколько уменьшаются; а амперметр показывает силу тока, величина которой зависит от включенного в цепь сопротивления «X». При этом, масса цинка уменьшается, концентрация Zn^{2+} возрастает; масса меди увеличивается, а концентрация Cu^{2+} снижается. Таким образом, при работе показанного на схеме ГЭ имеют место следующие процессы:



В электрохимии окисление (удаление электронов) обычно называют анодным процессом (т.е. тем, который протекает на аноде), а восстановление (присоединение электронов) – катодным процессом (т.е. тем, который протекает на катоде). Так как вольтметр показывает разность потенциалов, то на каждом стержне имеется потенциал. Поэтому в рассмотренном случае металлический стержень, погруженный в раствор, называют электродом, а его потенциал – электродным.

^{*2} т.е. имеющий большое внутреннее сопротивление

Для объяснения работы таких ГЭ (*состоящих из так называемых 2-фазных электродов 1-го рода*) в настоящее время чаще всего используют теорию равновесных потенциалов. В соответствии с которой, на границе металл–раствор возникает динамическое равновесие:



Это происходит из-за разности химических потенциалов металла в твердом состоянии и в растворе – определяемых, как изменение энергии системы при добавлении или удалении из неё одного иона этого металла (см. формулу 7.2.4 из раздела 7.2 из 1-й части данного пособия).

В результате, образуется так называемый «двойной электрический слой» – который, в простейшем случае, можно уподобить плоскому конденсатору, одну из «обкладок» коего составляет отрицательно заряженная поверхность металла, которую отделяет от слоя катионов того же металла (2-я «обкладка конденсатора») изолирующий слой недиссоциированных молекул воды (см. рисунок 1.3.3).

Подобный же процесс (*только в несколько более сложных видах*) происходит и при помещении любого вещества, находящегося в твердой фазе и способного диссоциировать на ионы, в жидкую или газообразную среду (см. раздел 4 из 1-й части данного пособия).

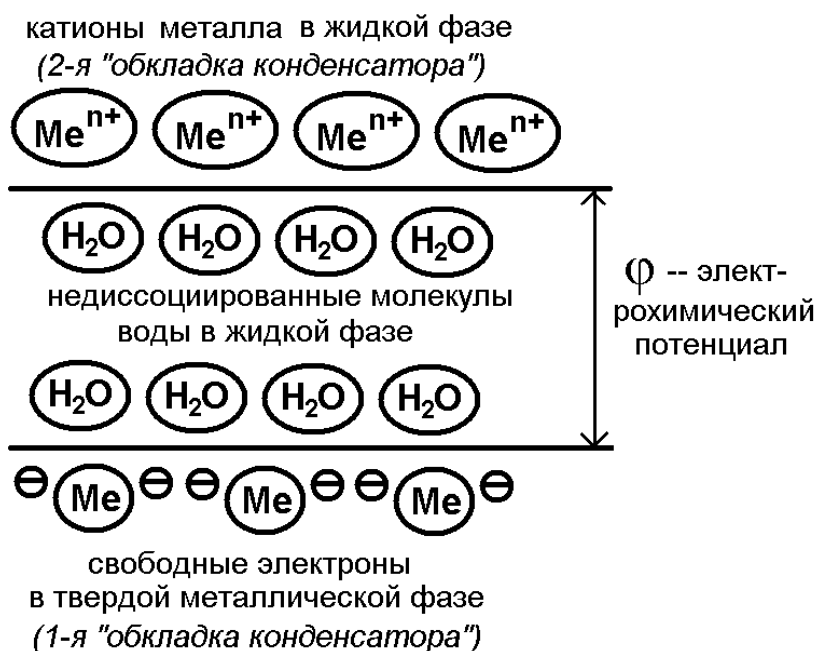


Рисунок 1.3.3 - Схема «двойного электрического слоя».

Между вышеупомянутыми «обкладками конденсатора», показанными на рисунке 1.3.3, и образуется так называемый равновесный электродный потенциал $\Phi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$,

величина которого может быть рассчитана по формуле Нернста:

$$\Phi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \Phi^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + (RT/nF) \times \ln(a_{\text{Me}^{n+}}/a_{\text{Me}}), \quad (1.3.3)$$

$$\text{или } \Phi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \Phi^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + 2,16 \times 10^{-4} \times (T/n) \times \lg(a_{\text{Me}^{n+}}/a_{\text{Me}})$$

где n – число электронов в уравнении ГЭ

(в частности, для ГЭ, показанного на рис.1.3.3, $n=2$);

$R=8,31$ Дж/(К·моль) – универсальная газовая постоянная;

$F=96484,6$ Кл/моль – постоянная Фарадея;

T – температура электрода, выраженная в кельвинах;

Φ^0 – стандартный электродный потенциал, выражаемый в вольтах и определяемый для конкретного электрода при $T=298\text{K}$, $P=1\text{атм}$ и $a_{\text{Me}^{n+}}=1$ – как ЭДС ГЭ, где в качестве электрода сравнения, используется стандартный газовый водородный электрод;

$a_{\text{Me}^{n+}}$ – активность ионов металла в жидкой фазе (которая для сильно разбавленных растворов может быть заменена величиной концентрации соответствующих ионов в них).

При этом, активность чистого металла, находящегося в твердой фазе, $a_{\text{Me}}=1$ (также, как и активность компонентов любой фазы, имеющей состав, постоянный по данным компонентам, в отсутствие значимого количества примесей других компонентов).

А стандартный водородный электрод (который может служить одним из примеров газовых электродов), устроен таким образом, чтобы платиновая проволока (служащая, в данном случае, инертным проводником электронов), находящаяся в потоке газообразного водорода (адсорбируемого на поверхности Pt) с давлением p_{H_2}

была погружена в раствор, содержащий ионы водорода с активностью a_{H^+} – что схематически записывается как: $[(\text{Pt}) \text{H}_2 | \text{H}^+ ||]$ (см. рис.1.3.4).

На этом электроде протекает следующая реакция: $\text{H}_2 - 2e \rightarrow 2\text{H}^+$, и его потенциал при $T=298\text{K}$, $p_{\text{H}_2}=1$ атм и $a_{\text{H}^+}=1$ условно принят за ноль, а при других условиях может быть рассчитан как:

$$\Phi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \Phi^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} + 2,16 \times 10^{-4} \times (T/2) \times \lg(a_{\text{H}^+}^2/p_{\text{H}_2}),$$

где p_{H_2} нужно выражать в атмосферах, $\Phi^0_{\text{H}^+/\text{H}_2}=0$ В.

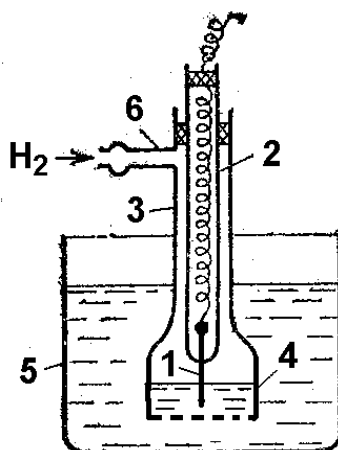
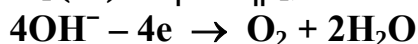


Рис.1.3.4. Схема устройства водородного электрода. 1 – платинированная проволока; 2 и 3 – внутренняя и внешняя стеклянные трубки; 4 – отверстие для выхода газо-образного водорода; 5 – сосуд с раствором, содержащим H^+ ионы; 6 – патрубок для ввода газообразного водорода.

2-м примером газового электрода может служить кислородный электрод $[(Pt) O_2 | O^{2-} ||]$, на котором протекает реакция:

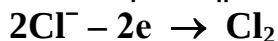


и потенциал которого может быть рассчитан как:

$$\varphi_{O_2/OH^-} = \varphi^0_{O_2/OH^-} + 2,16 \times 10^{-4} \times (T/4) \times \lg(p_{O_2} \times a^2_{H_2O} / a^4_{OH^-}),$$

где $a_{H_2O} = 1$ (поскольку это растворитель, присутствующий в системе в значительном избытке), $\varphi^0_{O_2/OH^-} = 0,401$ В.

Ещё одним примером газового электрода может служить хлорный электрод $[(Pt) Cl_2 | Cl^{2-} ||]$, на котором протекает реакция:



и потенциал которого может быть рассчитан как:

$$\varphi_{Cl_2/Cl^-} = \varphi^0_{Cl_2/Cl^-} + 2,16 \times 10^{-4} \times (T/2) \times \lg(p_{Cl_2} / a^2_{Cl^-}),$$

где $\varphi^0_{Cl_2/Cl^-} = 1,360$ В.

Помимо этого, могут использоваться 2-фазные электроды 1-го рода, в которых неметалл, находящийся в твердой фазе, обменивается электронами со своими анионами, находящимися в жидкой фазе.

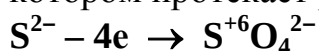
Как например, серный электрод $[S_2 | SO_4^{2-} ||]$, на котором протекает реакция: $S^0 - 6e \rightarrow S^{+6}O_4^{2-}$

и потенциал которого может быть рассчитан как:

$$\varphi_{SO_4^{2-}/S} = \varphi^0_{SO_4^{2-}/S} + 2,16 \times 10^{-4} \times (T/6) \times \lg(a_{SO_4^{2-}} / a_S), \text{ где } a_S = 1.$$

Кроме того, достаточно распространены так называемые окислительно–восстановительные (или редокс) электроды, в которых платиновая проволока (также служащая, в данном случае, лишь инертным проводником электронов) погружена в раствор, содержащий ионы одного и того же химического элемента с разными степенями окисления.

Как например, следующий серный электрод $[(Pt) S^{2-} | SO_4^{2-} ||]$, на котором протекает реакция:



и потенциал которого может быть рассчитан как:

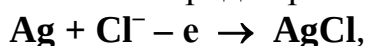
$$\varphi_{SO_4^{2-}/S^{2-}} = \varphi^0_{SO_4^{2-}/S^{2-}} + 2,16 \times 10^{-4} \times (T/4) \times \lg(a_{SO_4^{2-}}/a_{S^{2-}}),$$

где $a_{S^{2-}}$ и $a_{SO_4^{2-}}$ можно рассчитать, например, используя уравнение Дебая–Хюккеля (см. раздел 2.8 из 2-й части данного пособия), или, в случае сильно разбавленных растворов, заменить величинами концентраций соответствующих ионов.

В качестве электродов сравнения во многих измерительных приборах в настоящее время используются 3–фазные электроды 2-го рода. Наиболее распространенными из них являются хлор–серебрянный и каломелевый.

При этом, хлор–серебрянный электрод $[Ag | AgCl | Cl^- ||]$ устроен таким образом, чтобы серебрянная проволока, покрытая снаружи слоем малорастворимого в воде хлорида серебра, была погружена в водный раствор, содержащий хлорид–ионы.

На этом электроде протекает следующая реакция:

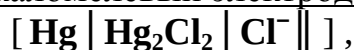


и его потенциал может быть рассчитан как:

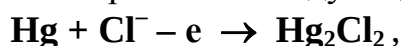
$$\varphi_{AgCl/Ag} = \varphi^0_{AgCl/Ag} + 2,16 \times 10^{-4} \times T \times \lg(a_{AgCl}/(a_{Ag} \times a_{Cl^-})),$$

где $a_{AgCl} = a_{Ag} = 1$, $\varphi^0_{AgCl/Ag} = 0,222$ В.

А каломелевый электрод имеет вид:



на нём протекает следующая полуреакция:



и его потенциал может быть рассчитан как:

$$\varphi_{Hg_2Cl_2/Hg} = \varphi^0_{Hg_2Cl_2/Hg} + 2,16 \times 10^{-4} \times T \times \lg(a_{Hg_2Cl_2}/(a_{Hg} \times a_{Cl^-})),$$

где $a_{Hg_2Cl_2} = a_{Hg} = 1$, $\varphi^0_{Hg_2Cl_2/Hg} = 0,268$ В.

Также, помимо уже описанных в данном разделе типов электродов, в настоящее время широко используются ион-селективные электроды – твердая фаза которых содержит ионы, способные обмениваться с такими же ионами, содержащимися в жидкой фазе рассматриваемого электрода.

В качестве примера здесь можно привести «стеклянный» электрод, используемый в современных рН-метрах, схема устройства которого показана на рисунке 1.3.5.

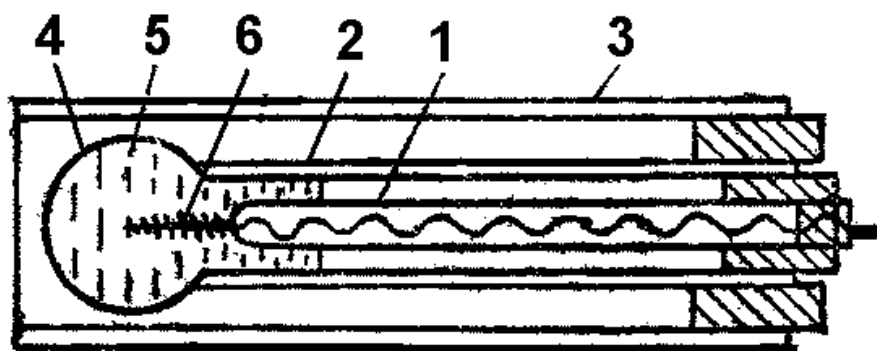


Рисунок 1.3.5 - Схема устройства «стеклянного» электрода.

1 – внутренняя тонкостенная стеклянная трубка; 2 – толстостенная стеклянная трубка (внутри которой расположен хлор-серебрянный электрод сравнения); 3 – внешняя защитная толстостенная стеклянная или пластиковая трубка; 4 – стеклянная мембрана, обогащенная внедренными в неё ионами H^+ (или другими ионами, такими как: Na^+ , K^+ , Ag^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cl^- , Br^- , I^- , F^- , NO_3^- , NO_2^- , CN^- , NH_4^+ и т.п., – от количественного содержания которых в исследуемых растворах должен зависеть потенциал данного электрода); 5 – стандартный раствор, содержащий известное количество Cl^- ионов; 6 – серебряная проволока, покрытая снаружи слоем $AgCl$.

При контакте мембраны «4» этого электрода с исследуемым раствором, содержащим H^+ ионы, происходит перераспределение этих ионов между твердой и жидкой фазами – до достижения состояния равновесия, которое определяется равенством химических потенциалов (см. формулу 7.2.4 из раздела 7.2 из 1-й части данного пособия) H^+ ионов в обеих контактирующих фазах:

$$\mu_{H^+_{ТВ}}^0 + RT \times \ln(a_{H^+_{ТВ}}) = \mu_{H^+_{Ж}}^0 + RT \times \ln(a_{H^+_{Ж}}),$$

где $\mu_{H^+_{ТВ}}^0$ и $\mu_{H^+_{Ж}}^0$ – стандартные химические потенциалы H^+ ионов в твердой и жидкой фазах,

$a_{H^+_{ТВ}}$ и $a_{H^+_{Ж}}$ – активности H^+ ионов в твердой и жидкой фазах.

Этот процесс может быть выражен следующим образом: $H^+_{ТВ} \leftrightarrow H^+_{Ж}$,

а его электрохимический потенциал может быть вычислен по формуле:

$$\varphi_{H^+_{ТВ}/H^+_{Ж}} = \varphi_{H^+_{ТВ}/H^+_{Ж}}^0 + 2,16 \times 10^{-4} \times T \times \lg(a_{H^+_{Ж}}/a_{H^+_{ТВ}}).$$

Однако, как здесь уже говорилось, на практике можно измерить только разность потенциалов между двумя электродами. И чтобы определить потенциал одного из них, нужно знать потенциал 2-го (называемого «электродом сравнения» – в качестве которого, в настоящее время, чаще всего используют уже рассматривавшийся выше хлор–серебряный электрод). А в случае ион–селективных электродов таких «электродов сравнения» приходится использовать даже два. Один из которых в обязательном порядке непосредственно должен входить в состав ион–селективного электрода (см. рис.1.3.5). А 2-й может быть выполнен в виде модуля, отдельно погружаемого в исследуемый раствор, либо смонтирован в одном корпусе с измерительным электродом (так называемые «комбинированные электроды»).

Аналогичные системы, где в стеклянную мембрану внедрены избыточные количества уже не водорода, а различных других элементов, образуют ион–селективные электроды, с помощью которых обычный рН-метр может быть легко преобразован в иономер – являющийся устройством, позволяющим определять как качественное, так и количественное содержание в жидких растворах не только H^+ , но и множества других катионов и анионов.

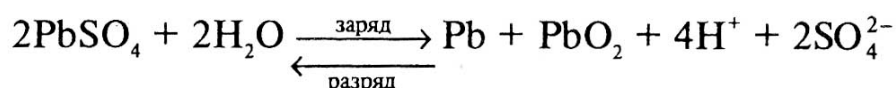
В качестве примера такого устройства можно привести иономер «Эксперт». На котором количественное содержание тех или иных ионов может быть определено – не только непосредственно (с помощью соответствующих ион–селективных электродов), но и опосредованно (по изменению содержания ионов, «дополнительных» к определяемым, измеряемому в результате процедуры потенциометрического титрования). Кроме того, в режиме милливольтметра это же устройство способно определять «редокс–потенциал» жидких сред (равный суммарной ЭДС всех окислительно–восстановительных реакций, способных количественно протекать в анализируемой системе в рассматриваемых условиях) и т.п.

А несколько более сложные устройства (типа анализатора «TaLab») способны реализовывать и метод инверсионной вольтамперометрии. В ходе осуществления которого, сначала, на рабочем электроде происходит процесс накопления одного или сразу нескольких анализируемых ионов (в результате процесса электролиза – который мы рассмотрим в следующем разделе данного пособия). А затем, производится анализ кривой изменения силы тока при изменении межэлектродного потенциала прибора.

Из промышленных в настоящее время наиболее распространены кислотные свинцовые и щелочные никель–кадмиевые и никель–железные аккумуляторы.

При этом, электролитом в свинцовых аккумуляторах служит раствор H_2SO_4 (разделенный между катодом и анодом полупроницаемой мембраной), а электродами – свинцовые решетки, изначально заполненные PbO_2 , который при взаимодействии с H_2SO_4 превращается в $PbSO_4$.

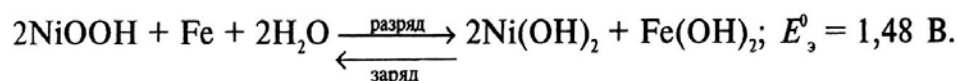
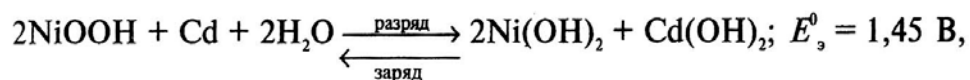
Суммарная реакция в этом аккумуляторе имеет следующий вид:



Исходя из чего, ЭДС данного аккумулятора может быть рассчитана

по формуле:
$$E_s = E^0_s + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^4 a_{\text{SO}_4^{2-}}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

А в щелочных никелевых аккумуляторах электролитом служит 20 % раствор KOH, катод содержит гидроксид никеля, анод – кадмий или железо, и суммарные реакции могут быть записаны как:



Некоторые другие практически важные параметры этих аккумуляторов можно посмотреть в приложении 5.

Также примеры устройства некоторых других современных ГЭ показаны на рисунке 1.3.6.

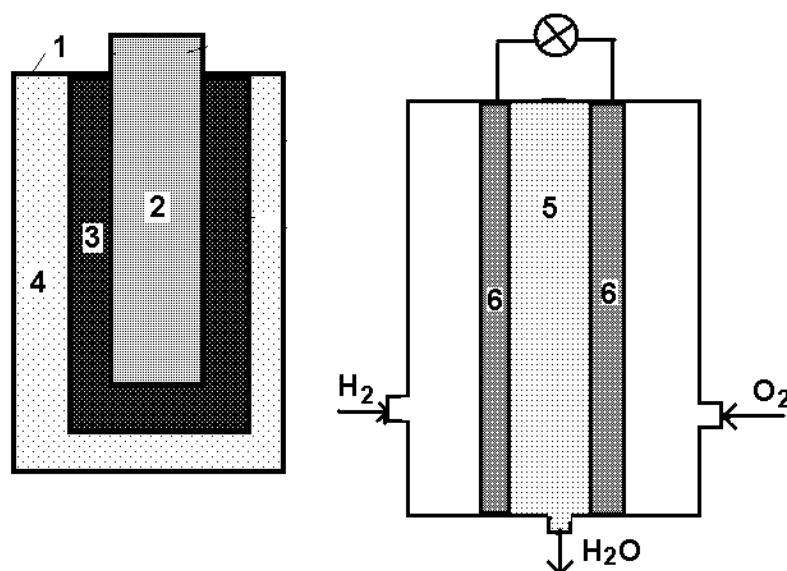
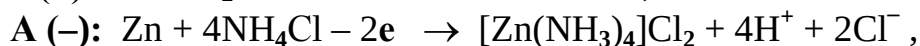
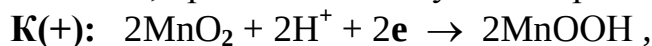


Рисунок 1.3.6 - Схемы устройства «сухого» и «топливного» ГЭ.

При этом, в качестве примера «сухого» ГЭ, можно привести обычную цинк–марганцевую батарейку: анодом которой служит цинковая оболочка (1); катодом – графитовый стержень (2), погруженный в смесь MnO₂ и угольной крошки (3); а электролитом – пастообразная смесь хлоридов аммония и цинка (4).

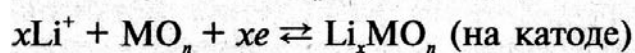
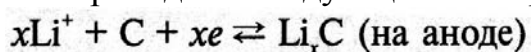
В результате чего, происходят следующие процессы:



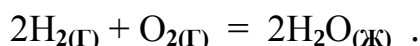
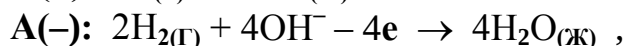
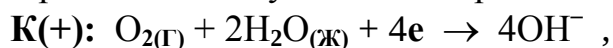
Кроме того, примером «сухого элемента» с ион–селективными электродами могут служить всё более активно используемые в последнее время литий–ионные ГЭ.

В которых как на катоде, так и на аноде происходит проникновение ионов лития между узлами кристаллической решетки, соответственно оксидов и графита.

Что приводит к следующим электродным реакциям:

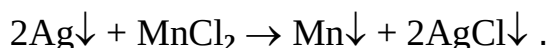
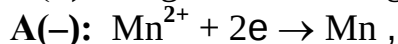


В качестве примера «топливного» ГЭ, можно привести показанный на рис.1.3.6 водородно–кислородный элемент. В котором газообразные водород и кислород при высокой температуре через пористые угольные электроды (6) (покрытые, дополнительно, специальными катализаторами) пропускают в раствор щелочи (5). В результате чего, в рассматриваемом ГЭ с весьма высоким коэффициентом полезного действия протекают следующие электрохимические процессы:



А в качестве примера ГЭ «без переноса» (в котором, в отличие от ГЭ, показанного на рис.1.3.2, оба электрода погружены в один жидкий электролит) можно привести ГЭ, составленный из марганцевого электрода 1-го рода и хлорсеребряного электрода 2-го рода:

[Ag | AgCl | MnCl₂ | Mn]. Электродные процессы, протекающие в котором при T=298K, могут быть описаны следующим образом:



А расчет ЭДС осуществлен как:

$$\varphi_{\text{А}} = \varphi_{\text{А}}^0 + (0.06/2) \times \lg(a_{\text{Mn}^{2+}}/a_{\text{Mn}}) \approx -1.05 + 0.03 \times \lg[\text{Mn}^{2+}];$$

$$\varphi_{\text{К}} = \varphi_{\text{К}}^0 + 0.06 \times \lg[a_{\text{AgCl}}/(a_{\text{Ag}}a_{\text{Cl}^-})] = 0.22 - 0.06 \times \lg[\text{Cl}^-];$$

$$E = \varphi_K - \varphi_A = \varphi_K^0 - \varphi_A^0 + (RT)/(nF) \times \ln(K) = 0.22 + 1.05 - 0.03 \times \lg ([Mn^{2+}] \times [Cl^-]^2),$$

где **K** – константа химического равновесия общей окислительно–восстановительной реакции, протекающей в рассматриваемом ГЭ.

При этом, работа ГЭ на основе теории равновесных потенциалов объясняется в настоящее время следующим образом. Разность равновесных потенциалов при отсутствии тока в цепи называется электродвижущей силой ГЭ:

$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}}. \quad (1.3.4)$$

При замыкании цепи электроны, нарушая равновесие, устремляются по внешней цепи от цинка к меди (*т.е. от электрода с меньшим значением потенциала к электроду с большим значением потенциала*). В то же время, на границах металл–раствор протекают компенсационные процессы, стремящиеся восстановить утраченное равновесие.

Помимо этого, если для разных металлов измерить стандартные электродные потенциалы (*например, $\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76$ В и $\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34$ В*) и расположить их в порядке возрастания – то можно получить так называемый ряд напряжений (*ряд стандартных потенциалов, см. приложения 2 и 3*). Слева направо в этом ряду ослабевает восстановительная способность металлов. Каждый из металлов, указанных здесь, может вытеснять из растворов любой другой металл, расположенный правее него в ряду напряжений.

Кроме того, следует учитывать, что в тех ГЭ, где электролиты присутствуют в виде водных растворов солей, металлы которых (**Me**) находятся в ряду напряжений левее водорода (*т.е. имеют больший, чем у последнего электрохимический потенциал*), катодный процес: $Me^{n+} + ne \rightarrow Me$ если и происходит, то, как правило, совместно с процессом: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ (*при $pH \leq 7$*) или $2H_2O + 2e \rightarrow 2OH^- + H_2 \uparrow$ (*при $pH > 7$*).

Причем то, какой из этих двух процессов будет происходить в большей мере – определяется соотношением потенциалов

$$\varphi_{H_2} = -(2,3 \times RT / F) \times (pH - \lg P_{H_2}) \quad \text{и}$$

$$\varphi_{Me} = \varphi_{Me}^0 - (2,3 \times RT / nF) \times (\lg a_{Me^{n+}} - \lg a_{Me}).$$

И наконец, теория равновесных потенциалов даёт возможность также определять направление окислительно–восстановительных реакций (ОВР). Для чего надо рассмотреть возможность протекания данной ОВР в ГЭ, формально образуемом ею. И если ОВР протекает в прямом направлении, то такой ГЭ должен вырабатывать ЭДС > 0 . Таким образом, следует рассмотреть катодный и анодный процессы и сопоставить их электродные потенциалы. И если выполняется условие « $E_{\text{катода}} > E_{\text{анода}}$ », то

протекание рассматриваемой ОВР в прямом направлении термодинамически возможно. А если вычисленное значение ЭДС < 0 , то рассматриваемая ОВР может протекать только в обратном направлении.

Задания для тестирования 1.3.01(1) ... 1.3.30(2)

Для заданных полуэлементов, вида $\text{Me} | \text{Me}(\text{NO}_3)_2$ (или $\text{Ag} | \text{AgNO}_3$), содержащих катионы металлов в заданных концентрациях (M , моль/л) (см. таблицу):

(1) вычислить равновесные электродные потенциалы (взяв из приложения 3 стандартные значения потенциалов электродных реакций и приняв значения средних ионных коэффициентов активности равными 0,8);

(2) составить схему ГЭ; указать анод и катод; вычислить ЭДС.

Таблица 1.3.1 – Концентрации элементов для решения заданий

Номер задания	Me_1	M_1	Me_2	M_2	Номер задания	Me_1	M_1	Me_2	M_2
1.3.01	Zn	0.01	Cu	0.1	1.3.16	Fe	0.1	Ag	0.01
1.3.02	Zn	0.001	Cu	0.01	1.3.17	Fe	0.1	Cu	0.01
1.3.03	Zn	0.01	Cu	0.001	1.3.18	Fe	0.1	Ag	0.001
1.3.04	Zn	0.001	Ag	0.01	1.3.19	Cu	0.1	Ag	0.1
1.3.05	Zn	0.001	Ag	0.1	1.3.20	Cu	0.01	Ag	0.001
1.3.06	Zn	0.1	Ag	0.01	1.3.21	Cu	0.001	Ag	0.01
1.3.07	Zn	0.01	Ag	0.001	1.3.22	Cu	0.001	Ag	0.1
1.3.08	Cd	0.01	Cu	0.1	1.3.23	Ag	0.1	Ni	0.01
1.3.09	Cd	0.1	Cu	0.01	1.3.24	Ag	0.01	Sn	0.1
1.3.10	Cd	0.1	Cu	0.001	1.3.25	Ag	0.1	Co	0.1
1.3.11	Cd	0.1	Ag	0.01	1.3.26	Ni	0.001	Cu	0.1
1.3.12	Cd	0.01	Ag	0.1	1.3.27	Ni	0.1	Ag	0.001
1.3.13	Cd	0.1	Ag	0.001	1.3.28	Co	0.1	Cu	0.01
1.3.14	Fe	0.01	Cu	0.1	1.3.29	Cu	0.1	Cu	0.001
1.3.15	Fe	0.1	Ag	0.1	1.3.30	Cu	0.01	Cu	0.001

Пример выполнения задания.

Пусть заданы полуэлементы:

Zn в 0,1 М $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и **Ag** в 0.0001 М AgNO_3 ,

стандартные электродные потенциалы которых равны,

соответственно, $\varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$ и $\varphi^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,80 \text{ В}$:

(1) указать анод и катод;

(2) написать уравнения электродных процессов и реакции;

(3) вычислить ЭДС и составить схему ГЭ.

Решение.

(1) Вычисляем значения электродных потенциалов полуэлементов при заданных концентрациях реагентов в них и $T=298\text{K}$:

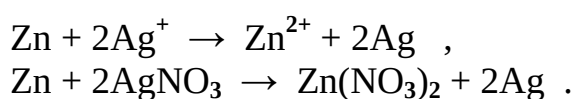
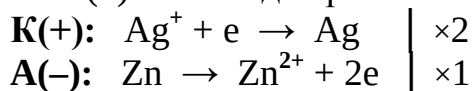
$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + (0.06/2) \times \lg(0.1) = -0.76 + (0.06/2) \times (-1) = -0.79 \text{ В.}$$

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.061 \times \lg(0.0001) = 0.80 + 0.06 \times (-4) = 0.56 \text{ В.}$$

Сопоставляем электродные потенциалы: $0.56 \text{ В} > -0.79 \text{ В}$.

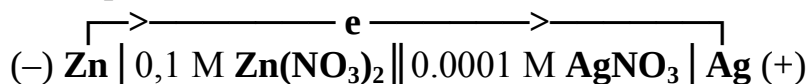
Следовательно, **Ag** – катод, **Zn** – анод.

(2) На катоде протекает катодный процесс, а на аноде – анодный:



$$(3) \text{ ЭДС} = 0.56 - (-0.79) = 1.35 \text{ В.}$$

Электрохимическая схема этого ГЭ:



Задания для тестирования 1.3.01(2) ... 1.3.30(2)

Для окислительно–восстановительной реакции из заданий 1.2.01...1.2.30 при условии, что концентрации всех ионов в ней равны 0,01 М:

- (1) написать молекулярно–ионное уравнение заданной реакции;
- (2) изобразить схему ГЭ, в котором может протекать данная реакция;
- (3) вычислить равновесные электродные потенциалы (взяв из приложения 4 стандартные значения потенциалов электродных реакций и приняв значение среднего ионного коэффициента активности равным 0,8).

(4) Установить расчетом ЭДС – будет данная реакция протекать самопроизвольно в прямом или обратном направлении:

- (а) в стандартных условиях,
- (б) при заданных значениях концентраций.

Пример выполнения задания.

Установить возможность протекания реакции по схеме:



при $T = 298 \text{ К}$ в стандартных условиях

и при заданных значениях концентраций

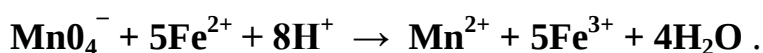
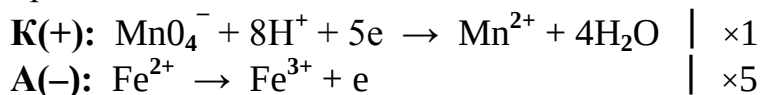
($10^{-4} \text{ М } \text{MnO}_4^-$, $10^{-2} \text{ М } \text{Mn}^{2+}$, $0.1 \text{ М } \text{H}^+$, $10^{-3} \text{ М } \text{Fe}^{3+}$, $10^{-5} \text{ М } \text{Fe}^{2+}$).

Решение.

(1) В стандартных условиях составляем схему электродных процессов:
 $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, $\varphi^0 = 1.51 \text{ В}$,

$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\varphi^0 = 0.77 \text{ В}$.

Сопоставляем стандартные электродные потенциалы: $1.51 \text{ В} > 0.77 \text{ В}$.
Следовательно, 1-й процесс – катодный, а 2-й – анодный. Складываем эти процессы:



Сопоставим молекулярно–ионное уравнение ОВР и схему реакции.
После чего, записываем молекулярное уравнение ОВР:



(2) При заданных концентрациях и $T = 298 \text{ К}$
вычисляем равновесные электродные потенциалы:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} &= \varphi^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.06 \times \lg ([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]) = \\ 0.77 + 0.06 \times \lg (10^{-3} / 10^{-5}) &= 0.89 \text{ В}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} &= \varphi^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + (0.06/5) \times \lg ([\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}]) = \\ 1.51 + (0.06/5) \times \lg (10^{-4} \times (10^{-1})^8 / 10^{-2}) &= 1.39 \text{ В}. \end{aligned}$$

Сопоставляем полученные значения электродных потенциалов:

$1.39 \text{ В} > 0.89 \text{ В}$. Следовательно, как и при стандартных условиях, 1-й процесс – катодный, а 2-й – анодный. Реакция возможна.

$$\begin{aligned} \text{ЭДС} &= \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - \varphi^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \\ (0.06/5) \times \lg ([\text{Mn}^{2+}] \times [\text{Fe}^{3+}]^5 / ([\text{Fe}^{2+}]^5 \times [\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8)) &= \\ 1.39 - 0.89 &= 0.5 \text{ В} . \end{aligned}$$

1.4. Электролиз

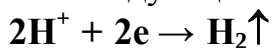
Электролиз – это процесс протекания окислительно–восстановительной реакции под действием электрической энергии, поданной в систему от внешнего источника постоянного электрического тока.

Во время электролиза на одном из электродов (*отрицательный катод*) протекает восстановительный процесс (*присоединение электронов к молекуле или положительно заряженному катиону*). А на другом электроде (*положительный анод*) идет окислительный процесс (*удаление электронов от молекулы или отрицательно заряженного аниона*).

При этом потенциал катода смещается от равновесного в сторону отрицательных значений. А потенциал анода смещается от равновесного в сторону положительных значений. Это явление называется поляризацией электродов и зависит от концентрации раствора электролита; химической природы электрода; плотности тока и других факторов.

На каждом электроде может протекать один или больше процессов. Возможность более чем одного процесса зависит от числа видов частиц, содержащихся в системе и способных участвовать в электрохимических превращениях; плотности тока; различия в значениях потенциалов возможных электродных процессов. При этом в большей мере протекает тот из процессов, осуществление которого связано с минимальной затратой энергии. В результате, в первую очередь, на катоде восстанавливаются частицы (*ионы, молекулы*) с наибольшим электродным потенциалом, а на аноде окисляются частицы с наименьшим электродным потенциалом.

В простейших расплавах присутствуют только два вида ионов электролита, и на каждом из электродов возможен только один процесс. В тоже время, водные растворы, наряду с ионами электролита, содержат также молекулы растворителя (*вода*). И соответственно, в зависимости от рН среды здесь возможны следующие процессы с участием ионов и молекул воды:



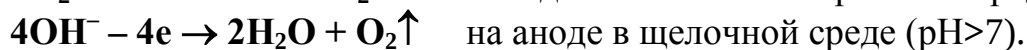
на катоде в кислой среде (рН<7);



на катоде в нейтральной и щелочной средах (рН≥7);



на аноде в кислой и нейтральной средах (рН≤7);



на аноде в щелочной среде (рН>7).

При Т=298К равновесные потенциалы выделения водорода на катоде и кислорода на аноде составляют: $E_{\text{H}_2} = -0.06\text{pH}$ и $E_{\text{O}_2} = 1.23 - 0.06\text{pH}$.

Таким образом, при электролизе водных растворов на катоде в первую очередь восстанавливаются катионы металлов, расположенные в электрохимическом ряду напряжений (ЭХРН) правее водорода (*медь, ртуть, серебро, платина, золото – см. приложение 2*). Катионы щелочных и щелочно-земельных металлов (*IA и IIA подгруппы ПСМ – см. приложение 1*), на катоде не восстанавливаются (*вместо этого выделяется водород*). А катионы остальных металлов (*расположенных в ЭХРН между водородом и алюминием*) восстанавливаются одновременно с молекулами воды.

При электролизе водных растворов с использованием «инертных» анодов (*изготавливаемых обычно из углерода или платины*) – в первую очередь, окисляются простые ионы (S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- и т.п.) в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, не превышающих 1.5В (*потенциал выделения кислорода*). В то же время, в случае наличия в растворе анионов фтора ($E^0=2.87\text{В}$) или кислородсодержащих кислот (NO_3^-

, SO_4^{2-} и т.п.), на инертном аноде разряжаются не они, а молекулы воды с выделением кислорода.

При электролизе водных растворов с использованием «активных» (*растворимых*) анодов – металлы, из которых сделаны эти аноды, постепенно переходят в раствор в виде катионов. После чего, данные металлы начинают выделяться в чистом виде уже на катоде.

Количество реагента, которое участвует в электрохимическом превращении на электроде, может быть вычислено в граммах по уравнению,

объединяющему законы Фарадея: $m = B \cdot M \cdot I \cdot \tau / (nF)$, (1.4.1)

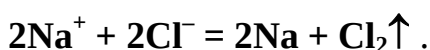
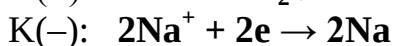
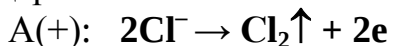
где B – выход по току (доля электричества, расходуемого на рассматриваемый электродный процесс); M – молярная масса реагента (г/моль);

I – сила тока (А); τ – время протекания процесса (с); n – число электронов, участвующих в элементарном акте рассматриваемого электродного процесса; $F = 96485$ Кл – число Фарадея. При этом, уравнение (1.4.1) применимо к любому электродному процессу (включая процессы, протекающие при электролизе, работе гальванического элемента, электрохимической коррозии и т.п.).

Приведём примеры конкретных электродных процессов.

(1) Электролиз расплава NaCl (электроды графитовые).

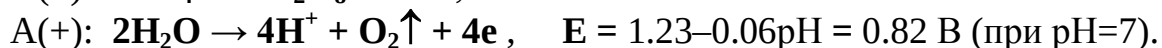
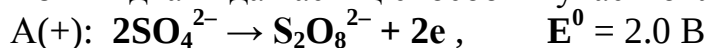
В системе содержатся только ионы Na^+ и Cl^- . Поэтому



(2) Электролиз раствора Na_2SO_4 (электроды графитовые).

В системе содержатся 3 вида частиц: Na^+ , SO_4^{2-} и H_2O .

Из них два вида частиц способны участвовать в анодном процессе:



При этом, в первую очередь, на аноде протекает тот процесс, потенциал которого наименьший (в данном случае, окисление воды). Разница между потенциалами вышерассмотренных анодных процессов достаточно велика. Потенциал анода смещается в сторону положительных значений, но не достигает значения потенциала процесса окисления сульфат-иона. Таким образом, на аноде окисляются только молекулы воды.

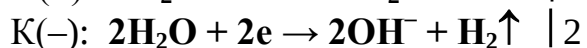
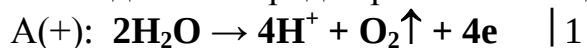
Два вида частиц способны участвовать также и в катодном процессе



К(-): $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2\uparrow$, $E = -0.06\text{pH} = -0.41 \text{ В}$ (при $\text{pH}=7$).

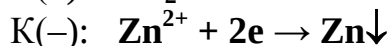
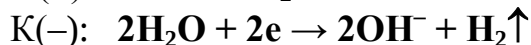
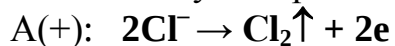
При этом, в первую очередь, на катоде протекает тот процесс, потенциал которого наибольший (в данном случае, восстановление воды). Разница между потенциалами этих катодных процессов также весьма велика. Поэтому щелочные металлы не могут быть выделены из водных растворов. Потенциал катода смещается в сторону отрицательных значений – но не достигает значения потенциала восстановления иона натрия.

Таким образом, при электролизе раствора Na_2SO_4 с графитовыми электродами на каждом электроде протекает по одному процессу



(3) Электролиз раствора ZnCl_2 (электроды графитовые).

В этом случае на аноде будет протекать один процесс, а на катоде – два:

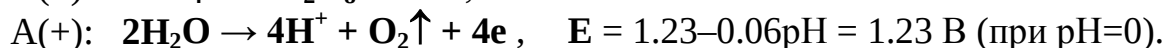
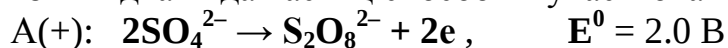


Причем то, какая доля от общего количества электричества, затрачиваемого на электролиз, пойдет на выделение на катоде цинка будет показывать величина, называемая «выходом по току на катоде».

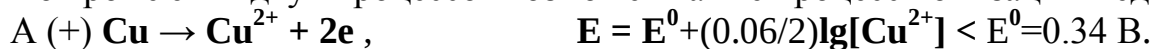
(4) Электролиз раствора 0,5 М H_2SO_4 (анод медный, катод графитовый).

Изначально в растворе содержатся 3 вида частиц: H^+ , SO_4^{2-} и H_2O .

Из них два вида частиц способны участвовать в анодных процессах:



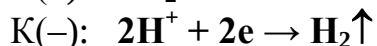
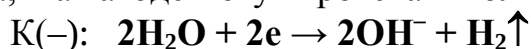
Но кроме этих двух процессов возможен также процесс ионизации меди:



И поскольку $0.34\text{В} < 1.23 < 2.0\text{В}$ – на аноде протекает ионизация меди.

В результате чего, система постепенно обогащается ещё одним видом частиц, способных участвовать в катодных процессах, наряду с указанными ранее H^+ и H_2O .

При этом, до тех пор пока ионы Cu^{2+} не достигают катодного пространства, на катоде могут протекать только два процесса:

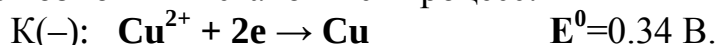


Для обоих этих процессов: $E = -0.06\text{pH} = 0.0 \text{ В}$ (при $\text{pH}=0$).

Но так как в данном случае среда кислая – в качестве основного здесь

принято указывать процесс восстановления H^+ .

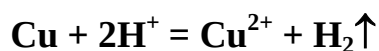
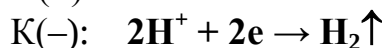
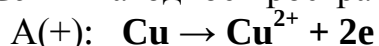
Затем, после поступления достаточного количества Cu^{2+} в катодное пространство возможным становится процесс:



Последнее значение потенциала является наибольшим из рассмотренных. Таким образом, в случае присутствия в катодном пространстве всех трёх видов частиц: (4.1) при высокой концентрации Cu^{2+} протекает процесс восстановления этих ионов; (4.2) а при низкой концентрации Cu^{2+} наряду с этим процессом протекает восстановление H^+ .

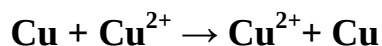
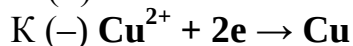
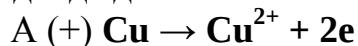
Составим уравнения реакций.

До подхода Cu^{2+} в катодное пространство:



(Отметим, что вытеснение медью водорода возможно лишь в процессе электролиза. Самопроизвольно этот процесс протекать не может).

После подхода достаточного количества Cu^{2+} в катодное пространство:



(то есть идет процесс перехода меди с анода на катод).

В случае присутствия в электролитическом растворе катионов металлов с переменной валентностью, при малых плотностях электролизного тока выделения металла на катоде может не происходить, пока полностью не пройдет например такой процесс, как: $\text{Cr}^{+6} + 3\text{e} \rightarrow \text{Cr}^{+3}$.

Помимо этого, нередко, важны процессы конвекции как во всём объёме электролизного раствора, так и особенно, в приэлектродных зонах. В частности, при хромировании, для увеличения выхода по току на катоде и общей интенсификации процесса применяют принудительную дополнительную подачу электролита (содержащего CrO_3 и H_2SO_4) перпендикулярно (через полый, порозный анод) или параллельно основной плоскости катода.

Также при электролизе часто идет активное нагревание растворов (которое может привести, в том числе, к их закипанию – для предотвращения чего необходимо обеспечивать отвод тепла от электролитической ячейки), выделение пены (которую также необходимо отводить) и т.п.

Кроме того, при электролизе может происходить выделение различных токсичных, взрывоопасных и коррозионно активных веществ (типа H_2 , Cl_2

и т.п.). В таких случаях необходимо обеспечивать достаточную степень защиты от этих веществ персонала, оборудования и окружающей среды (включая организацию безопасного отвода и утилизации данных продуктов + системы сигнальных датчиков и средств индивидуальной защиты, на случай аварийной утечки этих веществ и т.д.), либо использовать гальванические ячейки с разными прикатодным и прианодным электролитами, разделенными ионообменной мембраной (так например, как показано на рис.1.3.2 и рис.1.3.6 из предыдущего раздела данного пособия для медно–цинкового и цинк–марганцевого гальванических элементов).

Существует также много других особенностей электролитических процессов.

На практике электролиз используют:

(1) При лабораторном и промышленном получении химически чистых:

(1-1) газообразных O_2 , H_2 , Cl_2

(по реакциям: $2H_2O \xrightarrow{NaOH} O_2\uparrow + 2H_2\uparrow$
и $2NaCl + 2H_2O \rightarrow Cl_2\uparrow + 2NaOH + H_2\uparrow$);

(1-2) **F** (из расплава $HF + NaF$);

(1-3) **Na** (из расплава $NaCl$); **Mg** (из природных его соединений типа бишофита $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ или карналлита $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$);
а также **Li**, **Be**, **Ca** и некоторых других металлов из расплавов их солей, наиболее распространенных в природе;

(1-4) **Al** (из глиноземов, растворенных в расплавленном криолите при $970^\circ C$ и имеющих при этом вид:



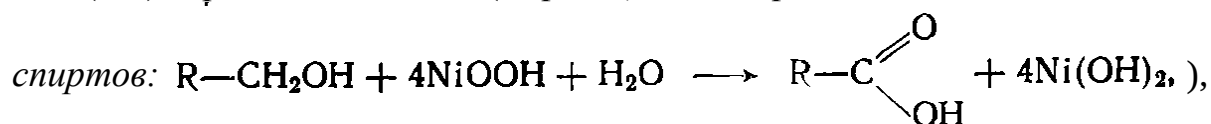
в результате электродной реакции:



(1-5) **Zn** и **Cu** (методом электроэкстракции из сульфидных полиметаллических руд); а также **Cd**, **Ni**, **Co**, **Mn** и некоторых других металлов из водных растворов их солей;

(1-6) сильных окислителей, таких как: **KMnO₄**
(по реакции: $Mn + 3H_2O + KOH \rightarrow KMnO_4 + 3,5H_2$),
H₂O₂, гипохлориты, хлораты, хроматы и т.п., –
а также ряда других неорганических соединений;

(1-7) карбоновых кислот (по реакции электрохимического окисления



анилина (из нитробензола); а также ряда других органических веществ.

(2) В ряде аналитических методов, таких как инверсионная вольтамперометрия (где электролиз используют для предварительного накопления анализируемых веществ в приэлектродном слое), электрогравиметрия (где электролизом выделяют анализируемые вещества, а затем количественно взвешивают или измеряют объем того, что выделилось) и т.д.

(3-1) Для очистки металлов (когда металл с примесями подключается к гальванической ячейке в качестве активного анода или уже находится в электролизном растворе, выделяясь затем в процессе электролиза на катоде – как например, при рафинировании черного никеля, меди, серебра, золота, свинца, олова и др.)

(3-2) и получения их мелкодисперсных порошков (активно используемых, в частности, в порошковой металлургии для изготовления металлокерамических изделий).

(4-1) Для нанесения на поверхности заготовок различной формы, сделанных из достаточно электропроводящих материалов, металлических гальванических покрытий, необходимых для:

- + защиты от коррозии (что более подробно будет рассмотрено в следующем разделе данного пособия),
- + повышения твердости и механической износостойкости (хромирование, родирование, палладирование и т.п.),
- + улучшения внешнего вида изделий (защитно-декоративные покрытия – такие например, как хромирование, никелирования, серебрение, золочение и т.п.),
- + повышения электропроводности,
- + усиления магнитных свойств,
- + улучшения отражательной способности поверхностей изделий,
- + уменьшения коэффициента трения (свинцевание, хромирование) и т.д.

При этом, заготовка подключается к гальванической ячейке, в качестве катода. Металл, который должен быть на неё нанесён – перед началом электролиза должен или уже находиться в электролизном растворе, или содержаться в материале анода. Плюс, для лучшего сцепления с электролитическим покрытием, поверхность заготовки перед проведением электролиза должна быть очищена от механических загрязнений, жировых и оксидных пленок (химическим или механическим способами, обработкой

ультразвуком и т.п.); а также, желательно, иметь необходимую степень шероховатости.

(4-2) Для нанесения металлических гальванических покрытий на поверхности заготовок, сделанных из материалов, исходно обладающих диэлектрическими свойствами (как например, различные виды резин, пластмасс и т.п.).

При этом, в целом, способы металлизации диэлектриков можно разделить на четыре вида: механические, физические, химические и электрохимические. Однако, на практике, чаще всего используют химико-гальваническую металлизацию. При которой, сначала, металл наносят на поверхность диэлектриков чисто химически. А затем уже, электрохимически.

Для этого, предварительно, соответствующим образом подготавливают поверхность диэлектрика. Эта стадия включает в себя первичную обработку (необходимую для модифицирования поверхности диэлектрика, с целью придания ей гидрофильных свойств и увеличения адгезии металла к основе – что также включает в себя ряд последовательных операций, таких как: механическая обработка, обезжиривание, очистка, травление в органических растворителях, обработка в растворе окислителей, плюс некоторые другие, необходимость которых определяется конкретной технической задачей); а также сенсibilизацию и активизацию поверхности диэлектрика (необходимую для создания там активных центров – причем, «классический» способ, применяемый для этого, включает обработку поверхности диэлектрика в растворе соли олова (II) + гидролиз последней на поверхности диэлектрика в процессе гидролизной промывки + обработку поверхности диэлектрика в растворе соли благородного металла).

Далее, на диэлектрик наносят (окунанием, из пульверизатора или иным способом) органический растворитель или эпоксидную смолу, содержащие, в качестве наполнителя, высокодисперсные порошки металлов (вместо которых, впрочем, можно использовать даже сажу – добавка которой в термoplastы в количестве 30–35% обеспечивает удельную электропроводимость последних, вполне достаточную для металлизации их в электролите меднения или никелирования).

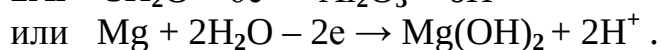
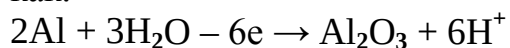
Также применяют токопроводящие слои (ТПС) на основе сульфидов металлов. Способы получения которых можно разделить на две основные группы: **(а)** образование ТПС в результате реакции химического осаждения из раствора, содержащего ионы металла и сульфидирующий агент;

(б) а также способы, основанные на сорбции поверхностным слоем диэлектрика малорастворимых веществ (например, гидроксидов металлов)

и преобразовании их в сульфиды металлов уже на поверхности диэлектрика.

После чего, подключают подготовленную заготовку в качестве катода, и проводят электролиз, как описано выше.

(5) Для дополнительной пассивации металлических изделий (*прежде всего, из алюминия, но также магния, меди, титана и др.*) путем их анодного оксидирования (*наращивания на поверхности металлической заготовки, включенной в электролизную установку в качестве анода, в процессе электролиза дополнительной поверхностной оксидной защитной оксидной пленки*), по таким например суммарным электролизным реакциям, как:



(6) Для удаления лишнего металла с заготовок произвольной формы. Впервые последний метод был применен в 30-х годах нашего столетия именно российскими инженерами. А в настоящее время этот метод стал достаточно широко применяться в связи с развитием специальных отраслей машиностроения, использующих жаропрочные и твердые сплавы. Обработка деталей из таких сплавов традиционным методом резания сопровождается большим расходом дорогостоящего инструмента. А в некоторых случаях (*например, при прошивке глубоких и узких отверстий*) электрохимический метод удаления металла (ЭХМУМ) является единственно возможным.

При этом, при анодно–гидравлической обработке (*применяемой при размерной обработке деталей сложной формы; резке листов и других форм проката; прошивке глубоких и тонких отверстий; удалении заусенцев и т.д.*) осуществляется прокачивание с большой скоростью и под большим давлением технологического раствора электролита между электродами (*где анодом служит обрабатываемая деталь*) – зазор между которыми при работе станка составляет от 0,4 до 0,1 мм.

А при анодно–механической обработке (*применяемой, в частности, при электрохимическом шлифовании и полировании*) в качестве катодов используют инструменты – при изготовлении которых электропроводящий металл (*чаще всего, никель или медь*) дополнительно соединяют с зернами абразива. И в этом случае, электрохимическое анодное растворение обрабатываемой детали сопровождается механическим съемом металла вышеупомянутыми зернами абразива.

Кроме того, если при размерной обработке больших деталей, как правило, осуществляется их односторонняя обработка (*при которой к источнику тока подключается только один катод–инструмент* –

профиль поверхности которого соответствует профилю поверхности обработанной детали, заданной по чертежу), то в иных случаях, чаще всего, одновременно применяется сразу несколько катод-инструментов.

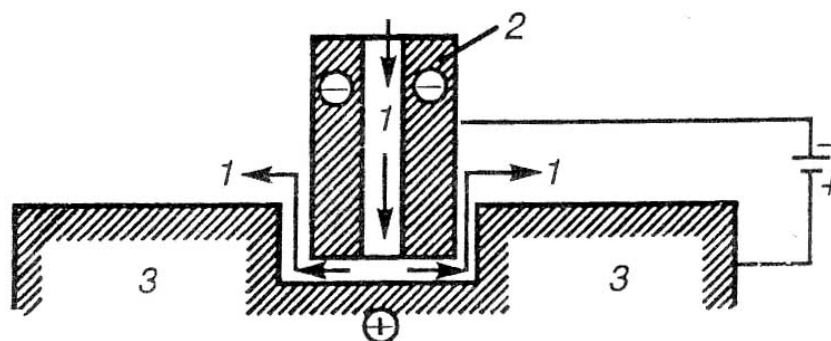


Рисунок 1.4.1 - Схема станка для электрохимического удаления металла. 1 – раствор электролита; 2 – катод-инструмент; 3 – анод-заготовка.

Основные преимущества ЭХМУМ заключаются в том, что:

- + катод-инструмент практически не изнашивается;
- + производительность станка в меньшей степени зависит от физико-химических свойств обрабатываемых металлов (*твердости, вязкости и т.п.*);
- + конструкция станка значительно проще (*так как формообразование поверхностей сложного профиля достигается поступательным перемещением инструмента – в отличие от вращательного, при механической обработке*);
- + обрабатываемая деталь подвергается меньшему температурному и силовому воздействию (*что положительно сказывается на эксплуатационных характеристиках детали*);
- + при осуществлении ЭХМУМ, в отличие от механической обработки, резко снижены вибрация и шум;
- + ЭХМУМ позволяет получить наивысший класс обработки поверхностей деталей (*остаточная неровность составляет несколько микрон*).

В то же время, ЭХМУМ имеет и существенные недостатки, такие как:

- дорогостоящая и сложная система очистки рабочего раствора электролита от шлама, ионов и соединений удаляемого металла, иных примесей^{*3};

^{*3} В частности, при осаждении катионов металла в виде гидроксида – последние образуют коллоидные растворы, фильтрация которых чрезвычайно затруднена. Коллоидный раствор характеризуется устойчивостью. Слипание частиц может не происходить или происходит очень медленно. Поэтому приходится применять специальные методы, повышающие скорость укрупнения частиц во много раз. Один из таких методов состоит в том, что в раствор добавляют вещество, способное значительно уменьшить заряд коллоидных частиц. Также коагуляции коллоидных

- необходимость изготовления разных катодов для разных видов операций.

Также к ЭХМУМ относятся и общие недостатки всех электролизных процессов, заключающиеся в весьма большой энергоёмкости этих процессов и коррозионной агрессивности используемых сред.

На следующих рисунках приведены примеры электролизных устройств, реально используемых в лабораторной практике.

При этом, в обоих приведенных примерах прикатодное и прианодное пространства разделены полупроницаемой мембраной (*диафрагмой*). Это сделано для того, чтобы исключить смешивание по химическому составу находящихся там водных растворов электролита (*называемых, соответственно, католитом и анолитом*) – но обеспечить при этом возможность переноса между ними электрических зарядов. Причем, католит и анолит могут приобретать разный химический состав как изначально (см. рисунок 1.4.2) – так и дополнительно, в ходе самого процесса электролиза (см. рисунок 1.4.3).

В последнем случае, начально как в анодную, так и в катодную ячейки заливают раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ одинаковой концентрации. Только в анодную ячейку дополнительно ещё добавляют такие поверхностно–активные добавки (*промоторы*), как фторид, хлорид, роданид или цианид аммония. Анионы этих солей, адсорбируясь на активных центрах поверхности платины, повышают перенапряжение выделения кислорода и этим увеличивают выход по току $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

Кроме того, в отдельных случаях, полупроницаемой мембрану, разделяющую католит и анолит, можно создать не только механическим, но и чисто химическим способом. Так, вместо мипластовых диафрагм «6» в общий электролит, используемый в электролизере, показанном на рис.1.4.3, можно добавить KCrO_4 – который образует в прикатодном слое защитную пленку гидроксида хрома, играющую роль диафрагмы.

растворов способствует постоянное электрическое поле в электролизере. На электродах происходит разряд коллоидных частиц и их слипание.

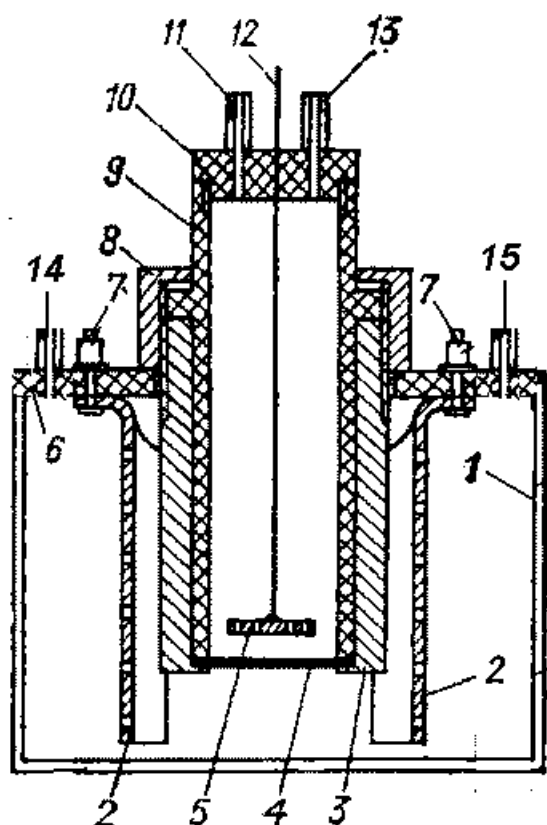


Рисунок 1.4.2.а - Электролизер для получения хлора и кислорода:
 1 – внешний корпус электролизера;
 2 – перфорированные катоды;
 3 – корпус анодной ячейки;
 4 – ионообменная мембрана, разделяющая катодный и анодный растворы; 5 – перфорированный анод; 6 – крышка катодной ячейки;
 7 – клеммы токоподвода к катодам;
 8 – титановая крышка;
 9 – фторопластовая втулка;
 10 – крышка анодной ячейки;
 11 – штуцер для заполнения анодной ячейки (*раствором NaCl*);
 12 – токоподвод к аноду;
 13 – штуцеры для отвода образующихся хлора и кислорода;
 15 – штуцер для заполнения катодной ячейки (*раствором NaOH*).

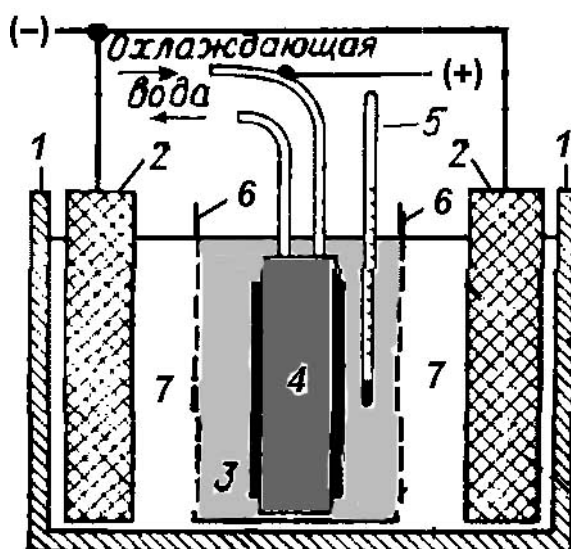


Рисунок 1.4.2.б - Электролизер для получения $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$:
 1 – внешний корпус;
 2 – графитовые катоды;
 3 – анодная ячейка с мипластовыми диафрагмами;
 4 – пустотелый платино-титановый анод-холодильник со штуцерами для пропускания охлаждающей воды;
 5 – термометр;
 6 – мипластовые диафрагмы, разделяющие катодный и анодный растворы;
 7 – катодная ячейка.

Задания для тестирования 1.4.01 ... 1.4.30

Для случая электролиза раствора вещества **A** при pH=5:

- (1) написать уравнения на аноде и катоде;
- (2) составить молекулярно–ионные и молекулярные уравнения реакций;
- (3) вычислить количество веществ, образующихся на аноде и катоде
(в граммах, молях, моль–эквивалентах).

Таблица 1.4.1 – Данные для решения заданий

Номер задания	Вещ-во A	анод	катод	I, A	τ	B_A	B_K
1.4.01	SnSO ₄	гр.	Sn	2.68	1 ч	1.0	0.9
1.4.02	CuSO ₄	Cu	гр.	9.65	100 с	1.0	1.0
1.4.03	ZnSO ₄	гр.	Zn	96.5	1 с	1.0	0.7
1.4.04	ZnSO ₄	Zn	гр.	100	26.8 ч	0.8	0.7
1.4.05	SnSO ₄	Sn	гр.	1	0.268 ч	0.8	0.9
1.4.06	CoSO ₄	Co	Co	10	2.68 ч	0.6	0.7
1.4.07	MnSO ₄	Mn	гр.	100	2.68 ч	1.0	0.6
1.4.08	FeSO ₄	Fe	Fe	100	26.8 ч	0.9	0.8
1.4.09	Pb(NO ₃) ₂	гр.	гр.	10	0.268 ч	1.0	0.7
1.4.10	ZnSO ₄	гр.	Zn	0.965	200 с	1.0	0.5
1.4.11	Cu(NO ₃) ₂	гр.	гр.	10	2.68 ч	1.0	1.0
1.4.12	AgNO ₃	Ag	Ag	26.8	10 ч	1.0	1.0
1.4.13	H ₂ SO ₄	Ni	Ni	0.268	100 ч	0.7	0.8
1.4.14	K ₂ SO ₄	гр.	гр.	10	96.5 с	1.0	1.0
1.4.15	NiSO ₄	гр.	гр.	96.5	10 с	1.0	0.6
1.4.16	CdSO ₄	Cd	Cd	965	10 с	0.5	0.5
1.4.17	CdSO ₄	гр.	гр.	9.65	10 с	1.0	0.5
1.4.18	FeSO ₄	Fe	гр.	26.8	10 с	0.8	0.5
1.4.19	CdSO ₄	Cd	Cd	2.68	1 ч	0.6	0.7
1.4.20	CrCl ₃	Cu	Fe	15	10 с	0.9	0.8
1.4.21	MnSO ₄	Cu	Fe	15	10 с	1.0	0.4
1.4.22	HCl	Zn	Fe	10	10 с	0.5	1.0
1.4.23	Na ₂ S	Cu	Fe	10	10 с	0.8	1.0
1.4.24	Cr ₂ (SO ₄) ₃	гр.	Fe	15	10 ч	1.0	0.8
1.4.25	CrCl ₃	Cu	Fe	15	1.5 ч	0.9	1.0
1.4.26	MnSO ₄	Cu	Fe	15	1.5 ч	1.0	1.0
1.4.27	HCl	Zn	Fe	10	1.5 ч	0.5	0.5
1.4.28	Na ₂ S	Cu	Fe	10	1.5 ч	0.8	0.8
1.4.29	Na ₂ S	гр.	гр.	25	1 ч	1.0	1.0
1.4.30	Cr ₂ (SO ₄) ₃	Ag	Fe	15	2.5 ч	1.0	0.9

Примечания: «гр.» – графит; τ – время электролиза; I – сила тока (A), B_A и B_K – выход по току на аноде и катоде.

1.5. Коррозия

Коррозия – это разрушение металла под физико–химическим воздействием окружающей среды. Если средой является раствор электролита, говорят об электро–химической коррозии (ЭХК). В остальных случаях говорят о химической коррозии (*которую обычно делят на газовую и коррозию в растворах неэлектролитов*).

Различные участки металлической поверхности отличаются значениями своих электродных потенциалов – что связано с химической или структурной неоднородностью этих поверхностей, а также различием концентраций реагентов, содержащихся в растворе (H^+ , O_2 и т.д.). При этом, на участках с наиболее высокими значениями потенциала протекают катодные процессы (*а на участках с наиболее низкими значениями потенциала – анодные процессы*). В связи с чем, принято говорить об анодных и катодных участках поверхности.

ЭХК металла возможна, если

$$E_K > E_{Me}, \quad (1.5.1)$$

где E_K – потенциал катодных участков поверхности, а E_{Me} – потенциал корродирующего металла (*равный потенциалу анодных участков поверхности*).

Разность между значениями этих электродных потенциалов соответствует ЭДС микрогальванических пар:

$$\text{ЭДС} = E_K - E_A > 0. \quad (1.5.2)$$

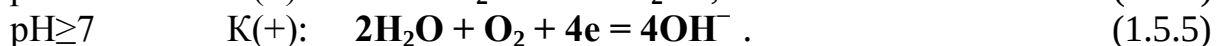
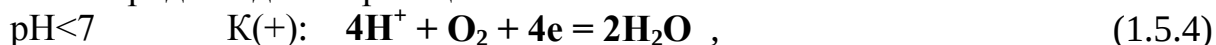
Вся энергия, выделяющаяся в результате электрохимической реакции, рассеивается в окружающей среде в виде тепла.

На анодных участках протекают процессы ионизации металлов.

Например, $A(-): Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$. (1.5.3)

А характер катодных процессов зависит от присутствия в окружающей среде кислорода, величины pH раствора электролита и других факторов.

Так катодные процессы в присутствии кислорода приводят к коррозии с кислородной деполяризацией:



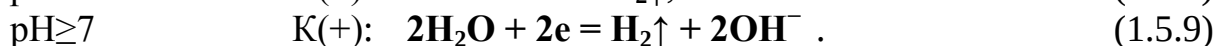
Равновесный потенциал этих процессов при 25°C

$$E_{K1} = 1,23 - 0,06pH + 0,015lgPO_2 \quad (1.5.6)$$

или упрощенно (*при давлении кислорода 1 атм*)

$$E_{K1} = 1,23 - 0,06pH. \quad (1.5.7)$$

А при отсутствии кислорода катодные процессы приводят к коррозии с водородной деполяризацией:



Равновесный потенциал этих процессов при 25⁰С

$$E_{K2} = -0,06pH - 0,03lgP_{H_2} \quad (1.5.10)$$

или упрощенно (при давлении водорода 1 атм)

$$E_{K2} = -0,06pH. \quad (1.5.11)$$

В соответствии с соотношением 1.5.1, возможно 3 случая поведения металлов.

1) Если $E_{Me} > E_{K1} > E_{K2}$, металлы не подвергаются коррозии (например Au или Pt).

2) Если $E_{K1} > E_{Me} > E_{K2}$, возможна коррозия металла с кислородной деполяризацией (например Cu).

3) Если $E_{K1} > E_{K2} > E_{Me}$, возможна коррозия металла как с кислородной, так и с водородной деполяризацией (например Zn в кислой среде).

На диаграмме 1.5.1 три выше рассмотренных случая коррозии металлов отвечают трем зонам, отделенным одна от другой линиями $E = f(pH)$.

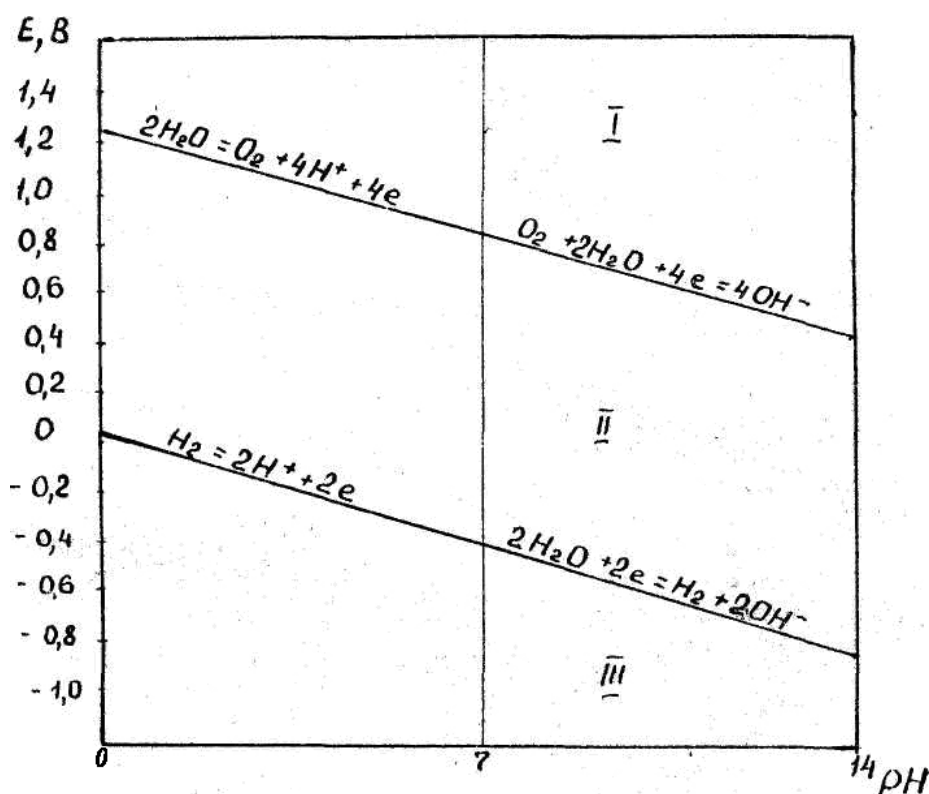
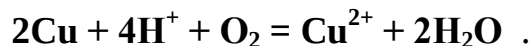
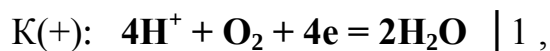
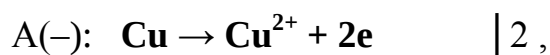


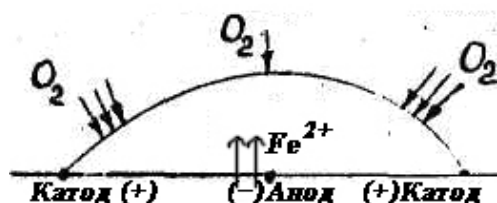
Рисунок 1.5.1 - Зависимость равновесного потенциала катода (E) от pH для водных растворов при 25⁰С.

Для получения общего уравнения реакции, протекающей при коррозии металла, необходимо сложить уравнения анодного и катодного процессов. Так например, при коррозии меди в кислой среде протекают следующие процессы:



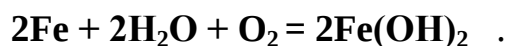
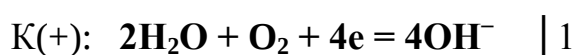
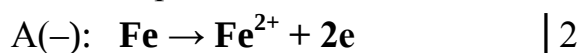
ЭХК поверхностных участков металлических конструкций чаще всего связана с появлением на этих участках капель воды или раствора электролита (что представляет собой пример «мокрой» атмосферной коррозии).

При этом, обычно, в центре капли содержание растворенного газообразного кислорода ниже, чем по её краям. В результате чего, и потенциал на поверхности металла в центре капли оказывается ниже (что соответствует анодному участку), чем по её краям (что соответствует катодным участкам).

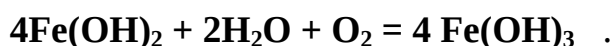


$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{C_{\text{OH}^-}^4}$$

Таким образом, общее уравнение «мокрой» атмосферной ЭХК железа будет выглядеть следующим образом:



Но при этом нужно учитывать, что в нейтральной среде $\text{Fe}(\text{OH})_2$ неустойчив и под действием кислорода воздуха и воды легко переходит в $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



А кроме того, значения потенциалов анодных и катодных участков отличаются от стандартных и должны вычисляться подстановкой в уравнение Нернста концентраций Fe^{2+} и OH^- , определяемых исходя из произведения растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_2$, как показано на следующем примере:



Обозначим $[\text{Fe}^{2+}] = x$, $[\text{OH}^-] = 2x$. Тогда $\text{ПР} = x \cdot (2x)^2 = 4x^3$.

Отсюда $x = [\text{Fe}^{2+}] = 5.82 \cdot 10^{-6}$ моль/л , $[\text{OH}^-] = 2x = 1.164 \cdot 10^{-5}$ моль/л ,

$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg(1.164 \cdot 10^{-5}) = 4.93$, $\text{pH} = 14 - 4.93 = 9.07$.

В результате, потенциал анодных участков:

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = E^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg[\text{Fe}^{2+}] = -0,44 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg(5,82 \cdot 10^{-6}) = -0,60 \text{ В}$$

потенциалы катодных участков, применительно к кислородной и водородной деполяризации: $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1.23 - 0.06 \cdot \text{pH} = 1.23 - 0.06 \cdot 9.07 = 0.70 \text{ В}$

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0.06 \cdot \text{pH} = -0,06 \cdot 9.07 = -0.53 \text{ В} ;$$

и соответственно, $E_{\text{K1}} > E_{\text{K2}} > E_{\text{Me}}$ ($0.70 \text{ В} > -0.53 \text{ В} > -0.60 \text{ В}$).

Также, помимо вышерассмотренной атмосферной, важными разновидностями ЭХК являются коррозия в морской воде (*которая является гораздо более коррозионно-агрессивной средой, чем атмосферная влага*), подземная (почвенная) коррозия, электрокоррозия (*например, под действием блуждающих токов, возникающих из-за наличия недостаточно изолированного внешнего источника постоянного тока*) и т.д.

Кинетическая оценка коррозионной стойкости металла основана на опытных данных. Из научных исследований и практического опыта известно, что при одинаковой химической активности различные металлы ведут себя по-разному. Так некоторые химически активные металлы (*хром, титан, алюминий, магний*) при определенных условиях проявляют большую коррозионную устойчивость. Объясняется это тем, что одни из этих металлов (*хром, титан*) легко пассивируются; тогда как другие (*алюминий, магний*) покрываются плотной газо- и водонепроницаемой оксидной пленкой.

В то же время, пористые газо- и водонепроницаемые пленки, состоящие из гидроксидов и оксидов железа переменного состава, только усиливают коррозию этого металла. Поэтому, для защиты конструкций, сделанных из сплавов на основе железа приходится применять специальные методы. Одним из них является уменьшение агрессивности коррозионной среды.

С этой целью отдается предпочтение таким составам раствора электролита, которые содержат пассивирующие ионы взамен активирующих.

К числу ионов, вызывающих пассивацию металла и замедляющих его коррозию, относятся нитраты (*которые в отдельных случаях успешно применяются при электрохимической обработке*), а также хроматы (*образующиеся в процессе электролиза*).

А анионы хлора, наоборот, относятся к числу активирующих ионов. Коррозия металлов в растворах хлоридов протекает особенно быстро (*в частности, из-за более активного разрушения в присутствии хлоридов защитной оксидной пленки на поверхности металлов*). Поэтому, при применении хлоридов защита конструкций от коррозии имеет особенно большое практическое значение.

Для уменьшения скорости коррозии в раствор электролита могут добавлять также органические ингибиторы (*тиомочевину, уротропин, производные аминов*) – образующие на поверхности металла дополнительную защитную пленку, уменьшающие электропроводность среды и т.д.

Ещё одним хотя и достаточно дорогим, но одним из наиболее надежных направлений защиты от ЭХК является применение легированных сплавов.

Также для защиты оборудования от ЭХК широко применяют различные покрытия. При этом, наружные поверхности деталей и конструкций защищают от коррозии путем нанесения лакокрасочных, керамических, эмалевых и металлических покрытий. Тогда как, внутренние поверхности чаще защищают полимерными покрытиями.

Металлические покрытия делятся на катодные и анодные. Примером катодных покрытий могут служить медь, олово, свинец или никель по отношению к железу. Однако, при нарушении таких покрытий железо в обычных условиях будет разрушаться даже более активно, чем без них. Примером анодных покрытий могут служить цинк или алюминий по отношению к железу. Причем, в обычных условиях конструкционное железо не будет разрушаться даже при нарушении таких покрытий (*но в случае, например, вышеупомянутой электрокоррозии, наблюдается обратный процесс, и применяются именно катодные покрытия*).

Кроме того, существует два вида электрозащиты.

Протекторная электрозащита основана на принципе работы гальванического элемента. Для её осуществления протектор, изготовленный из металла с большим отрицательным электродным потенциалом (*цинк, алюминий, магний*), присоединяют к защищаемой стальной конструкции, находящейся в постоянном контакте с раствором электролита.

При этом, на поверхности протектора начинается анодное растворение металла. А защищаемая конструкция становится катодом. И на её поверхности происходит восстановительный процесс.

Вторым видом электрозащиты является устройство, работающее по принципу электролиза. Для осуществления такой защиты, вблизи от защищаемой стальной конструкции в электропроводящей среде устанавливается вспомогательная деталь, изготовленная из малолегированной стали. После чего деталь и конструкция подключаются к источнику постоянного тока таким образом, чтобы защищаемая конструкция стала катодом

(а вспомогательная деталь – соответственно, анодом).

Задания для тестирования 1.5.01 ... 1.5.30

Для заданной системы из двух металлов, находящейся в коррозионной среде, написать уравнения анодного и катодного процессов и уравнение химической реакции с учётом pH водной среды и наличия (или отсутствия) кислорода.

Таблица 1.5.1 – Условия системы для решения заданий

Номер задания	Система	pH	O ₂	Номер задания	Система	pH	O ₂
1.5.01	Fe–Zn	4	+	1.5.16	Fe–Sn	9	+
1.5.02	Fe–Zn	4	–	1.5.17	Zn–Cu	9	–
1.5.03	Fe–Sn	4	+	1.5.18	Zn–Cu	9	+
1.5.04	Fe–Sn	4	–	1.5.19	Sn–Cu	9	–
1.5.05	Zn–Cu	4	+	1.5.20	Sn–Cu	9	+
1.5.06	Zn–Cu	4	–	1.5.21	Fe–Cu	9	+
1.5.07	Sn–Cu	4	+	1.5.22	Fe–Cu	9	–
1.5.08	Sn–Cu	4	–	1.5.23	Fe–Ni	9	+
1.5.09	Fe–Cu	4	+	1.5.24	Fe–Ni	9	–
1.5.10	Fe–Cu	4	–	1.5.25	Zn–Ni	4	+
1.5.11	Zn–Sn	4	–	1.5.26	Zn–Ni	4	–
1.5.12	Zn–Sn	4	+	1.5.27	Cu–Ni	9	+
1.5.13	Fe–Zn	9	–	1.5.28	Cu–Ni	9	–
1.5.14	Fe–Zn	9	+	1.5.29	Sn–Ni	4	+
1.5.15	Fe–Sn	9	–	1.5.30	Sn–Ni	4	–

2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

2.1. Общая классификация электрохимических методов анализа

Можно выделить 4-е основных типа электрохимических методов анализа.

(1) Вольтамперометрия. Измеряемый параметр – сила тока, проходящего через раствор при фиксированной разности потенциалов между индикаторным электродом и электродом сравнения. Для количественного анализа используется зависимость величины тока от концентрации анализируемого иона в исследуемом растворе. А в основе качественного анализа лежит величина потенциала полуволны, определяемая природой иона.

(2) Потенциометрия. Измеряемый параметр – ЭДС гальванической ячейки, состоящей из индикаторного электрода и электрода сравнения. Для количественного анализа используется зависимость потенциала индикаторного электрода от активности потенциалопределяющих ионов в анализируемом растворе. А для качественного анализа применяются электроды, величина потенциала которых зависит от содержания в исследуемых растворах ионов только определенного вида, в сочетании с различными методами титрования как определяемых, так и дополнительных к ним ионов (*с которыми определяемые ионы образуют комплексные, малодиссоциированные, газообразные или малорастворимые соединения и т.д.*).

(3) Кулонометрия. Измеряемый параметр – количество электричества, протекающее через электролитическую ячейку за определенное время при заданной разности потенциалов между электродами или силе тока. При этом, количество определяемого вещества, выделившееся на рабочем электроде в результате электролиза, рассчитывается по закону Фарадея.

(4) Кондуктометрия. Измеряемый параметр – электропроводность раствора в электролитической ячейке при пропускании через неё постоянного или переменного тока с заданными характеристиками (*силой, частотой и т.д.*).

Методы вольтамперометрии, как наиболее многочисленные и разнообразные в ряду электрохимических методов анализа, будут рассмотрены отдельно в разделе 2.3 данного пособия.

Потенциометрические методы анализа можно дополнительно разделить на прямые (*в которых используются индикаторные электроды, непосредственно селективные к ионам, содержание которых в растворе требуется определить*) и косвенные (*потенциометрическое титрование*).

При этом, механизм реакций, используемых при потенциометрическом титровании, может быть:

(1) кислотно–основным;

- (2) осадительным;
- (3) комплексообразовательным
- (4) либо окислительно–восстановительным.

Кислотно–основное титрование проводится с использованием, в качестве индикаторного, рН–электрода (*селективного к содержанию в растворах ионов водорода – см. рис.1.3.5 из раздела 1.3 данного пособия*).

Титрование по механизмам осаждения и комплексообразования проводится с использованием, в качестве индикаторных, электродов 1-го рода, обратимым к катионам, осаждаемым или связываемым в комплексные соединения, или соответствующих ион–селективных электродов.

Окислительно–восстановительное титрование проводится с использованием, в качестве индикаторного, редокс–электрода (*потенциал которых изменяется в зависимости от величины суммарного потенциала всех окислительно–восстановительных химических реакций, протекающих в исследуемом растворе во время его анализа – см. раздел 1.3 данного пособия*).

В основе потенциометрической индикации конечной точки титрования классическим способом, при любом механизме, лежит скачек потенциала индикаторного электрода в точке эквивалентности.

В качестве электрода сравнения, чаще всего используется хлор–серебряный 3-фазный электрод 2-го рода, заполненный электролитом с известным содержанием хлорид–ионов (*см. раздел 1.3 данного пособия*).

В хронопотенциометрии контролируется изменение во времени разницы потенциалов индикаторного и сравнительного при прохождении через измерительную ячейку тока определенной величины. Этот метод применяются главным образом для изучения кинетики электродных реакций.

Устройство же и принцип работы рН-метров (*и иономеров, в целом*), как приборов, наиболее широкоиспользуемых в электрохимическом анализе, более подробно будет рассмотрено в разделе 2.2. данного пособия.

В основе кулонометрического определения лежит связь между количеством электричества, прошедшим через электролитическую ячейку, и количеством вещества, вступившим при этом в электрохимическую реакцию. Эта связь выражается уравнением Фарадея.

По технике выполнения кулонометрические определения принято разделять на потенциостатические (*при контролируемом и постоянном потенциале рабочего электрода*) и гальваностатические (*при постоянной силе тока*). При этом, потенциостатическая кулонометрия применяется, в основном, для прямых определений. А гальваностатическая – по большей части, для кулонометрического титрования.

Кулонометрическое титрование ведут при контролируемой силе тока. При этом, в раствор добавляют вещество, из которого электрохимически получается некоторый промежуточный компонент, способный быстро и количественно реагировать с определяемым веществом.

Например, при определении этим методом 8-оксихинолина, электролизу подвергается раствор, содержащий определяемое вещество и KBr. При пропускании через этот раствор тока, весь выделяющийся на аноде газообразный бром немедленно вступает в реакцию с 8-оксихинолином. В результате, свободный бром не появляется в растворе до тех пор, пока весь 8-оксихинолин в растворе не будет израсходован. И появление свободного брома свидетельствует о достижении точки эквивалентности.

Получаемая картина сходна с обычным титрованием – с той только разницей, что титрант не добавляется извне, а генерируется в ячейке. При этом, также как и обычное титрование, кулонометрическое можно разделить по механизмам реакций на кислотно–основное, окислительно–восстановительное и титрование по механизмам осаждения и комплексообразования.

При кислотно–основном титровании в качестве вещества, генерирующего титрант (*протоны или ионы гидроксила*), используется вода. В этом случае, в ячейку для увеличения проводимости раствора добавляют так называемый вспомогательный электролит (*как правило, сульфат или реже хлорид щелочного металла*), ионы которого не вступают в реакцию на электродах.

А для индикации конечной точки титрования используют не только электрохимические (*амперо- либо потенциометрические*), но и фотоколориметрические, а также иные способы.

Кроме того, к потенциостатической кулонометрии принято относить методы весового электролиза (*когда электролиз используется только для выделения элементов – а их определение проводится весовым методом*) и внутренний электролиз (*протекающий в гальванической ячейке без приложения внешнего напряжения – а под действием собственной разности потенциалов её электродов*).

Кондуктометрический анализ основан на изменении электропроводности анализируемого образца, вследствие изменения его химического состава в межэлектродном пространстве. При этом, кондуктометрия, также, как и в ранее рассмотренных случаях потенциометрического и амперометрического анализа, включает как прямые методы анализа (*используемые, например, в солемерах*), так и косвенные (*используемые, например, в газовом анализе*). А кроме того, может проводиться с применением как постоянного, так и переменного тока (*включая хронокондуктометрию, импедансный анализ, низкочастотное и высокочастотное титрование и т.п.*).

Также могут осуществляться прямые кондуктометрические определения потенциостатическим методом. Они проводятся на установке, где электролитическая ячейка подключается к источнику напряжения, величина которого задается и поддерживается с необходимой точностью. Эта ячейка, как и в ранее рассмотренных случаях потенциометрического анализа, содержит, как правило, два электрода: (1) вспомогательный неполяризуемый и (2) рабочий поляризуемый, потенциал которого задается и контролируется относительно неполяризуемого электрода. Реже используются трехэлектродные ячейки, в которых потенциал рабочего электрода задается относительно третьего электрода – электрода сравнения.

При этом, потенциал рабочего электрода задается таким образом, чтобы определяемое вещество вступало на нём в реакцию окисления или восстановления – в результате которой в аналитической ячейке протекал предельный диффузионный ток. Тогда, по мере протекания электролиза, определяемое вещество в аналитической ячейке будет расходоваться. Вследствие чего, будет уменьшаться его концентрация (*и соответственно, предельный диффузионный ток реакции с его участием*) – до тех пор, пока всё определяемое вещество в ячейке не будет израсходовано. При этом, ток в аналитической ячейке упадет до постоянного, весьма малого уровня – что и будет служить показателем завершения реакции. Убыль силы тока в процессе электролиза происходит по экспоненциальному закону. И электролиз заканчивают тогда, когда сила тока уменьшится до менее 1% от исходной величины.

2.2. Устройство и принцип работы рН-метров (иономеров)

Иономеры (*или более узко, рН-метры*) наиболее широко используются в инструментальном электрохимическом анализе.

При этом, рН-метром называется прибор, служащий для измерения водородного показателя, характеризующего активность ионов водорода в растворах, воде, пищевой продукции и сырье, объектах окружающей среды и производственных системах непрерывного контроля технологических процессов (*в том числе, в агрессивных средах*).

Действие рН-метра основано на измерении величины разности потенциалов электродной системы (ЭДС), которая пропорциональна активности ионов водорода в растворе.

Измерительная схема, по сути, представляет собой вольтметр, проградуированный непосредственно в единицах рН для конкретной электродной системы (*состоящей, обычно, из «стеклянного» измерительного электрода и вспомогательного хлорсеребряного*).

Входное сопротивление рН-метра должно быть очень высоким – т.к. входной ток у него не более 10^{-10} А (*а у хороших приборов менее 10^{-12} А*) при сопротивлении изоляции между входами не менее 10^{11} Ом (*что обусловлено высоким внутренним сопротивлением «стеклянного» электрода*). Это основное требование к входной схеме прибора.

Исторически, сначала ЭДС измерялась компенсационным методом – с помощью потенциометра и чувствительного гальванометра. Когда такая схема в равновесии (*т.е. ток через гальванометр не течет, и нагрузка на электроды не действует*), ЭДС корректно отсчитывается по шкале входящего в эту схему потенциометра.

Так же применялся метод с баллистическим гальванометром. При котором, сначала, от электродов заряжался конденсатор, который затем разряжался на рамку гальванометра, максимальное отклонение коей пропорционально заряду конденсатора (*а следовательно, напряжению*).

Далее, появились приборы с входным усилителем на электронных лампах. При этом, специальные «электрометрические» лампы имели ток утечки сетки порядка пикоампер – что позволяет получать большие входные сопротивление. Но недостатком таких схем являлся большой дрейф и уход калибровки, из-за неизбежного старения и изменения характеристик лампы.

Решить проблему дрейфа и одновременно высокого входного сопротивления позволили компенсационные схемы с усилителем, построенным по принципу «модулятор—демодулятор». В них механический ключ (*вибропреобразователь*) по-очередно соединяет небольшой конденсатор с входом и цепью обратной связи. И если постоянные напряжения на этих устройствах отличаются – то через конденсатор протекает небольшой переменный ток, который создает переменное напряжение на сеточном резисторе входной лампы. Далее пульсации усиливаются несколькими каскадами и поступают на фазочувствительный демодулятор (*в простейшем случае, такой же вибропреобразователь, электромагнит которого включен параллельно электромагниту 1-го*). В результате, на выходе получается напряжение, пропорциональное разности напряжений на входе. Причем, цепь обратной связи (*резистивный делитель*) задает общий коэффициент усиления, позволяющий поддерживать на входе усилителя нулевую разность напряжений. Эта схема была практически лишена дрейфа – т.к. усиление её мало зависело от степени износа ламп. Снизилась и требования к самим лампам (*вместо дорогих электрометрических стало возможным применять массовые приёмно-усилительные лампы*). Так работает, в частности, отечественный российский прибор «рН-340».

В более поздних моделях вместо контактного преобразователя применялся динамический конденсатор (*позднее, ключ на*

фотосопротивлении, освещаемом импульсами света – как например, в иономере «ЭВ-74»).

А лампы на входе сменились полевыми транзисторами.

Помимо вышесказанного, так как ЭДС электродной системы сильно зависит от температуры – важной является и схема термокомпенсации рН-метра. Изначально, в качестве неё, применялись: (1) медные термометры сопротивления, включенные в сложные мостовые схемы обратной связи; (2) или потенциометр со шкалой в градусах, ручкой которого устанавливали значение температуры, измеренное ртутным термометром. Такие схемы имели большое число подстроечных резисторов и были крайне сложны в настройке и калибровке. Сейчас датчик температуры работает на отдельный аналого-цифровой преобразователь, и все необходимые корректировки вносит микроконтроллер.

Примерная зависимость напряжения от рН для системы со «стеклянным» и хлорсеребряным электродами следующая.

Большинство современных «стеклянных» электродов делают так, чтобы в паре с хлорсеребряным в нейтральной среде ($\text{pH}=7$) они давали ЭДС, примерно равную нулю; при щелочном рН, *(но, обычно, не более 14 – каковая величина является пределом для «стеклянных» электродов)* напряжение на выходе датчика варьировалось от 0 до $-0,41$ В; а при кислотном рН напряжение на выходе датчика изменялось в пределах от 0 до $+0,41$ В.

Две главные настройки *(крутизна усиления и смещение нуля)* выполняются при калибровке по буферным растворам с точно известным значением рН. Так же настраивается и так называемая «изопотенциальная точка» *(значение рН при котором ЭДС системы не зависит от температуры)*. Причем, современные электродные системы *(за исключением специальных электродов для сильных кислот и щелочей)* делают с изопотенциальной точкой около $\text{pH} = 7$ *(при ЭДС в пределах 50 мВ)*. Эти характеристики указываются отдельно для каждого «стеклянного» электрода.

Чаще всего, в настоящее время, «стеклянный» электрод делают в виде стеклянного шарика с толщиной стенок $0,06\text{--}0,1$ мм, наполненного раствором кислоты или соли, в который для контакта погружена платиновая проволока. Поверхность стекла такого шарика в растворе приобретает потенциал, величина которого зависит от концентрации водородных ионов в растворе. Подробнее см. рис.1.3.5 из раздела 1.3 данного пособия.

В растворах с одинаковой концентрацией водородных ионов на внутренней и на внешней поверхности стеклянного электрода возникают также потенциалы, отличающиеся друг от друга. Эта разность потенциалов носит название потенциала асимметрии. Потенциал асимметрии может иметь значение от нескольких милливольт *(в случае тонкостенных*

электродов из мягкого стекла) до сотых долей вольта (у толстостенных электродов из тугоплавкого стекла). Для уменьшения потенциала асимметрии «стеклянный» электрод выдерживают в воде или в 0,1 н соляной кислоте.

В области рН от 2 до 9 потенциал «стеклянных» электродов линейно зависит от рН раствора. В тоже время, при $\text{pH} < 2$ и $\text{pH} > 9$ наблюдаются отклонения от вышеупомянутой линейной зависимости, увеличивающиеся с увеличением кислотности либо основности раствора.

При этом, в щелочных средах «стеклянный» электрод начинает проявлять свойства электрода, обратимого по отношению к ионам щелочных металлов. Величина погрешности зависит как от сорта стекла электрода, так и от природы щелочных ионов в растворе и температуры этого раствора. Лучшими стёклами можно считать известково–натриевые, худшими – калиевые. Введение в стекло лития увеличивает область применимости стеклянного электрода до рН 13 – но одновременно, повышается его сопротивление. Наибольшие отклонения при определённом сорте стекла наблюдаются в растворах LiOH и NaOH, наименьшие – с KOH.

Величина потенциала асимметрии «стеклянного» электрода изменяется с течением времени. Поэтому, определение рН растворов производят по калибровочному графику «рН–ЭДС». И в случае если потенциометр для измерения рН градуирован в единицах рН, прибор каждый день перед началом измерений следует регулировать по буферному раствору с точно известным значением рН.

Постоянные времени «стеклянных» электродов лежат в пределах от 1 до 10 с. При этом, время стабилизации показаний увеличивается с понижением температуры, уменьшением скорости протекания раствора и при загрязнении электродов. В тоже время, существуют и электроды, которые можно использовать при повышенных температурах (до 150°C).

Существует несколько теорий, объясняющих действие «стеклянных» электродов. Например, щелочные катионы, связанные с силикатными анионами стекла в кристаллическую решётку (*силикатный скелет*), могут уходить из неё в раствор. А на их место, при этом, могут приходить из раствора другие катионы. В кислом растворе ионы водорода, как самые малые по радиусу, могут занять место любого катиона. В таком случае, стеклянная поверхность приобретает свойства водородного электрода. В тоже время, в щелочном растворе свободные места в кристаллической решётке занимают катионы щелочного металла (*в зависимости от радиуса катиона и свободного пространства в силикатном скелете*), и «стеклянный» электрод при этом приобретает свойства металлического электрода.

Конструкции стеклянных электродов разнообразны. В частности, для измерения рН поверхностей кожи, бумаги и т.п. применяются

«стеклянные» электроды с плоской мембраной..А для измерений в вязких средах и для медицинских целей – кольцевидные и игольчатые электроды. Кроме того, для повышения механической прочности одну из поверхностей мембраны некоторых «стеклянных» электродов покрывают металлом.

Также существуют конструкции проточных «стеклянных» электродов – выполненные в виде трубки, внутри которой протекает исследуемый раствор.

Со «стеклянными» электродами можно проводить измерения рН в присутствии окислителей, восстановителей, каталитических ядов, а также в присутствии ионов тяжёлых металлов – т.е. они могут применяться для большинства растворов, и потому, получили наиболее широкое применение (*хотя, в принципе, для измерения рН могут применяться также хингидронные и сурьмяные и иные типы электродов*).

При этом, вспомогательный хлор–серебрянный электрод может быть выполнен как в виде модуля, отдельно погружаемого в исследуемый раствор и подключаемого к рН-метру, так и смонтирован в одном корпусе с измерительным электродом (*образуя, вместе с оным, так называемый «комбинированный электрод»*).

А аналогичные системы, где в стеклянную мембрану внедрены избыточные количества уже не водорода, а различных других элементов, образуют ион–селективные электроды, с помощью которых обычный рН-метр может быть легко преобразован в иономер – являющийся устройством, позволяющим определять как качественное, так и количественное содержание в жидких растворах не только H^+ , но и множества других катионов и анионов (*таких как: Na^+ , K^+ , Ag^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cl^- , Br^- , I^- , F^- , NO_3^- , NO_2^- , CN^- , NH_4^+ и т.д.*).

В качестве современного примера такого устройства можно привести иономер «Эксперт». На котором количественное содержание тех или иных ионов может быть определено – не только непосредственно (*с помощью соответствующих ион–селективных электродов*), но и опосредованно (*по изменению содержания ионов, «дополнительных» к определяемым, измеряемому в результате процедуры потенциометрического титрования*). Кроме того, в режиме милливольтметра это же устройство способно определять «редокс–потенциал» жидких сред (*равный суммарной ЭДС всех окислительно–восстановительных реакций, способных количественно протекать в анализируемой системе в рассматриваемых условиях*) и т.п. А при наличии дополнительных датчиков – также температуру анализируемого раствора и количество растворенного в нём газообразного кислорода.

2.3. Методы вольтамперометрии

Методы вольтамперометрии наиболее многочисленны и разнообразны в ряду инструментальных электрохимических методов анализа.

Полярография – это метод, основанный на исследовании вольтамперных кривых, полученных при электролизе раствора, содержащего электроокисляющиеся или электровосстанавливающиеся вещества, в ячейке с поляризуемым индикаторным и поляризующим вспомогательным электродами.

При этом, в качестве индикаторного, могут быть использованы электроды жидкие и твердые, движущиеся и стационарные. А сама полярография может быть прямая, циклическая и инверсионная – с постоянноточковой, ступенчатой, дифференциальной импульсной, квадратно-волновой и другими видами развертки поляризующего напряжения.

При этом, наиболее чувствительной является инверсионная полярография. При которой сначала производится накопление определяемых элементов из анализируемого раствора с использованием процессов электролиза, описанных в разделе 1.4 данного пособия. А затем, регистрация максимального тока растворения каждого из определяемых элементов с поверхности рабочего электрода при линейном изменении поляризующего напряжения. И последующий расчет концентраций этих элементов методом стандартных добавок.

Для регистрации вольтамперограмм применяют двух- и трехэлектродные ячейки. Двухэлектродная ячейка состоит из индикаторного электрода и электрода сравнения. Особенностью ячейки является очень большое различие площадей поверхности электродов. Поскольку площадь поверхности микроэлектрода значительно меньше площади поверхности электрода сравнения – плотность тока на микроэлектроде в десятки тысяч больше, чем на электроде сравнения. Поэтому налагаемое извне напряжение заметно влияет на микроэлектрод, и он поляризуется.

В тоже время, плотность тока на электроде сравнения значительно ниже, чем на индикаторном электроде. И обычно полагают, что электрод сравнения не поляризуется – т.е. потенциал его при изменении силы тока в измерительной ячейке остается постоянным. Однако, при регистрации вольтамперограмм в измерительных ячейках может протекать довольно большой ток. И поэтому, в исследовательских работах (*особенно, если их целью является измерение потенциала полуволны*) рекомендуется применять трехэлектродную ячейку – которая кроме указанных электродов содержит дополнительный вспомогательный электрод (*платиновая проволочка или пластинка, слой ртути на дне ячейки и т.п.*), служащий токоотводом от индикаторного электрода. В этом случае, ток через

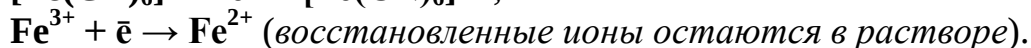
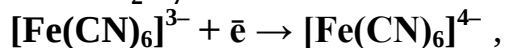
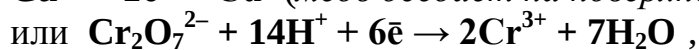
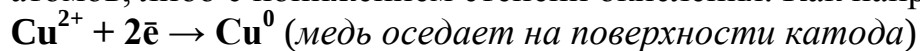
электрод сравнения не протекает. И он, действительно, сохраняет свой потенциал постоянным.

В качестве электродов сравнения в вольтамперометрии чаще всего применяют насыщенный каломельный (*табулированные величины потенциалов обычно дают относительно именно этого электрода*) либо хлор–серебряный электроды.

А индикаторными электродами служат микроэлектроды из ртути, платины либо токопроводящих углеродных материалов (*графит, стеклоуглерод*). При этом, индикаторные электроды, изготовленные из платины или графита, отличаются от капающего ртутного электрода – во-первых тем, что они имеют другой интервал поляризации; а во-вторых тем, что их поверхность во время регистрации вольтамперограммы не возобновляется.

Если к электродам, опущенным в раствор электролита, приложить разность потенциалов от внешнего источника ЭДС – то потенциалы электродов отклоняются от равновесных значений, рассчитываемых по уравнению Нернста. Через границу раздела электрод–электролит начинает течь ток. И индикаторный электрод становится поляризованным.

На таком электроде при определенном потенциале его относительно раствора будет проходить электрохимическая реакция – в результате которой, при отрицательной поляризации (*т.е. на катоде*) ионы будут восстанавливаться (*получая электроны от катода*) либо до свободных атомов, либо с понижением степени окисления. Как например:



А если электрод поляризован положительно (*являясь анодом*) – то при подходе к нему ионы будут отдавать электроны и окисляться.

При обоих этих процессах во внешней цепи, соединяющей электроды, течет ток. А ионы, подходящие к поляризованному электроду, отдавая ему (*или получая от него, если электрод – катод*) электроны, действуют на этот электрод деполяризующе (*т.е. снимают поляризацию, вызванную приложенной извне разностью потенциалов*). Вследствие чего, их называют ионами–деполяризаторами.

При этом, если взять один из электродов с малой поверхностью (*ртутный капельный или твердый микроэлектрод с Pt или графитом*), а другой – с большой. Поляризоваться будет электрод с малой поверхностью. А потенциал другого электрода при приложении внешней ЭДС будет оставаться практически постоянным. В качестве электрода с постоянным потенциалом, используются либо донная ртуть (*если поляризуемый электрод ртутно–капельный*), либо насыщенный каломельный, либо хлор–серебряный электроды.

В таком случае приложенное к электродам напряжение от внешнего источника будет практически целиком определять потенциал электрода с малой поверхностью. Сопротивление раствора не принимают во внимание – т.к. в раствор специально вводится полностью диссоциированный фоновый электролит (например, муравьиная кислота).

Рассмотрим процессы, происходящие на твердом микроэлектроде. Пусть в растворе присутствуют ионы, способные восстанавливаться на этом электроде (который в данном случае будет играть роль катода). Процесс восстановления ионов начинается при достижении определенной величины потенциала на электроде (так называемого «потенциала разряда») (см. рис.2.3.1). Если поданный извне потенциал меньше потенциала разряда ионов, находящихся в растворе – то электрохимического процесса восстановления не происходит. И такой электрод, находящийся под потенциалом, отличающимся от равновесного, называется идеально поляризованным (участок «I» на рис.2.3.1).

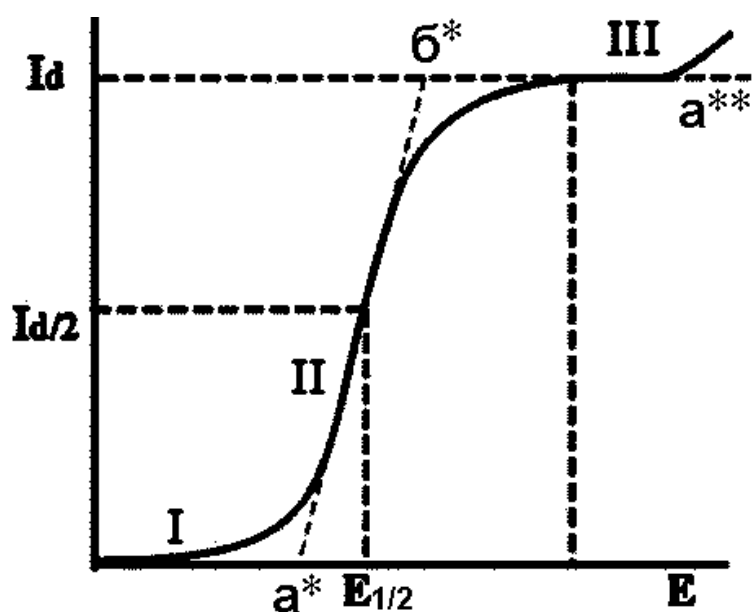


Рисунок 2.3.1 - Вольтамперная кривая (полуволна). Здесь по оси ординат отложена сила тока в измерительной ячейке; а по оси абсцисс – разность потенциалов между электродами.

При этом, ток через границу раздела «электрод–раствор» и во внешней цепи или не течет, или очень мал (остаточный ток). Но когда при повышении разности потенциалов (напряжения) между электродами на катоде будет достигнут потенциал восстановления (точка « a^* » на рис.2.3.1) – ионы начнут разряжаться на катоде, и сила тока в цепи начнёт возрастать. Дальнейшее повышение потенциала будет приводить к дальнейшему росту тока – так как электрохимический процесс на

электроду будет протекать интенсивнее (участок «II» на *рис.2.3.1*). По мере разрядки концентрация ионов у поверхности электрода будет уменьшаться. Соответственно, и рост тока при увеличении потенциала при этом будет сначала замедляться. А затем, совсем прекратиться (точка «б*» на *рис.2.3.1*). После чего, сила тока будет оставаться практически постоянной – т.е. процесс разрядки ионов будет лимитироваться уже скоростью диффузии ионов из объема раствора в приэлектродное пространство.

Инверсионная вольтамперометрия (ИВА) – это метод электрохимического анализа, в котором для снижения нижней границы определяемых концентраций используется предварительное концентрирование анализируемого компонента на рабочем электроде, с помощью различных электрохимических или химических реакций (*в том числе и за счет адсорбции*), с последующей регистрацией вольтамперограммы концентрата.

В ИВА рабочий электрод (*ртутный или твердый*) первоначально выдерживают в течение сравнительно продолжительного времени при таких условиях (*потенциал электрода, концентрация фоновых электролитов, время накопления и т.д.*), чтобы определяемое вещество концентрировалось из раствора на поверхности электрода в виде амальгамы или малорастворимого соединения. При этом, никаких измерений в течение стадии накопления не проводится. И лишь после стадии успокоения регистрируют вольтамперограмму вещества, находящегося на поверхности электрода или в его объеме.

Смысл этой процедуры в том, что длительность стадии накопления может быть значительно больше, чем стадии измерения. И если количество электричества, переносимого на этих стадиях одно и то же – то ток на стадии измерения должен быть намного выше. При этом, существенно повышается чувствительность метода – так как величина тока не ограничена скоростью диффузии вещества к поверхности электрода.

Для концентрирования определяемых веществ на рабочем электроде используют электрохимические или химические реакции, которые в зависимости от природы определяемого компонента и электрода можно сгруппировать следующим образом:

(1) Процессы разряда–ионизации металлов на поверхности ртутного или твердого электрода. При этом, содержание определяемого вещества находят по величине анодного тока растворения металла, выделяющегося на электроде при электролизе исследуемого раствора.

(2) Образование малорастворимых химических соединений на поверхности электрода. Такие соединения могут возникать в ходе химической реакции материала электрода с определяемыми ионами (*например, при анодном растворении ртутного электрода в присутствии*

галогенид–ионов). Другой путь образования малорастворимых соединений – введение в раствор реагентов, которые образуют на поверхности электрода осадки с ионами металлов. В этом случае, при электролизе ионы определяемого вещества восстанавливаются или окисляются на электроде до степени окисления, в которой они взаимодействуют с реагентом по реакции, приводящей к образованию осадка. Образовавшиеся соединения затем электрохимически окисляют или восстанавливают. После чего, измеряют ток.

(3) Третий тип электродных процессов включает стадию адсорбции – что предполагает наличие в растворе поверхностно–активных веществ, способных образовывать на поверхности электрода комплексные соединения с исследуемыми ионами. В другом случае, комплексные соединения образуются в растворе и затем адсорбируются на электроде. В обоих этих случаях, при регистрации вольтамперограмм происходит восстановление или окисление адсорбционной пленки. При этом, концентрирование адсорбированного на электроде вещества может происходить и в отсутствие тока – т. е. при разомкнутой цепи. Однако и в этом случае, процесс адсорбционного концентрирования зависит от потенциала электрода. Адсорбционные процессы используют для концентрирования и определения как неорганических, так и органических веществ.

В методах ИВА большое значение имеет выбор рабочего электрода. В принципе, здесь применяют те же типы электродов, что и в других вольтамперометрических методах – хотя требования к воспроизводимости поверхности заметно выше. Поэтому, наиболее широкое распространение получили стационарные ртутные электроды (СРЭ) разнообразных конструкций. Успехи в развитии ИВА на 1-м этапе были связаны именно с СРЭ. Как уже отмечалось выше, преимуществом ртутных электродов перед электродами из других материалов является высокое перенапряжение водорода и хорошая воспроизводимость поверхности. А основной недостаток – токсичность ртути и низкий потенциал анодного растворения – что ограничивает область применения этих электродов. В результате, ртутные электроды используются, главным образом, для определения металлов, образующих амальгаму.

При этом, если уменьшить объем ртути на электроде без уменьшения его поверхности – то за одно и то же время предэлектролиза образуется амальгама с более высокой концентрацией металла. В результате чего, на 1–2 порядка понижается предел обнаружения ионов. Этот эффект используется при накоплении на ртутных пленочных электродах. Причем, в последнее время предпочитают использовать ртутно–графитовые электроды (РГЭ) с нанесенной заранее ртутью.

Электроды из благородных металлов в ИВА применяются редко. Это обусловлено весьма низким перенапряжением водорода на электродах из

платины, золота, серебра, иридия, родия, палладия, а также на электродах из сплавов этих металлов. Другим ограничением является образование оксидных слоев на поверхности указанных электродов или растворение металлов при положительных потенциалах (*например, для золота при +0,9 В*). Осложняющим обстоятельством является и взаимодействие материала электрода с выделяющимися металлами – что служит источником систематической погрешности.

Для подготовки поверхности электродов в ИВА используют, в основном, две разновидности механической обработки: обновление путем срезания тонкого слоя и полировку абразивными материалами. Иногда применяют термическую регенерацию при температуре от 600 до 1100°C.

А в последнее время, достаточно широкое распространение получила также регенерация электродной поверхности электрохимическими способами – путем многократной поляризации электрода циклическими импульсами специальной формы. Однако, в процессе электрохимической подготовки при достаточно высоких потенциалах поверхность электрода может модифицироваться продуктами окисления или восстановления.

Таким образом, несмотря на большой экспериментальный материал по способам регенерации электродов в ИВА, эту проблему нельзя считать окончательно решенной.

