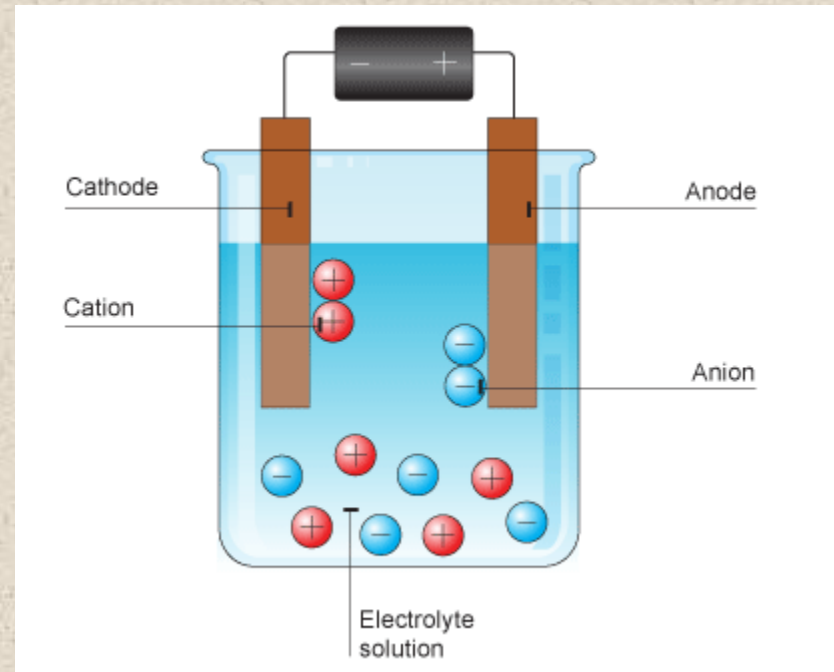


Лекція 14

Кулонометричні методи аналізу

План

1. Закони електролізу
2. Принципи кулонометрії
3. Умови використання електрохімічної реакції при кулонометричному аналізі
4. Кулонометрична установка
5. Йодидний кулонометр
6. Пряма кулонометрія
7. Пряма амперостатична (гальваностатична) кулонометрія
8. Кулонометричне титрування: переваги та недоліки.



Кулонометрія ґрунтується на перебігу електродних реакцій при проходженні електричного струму крізь електроліту за умови **електролізу**.

Електроліз проводять до повного перетворення речовини.

В кулонометрії вимірюють кількість електрики (пройдений через електроліт заряд), що витрачається на електроліз у електрохімічній реакції.

Види кулонометрії за методикою виконання:

1. **Пряма кулонометрія** - в електрохімічній реакції бере участь речовина-аналіт — відбувається безпосереднє окиснення або відновлення аналізованої речовини на робочому електроді.
2. **Непряма кулонометрія** (кулонометричне титрування) - при титруванні утворюється речовина, яка кількісно реагує з речовиною-аналітом.

Електроліз можна проводити в таких режимах:

1. **При постійному значенні сили струму впродовж усього часу електролізу**
2. **(гальвано- або амперостатична кулонометрія)**
3. **При постійному потенціалі робочого електроду впродовж усього часу електролізу (потенціостатична кулонометрія).**

Кулонометрію використовують не тільки в аналітичній хімії, але і в різних фізико-хімічних дослідженнях: з кінетики і механізмів реакцій, каталітичних процесів, комплексоутворення, хімічної рівноваги та інших областей досліджень.

Закони електролізу

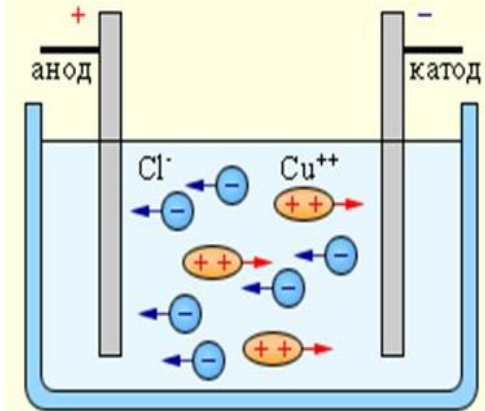
Електроліз - сукупність окисно-відновних реакцій, які протікають на електродах у розчинах, розплавах електролітів при пропусканні через них електричного струму.

