**Дәріс №7.**

Вольтамперометрия

Дәрістің жоспары:

1. Полярография – әдіс негіздері.

2. Вольамперлік қисықтар.

1. Электролизді жүйедегі электролизді қарастырайық, онда Hg түсіретін электрод катод қызметін атқарады, ал іс жүзінде поляризацияланбайтын каломель электроды анод болып табылады.

Егер ерітіндіде электр тогының әсерінен қалпына келетін заттар болмаса, ток күші I берілген кернеуге Е пропорционал болады (Ом заңы):

 *I* = *E*/*R*.

Тотықсыздандырылатын заттар болған жағдайда қисық пішіні өзгереді.

1. Тотықсыздану потенциалына жеткенде иондар Hg электродында разрядтана бастайды.

2. Сынап тамшысының бетіне жақын орналасқан иондардың концентрациясы төмендей бастайды, ал ток күшейеді.

3. Алайда диффузияға байланысты иондардың жаңа бөліктері тамшы бетіне жеткізіледі. Тізбектегі ток күші диффузия жылдамдығына байланысты болады, ол СМ ерітіндісінің массасындағы және CM0 электродқа жақын қабатындағы концентрациялар айырмашылығына пропорционалды болады.

 *I* = *k* (*С*М – *C*М0).

4. Белгілі бір потенциалда сынап тамшысының бетіндегі ион концентрациясы айтарлықтай төмендейді және ионның разряд жылдамдығы диффузия жылдамдығына тең болады.

5. Ерітінді массасындағы иондардың концентрациясы тұрақты болады, ал электрод бетіндегі концентрациясы 0-ге жақын, сондықтан олардың айырмашылығы тұрақты болады. Алынған тепе-теңдік күйі кернеудің одан әрі жоғарылауымен өзгермейтін тұрақты ток күшімен сипатталатын болады. Бұл тұрақты диффузиялық басқарылатын ток диффузиялық ток (Id) деп аталады.

Id диффузиялық ток пен SM ионының концентрациясы арасындағы байланыс Илькович теңдеуі арқылы берілген:

 *I*d = 605 *z D1/2m2/3t1/6Cm ,*

мұндағы z – ион заряды;

D—диффузия коэффициенті, см2/с;

m – капиллярдан шығатын сынаптың массасы, мг/с;

t – сынап тамшысының қалыптасу уақыты (тамшылау кезеңі), с;

С – ерітіндідегі деполяризатордың концентрациясы, ммоль/л.

 При постоянных условиях полярографирования уравнение приобретает вид

 *I*d = *kC*M,

мұндағы k – анықталатын ионның табиғатына, ортаға, температураға және электродтың сипаттамаларына байланысты тұрақты шама. Сондықтан полярографияға арналған жұмыстарда капиллярдың сипаттамасы әрқашан көрсетіледі.

I-дің СМ-ге сызықтық тәуелділігі сандық полярографиялық талдаудың негізі болып табылады.

Реверсивті электрод процесінде ток күшінің қолданылатын кернеуге тәуелділігі мынадай теңдеуді береді

 E = E1/2 + $\frac{RT}{nF}$ ln$\frac{I\_{d-}I}{I}$

где Е – потенциал в любой точке волны,

I – сила тока в этой точке волны,

Е1/2 – потенциал полуволны;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314Дж/(град.моль);

Т – абсолютная температура, °К;

n – заряд иона;

F – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль.