8 дәріс - Электрохимиялық талдау әдістері, олардың жіктелуі.Потенциометрия. Жалпы сипаттамасы, теориялық негіздері, әдістің қолдану аймақтары.

Потенциометрлік әдістер электр қозғаушы күшті (ЭҚК) өлшеуге негізделген:

*E* = *E*1 – *E*2,

мұндағы,*Е* – электр қозғаушы күш; *E*1 және *E*2 – зерттелетін тізбек электродтарының потенциалдары.

Электрод потенциалы *Е* электродтық үрдісте қатысатын заттардың активтілігі және концентрациясымен Нернст теңдеуі арқылы байланысады:

(2.1)

мұндағы, – редокс-жүйесінің стандартты потенциалы; *R* – 8,312 Дж/(моль∙К)-ге тең Фарадей тұрақтысы; *n* – электродтық реакцияға қатысатын электрондар саны;, – редокс-жүйенің сәйкесінше тотыққан және тотықсызданған формаларының активтілігі; , – солардың молярлы концентрациялары;, – активтіліккоэффициенттері.

==1 болғанда, яғни еріген заттардың әрқайсысының активтілік коэффициенттері 1-ге тең, ал таза заттар берілген температурада және қалыпты атмосфералық қысымда тұрақты физикалық күйде болатын 1М гипотетикалық стандартты ерітіндіде болады.

T=298,15K және константалардың сандық мәндерін (2.1) теңдеуге қойып, 250C үшін:

(2.2)

теңдеуін аламыз.

Алайда, жеке электродтың потенциалын тәжірибе жүзінде анықтау мүмкін емес. Электродтық потенциалдың салыстыр-
малы мәндерін берілген электродты жалпылама қабылданған халықаралық стандарт болып табылатын сутек электродымен комбинирлеп анықтайды. Стандартты сутек электродының потенциалы барлық температурада нөлге тең деп қабылданған, сондықтан бұл электрод потенциалы – берілген және стандарт-
ты сутек электродынан тұратын элементтің ЭҚК-і.

Стандартты сутек электроды газкүйлі сутек ағынымен 1,013∙105Па (1атм) қысымда жуылатын және H+ иондарының активтілігі 1-ге тең қышқыл ерітіндісіне батырылған платина пластинкасынан тұрады. Сутек электроды жұмысы кезінде:

реакциясы жүреді.

Практикалық жұмыста сезімтал және өте талғампаз сутек электродының орнына стандартты сутек электродына қатысты потенциалдарының шамасы белгілі арнайы, жұмыс істеуге ыңғайлы тұрақты салыстыру электродтары қолданылады.

(2.2) теңдеуді келесідей өзгертуге болады:

; (2.3)

мұндағы,

.

*Е*0(′) өлшемін формальды потенциал деп атайды. Формальды потенциал барлық қатысушылар концентрациясы (активтілігі емес) 1,0 моль/л-ге тең болатын жүйені сипаттайтындығы көрініп тұр.

Формальды потенциал активтілік коэффициентті қамтиды, яғни ерітіндінің иондық күшіне тәуелді. Егер γ=1 болса, онда , яғни формальды потенциалстандартты потенциалменсәйкес келеді. Осындай жуықтаудың дәлдігі көптеген есептеулерге жеткілікті болады.

Потенциалдың пайда болу табиғаты әртүрлі. Потенциал-
дардың:

1. Электродтық потенциалдар;

2. Редокс-потенциалдар;

3. Мембраналық потенциалдарсияқты негізгі класын көрсетуге болады.

«Электродтық потенциал» терминімен кейде пайда болу механизміне тәуелсіз кезкелген потенциалды атайды, тар ауқымды ұғымда – бұл электрод потенциалымен тікелей байланысқан потенциал. Мысалы, мырыш электроды:

Бос металдардың активтілігі 1-ге тең деп алынады. Электродтық потенциал электрод материалына тәуелсіз редокс және мембраналы потенциалдардан ерекшеленеді. Редокс-потенциалдар ерітіндідегі барлық заттарға қатысты химиялық инертті. Ал мембраналы потенциалдар үшін мембранадағы потенциал айырымы басқа электрод жұбының көмегімен өлшенеді.

Анализдің потенциометрлік әдістері өткен ғасырдың соңынан, Нернст өзінің белгілі теңдеуін (1889ж.), ал Беренд бірінші *потенциометрлік титрлеу* туралы айтқаннан (1883ж.) бері белгілі. Соңғы жылдарда потенциометрияның қарқынды дамуы ерітіндідегі көптеген иондардың концентрациясын анықтауға мүмкіндік беретін түрлі ионселективті электродтардың пайда болуымен, құрастыру және потенциометрлік өлшемдер үшін құрылғылардың көптеген шығарылымымен байланысты.

Анализдің потенциометрлік әдістері тура потенциометрия (ионометрия) және потенциометриялық титрлеуге бөледі. Тура потенциометрия әдістері сәйкес электрод потенциалы немесе тізбектің өлшенген ЭҚК бойынша электродтық реакцияға қатысушылардың концентрациясы немесе активтілігін табу үшін Нернст теңдеуін тура қолдануға негізделген. Потенцио-
метрлік титрлеу кезінде эквиваленттік нүктені осы аймаққа жақын потенциалдың күрт өзгеруінен анықтайды.

**Тура потенциометрия**

Тура потенциометрия (ионометрия) әдісі тәжірибелік өлшенген ЭҚК тізбегі немесе электрод потенциалы бойынша электродты реакцияның қатысушысының активтілігін немесе концентрациясын табу үшін Нернст теңдеуін тікелей қолдануға негізделген. Тура потенциометрия әдістерінің ішіндегі рН-ты анықтау әдісі кең қолданыс тапты, дегенмен соңғы кездері сенімді жұмыс істейтін ионселективті электродтарды жасау тура әдістің практикалық мүмкіндіктерін анағұрлым кеңейтті. Тура потенциометриялық әдістерді жиі талдаудың ионометриялық әдістері немесе ионометрия деп атала бастады. Иондардың концентрациясын немесе активтілігін тез және нақты анықтауға мүмкіндік беретін және басқа да бірқатар артықшылықтарға ие ионселективті электродтардың сапасын жоғарлату және құрастырудағы жетістіктеріне байланысты бұл әдістердің тобы қарқынды дамып жатыр.

**рН-ты анықтау**

Сутектік көрсеткіш ұғымын 1909 жылы Зёренсон енгізген, ол сутектік көрсеткіш деп сутек иондарының молярлы концентрациясының теріс ондық логарифмін түсінді:
. рН-тың сандық мәнін анықтау үшін Зёренсон элементтің ЭҚК-ін өлшеуді ұсынды:

Pt, H2 | HCl, x || KCl; 0,1M | Hg2Cl2, Hg

Ол кезде элемент ЭҚК-і қазіргі кездегідей заттың актив-
тілігіне емес, концентрациясына тәуелді деп саналды:

.

 өлшемі тәжірибе жүзінде анықталады; стандартты ерітіндідегі сутек иондарының концентрациясын

 , (2.5)

формуласы анықтайды. Мұндағы,*α* – электрөткізгіштік бойынша есептелген HCl-дың диссоциациялану дәрежесі; – HCl ерітіндісінің молярлы концентрациясы.

Осындай жағдайларда және 250C температурада

және

;

 – Зёренсон шкаласы бойынша рН-бірлігін бірді білдіреді. Көрініп тұрғандай, бұл көрсеткіш сутек иондарының концентрациясының да, активтілігінің де қатаң өлшемі болып табылмайды. (2.5) теңдеуі бойынша анықталған өлшемі сутек иондарының активтілігі емес, себебі және оның концентрациясына да тең емес, себебі хлорсутек қышқылының сұйылтылған ерітінділерінде HCl-дың толық диссоциациясы кезінде .

Қазіргі көзқарастармен сәйкес Зёренсон элементінің ЭҚК:

 (2.6)

теңдеуімен сипатталады. *Ед*– диффузиялық потенциал.

Қазіргі уақытта рН сутек иондарының активтілігінің сипаттамасы:

Сондықтан рН символына төменгі «а» индексін қосады: .

(2.6) теңдеуге сәйкес рН-ты анықтасақ:

 (2.7)

Бұл теңдеуден рН-ты дәл анықтау үшін 0,1М KCl ерітіндісіндегі хлор иондарының активтілігі бойынша және диффузиялық потенциал мәндері бойынша анықталатынын көруге болады. Бұл көрсеткіштердің біреуі де қатаң алынбайды, сондықтан тәжірибе жүзінде анықталған рН көрсеткіш те қатаң емес. Бұл қиындықтар мемлекеттік стандартты рН шкаласын енгізу арқылы жеңілдетілді.

ТМД елдерінде қабылданған мемлекетаралық ЖББМС 8.134–74 стандарты бойынша рН шкаласы бірнеше ерітіндіде қайталанымды рН мәндеріне негізделген. Мысалы:

1. 0,1моль/кгНСЕ-дың сулы ерітіндісі (О0С кезінде рН 1,10 және 1500С кезінде рН=1,14)
2. 0,05 моль/кгсулы калий тетраоксалаты ерітіндісі KH2C2O4 ∙ H2С2O4∙2Н2О (00C кезінде рН 1,66 және 950C кезінде рН 1,806);
3. 0,01 моль/кгсулы натрий тетрабораты ерітіндісі Na2B4O7 ∙ 10H2O (00C кезінде рН 9,464 және 1500C кезінде рН 8,89);
4. Кальций гидроксидінің 200C-та қаныққан ерітіндісі Са(ОН)2(00C кезінде рН 13,423 және 600C кезінде рН 11,449).

Стандартта осы және басқа да ерітінділер үшін 50С қадамы бойынша 0-950C немесе 1500C температура аралығында рН мәні келтірілген. рН шкаласы ішкі үйлесімдіккі ие, яғни тәжірибе жүзінде анықталған рН өлшемі стандартты ерітінді ретінде қандай ерітінді алынғанына тәуелді емес. Біріншілік ерітінділер жинағы басқа да – АҚШ, Ұлыбритания, Жапония және т.б. елдерде қолданылады.

Стандартты ерітінділердің рН мәнін тізбектің ЭҚК-ін тасымалсыз өлшеу арқылы орнатады. Ол үшін көбінесе,

Pt(H2)|буфер ерітіндісі, KCl | AgCl, Ag

тізбек түрі қолданылады.

Осындай жүйелерде жеке иондардың активтілік коэффицие-
нтін бағалауда қиындықтар болғанымен, диффузиялық потенциалды ескеру қажет емес болады.

Егер*рНх* және *рН*стзерттелетін және стандартты ерітінділердің рН мәндері болса, ал*Ех*және *Е*ст– зерттелетін және стандартты ерітінділері бар Pt(H2)| НА || KCl, ерітінді | AgCl, Ag типті элементтердің ЭҚК-і болса, онда:

 (2.8)

 (2.9)

(2.8) теңдеуден (2.9) теңдеуді алып тастасақ:

.

рН-ты тәжірибе жүзінде анықтау үшін түрлі индикаторлық электродтар: сутектік, хингидрондық, шыны және т.б. қолданылады. Соңғы кезде практикада тотықтырғыштар қатысында және рН-тың кең аралығында қолданылатыны: *шыны электрод.*

Шыны электрод *(2.1-сурет)*HCl ерітіндісімен немесе басқа да буфер ерітіндісімен *(2)*толтырылған жұқа қабырғалы шарик
*(1)* түрінде. Шариктің ішіне хлоркүмісті электродты *(3)*орна-
ластырады. Бұл құрылғыны әдетте, қорғаныш түтігімен
*(4)*жабады.