При проведенні електролізу між електродами створюється різниця потенціалів і електричне поле, під дією якого відбуваються реакції.

При електролізі електрична енергія перетворюється у хімічну.

На катоді електрони передаються катіонам - реакції відновлення.

На аноді електрони віддаються аніонами – реакції окиснення.



I-ий закон Фарадея

маса речовини, що виділяється на електроді, прямо пропорційна заряду, що пройшов через електроліт (кількості електрики, яка витратилась на електроліз):

$$m(A) = kQ$$

$m(A)$ – маса речовини А, г;

Q – заряд (кількість електрики), Кл

k – електрохімічний еквівалент речовини, г/Кл, рівний кількості грамів елементарної речовини, що виділяється на електроді при проходженні заряду 1 кулон

II-ий закон Фарадея

електрохімічний еквівалент речовини пропорційний її хімічному еквіваленту

$$k = \frac{1}{F} \cdot \frac{M(A)}{n}$$

$M(A)$ – молярна маса речовини, г/моль;

n – кількість електронів, які беруть участь в реакції;

F – число Фарадея ($F = 96500$ Кл/моль).

В результаті електролізу на електродах виділяються речовини в кількостях, пропорційних кількості пропущеного струму.

Об'єднана формула законів Фарадея, яка зв'язує в єдину формулу кількість електрики та масу продукту електролізу:

$$m(A) = \frac{Q \cdot M(A)}{Fn}$$

Число Фарадея $F = 96487$ Кл/моль (≈ 96500 Кл/моль) – заряд, що переноситься одним моєм однозарядних іонів, або кількість електрики, яка викликає електролітичне виділення 1 моль еквівалентів речовини; добуток заряду електрона ($1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл) на число Авогадро ($6,022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$).

Вимірюючи силу струму або заряд (кількість електрики), можна визначити, яка кількість речовини вступила в реакцію на електроді (якщо ця реакція стехіометрична).

Чутливість методу: сучасні прилади дають змогу вимірювати струми $< 10^{-9}$ А, тому кулонометричним методом можна визначати нанограмові кількості речовин.



Необхідні умови використання електрохімічної реакції при кулонометричному аналізі

1) Електрохімічне перетворення речовини повинно протікати із 100% виходом за струмом (повинні бути відсутні побічні електродні реакції, кожен кулон електрики повинен витрачатися на електроперетворення 1 моля еквівалентів визначуваної речовини).

При наявності побічних реакцій маса речовини, яка дійсно прореагувала на електроді, буде менша за очікувану масу, розраховану за перши законом Фарадея.

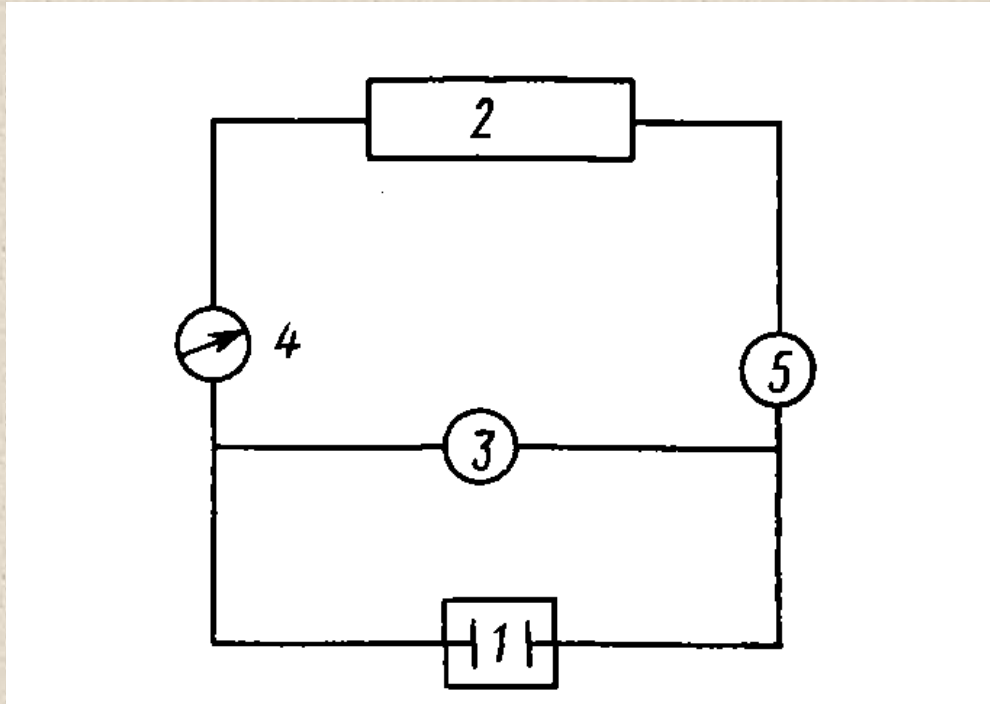
Відношення цих мас називається **виходом за струмом (η)**:

$$\eta = \frac{m(A) \cdot F n}{Q \cdot M(A)} \cdot 100\%$$

Побічні реакції відбуваються при наявності в розчині домішок, які окиснюються або відновлюються на електроді із значенням потенціалу при якому відбувається електроліз. Для забезпечення 100% виходу за струмом необхідна відсутність речовин, які електроактивні при потенціалі електроду, або потенціал електроду повинен бути нижчим, ніж потенціал розкладу домішок.

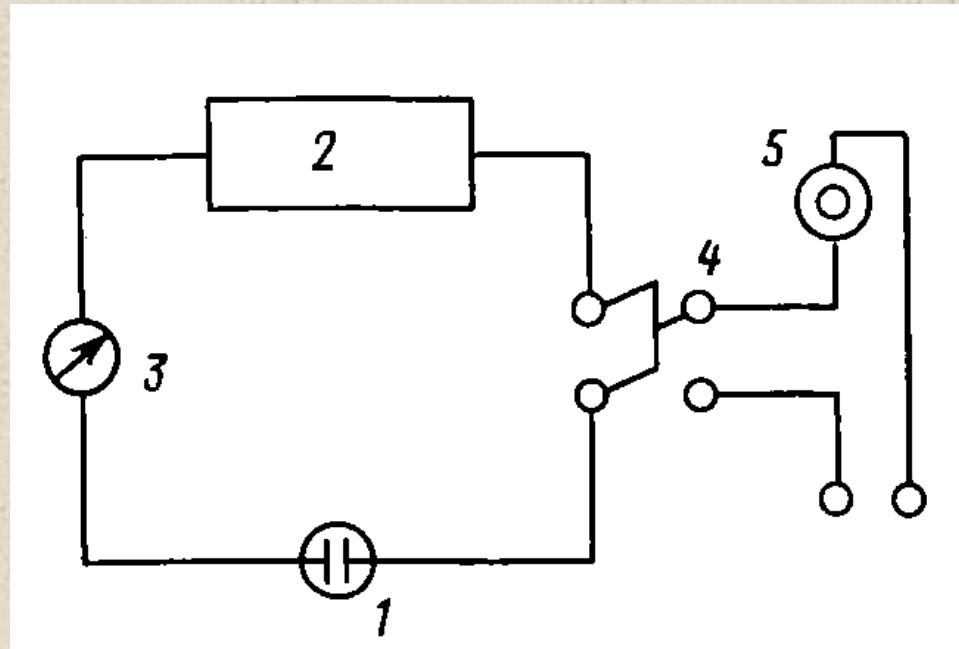
2) Необхідно, щоб момент закінчення електрохімічної реакції можна було точно встановити.

3) Повинен існувати спосіб точного вимірювання кількості електрики, яка витрачається на електрохімічну реакцію.



Принципова схема установки для потенціостатичної кулонометрії:
1 – комірка, 2 – потенціостат, 3 – вольтметр, 4 – амперметр,
5 – прилад для вимірювання кількості електрики

Кулонометрична установка

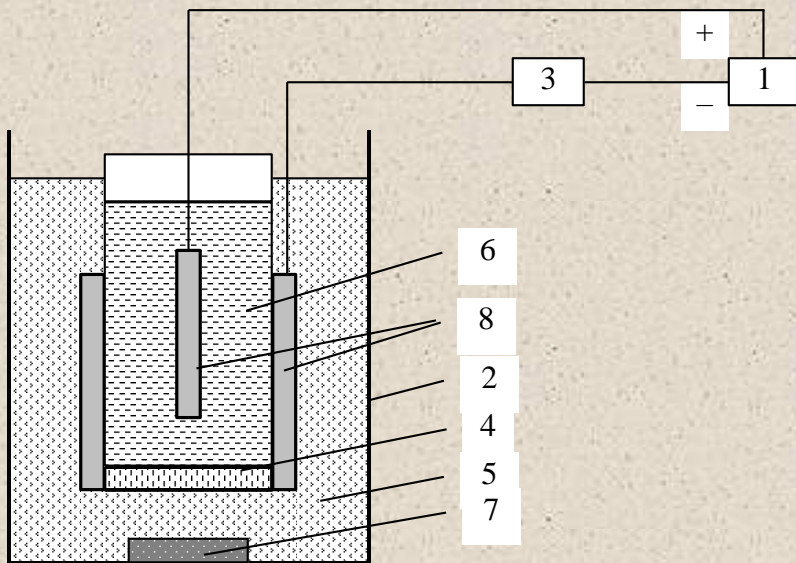


Принципова схема установки для гальваностатичної кулонометрії (кулонометричного титрування): 1 – комірка, 2 – джерело постійного струму, 3 – амперметр, 4 – ключ для підключення електрохронометра, 5 – електрохронометр

Кулонометрична установка

Кулонометричний аналіз проводиться на **кулонометричній установці**, яка складається з **джерела постійного електричного струму (1)**, **електролізу (2)**, **приладу для вимірювання кількості електрики (3)**.

Джерело електричного струму є або батареєю акумуляторів чи гальванічних елементів (випрямлячем змінного струму з регульованою вихідною напругою чи струмом (перетворює змінний струм у постійний)).



Електролізер складається з двох камер в яких знаходяться індиферентні електроди (8), зазвичай платинові. Камери з'єднуються пористою скляною перегородкою (4) або електролітичним містком. Досліджувана речовина вміщається в робочу камеру (5) з робочим електродом, допоміжна камера (6) заповнюється розчином відповідного електроліту. В робочій камері розташована магнітна мішалка (7), робочий електрод має велику поверхню.

Кулонометрична установка



Кулонометр «Експерт 006»

Якщо електроліз проводиться при постійній в часі силі струму (I , А) і можна точно виміряти час електролізу (t , с), кількість електрики визначається за формулою:

$$Q = It \quad (I = \text{const}).$$

Якщо сила струму під час електролізу змінюється, використовують сумування (інтегрування) по часу:

Використовуються інтегратори струму або хімічні кулонометри - електролізери, в яких за умов 100 % виходу за струмом утворюється певна речовина, точна кількість якої визначається або зважуванням, або визначенням об'єму газу, або титруванням.

$$Q = \int_0^t I dt \quad (I = f(t))$$

Кулонометр включають послідовно з кулонометричною коміркою, тому за час електролізу через обидві ці комірки протікає однакова кількість електрики. За виміряною масою речовини, яка утворилася в кулонометрі можна розрахувати кількість електрики використовуючи формулу :

$$Q = \frac{m(A) \cdot n \cdot F}{M}$$

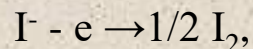
Йодидний кулонометр

Йодидний кулонометр – це електролітична комірка, в якій при замиканні ланцюга за 100 %-вого виходу за струмом перебігає електрохімічна реакція відомої стехіометрії.

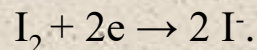
Кулонометр включають послідовно з кулонометричною коміркою з досліджуваним розчином, тому за час електролізу через обидві ці комірки проходить однакова кількість електрики. Якщо після закінчення електролізу якимось методом виміряти масу утвореної в кулонометрі речовини, то за формулою Фарадея можна розрахувати кількість електрики.

Йодидний кулонометр **складається** із платинового анода і катода, які розділені пористою діафрагмою. Анодну камеру заповнюють 10%-вим розчином калій йодиду, катодну – стандартним розчином йоду в калій йодиді.

При електролізі на аноді протікає реакція утворення йоду:

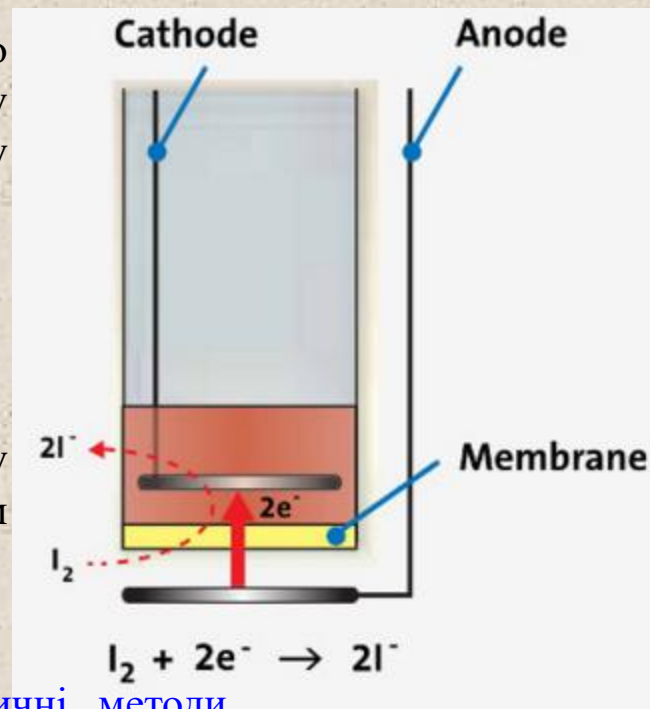


на катоді – йод відновлюється до йодиду



Після закінчення електролізу кількість виділеного йоду визначають, титруючи йод стандартним розчином тіосульфату.

Такі кулонометри як йодидний, в яких для визначення маси речовини, що виділилася, застосовують титриметричні методи, називаються титраційними.



В основі прямої кулонометрії лежить безпосереднє електроперетворення речовини-аналіту на електроді, метод придатний для визначення лише електроактивних, тобто здатних окиснюватися або відновлюватися на електроді речовин.

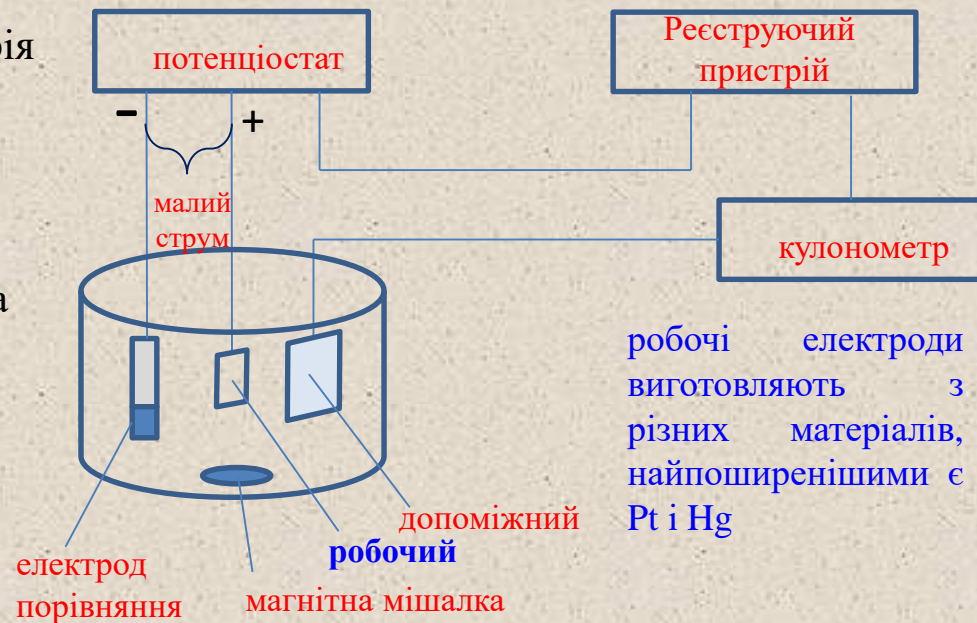
Прямі кулонометричні вимірювання проводяться при постійному потенціалі робочого електрода.

Потенціал має перевищувати значення рівноважного потенціалу і призводити до перебігу на електроді електрохімічного процесу з певною швидкістю.

Частіше використовується пряма кулонометрія при постійному потенціалі E робочого електрода (потенціостатична)

$E_{\text{роб.}}$ електрода вимірюють відносно електрода порівняння, тому практично завжди застосовують 3-ох електродну комірку :

- робочий електрод
- допоміжний електрод
- електрод порівняння



важливе розташування допоміжного електрода - рівномірний розподіл густини струму на поверхні

Пряма кулонометрія проводиться при постійному потенціалі робочого електрода. Важливо правильно підібрати величину потенціалу, щоб усунути можливість перебігу конкуруючих реакцій. *Склад електроліту робочої камери і потенціал робочого електроду вибираються такими, щоб забезпечити 100 % вихід за струмом.* В цих умовах у процесі електролізу кількість носіїв заряду зменшується, і зменшується електрична провідність розчину, що при постійному потенціалі призводить до зменшення сили струму.