Существенными преимуществами инверсионных электрохимических методов (ИЭАМ) перед другими методами определения следовых количеств неорганических и органических веществ в растворах являются:

- + возможность определения значительного числа неорганических и органических веществ;
- + возможность одновременного определения нескольких компонентов в широком линейном диапазоне концентраций и определение различных сосуществующих форм элементов;
- + низкие пределы обнаружения – достигающие для некоторых элементов (Cd, Bi, Tl, Pb, Sb, Ni) и органических веществ уровня 10^{-9} или даже 10^{-10} М;
- + высокая селективность ИЭАМ и хорошие метрологические характеристики методик на их основе;
- + легкость компьютеризации и автоматизации аналитических определений;
- + относительная простота и сравнительная дешевизна приборов для ИЭАМ.

Амперометрия – этот метод, основанный на измерении предельного диффузионного тока, проходящего через раствор при фиксированном напряжении между индикаторным электродом и электродом сравнения.

При амперометрическом титровании точку эквивалентности определяют по излому кривой силы тока от объема добавляемого рабочего раствора при фиксированной разности потенциалов между индикаторным электродом и электродом сравнения. При этом, амперометрическое титрование, также как и потенциометрическое, может быть проведено на основе любой реакции, при которой из анализируемого раствора удаляется

титруемое вещество (включая реакции осаждения, комплексообразования и окисления–восстановления).

Кроме того, для определения коэффициентов диффузии, констант скорости реакций и т.п. применяются хроноамперометрические методы, основанные на измерении зависимости тока от времени.

Также по принципу вольтамперометрии работают миниатюрные электрохимические ячейки, служащие датчиками на выходе колонок жидкостных хроматографов.

3. ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Выполнение студентами лабораторных работ на реальном оборудовании бригадами по 2–4 человека необходимо для освоения ими навыков:

- практического использования различных электрохимических процессов и современных приборов и прочего оборудования, основанных на этих процессах;
- а также индивидуальной и командной работы при планировании эксперимента, его непосредственном проведении, обработки полученных данных и подготовки по ним отчётов.

Перед каждой лабораторной работой студенты сдают теоретический коллоквиум для допуска к её проведению (который удостоверяется *датированной подписью преподавателя в начале листа измерений – индивидуального для каждой подгруппы студентов, формируемой преподавателем на одно лабораторное рабочее место, фамилии которых также указываются в начале листа измерений*).

Затем получают инструктаж по практическим способам наиболее эффективного и безопасного проведения данной лабораторной работы. Непосредственно проводят оную под наблюдением преподавателя. В конце занятия получают его подпись на листе измерений о том, насколько корректно и самостоятельно были получены ими данные.

Далее, студенты самостоятельно готовят отчет (один на подгруппу, проводившую измерения на одном лабораторном рабочем месте) по проведенной ими лабораторной работе в электронном и бумажном вариантах, включающий в себя:

- + теоретическую часть (с подробным текстовым и графическим описанием основных физико–химических процессов, имевших место в данной лабораторной работе; а также устройства и принципов работы используемого в ней оборудования);
- + описание того, как эта лабораторная работа непосредственно проводилась данными студентами;
- + лист измерений (заполненный ручкой и подписанный преподавателем – в т.ч. с фиксацией всех исправлений, вносимых в него студентом);

+ результаты обработки полученных студентами экспериментальных данных (*включая описание примененных методов обработки данных, формулы, графики и выводы по ним*).

После чего, на последующих занятиях студенты, при необходимости, доделывают отчет по каждой лабораторной работе (*включая, в т.ч. и проведение дополнительных измерений*) по замечаниям преподавателя.

А также защищают сделанный ими отчет (*каждый студент – самостоятельно*), отвечая на вопросы преподавателя по его теоретической и практической частям.

3.1. Определение коэффициентов активности электролитов

Цели работы: Освоение практических навыков концентрационных расчетов и приготовления растворов с заданной концентрацией. Изучение устройства рН-метра, электродов к нему и т.д. Освоение практических навыков работы с рН-метром и его калибровки. Изучение ионных равновесий при диссоциации и гидролизе электролитов. Изучение свойств буферных растворов. Знакомство с понятием ионной активности и методами определения коэффициентов активности в растворах электролитов.

Используемое оборудование и реактивы:

- иономер (типа «Эксперт-001» или аналогичный);
- рН-электрод и электрод сравнения (*по-отдельности или в комбинированном варианте*) со штативом к ним;
- набор химической посуды;
- 3-и буферных раствора с различными значениями рН (*для калибровки иономера*);
- 0,1 н водные растворы CH_3COOH (уксусная кислота) и CH_3COONa (ацетат натрия);
- вода дистиллированная.

Теоретическое описание свойств буферных растворов дано в разделе 2.7 из 2-й части настоящего пособия. С практической же точки зрения в данной работе требуется:

3.1.1. Получить допуск к проведению лабораторной работы.

3.1.2. Подсоединив к иономеру «Эксперт-001» (*или аналогичному ему*) рН-электрод и хлорсеребряный электрод сравнения (*по-отдельности или в комбинированном варианте*), откалибровать получившееся измерительное устройство с помощью 3-х буферных растворов с различными значениями рН (*в диапазоне от 3 до 10*) и представить получившуюся зависимость рН от разности потенциалов электродов

иономера (U , мВ) в табличном и графическом виде, а также в виде регрессионной прямой (*рассчитав значения коэффициентов линейной корреляции и регрессии + значение относительной ошибки аппроксимации + оценив достоверность полученного коэффициента корреляции и уравнения регрессии по формулам 3.16 и 3.20, как описано в разделе 3 из 2-й части данного пособия*).

3.1.3. Предъявить преподавателю полученные данные.

3.1.4. Используя имеющийся набор химической посуды и реактивов, приготовить водные растворы с заданными преподавателем молярными концентрациями CH_3COOH и CH_3COONa . После чего для приготовленных растворов:

3.1.4.1. измерить с помощью иономера «Эксперт-001» разность потенциалов рН-электрода и электрода сравнения (U^* , мВ);

3.1.4.2. определить с помощью калибровочной прямой, построенной по п.3.1.2, по значениям U^* полученным в п.3.1.4.1, значения **рН**;

3.1.4.3. рассчитать константу и степень диссоциации уксусной кислоты в её приготовленном растворе, пользуясь:

- формулами, приведенными во 2-м разделе 2-й части данного пособия;
- и предположением о том, что в анализируемом растворе преобладает только одно равновесие вида: $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$, при котором $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 10^{-\text{рН}}$ и $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_K - [\text{H}^+]$, где C_K – общая молярная концентрация уксусной кислоты, а $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ – концентрация недиссоциированных молекул CH_3COOH .

3.1.4.4. рассчитать константу и степень гидролиза ацетата натрия в его приготовленном растворе, пользуясь:

- формулами, приведенными во 2-м разделе 2-й части данного пособия;
- и предположением о том, что в анализируемом растворе преобладает только одно равновесие вида:

$\text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$, при котором

$[\text{OH}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}] = 10^{\text{рН}-14}$ и $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_C - [\text{OH}^-]$,

где C_C – общая молярная концентрация CH_3COONa .

3.1.5. Используя имеющийся набор химической посуды и реактивов, приготовить несколько ацетатных буферов с разными (*заданными преподавателем*) соотношениями молярных концентраций кислоты и соли. После чего для приготовленных растворов:

3.1.5.1. рассчитать теоретические значения **рН_Т**, как описано в разделе 2.7 из 2-й части данного пособия, считая коэффициент активности соли $\gamma=1$;

3.1.5.2. измерить с помощью иономера «Эксперт-001» разность потенциалов рН-электрода и электрода сравнения (U^{**} , мВ);

3.1.5.3. определить с помощью калибровочной прямой, построенной по п.3.1.2, по значениям U^{**} полученным в п.3.1.5.2, практические значения pH_{II} , характерные для анализируемых растворов;

3.1.5.4. рассчитать, исходя из соотношения pH_{II} и pH_T , реальные значения коэффициентов активности CH_3COONa , характерные для анализируемых растворов.

3.1.6. Оформить и защитить отчет, включающий в себя описание:

3.1.6.1. устройства и принципов работы иономера, pH-селективного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения (*по-отдельности и в комбинированном варианте*);

3.1.6.2. принципов поддержания pH кислотно–основными водными буферными растворами.

3.1.6.3. основных принципов номенклатуры и классификации различных солей, а также физико–химических процессов, протекающих при их гидролизе;

3.1.6.4. подробной методики проведения данной лабораторной работы;

3.1.6.5. рецептуры и методики приготовления водных растворов с заданными молярными концентрациями CH_3COOH и CH_3COONa ;

3.1.6.6. рецептуры и методики приготовления ацетатных буферных растворов с заданными преподавателем соотношениями молярных концентраций кислоты и соли;

3.1.6.7. графических и расчетных данных по калибровке иономера с помощью буферных растворов с заранее известными значениями pH;

3.1.6.8. расчетных данных по определению константы и степени диссоциации уксусной кислоты, а также константы и степени гидролиза ацетата натрия в приготовленных в ходе лабораторной работы водных растворах этих соединений;

3.1.6.9. расчетных данных по определению значений средних ионных коэффициентов активности приготовленных в ходе лабораторной работы ацетатных буферных растворов.

3.2. Изучение ионных равновесий в растворах сильных и слабых электролитов

Цели работы: Освоение практических навыков концентрационных расчетов и приготовления растворов с заданной концентрацией. Изучение ионных равновесий при диссоциации и гидролизе электролитов. Изучение свойств буферных растворов.

Используемое оборудование и реактивы:

- иономер (типа «Эксперт-001» или аналогичный);
- pH-электрод и электрод сравнения (*по-отдельности или*

- в комбинированном варианте)* со штативом к ним;
- мешалка магнитная;
 - дозаторы жидкостей;
 - набор химической посуды;
 - 3-и буферных раствора с различными значениями pH
(для калибровки иономера);
 - 0,1 н водные растворы HCl, CH₃COOH и CH₃COONa;
 - вода дистиллированная.

Теоретическое описание свойств растворов электролитов дано в разделе 2 из 2-й части данного пособия. С практической же точки зрения в настоящей работе требуется:

3.2.1. Получить допуск к проведению лабораторной работы.

3.2.2. Подсоединив к иономеру «Эксперт-001» (или аналогичному ему) pH-электрод и хлорсеребряный электрод сравнения (по-отдельности или в комбинированном варианте), откалибровать получившееся измерительное устройство с помощью 3-х буферных растворов с различными значениями pH.

3.2.3. Используя имеющийся набор химической посуды и реактивов, из исходных 0,1 н растворов HCl (А-0) и CH₃COOH (В-0) приготовить водные растворы А-1 и В-1 со следующими концентрациями HCl и CH₃COOH, в соответствии с заданным преподавателем вариантом:

вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
конц. (н)	0,09	0,07	0,05	0,03	0,08	0,06	0,04	0,02	0,095	0,055

После чего, приготовить 10, 100 и 1000 кратные последовательные разбавления в дистиллированной воде полученных растворов А-1 и В-1 – производя (на примере р-ра А) следующую последовательность действий:

- 1 мл А-1 + 9 мл дист. воды – перемешать – получ. р-р А-10
- 1 мл А-10 + 9 мл дист. воды – перемешать – получ. р-р А-100
- 1 мл А-100 + 9 мл дист. воды – перемешать – получ. р-р А-1000

3.2.4. Затем, в чистый стаканчик налить 20 мл дист. воды. Поставить его на магнитную мешалку. Поместить туда «магнитный якорь» + pH-электрод + электрод сравнения. Включить магнитную мешалку (и далее до конца экспериментальной серии не выключать). Измерить **pH₀**. И добавлять далее: 1 мл р-ра А-1000 + 0,5 мл р-ра А-100
+ 1 мл р-ра А-100 + 0,5 мл р-ра А-10 + 1 мл р-ра А-10
+ 0,5 мл р-ра А-1 + 1 мл р-ра А-1, –
измеряя **pH_i** каждый раз после добавления в стаканчик новой порции раствора кислоты.

А после окончания измерений, рассчитать для каждого pH соответствующие ему значения $[H^+]$, C_K и lgC_K (где C_K – молярная концентрация k -ты в пробе).

3.2.5. Потом, выключить магнитную мешалку. Показать полученные данные преподавателю. Конечный раствор из п.6.2 вылить из стаканчика. Промыть оный. Снова налить в него 20 мл дист. воды. Дать преподавателю для добавления неизвестного кол-ва CH_3COONa . Получив обратно, поставить стаканчик с пробой на магнитную мешалку (*поместив туда также «магнитный якорь» + pH -электрод + электрод сравнения*). Включить оную. Измерить pH_0 полученной пробы. После чего, добавлять:

1 мл р-ра А-1000 + 0,5 мл р-ра А-100 + 1 мл р-ра А-100
+ 15 раз по 0,1 мл р-ра А-10
+ 0,5 мл р-ра А-1 + 1 мл р-ра А-1, –
измеряя pH_i каждый раз после добавления в стаканчик новой порции раствора кислоты.

А после окончания измерений, рассчитать:

- для каждого pH соответствующие ему значения $[H^+]$, C_K и lgC_K (считая исходный объем пробы при pH_0 равным 20 мл);
- по данным титрования, C_C (молярную концентрацию соли в пробе)
 $C_C = C_{K,Э}$ (где $C_{K,Э}$ – эквивалентная концентрация k -ты в пробе, после которой, при дальнейшем увеличении C_K в пробе, её pH начинает увеличиваться);
- на основании величины pH_0 , константу и степень гидролиза CH_3COONa в пробе.
 $K_T = [H^+]^2 / (C_C - [H^+])$, $\beta = [H^+] / C_C$.

3.2.6. Затем, опять выключить магнитную мешалку. Показать полученные данные преподавателю. Конечный раствор из п.3.2.5 вылить из стаканчика. Промыть оный. Снова налить в него 20 мл дист. воды. Измерить pH_0 . И добавлять далее:

1 мл р-ра В-1000 + 0,5 мл р-ра В-100
+ 1 мл р-ра В-100 + 0,5 мл р-ра В-10 + 1 мл р-ра В-10
+ 0,5 мл р-ра В-1 + 1 мл р-ра В-1, –
измеряя pH_i каждый раз после добавления в стаканчик новой порции раствора кислоты.

А после окончания измерений рассчитать:

- для каждого pH соответствующие ему значения $[H^+]$, C_K и lgC_K (где C_K – молярная концентрация k -ты в пробе);
- $K_y = [H^+]^2 / (C_K - [H^+])$ и $\alpha = [H^+] / C_K$ – константу кислотности и степень диссоциации уксусной k -ты;

• среднее значение K_y и ошибку её определения в данной экспериментальной серии (см. выражение 3.1 из 3-го раздела 2-й части данного пособия).

3.2.7. После чего, по данным, полученным в п.п. 3.2.4, 3.2.5 и 3.2.6, построить для каждого случая графические зависимости pH (левая ось ординат) и $[H^+]$ (правая ось ординат) от C_K , а также pH и $[H^+]$ от lgC_K .

Сопоставить эти зависимости между собой.

И объяснить полученное расхождение результатов

для разных экспериментальных серий

(соответствующих п.п. 3.2.4, 3.2.5 и 3.2.6).

Учитывая при этом, что в пробах из п.3.2.5 при $C_K < C_C$

имеет место реакция $[H^+] + CH_3COO^- = CH_3COOH$,

где $K_y = ([H^+] \times (C_C - C_K - [H^+])) / (C_K - [H^+])$,

C_C и C_K – молярные концентрации соли и кислоты в пробе.

Плюс, по данным, полученным в п.3.2.6, построить графические зависимости K_y (левая ось ординат) и α (правая ось ординат) от C_K , а также K_y и α от lgC_K .

3.3. Определение содержания в водных растворах карбонат– и гидрокарбонат–ионов (методом кислотно–основного потенциометрического титрования)

Цели работы: Изучение ионных равновесий при гидролизе многоосновных солей. Практическое освоение метода кислотно–основного потенциометрического титрования.

Используемое оборудование и реактивы:

- иономер (типа «Эксперт-001» или аналогичный);
- pH-электрод и электрод сравнения (по-отдельности или в комбинированном варианте) со штативом к ним;
- мешалка магнитная;
- установка для титрования исследуемых растворов;
- набор химической посуды;
- 3-и буферных раствора с различными значениями pH (для калибровки иономера);
- 0,1 н водные растворы HCl , Na_2CO_3 (карбонат натрия) и $NaHCO_3$ (гидрокарбонат натрия);
- вода дистиллированная.

3.3.1. Получить допуск к проведению лабораторной работы.

3.3.2. Подсоединив к иономеру «Эксперт-001» (или аналогичному ему) рН-электрод и хлорсеребряный электрод сравнения (по-отдельности или в комбинированном варианте), откалибровать получившееся измерительное устройство с помощью 3-х буферных растворов с различными значениями рН.

3.3.3. Получить от преподавателя образец с водным раствором, содержащим неизвестное количество Na_2CO_3 и NaHCO_3 . Разделить полученный образец на две части. Подготовить установку для титрования полученного образца 0.1 н водным раствором HCl .

3.3.4. Поставить 1-ю часть образца на магнитную мешалку. Поместить туда магнитный «якорь» + рН-электрод и электрод сравнения. Включить магнитную мешалку. Измерить начальное значение разности потенциалов электродов иономера, помещенных в образец (U_0 , мВ).

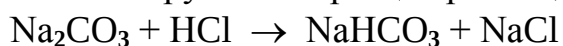
3.3.5. Добавляя в образец при включенной магнитной мешалке 15 раз по 0.5 мл 0.1 н водного раствора HCl , измерять значения разности потенциалов электродов иономера, помещенных в образец (U_i , мВ), каждый раз дожидаясь стабилизации показаний.

3.3.6. Построить график зависимости значений U_i и pH_i (пересчитанных из U_i с помощью калибровки, полученной в п.3.3.2) от общего количества раствора HCl , добавленного к образцу – и определяемых им расчетных данных по количественному содержанию в образце Na_2CO_3 и NaHCO_3 .

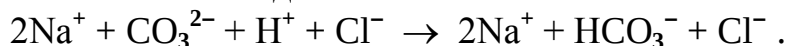
Пример выполнения п.3.3.6.

На рисунке 3.3.1 приведен характерный вид кривой кислотно–основного потенциометрического титрования образца, содержащего смесь растворов Na_2CO_3 и NaHCO_3 , раствором с известной молярной концентрацией C_{HCl} . При этом, при общем добавленном объеме $V_{\text{HCl}} < V_{\text{Э1}}$ (мл)

в анализируемом образце преобладает процесс:



или в ионном виде:

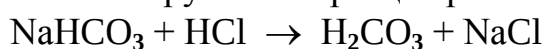


В соответствии с чем, $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = C_{\text{HCl}} \times V_{\text{Э1}} / V^*$ (моль/л),

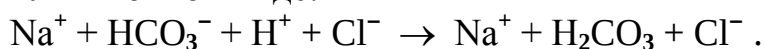
где V^* – исходный объем анализируемого образца (мл).

А при $V_{\text{Э1}} < V_{\text{HCl}} < V_{\text{Э2}}$ (мл)

в анализируемом образце преобладает процесс:



или в ионном виде:



В соответствии с чем,

$$C_{\text{NaHCO}_3} = C_{\text{HCl}} \times (V_{\text{Э2}} - V_{\text{Э1}}) / V^* - C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \text{ (моль/л)}.$$

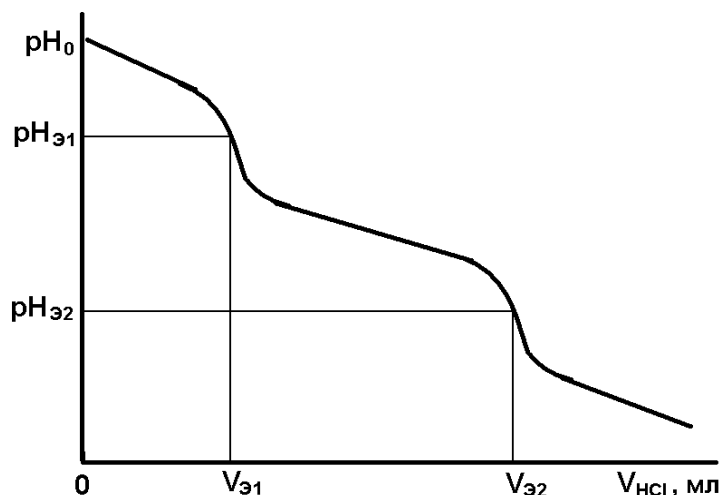


Рис.3.3.1 - Кривая кислотно–основного потенциометрического титрования.

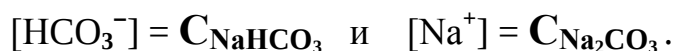
3.3.7. Для оценки сходимости данных, полученных в ходе титрования, и ошибки измерений – повторить действия, описанные в п.п. 3.3.4 – 3.3.6, со 2-й частью образца из п.3.3.3.

После чего, если $|C_1 - C_2| < 0,3 \times C_1$,
то $C = (C_1 + C_2)/2$ и $\Delta C = t \times (\sum (C_i - C)^2)^{0,5}$,
где $i=1-2$; $t=6,3$ – коэффициент Стьюдента для 90 % доверительной вероятности при выборке из 2-х измерений (см. раздел 3 из 2-й части данного пособия); C_1 и C_2 – концентрации Na_2CO_3 либо NaHCO_3 , полученные при титровании 1-й и 2-й частей образца; C и ΔC – средняя концентрация и 90% ошибка определения Na_2CO_3 либо NaHCO_3 .

А если $|C_1 - C_2| > 0,3 \times C_1$, необходимо проведение повторных титрований образца, вновь полученного от преподавателя, до достижения сходимости результатов.

3.3.8. Рассчитать константу и степень гидролиза Na_2CO_3 в образце, в соответствии с:

- формулами, приведенными во 2-м разделе 2-й части данного пособия;
- средними молярными концентрациями $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ и C_{NaHCO_3} , определенными в п.3.3.7;
- значением pH_0 , пересчитанным из $U_0 = (U_{01} + U_{02})/2$ с помощью калибровки, полученной в п.3.3.2;
- и предположением о том, что в анализируемом образце исходно преобладает только одно равновесие вида:
 $2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$,
 при котором $[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}_0 - 14}$, $[\text{CO}_3^{2-}] = C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - [\text{OH}^-]$,



3.3.9. Предъявить полученные данные преподавателю.

3.3.10. Оформить и защитить отчет, включающий в себя описание:

3.3.10.1. основных методов и принципов потенциометрического титрования;

3.3.10.2. основных принципов номенклатуры и классификации различных солей, а также физико–химических процессов, протекающих при их гидролизе;

3.3.10.3. подробной методики проведения данной лабораторной работы;

3.3.10.4. графических и расчетных данных по калибровке иономера с помощью буферных растворов с заранее известными значениями pH;

3.3.10.5. графиков зависимостей значений U_i и pH_i от общего количества раствора HCl, добавленного к образцу – и определяемых им расчетных данных по количественному содержанию в образце Na_2CO_3 и NaHCO_3 ;

3.3.10.6. данных по определению константы и степени гидролиза Na_2CO_3 в образце.