Жұмыс алдында шыны электродты біршама уақыт (бірнеше күн) 0,1М HCl ерітіндісімен шаяды. Осы кезде ерітіндідегі сутек иондары шыны мембранадағы натрий иондарымен алмасып, жүйеде тепе-теңдік орнайды. Шыны бетінің протондары мен ерітінді протондары тепе-теңдікте болатын осындай тәсілмен дайындалған электрод рН анықтауда қолданылуы мүмкін.

Шыны электродының сұлбасы:

Сыртқы ерітінді | Шыны мембрана | Ішкі ерітінді

Сызбада мембрананың екі жағында да адсорбцияланған сутек иондары көрсетіл-
меген. Осылай, шыны электродтағы элек-
тродты реакция шыны мен ерітінді арасындағы ион алмасуға келтіріледі:

2.1-сурет. Шыны электрод

яғни ол электрондар алмасуымен байланысты емес.

Мембрананың сыртқы бетіндегі сутек иондары зерттелетін ерітіндідегі сутек иондарымен тепе-теңдікте тұрады және бөліну шекарасында потенциал пайда болады:

,

мұндағы, – зерттелетін ерітіндідегі сутек иондарының активтілігі; – мембрананың сыртқы бетіндегі сутек иондарының активтілігі.

Сәйкесінше мембрананың ішкі бөліну шекарасының бетінде:

потенциалы пайда болады. Мұндағы, және – ішкі ерітіндідегі және мембрананың ішкі бетіндегі сутек иондарының активтіліктері.

Шыны мембрананың жалпы потенциалы:

және - нің тұрақты мәндерінде теңдеу:

түрінде келеді, яғни, мембрана потенциалы зерттелетін ерітін-
дінің рН-ын сипаттайды.

Шыны электродпен рН-ты өлшеу:

Hg, Hg2Cl2 | KCl | | шыны | HCl | AgCl, Ag

тізбегінің ЭҚК-ін өлшеуге сәйкес келеді.

Бұл тізбектің ЭҚК-і

Е = Е1 – Е2, (2.10)

мұндағы,

Соңғы қатынасты (2.10) теңдеуіне қойсақ:

немесе

.

 өлшеміне мембрананың екі бетінің потенциалдар айырымын білдіретін асимметрия потенциалы да кіреді. Ол мембрананың екі жағының қасиеттерінің сәйкес келмеуінен пайда болады, және мембрананың екеуінде бірдей ерітіндіге салып, тәжірибе жүзінде анықтауға болады. өлшемі шынының сортын және шыны электродтың басқа да қасиеттерін сипаттайтын тепе-теңдік константасына да тәуелді. Шыны электродтың стандартты потенциалын әдетте, анықтамайды. Зауыттық рН-метрлерді қолданғанда бұл операция стандартты буферлі ерітінділер бойынша құрылғының қасиеттерімен ауыстырылады.

Шыны электродтардың негізгі артықшылықтары ретінде жұмыстың қарапайымдылығын, рН-тың кең аймағында қолданылатынын, тепе-теңдіктің тез орнауын және рН-ты тотығу-тотықсыздану жүйелерінде анықтауға мүмкін болаты-
нын айтуға болады. Ал кемшіліктеріне құрылғының нәзік болуын, яғни берік,мықты еместігін және күшті қышқылды және күшті негізді ерітінділерге ауысқанда жұмыстың қиындауын жатқызуға болады. Бірақ та, шыны электрод қазіргі уақытта рН өлшеуге кеңінен қолданылады. Сонымен қатар оған шыны электроды бар рН-метрлердің өндіріспен көптеп шығарылуы да өз үлесін қосуда.