Для визначення моменту закінчення електродної реакції в методі прямої кулонометрії використовують залежність сили струму від часу.

Спадання струму описується формулою:

$$I_t = I_0 e^{-Kt}$$

I_0 та I_t – сила струму на початку електролізу в момент часу t ;

K – константа швидкості електролізу.

K залежить від розмірів робочої камери і властивостей розчинника:

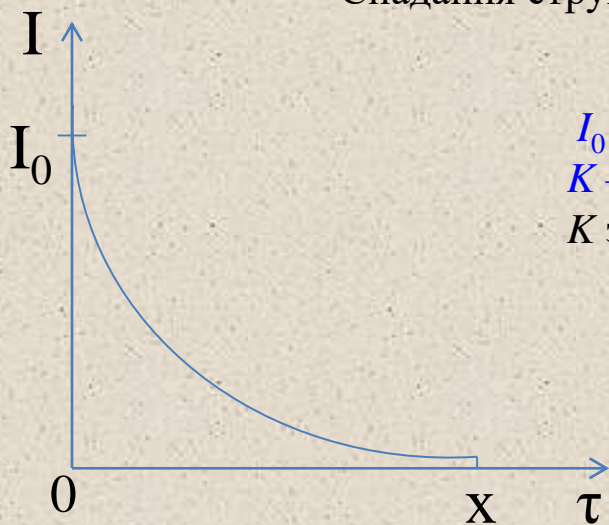
$$K = \frac{0,43 \cdot DS}{V\delta}$$

D – коефіцієнт дифузії речовини;

S – площа поверхні робочого електрода;

V – об'єм розчину в робочій камері;

δ – товщина дифузійного шару.



Пряма кулонометрія

Тонкий шар біля поверхні електрода, в якому іони переносяться з об'єму розчину до поверхні електрода тільки шляхом дифузії під дією електричного поля і відсутня конвекція (перенесення за рахунок перемішування розчину), називається **дифузійним шаром**.

При перемішуванні електроліту товщина дифузійного шару зменшується, що **прискорює електроліз**.

Для повного відновлення або окиснення визначуваної речовини на електроді необхідний нескінченно великий час - практично неможливо повністю виділити на електроді визначувану речовину. Тому електроліз ведуть не до $I=0$, а до струму порядку 0,01% або 0,001% від початкового I_0 . Якщо зупинити електроліз при силі струму $0,01(I_0)$ або $0,001(I_0)$, буде забезпечена відносна точність результату – 1 або 0,1 %, відповідно.

Для прискорення завершення електролізу у відповідності з рівнянням використовують електрод з великою площею поверхні, малий об'єм розчину і інтенсивне перемішування.

Кількість електрики можна визначити з допомогою кулонометрів чи інтеграторів струму або **розрахунковим шляхом**

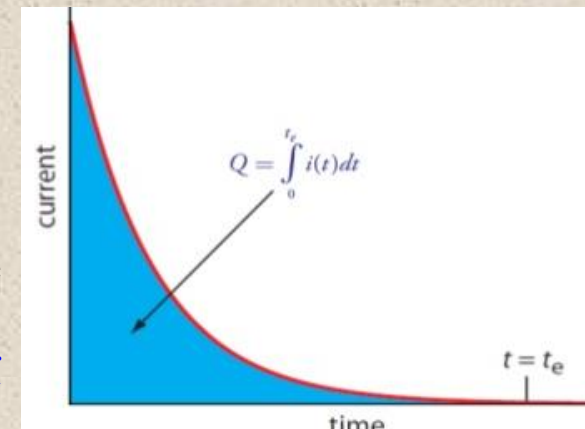
K і I_0 можна розрахувати з параметрів прямої лінії, побудованої в координатах $\ln I_t - t$.

$$Q = \int_0^{\infty} I_0 e^{-Kt} dt = \frac{I_0}{K}$$

$$I_t = I_0 e^{-Kt}$$

При наявності в розчині двох електроактивних речовин, потенціали розкладу яких відрізняються, можливе їх послідовне визначення при різних потенціалах робочого електрода.

Незручність методу потенціостатичної кулонометрії полягає в порівняно складному визначенні кількості електрики.