3.4. Определение содержания в водных растворах фосфат–ионов (методом осадительного потенциометрического титрования)

Цели работы: Изучение ионных равновесий в растворах малорастворимых соединений. Практическое освоение метода осадительного потенциометрического титрования.

Используемое оборудование и реактивы:

- иономер (типа «Эксперт-001» или аналогичный);
- 3-х буферных раствора с различными значениями pH;
- pH-электрод, Pb-селективный электрод и электрод сравнения (хлорсеребрянный) со штативом к ним;
- мешалка магнитная;
- установка для титрования исследуемых растворов;
- набор химической посуды;
- 1 н водные растворы Na_3PO_4 (фосфат натрия) и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (нитрат свинца II);
- вода дистиллированная.

3.4.1. Получить допуск к проведению лабораторной работы.

3.4.2. Подсоединив к иономеру «Эксперт-001» (или аналогичному ему) pH-электрод и хлорсеребрянный электрод сравнения (в комбинированном варианте), откалибровать получившееся измерительное устройство с помощью 3-х буферных растворов с различными значениями pH.

3.4.3. Используя имеющийся набор химической посуды и реактивов, приготовить 3-и водных раствора с различными (заданными преподавателем) молярными концентрациями $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. После чего для приготовленных растворов:

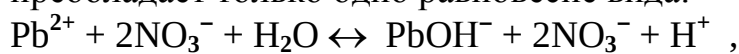
3.4.3.1. измерить с помощью иономера «Эксперт-001» разность потенциалов рН-электрода и электрода сравнения (U , мВ);

3.4.3.2. определить с помощью калибровочной прямой, построенной по п.3.4.2, по значениям U полученным в п.3.4.1, значения pH ;

3.4.3.3. рассчитать константу и степень гидролиза $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в каждом из 3-х его приготовленных растворов, пользуясь:

- формулами, приведенными во 2-м разделе 2-й части данного пособия;
- и предположением о том, что в анализируемых растворах

преобладает только одно равновесие вида:



при котором $[\text{H}^+] = [\text{PbOH}^+] = 10^{-\text{pH}}$ и $[\text{Pb}^{2+}] = C_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} - [\text{H}^+]$,

где $C_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}$ – общая молярная концентрация $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;

3.4.3.4. Рассчитать интервал достоверности и ошибку определения константы гидролиза $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ по 3-м её значениям, полученным в растворах с разным содержанием $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – как описано в 3-м разделе 2-й части данного пособия;

3.4.3.5. Построить графики зависимостей степени гидролиза $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ от его молярной концентрации в растворе.

3.4.4. Подсоединив дополнительно к иономеру «Эксперт-001» (или аналогичному ему) Рb-селективный электрод и хлорсеребрянный электрод сравнения, откалибровать получившееся измерительное устройство с помощью 3-х растворов с различными значениями молярных концентраций $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, приготовленными в п.3.4.3.

3.4.5. Получить от преподавателя образец с водным раствором, содержащим неизвестное количество Na_3PO_4 . Поставить полученный образец на магнитную мешалку. Поместить туда магнитный «якорь» + Рb-селективный электрод + электрод сравнения. Подготовить установку для титрования полученного образца водным раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с заданной преподавателем концентрацией.

3.4.6. При включенной магнитной мешалке, добавляя в образец по 0.5 мл водного раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с заданной концентрацией – измерять в нём, с помощью иономера, значения разностей потенциалов между рН-электродом и электродом сравнения ($U_{\text{pH},i}$, мВ), а также между электродом сравнения и Рb-селективным электродом ($U_{\text{Pb},i}$, мВ), каждый раз дожидаясь стабилизации показаний по каждому из измерительных каналов.

3.4.7. Построить графики зависимостей значений pH_i и $[\text{Pb}^{2+}]_i$ (пересчитанных из $U_{\text{pH},i}$ и $U_{\text{Pb},i}$ с помощью калибровок, полученных в п.3.4.2 и 3.4.4) от общего количества раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, добавляемого к образцу.

3.4.8. Сравнить полученные зависимости, письменно объяснить их характер (с описанием химических процессов, протекающих в исследуемой системе при изменении содержания в ней $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и Na_3PO_4 – в соответствии с теоретическими положениями, изложенными во 2-м разделе 2-й части данного пособия) и рассчитать, исходя из оных, исходную концентрацию фосфат-ионов в полученном от преподавателя образце (аналогично тому, как это делалось в предыдущей лабораторной работе).

3.4.9. При включенной магнитной мешалке добавляя в образец, оттитрованный по п.3.4.6, по 0.5 мл водного раствора HCl с заданной преподавателем концентрацией, построить графики зависимостей значений pH_i и $[\text{Pb}^{2+}]_i$ от общего количества раствора HCl , добавляемого к образцу.

3.4.10. Письменно объяснить характер полученных зависимостей (с описанием химических процессов, протекающих в исследуемой системе при изменении содержания в ней $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ и HCl – в соответствии с теоретическими положениями, изложенными во 2-м разделе 2-й части данного пособия).

3.4.11. Предъявить полученные данные преподавателю.

3.4.12. Оформить и защитить отчет, включающий в себя описание:

3.4.12.1. основных методов и принципов потенциометрического титрования;

3.4.12.2. основных принципов номенклатуры и классификации многоосновных солей, а также ионообменных реакций, протекающих с их участием;

3.4.12.3. подробной методики проведения данной лабораторной работы;

3.4.12.4. графических и расчетных данных по калибровкам иономера с помощью растворов с заданными значениями pH и $[\text{Pb}^{2+}]$;

3.4.12.5. графических и расчетных данных по определению константы гидролиза и степеней гидролиза в 3-х растворах с различным содержанием $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;

3.4.12.6. графических зависимостей и расчетных данных по определению содержания в образце, полученном от преподавателя, фосфат-ионов с помощью осадительного потенциометрического титрования этого образца раствором с заданной концентрацией $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

3.4.12.7. графических и расчетных данных по определению содержания Pb^{2+} и H^+ в образце с известным количеством $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ при добавлении к нему HCl в различных количествах.

3.5. Определение общего содержания в водных растворах сильных и слабых кислот (методом кондуктометрического титрования)

Цели работы: Изучение ионных равновесий при диссоциации электролитов. Изучение зависимости электропроводности растворов электролитов от концентрации и вида переносчиков заряда. Освоение практических навыков работы с лабораторным кондуктометром. Практическое освоение метода кондуктометрического титрования.

Используемое оборудование и реактивы:

- кондуктометр (*типа «Эксперт-002» или аналогичный*) с датчиком погружного типа и штативом к нему;
- мешалка магнитная;
- установка для титрования исследуемых растворов;
- набор химической посуды;
- 0,1 н водные растворы HCl (*соляная кислота*), CH₃COOH (*уксусная кислота*) и NaOH (*гидроксид натрия*);
- вода дистиллированная.

3.5.1. Получить допуск к проведению лабораторной работы.

3.5.2. Собрать измерительную установку, включающую в себя: кондуктометр (*типа «Эксперт-002» или аналогичный*) с датчиком погружного типа и штативом к нему + мешалку магнитную + установку для титрования исследуемых растворов, – и откалибровать её с помощью растворов с известной электропроводностью.

3.5.3. Построить графики изменения электропроводности дистиллированной воды при добавлении к ней различных количеств растворов с известным содержанием CH₃COOH, HCl и NaOH.

3.5.4. Определить по этим графикам для уксусной кислоты предельную молярную электропроводность (μ_0); а также константу и степени гидролиза при разных концентрациях CH₃COOH – как описано в разделе 2.4 из 2-й части данного пособия и разделе 1.1 из 3-й части данного пособия.

3.5.5. Рассчитать интервал достоверности и ошибку определения константы гидролиза уксусной кислоты по значениям, полученным для неё в растворах с разным содержанием CH₃COOH – как описано в 3-м разделе 2-й части данного пособия;

3.5.6. Построить график зависимости степени гидролиза CH₃COOH от её молярной концентрации в растворе.

3.5.7. Получить от преподавателя образец, содержащий неизвестные количества HCl и CH₃COOH, и добавляя к нему при включенной магнитной мешалке по 0.5 мл водного раствора NaOH с заданной

преподавателем концентрацией, построить график зависимости электропроводности этого образца от общего количества добавляемого к нему раствора NaOH.

3.5.8. Определить на основании данного графика количественное содержание HCl и CH₃COOH в полученном от преподавателя образце (см. пример).

3.5.9. Предъявить полученные данные преподавателю.

3.5.10. Оформить и защитить отчет, включающий в себя описание:

3.5.10.1. основных процессов, имеющих место при диссоциации электролитов;

3.5.10.2. основных принципов, в соответствии с которыми общая и удельная электропроводность растворов электролитов может изменяться в зависимости от температуры, вязкости среды, концентрации электролита, различных характеристик переносчиков заряда;

3.5.10.3. основных методов и принципов кондуктометрического титрования;

3.5.10.4. устройства и принципов работы различных типов современных кондуктометров;

3.5.10.5. подробной методики проведения данной лабораторной работы;

3.5.10.6. расчетных и графических данных по изменению электропроводности при разных концентрациях CH₃COOH, HCl и NaOH;

3.5.10.7. расчетных и графических данных по определению предельной молярной электропроводности; а также степеней гидролиза и константы гидролиза при разных концентрациях CH₃COOH (включая расчет интервал достоверности и ошибки определения последней);

3.5.10.8. расчетных и графических данных по определению количественного содержания HCl и CH₃COOH в полученном от преподавателя образце (полученных на основании кондуктометрического титрования этого образца раствором с известной концентрацией NaOH).

Пример выполнения п.3.5.8.

На рисунке 3.5.1 приведен характерный вид кривой кондуктометрического титрования образца, содержащего смесь растворов HCl и CH₃COOH,

раствором с известной молярной концентрацией C_{NaOH}.

Теоретическое обоснование этого см. в разделе 1.1 данного пособия.

Здесь, $C_{HCl} = V_{Э1} \cdot C_{NaOH} / V^*$ и $C_{CH_3COOH} = (V_{Э2} - V_{Э1}) \cdot C_{NaOH} / V^*$,

где V* – исходный объем анализируемого образца (мл).

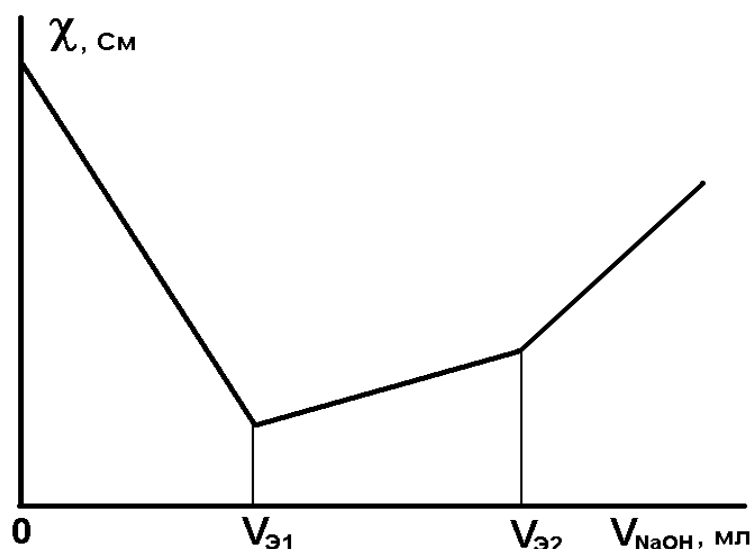


Рисунок 3.5.1 - Кривая кондуктометрического титрования

3.6. Инверсионно–вольтамперометрическое определение содержания в водных растворах тяжелых металлов

Цели работы: Освоение практических навыков приготовления растворов с заданной концентрацией из сухих реактивов методами взвешивания и последовательных разведений. Освоение практических навыков работы с вольтамперометрическим жидкостным анализатором. Изучение принципов и практическое освоение метода инверсионной вольтамперометрии. Практическое освоение метода совместного инверсионно–вольтамперометрического определения содержания в водных растворах таких тяжелых металлов, как Pb, Cd и Cu.

Используемое оборудование и реактивы:

- весы лабораторные;
- вольтамперометрический жидкостной анализатор («TA-Lab» или аналогичный);
- компьютер с программным обеспечением, необходимым для управления используемым вольтамперометрическим анализатором;
- набор посуды, методик и электродов к используемому вольтамперометрическому анализатору;
- дозаторы жидкостные;
- дополнительный набор химической посуды;
- сухие, химически чистые $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CdCl_2 и CuCl_2 ;
- кислота муравьиная (HCOOH) концентрированная;
- вода дистиллированная.

Метод инверсионной вольтамперометрии основан на способности элементов электрохимически осаждаться на индикаторном электроде из анализируемого раствора при задаваемом потенциале предельного диффузионного тока – а затем растворяться в процессе анодной поляризации при определенном потенциале, характерном для каждого элемента.

Процесс электроосаждения элементов на индикаторном электроде проходит при заданном потенциале электролиза в течение заданного времени электролиза. А электрорастворение элементов с поверхности электрода проводят в режиме меняющегося потенциала (*линейном или другом*) при заданной чувствительности прибора.

Регистрируемая вольтамперограмма (*на которой по оси ординат отложена величина анодного тока, проходящего через рабочий электрод, а по оси абсцисс соответствующая этому току разность потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения*) содержит один или несколько пиков, высота и площадь которых прямо пропорционально зависят от концентраций определяемых элементов, а положение на оси абсцисс – от вида определяемого элемента. При этом, строго количественно массовые концентрации элементов в испытуемом растворе определяют по методу добавок к пробе известных количеств определяемых элементов.

Для выполнения описываемой лабораторной работы необходимо.

3.6.1. Получить допуск к проведению данной лабораторной работы.

3.6.2. Из сухих, химически чистых $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CdCl_2 и CuCl_2 с помощью лабораторных весов, имеющегося набора химической посуды и жидкостных дозаторов методом последовательных разведений приготовить стандартный водный раствор, содержащий по 10 мг/л ионов определяемых элементов (Pb^{2+} , Cd^{2+} и Cu^{2+}).

3.6.3. Подготовить жидкостной вольтамперометрический анализатор «ТА-Lab» к работе. Для чего:

3.6.3.1. Подсоединяют анализатор к компьютеру с предустановленным специальным программным обеспечением. Включают как компьютер, так и анализатор. Нажав кнопку «4» на передней панели (см. рис.3.6.1), поднимают крышку с гнездами для электродов.

3.6.3.2. В 3-и вспомогательных (ВЭ) и 3-и сравнительных (СЭ) хлорсеребряных электрода, открутив внешние черные колпачки, шприцом с иглой заливают по 1 мл 1 М раствора KCl . После чего вставляют по одному из этих электродов, а также по одному рабочему электроду (РЭ) в соответствующее гнездо каждой из 3-х измерительных 3-электродных ячеек анализатора.

3.6.3.3. При необходимости (которая может быть вызвана, в частности, какими-либо повреждениями на внешнем ртутно–пленочном покрытии РЭ, выявляемыми при визуальном осмотре последних), проводят дополнительное амальгамирование РЭ (представляющих собой полимерные стержни, в которые запрессована серебряная проволока). Для чего, сначала, открутив внешние защитные белые колпачки, погружают оные РЭ на 1–2 секунды в концентрированную азотную кислоту. Затем, промывают дистиллированной водой. Потом, закрыв белый колпачок, помещают РЭ в гнездо «Р» ячейки «А» анализатора. Далее, проводят отмывку электродов – поместив в ячейку «А» анализатора стаканчик с дистиллированной водой и выбрав в компьютерной программе режим «Отмывка». Затем, на место стакана с водой в ячейку «А» анализатора помещают бюкс с насыщенным раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ – и выбирают в компьютерной программе режим «Подготовка электрода». По окончании амальгамирования снова проводят «Отмывку» электродов в стаканчике с дистиллированной водой. После чего, перемещают РЭ в гнездо «Р» ячейки «В» или «С» (не касаясь руками амальгамированного стержня и ополоснув оный дистиллированной водой) – а в гнездо «Р» ячейки «А» помещают другой РЭ, требующий амальгамирования. По окончании этого этапа электроды из гнезд «В» и «С» ячейки «А» анализатора заменяют.

3.6.4. Провести фоновое измерение. Для чего каждый из 3-х кварцевых стаканчиков «2» из рис.3.6.1 тщательно прополаскивают дистиллированной водой (а лучше, бидистиллированной). Затем, в каждый из стаканчиков заливают по 10 мл оной. После чего, туда же дозатором добавляют по 0.2 мл концентрированной муравьиной кислоты (НСООН).

Далее, стаканчики помещают в анализатор. Выбирают в управляющей оным компьютерной программе Методику «Измерение ТМ в воде». Устанавливают там длительность этапа «Подготовка» 30 сек (по умолчанию здесь установлено 300 сек – но это нужно только для надежного разрушения ультрафиолетовым облучением мешающих определению органических примесей и растворенного кислорода в образцах реальных бытовых отходов и т.п., а также для тщательного перемешивания анализируемых растворов вибрацией).

После чего запускают этап «Измерение – Фон» на выполнение. В ходе которого последовательно регистрируются и выводятся на экран компьютера по 3–5 вольтамперограмм для каждой из 3-х измерительных ячеек анализатора. При этом, при снятии каждой из 5-и вольтамперограмм процесс измерений проходит через этапы: «Подготовка» + электрохимическая «Очистка» + «Растворение» + «Накопление» + «Успокоение» + «Развертка». Причем, на этапе «Развертка» идет построение графиков (масштаб которых можно менять по каждой ячейке); а на этапе «Растворение» можно остановить измерение

(например, после регистрации не 5-и, а 3-х воспроизводимых вольтамперограмм – нажав красный крестик на индикаторе процесса).

После окончания фонового измерения: из 3–5 вольтамперограмм отбрасывают невоспроизводимые + усредняют остальные + проверяют линию теневого тока (если она не плавная – двигают наверху границы диапазонов определения пиков по каждому из определяемых элементов) + делают проверку на чистоту (чтобы не было больших пиков по определяемым элементам).

3.6.5. Провести параллельное измерение 3-х проб. Для чего, в каждый из стаканчиков с фоновыми растворами (не вынимая их из анализатора, а только подняв кнопкой «4» крышку с электродами) добавляют по 0.2 мл одного из растворов проб, полученных от преподавателя. После чего, всё той же кнопкой «4» на лицевой панели анализатора крышку с электродами закрывают и запускают на управляющем компьютере этап «Измерение – Проба». В ходе которого, как и на предыдущем этапе, последовательно регистрируются и выводятся на экран компьютера по 3–5 вольтамперограмм для каждой из 3-х измерительных ячеек анализатора.

Далее, отбрасывают невоспроизводимые вольтамперограммы и усредняют остальные. Если после этого пики определяемых элементов зашкаливают даже в масштабе 1:1 – уменьшают в несколько раз время накопления и повторно регистрируют вольтамперограммы пробы. А если пики определяемых элементов, наоборот, не проявляются даже в масштабе 50:1 – увеличивают время накопления до 120–200 секунд. После чего также повторно регистрируют вольтамперограммы пробы.

3.6.6. Добавить в каждый из стаканчиков с пробами по 0.2 мл стандартного водного раствора, содержащего по 10 мг/л ионов определяемых элементов (Pb^{2+} , Cd^{2+} и Cu^{2+}) и приготовленного в п.3.6.2. После чего запускают на управляющем компьютере этап «Измерение – Добавка».

И если после его выполнения высоты каких-либо пиков на вольтамперограммах измерительных ячеек увеличились менее, чем на 50 %, по сравнению с этапом «Измерение – Проба» – делают ещё одну добавку аттестованной смеси так, чтобы пики выросли на 50–150 % и повторно регистрируют вольтамперограмму пробы с добавкой.

3.6.7. Записать («Print Screen» + «Paint») с экрана управляющего компьютера получившиеся вольтамперограммы (см. рис.3.6.2). И произвести, на их основании, количественный расчет содержания ионов каждого из 3-х определяемых тяжелых металлов (Pb^{2+} , Cd^{2+} и Cu^{2+}) в каждой из 3-х проб, полученных от преподавателя по формуле:

$$C_{Me} = [(I_{п} - I_{ф}) \times C_{д} \times V_{д}] / [(I_{д} - I_{п}) \times V_{п}],$$

где $I_{ф}$, $I_{п}$ и $I_{д}$ – высоты (площади) пиков при электродных потенциалах, соответствующих ионам определяемых элементов, для фонового раствора,

пробы и пробы с добавкой; $C_d = 10$ мг/л и $V_d = 0.2$ мл – концентрация ионов соответствующего металла в стандартном водном растворе и объем этого раствора, добавленный в соответствующую измерительную ячейку анализатора; $V_{II} = 0.2$ мл – объем пробы, полученной от преподавателя, добавленный в соответствующую измерительную ячейку анализатора.

3.6.8. Предъявить полученные данные преподавателю.

3.6.9. Оформить и защитить отчет по данной лабораторной работе.



Рисунок 3.6.1 - Внешний вид жидкостного вольтамперометрического анализатора «ТА-Lab»: 1 – корпус, 2 – кварцевые стаканчики для проб, 3 – индикатор сети, 4 – кнопка управления подъемом электродов, 5 – крышка, 6 – кронштейн для установки электродов, 7 – электроды.

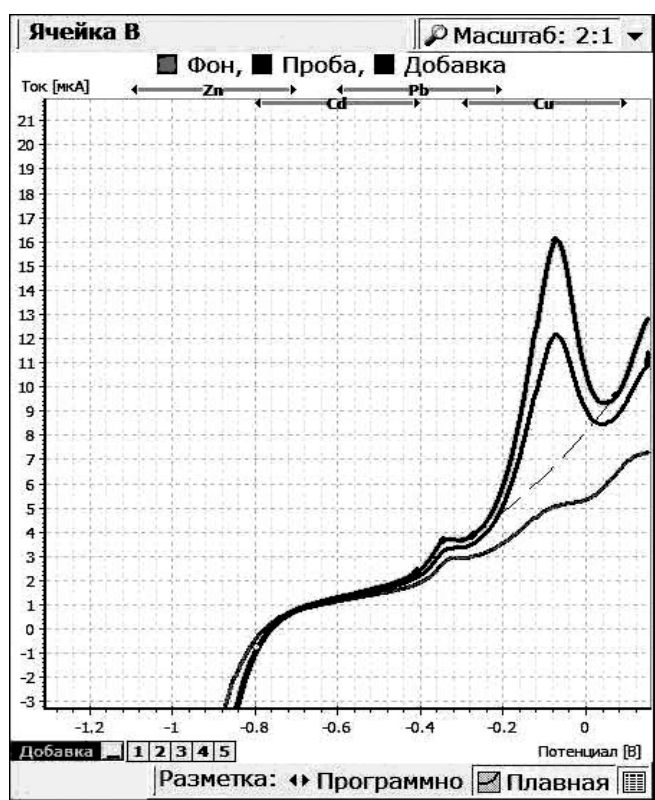


Рисунок 3.6.2 - Результат анализа на приборе «ТА-Lab» по одной из 3-х его измерительных ячеек пробы, содержащей Cu^{2+} . Нижняя кривая – усредненная вольтамперограмма фонового раствора; средняя – пробы; верхняя – пробы с добавкой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аналитическая химия. / под ред. Ю.А.Золотова. -М.: Академия, 2010. - 528 с.
2. Аналитическая химия. Т.1. / под ред. Л.Н.Москвина. -М.: Академия. 2008. -576 с.
3. Аналитическая химия. Т.2. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа. / под ред. Л.Н.Москвина. - М.: Академия, 2008. -302 с.
4. Физические и физико–химические методы анализа. / под ред. Л.Н.Москвина. -СПб.: Из-д-во СПбГУ, 2002. -142 с
5. Бахчнсарайцян Н.Г. и др. Практикум по прикладной электрохимии: Учеб. пособие для вузов. - Л.: Химия, 1990. -304 с.
6. Белюстин, А.А. Потенциометрия: физико–химические основы и применения. -СПб.: Лань, 2015. -334 с.
7. Березина, С.Л. Основы электрохимии / С.Л. Березина, Н.Н. Двудичанская, Г.Н. Фадеев. - М.: МГТУ, 2006. -69 с.
8. Практикум по коллоидной химии / М.И. Гельфман, Н.В. Кирсанова, О.В. Ковалевич, О.В. Салищева. - СПб.: Лань, 2005. -256 с.
9. Гороновский, И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. - Киев.: Наукова думка, 1987.
10. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. - СПб.: Лань, 2015. -671 с.
11. Егоров, В.В. Неорганическая и аналитическая химия / В.В. Егоров, Н.И. Воробьева, И.Г. Сильвестрова - СПб.: Лань, 2014. -143 с.
12. Захарова, И.М. Лабораторный практикум по курсу «Физико–химия полимеров» / И.М. Захарова, А.К. Кузнецов - Иваново: ИГХТУ, 2007. -98 с.
13. Лесс, В.Р. Практическое руководство для лабораторий: специальные методы. -СПб.: Профессия, 2011. -472 с.
14. Лукомский, Ю.Я. Физико–химические основы электрохимии / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург. - Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2013. -448 с.
15. Мищенко, К.П., Пономарева А.М. Практические работы по физической химии / К.П. Мищенко, А.А. Равдель, А.М. Пономарева. - СПб.: Профессия, 2002. -384 с.
16. Плэмбек, Дж. Электрохимические методы анализа. / Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 496
17. Пророков, В.Н. Равновесия в растворах электролитов / В.Н. Пророков, Н.А. Литова. - Иваново: ИГХТУ, 2009. -102 с.

18. Равдель, А.А., Краткий справочник физико–химических величин / А.А. Равдель, А.М. Пономарева. - СПб.: Иван Федоров, 2002.
19. Теоретическая электрохимия / А.Л. Ротинян, К.И. Тихонов, И.А. Шошина, А.М. Тимонов. - М.: Студент, 2013. -494 с.
20. Семенова И.В. и др. Коррозия и защита от коррозии. - 2002. -336с.
21. Томилов, А. П. Электрохимический синтез органических веществ / А.П. Томилов, М.Я. Фиошин, В.А. Смирнов. - Л.: Химия, 1976.
22. Фиошин, М.Я. Электрохимические системы в синтезе химических продуктов / М.Я. Фиошин, М.Г. Смирнова. - М.: Химия, 1985.
23. Фиошин, М.Я. Электросинтез окислителей и восстановителей / М.Я. Фиошин, М.Г. Смирнова. - Л.: Химия, 1981.
24. Якименко Л.М. Электрохимический синтез неорганических соединений / Л.М. Якименко, Г.А. Серышев. - М.: Химия, 1984.
25. Хенце, Г. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика / пер. с нем. А.В. Гармаша и А.И. Каменева-М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. -283 с.
26. Чернявская, Н.В. Руководство по проведению семинарских занятий по физико–химическим методам анализа / Н.В. Чернявская, А.И. Лыткин, С.В. Душина. - Иваново: ИГХТУ, 2010. -69 с.

Электронные ресурсы:

- e-library.ru
- e.lanbook.com
- nglib.ru
- xumuk.ru

83

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ / ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

Li Rb K Cs Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Cu Hg Ag Pt Au

АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ УМЕНЬШАЕТСЯ

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

ИОНЫ	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺
OH ⁻		P	P	P	-	P	M	M	H	H	H	H	H	H	-	H	H	H	H
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	P
F ⁻	P	P	P	P	P	M	H	M	P	M	P	P	M	P	-	M	H	M	M
Cl ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	M	P	P	P	P
I ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	H	-	H	P	-	P	P
S ²⁻	P	P	P	P	H	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-	-
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	M	M	M	M	H	M	H	-	H	-	-	M	-	-	-
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	M	H	M	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	-	-	H	-	-	H	-	-	-
SiO ₃ ²⁻	H	-	P	P	H	H	H	H	H	H	H	-	H	-	-	H	-	-	-
PO ₄ ³⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P

P - растворимое (больше 10г на 1000г воды) **M** - малорастворимое (от 10г до 0,01г на 1000г воды)

H - нерастворимое (меньше 0,01г на 1000г воды) **-** - вещество разлагается водой или не существует

Приложение 3.

СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ЭЛЕКТРОДОВ 1-ГО РОДА

Элемент	Электродная реакция	E° , В	Элемент	Электродная реакция	E° , В
Цезий	$\text{Cs}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cs}$	-3,08	Хром	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,71
Литий	$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,05	Железо	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
Рубидий	$\text{Rb}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2,99	Кадмий	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,40
Калий	$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2,92	Кобальт	$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,28
Барий	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,90	Никель	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,25
Стронций	$\text{Sr}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2,89	Олово	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14
Кальций	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,87	Свинец	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,13
Натрий	$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71	Водород	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
Лантан	$\text{La}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{La}$	-2,37	Медь	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34
Магний	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,34	Серебро	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,80
Бериллий	$\text{Be}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Be}$	-1,70	Палладий	$\text{Pd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pd}$	+0,83
Алюминий	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,67	Ртуть	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,85
Марганец	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,05	Платина	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,20
Цинк	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76	Золото	$\text{Au}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,68

Приложение 4.

СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ НЕКОТОРЫХ РЕДОКС-ЭЛЕКТРОДОВ

$\text{SO}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_4^{2-}, \text{OH}^- (\text{Pt})$	$2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$	-1,12
$\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{OH}^- (\text{Pt})$	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
$\text{U}^{4+}, \text{U}^{3+} (\text{Pt})$	$\text{U}^{4+} + e^- \rightarrow \text{U}^{3+}$	-0,607
$\text{SO}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{OH}^- (\text{Pt})$	$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,58
$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,408
$\text{H}^+, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_3\text{PO}_3 (\text{Pt})$	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276
$\text{V}^{3+}, \text{V}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{V}^{3+} + e^- \rightarrow \text{V}^{2+}$	-0,255
$\text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_6^{2-} (\text{Pt})$	$2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,22
$\text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{OH}^- (\text{Pt})$	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
$\text{UO}_2^{2+}, \text{UO}_2^+ (\text{Pt})$	$\text{UO}_2^{2+} + e^- \rightarrow \text{UO}_2^+$	+0,05
$\text{H}^+, \text{HCOOH}, \text{HCOH} (\text{Pt})$	$\text{HCOOH} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HCOH} + \text{H}_2\text{O}$	+0,056
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{Pt})$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^- \rightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,08
$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ (\text{Pt})$	$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,153
$\text{H}^+, \text{H}_2\text{SO}_3, \text{SO}_4^{2-} (\text{Pt})$	$4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,172
$\text{ClO}_3^-, \text{ClO}_2^-, \text{OH}^- (\text{Pt})$	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,33
$\text{H}^+, \text{UO}_2^{2+}, \text{U}^{4+} (\text{Pt})$	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,33
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} (\text{Pt})$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,36
$\text{ClO}_4^-, \text{ClO}_3^-, \text{OH}^- (\text{Pt})$	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0,36
$\text{H}^+, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{H}_2\text{SO}_3 (\text{Pt})$	$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,400
$\text{H}^+, \text{S}_4\text{O}_6^{2-}, \text{H}_2\text{SO}_3 (\text{Pt})$	$4\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	+0,51

СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ НЕКОТОРЫХ РЕДОКС-ЭЛЕКТРОДОВ

$I_3^-, I^-(Pt)$	$I_3^- + 2e \rightarrow 3I^-$	+ 0,536
$H^+, H_3AsO_4, HAsO_2(Pt)$	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightarrow HAsO_2 + 2H_2O$	+ 0,560
$H^+, S_2O_6^{2-}, H_2SO_3(Pt)$	$S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e \rightarrow 2H_2SO_3$	+ 0,57
$MnO_4^-, OH^-, MnO_2(Pt)$	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	+ 0,588
$H^+, UO_2^{2+}, U^{4+}(Pt)$	$UO_2^{2+} + 4H^+ + e \rightarrow U^{4+} + 2H_2O$	+ 0,62
$ClO_2^-, ClO^-, OH^-(Pt)$	$ClO_2^- + H_2O + 2e \rightarrow ClO^- + 2OH^-$	+ 0,66
$PtCl_6^{2-}, PtCl_4^{2-}, Cl^-(Pt)$	$PtCl_6^{2-} + 2e \rightarrow PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	+ 0,68
$H^+, C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2(Pt)$	$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow C_6H_4(OH)_2$	+ 0,699
$Fe^{3+}, Fe^{2+}(Pt)$	$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	+ 0,771
$ClO^-, Cl^-, OH^-(Pt)$	$ClO^- + H_2O + 2e \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	+ 0,89
$H^+, NO_3^-, HNO_2(Pt)$	$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightarrow HNO_2 + H_2O$	+ 0,94
$Pu^{4+}, Pu^{3+}(Pt)$	$Pu^{4+} + e \rightarrow Pu^{3+}$	+ 0,97
$H^+, N_2O_4, HNO_2(Pt)$	$N_2O_4 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2HNO_2$	+ 1,07
$H^+, ClO_4^-, ClO_3^-(Pt)$	$ClO_4^- + 2H^+ + 2e \rightarrow ClO_3^- + H_2O$	+ 1,19
$H^+, IO_3^-, I_2(Pt)$	$IO_3^- + 6H^+ + 5e \rightarrow \frac{1}{2} I_2 + 3H_2O$	+ 1,195
$H^+, ClO_3^-, HClO_2(Pt)$	$ClO_3^- + 3H^+ + 2e \rightarrow HClO_2 + H_2O$	+ 1,21
$H^+, Mn^{2+}, MnO_2(Pt)$	$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+ 1,23
$Tl^{3+}, Tl^+(Pt)$	$Tl^{3+} + 2e \rightarrow Tl^+$	+ 1,25
$H^+, Cr_2O_7^{2-}, Cr^{3+}(Pt)$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,33
$H^+, PbO_2, Pb^{2+}(Pt)$	$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	+ 1,455
$H^+, MnO_4^-, Mn^{2+}(Pt)$	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,51
$Ce^{4+}, Ce^{3+}(Pt)$	$Ce^{4+} + e \rightarrow Ce^{3+}$	+ 1,61
$H^+, HClO_2, HClO(Pt)$	$HClO_2 + H^+ + 2e \rightarrow HClO + H_2O$	+ 1,64
$PbO_2, H^+, SO_4^{2-}, PbSO_4(Pt)$	$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	+ 1,685
$H^+, MnO_4^-, MnO_2(Pt)$	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	+ 1,695
$H^+, H_2O_2(Pt)$	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O$	+ 1,776
$Co^{3+}, Co^{2+}(Pt)$	$Co^{3+} + e \rightarrow Co^{2+}$	+ 1,81
$S_2O_8^{2-}, SO_4^{2-}(Pt)$	$S_2O_8^{2-} + 2e \rightarrow 2SO_4^{2-}$	+ 2,010
$OH, OH^-(Pt)$	$OH + e \rightarrow OH^-$	+ 2,02

Параметры некоторых гальванических элементов (ГЭ)

Параметры некоторых первичных ГЭ

Электрохимическая система	Растворитель	Среднее напряжение, В	Удельная энергия		Сохраняемость, годы
			Вт · ч/кг	Вт · ч/м ³	
Zn NH ₄ Cl MnO ₂	Вода	1,3—1,1	45—60	100—130	0,5—2,0
Zn KOH MnO ₂	Вода	1,3—1,1	60—90	150—210	1,5—3,0
Zn KOH O ₂ , C	Вода	1,25—1,1	100—200	300—500	2—3
Zn KOH AgO	Вода	1,6—1,5	110—130	200—300	2—3
Mg NaCl CuCl	Вода	1,3—1,1	30—60	60—100	до 10
Li LiClO ₄ FeS ₂	ПК* — ДМЭ*	1,6—1,5	130—200	260—400	5
Li LiCO ₃ MnO ₂	ПК	3,0—2,8	150—300	300—600	5—10
Li LiAlCl ₄ SOCl ₂	SOCl ₂	3,5—3	300—600	500—1100	5—10

* ПК — пропиленкарбонат, ДМЭ — диметоксиэтан.

Параметры некоторых вторичных ГЭ

Электрохимическая система	Среднее напряжение, В	Удельная энергия		КПД, %	Наработка, циклы
		Вт · ч/кг	Вт · ч/м ³		
Pb H ₂ SO ₄ PbO ₂	2,0—1,8	10—35	20—75	70—80	300*—1000**
Cd KOH NiOOH	1,24—1,2	10—38	40—80	55—65	500—2500
Fe KOH NiOOH	1,3—1,2	20—35	40—75	50—55	500—2500
MH _x KOH NiOOH	1,26—1,2	40—70	60—120	60—70	до 1000
Li _x C LiAsF ₆ , ЭК + ДЭК*** Li _x CoO ₂ *	2,5—3,0	90—160	180—300	60—70	до 1000

* — Стартерный; ** — стационарный; *** — этиленкарбонат (ЭК) и диэтилкарбонат (ДЭК).

Миссия университета – генерация передовых знаний, внедрение инновационных разработок и подготовка элитных кадров, способных действовать в условиях быстро меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

КАФЕДРА ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

Кафедра химии входила в состав первых 14 кафедр ЛИТМО, сформированных в 1930 году. В 1930–1960 годах кафедра работала в рамках факультета Точной механики; в период деятельности Инженерно-физического факультета (ИФФ) с 1946 года по 1954 год кафедра входила в состав ИФФ. С 1933 года – кафедру возглавлял известный специалист в области оптического стекла профессор В.Г. Воано, позже – известный русский ученый-химик профессор С.А. Щукарев. С 1954 по 1972 год кафедру возглавлял доцент Г.С. Кошурников.

С момента второго рождения инженерно-физического факультета в 1976 г. кафедра химии вошла в его состав. В это время на кафедре стали развиваться, в основном, три научно-технологических направления: создание новых композиционных оптических материалов; разработка химических сенсоров; технология оптического волокна.

В последующие годы сотрудники кафедры, прежде всего, профессора Новиков А.Ф. и Успенская М.В., существенно переработали методику преподавания курса химии, адаптировав ее к активно внедрявшейся тогда в Университете системе дистанционного обучения. В результате, преподавание курса химии в Университете ИТМО вышло на новый более высокий уровень.

В дальнейшем на кафедре под руководством профессора М.В. Успенской активно развивалось научно-техническое направление в области химии и физики сорбирующих полимерных материалов и нанокompозитов. В частности, на основе акриловых супервлагоабсорбентов разработан ряд новых материалов многофункционального назначения: сенсоры, жидкие линзы, раневые повязки, искусственные почвы для сельского хозяйства, огнестойкие конструкционные элементы и др.

В связи с этим в 2011 году данная кафедра (исторически – кафедра химии) позиционировала себя как отдельное структурное подразделение Национального исследовательского университета ИТМО в качестве кафедры “Информационных технологий топливно-энергетического комплекса”.

С переходом отечественных предприятий на международные стандарты продукции, повышением требований к охране окружающей среды и внедрением сложных аналитических автоматизированных систем контроля качества и мониторинга, с 2008 года в рамках направления «Техническая физика» кафедра проводит подготовку магистров и бакалавров по профилю «Физико-технические аспекты аналитического приборостроения».

Подготовка включает в себя следующие разделы:

- Компьютерные комплексы для автоматизированного контроля физических, химических, механических, термических, реологических и некоторых других свойств нефтяного сырья и продуктов нефтепереработки;
- Встроенные микропроцессорные комплексы для управления технологическими процессами и измерением широкого круга параметров энергетических установок и систем энергоснабжения;
- Физико-математическое моделирование технологических процессов нефтепереработки и топливно-энергетического комплекса;
- Информационно-аналитические системы и комплексы различного профиля, адаптированные под специфические условия работы на предприятиях ТЭК.

Уникальная программа обучения сочетает фундаментальную подготовку в области информационных систем, физической оптики, молекулярной спектроскопии, аналитической и физической химии, компьютерной метрологии, общехимической технологии и автоматизации.

В рамках специальных дисциплин изучаются приборы и методы контроля качества продукции и принципы построения автоматизированных анализаторных систем для предприятий ТЭК, нефтяной и химической промышленности.

Такие системы как основа информационных технологий контроля качества и мониторинга безопасности могут успешно применяться практически на всех предприятиях и лабораториях химического и нефтехимического профиля, а также в металлургической, пищевой и фармацевтической промышленности.

Выпускники кафедры имеют широкие перспективы трудоустройства в современных крупных компаниях ТЭК, таких как Роснефть, ПТК, Газпром, Киришинефтеоргсинтез, Лукойл, ТНК-ВР, а также на предприятиях и лабораториях пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Практика эксплуатации предприятий ТЭК подтверждает необходимость создания и применения эффективных систем контроля за безопасностью и систем экологического мониторинга.

В связи с этим с 2011 года были разработаны и открыты бакалаврская и магистерская программы по направлению подготовки

241000 " Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии ". Основной целью образовательной магистерской программы "Информационные ресурсосберегающие технологии и экологические аспекты на предприятиях ТЭК" является подготовка высококвалифицированных специалистов, соответствующих современным требованиям к выпускникам вуза, с учетом потребностей рынка труда Санкт-Петербурга и регионов России. Будущие магистры будут способны использовать информационные технологии и математическое моделирование для описания различных физических и физико-химических процессов, для контроля качества продукции нефтепереработки, работать на современном оборудовании в научных, научно-производственных и производственных лабораториях по исследованию выпускаемой продукции и т.д.

Основными направлениями научной деятельности в рамках магистерской программы являются:

- Создание приборов и датчиков физических величин и физико-химических параметров углеводородного сырья и продуктов (в том числе на основе нанотехнологий);
- Разработка приборов для измерения параметров качества нефтепродуктов и пищевых продуктов на основе компьютерных технологий;
- Создание эффективных информационных систем контроля качества продукции и коммерческого учета на предприятиях ТЭК на основе приборов и устройств различного назначения;
- Создание эффективных информационных систем мониторинга безопасности эксплуатации объектов ТЭК.

Подготовка магистров ведется с участием ряда промышленных предприятий, научно-производственных объединений, научно-исследовательских институтов и вузов Санкт-Петербурга, что дает возможность получить отличные знания и неоценимый опыт в различных сферах деятельности: производственной, научно-исследовательской, административной и т.д.

Биотехнология и биоинженерия являются приоритетными направлениями современной науки и промышленного производства. Продукты биотехнологии и биоинженерии востребованы в медицине, фармации, биологии, и других высокотехнологичных отраслях народного хозяйства. Разработка новых источников энергии, создание биосовместимых материалов и синтез биологически активных веществ – главные составляющие этих двух наук и отраслей производства. В частности, интенсивно развиваются производство и применение ферментов в переработке различных видов сырья и в получении биопрепаратов. Ферментные технологии имеют преимущества с экономической, технологической и экологической точек зрения, поэтому

годовой оборот ферментных препаратов составляет десятки миллионов долларов США и он непрерывно растёт. По объёму производства ферментные препараты занимают третье место после аминокислот и антибиотиков. Ферментативные процессы, применяемые в технологиях, аналогичны природным, но они более безопасны и для здоровья человека и для окружающей среды.

Развитие этих отраслей сдерживается недостатком специалистов высшего уровня, подготовленных в области информационного обеспечения и средств измерения живых систем и биологических структур.

Для решения проблемы подготовки магистров на стыке информационных технологий, биологии и инженерии объединены усилия двух кафедр: Кафедра химии и молекулярной биологии ИХиБТ и кафедра ИТТЭК, имеющих опыт подготовки специалистов бакалавров и магистров в информационных технологиях и биотехнологии.

В учебный план предлагаемой программы включены, наряду с общеобразовательными, дисциплины по информационной, биологической, химической, технологической подготовке и ряду других отраслей знаний, необходимых в подготовке специалистов заявленного уровня.

В настоящее время на каф. ИТТЭК под руководством проф. Успенской М.В., ведутся работы по направлениям, связанных с созданием материалов для фармакологии и регенеративной медицины, предметов санитарно-гигиенического назначения, а также биосовместимых и биodeградируемых материалов.

Также на кафедре под руководством проф. Неелова И.М. активно развивается моделирование полимеров и биополимеров, начиная от структуры веществ и физико-химических процессов, протекающих в живых организмах до физико-механических и эксплуатационных характеристик материалов и биосистем.

Профессорско-преподавательский состав на кафедре насчитывает 18 человек, из них 6 профессоров и докторов наук.

В настоящее время на базе кафедр НИУ ИТМО создан Международный научно-исследовательский институт биоинженерии, возглавляемый проф. М.В. Успенской, что значительно расширяет экспериментальную базу и научный потенциал кафедр и способствует повышению уровня подготовки кадров высшей категории.

В настоящее время на кафедре трудятся 18 преподавателей, шестеро из них являются докторами наук, профессорами, признанными на международном уровне, членами ученых советов в России и за рубежом.

Владимир Станиславович Сибирцев

**Основы электрохимических процессов.
Практикум. Часть 3.**

Учебное пособие

В авторской редакции

Редакционно–издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49