Пряма амперостатична (гальваностатична) кулонометрія

Пряма амперостатична (гальваностатична) кулонометрія проводиться, коли джерело постійного струму забезпечує регульовану, постійну в часі силу струму (з точністю до $\pm 0,1\%$) незалежно від характеристики електролітичної комірки.

Метод має обмежене застосування, оскільки придатний лише для визначення речовин, які перебувають на електроді в твердому стані (метали, оксиди, малорозчинні солі).

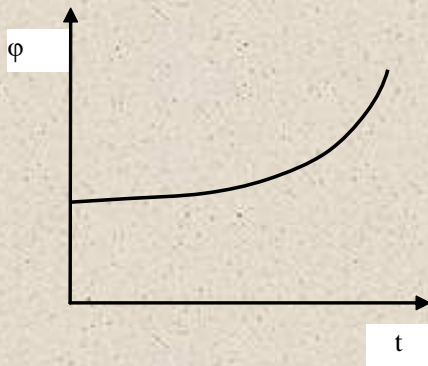
Амперостатична кулонометрія не використовується, якщо визначуваний іон в розчині.

Зростання потенціала призводить до збільшення ймовірності побічних реакцій електролізу інших іонів розчину або розчинника. Внаслідок цього неможливо забезпечити 100% вихід за струмом і одержати точні результати.

Якщо визначувана речовина знаходиться на електроді у твердому вигляді (метал, оксиди металів) то потенціал електроду практично не змінюється, (активність твердої фази не змінюється до повного її зникнення). Після повного розчинення твердої речовини, яка вкриває електрод, потенціал електроду різко збільшується до величини, яка відповідає розчиненню іншої твердої фази, матеріалу електрода або потенціалу розкладу інших іонів в розчині або розчинника, що дозволяє зафіксувати час розчинення визначуваної речовини і розрахувати кількість електрики, витраченої на це

Пряма кулонометрія – це високочутливий і точний метод аналізу, дозволяє визначити до 10^{-9} г речовини. Якщо час визначають з помилкою не більше 5 с загальна похибка не перевищує $0,5\%$.

Метод є безеталонним, тобто абсолютним, і його легко автоматизувати.



Кулонометричне титрування

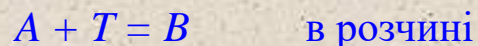
Метод кулонометричного титрування (кулонометрія при постійній силі струму) базується на взаємодії визначуваної речовини з електрогенерованим титрантом.

У процесі кулонометричного титрування визначувана речовина реагує з титрантом, який одержують на електроді у результаті електрохімічної реакції. Такий **титрант** називають **електрогенерованим**, а **електрод**, на якому він утворюється, – **генераторним**.

Особливістю кулонометричного титрування - відсутність розчину титранту речовина, яка вступає в реакцію титрування з визначуваною речовиною утворюється в розчині на робочому електроді.

Якщо титрант генерується в кількості, еквівалентній вмісту визначуваної речовини, то, визначивши кількість електрики, затраченої на отримання титранту, можна розрахувати вміст визначуваної речовини. Тому необхідні надійні методи фіксування кінцевої точки титрування.

Кулонометричне титрування полягає в тому, що в розчин з речовиною, яку аналізують (А), додають допоміжний електроліт (Z), який при певних умовах піддається електролізу з утворенням проміжного реагента (Т), який реагує з досліджуваною речовиною.



Коли вся досліджувана речовина прореагує (точка еквівалентності), електроліз припиняють і визначають кількість електрики, яка пішла на електроліз за цей період.

Кулонометричне титрування

Кулонометричне титрування здійснюється амперостатично, кількість електрики визначається вимірявши час, який пройшов від моменту початку електролізу до момента, який відповідає точці еквівалентності. $Q = It$ ($I = \text{const}$).

100 % вихід за струмом забезпечують, беручи концентрацію допоміжного електроліта в 100-1000 разів більшу, ніж потрібно за стехіометрією реакції титрування.

В результаті до точки еквівалентності концентрація електроліта практично не змінюється і не призводить до підвищення потенціалу електрода та проходження побічних реакцій, як в прямій амперостатичній кулонометрії.

Точка еквівалентності в кулонометричному титруванні може бути визначена або візуальним методом (з допомогою хімічних індикаторів), або фізико-хімічними методами (електрохімічними або фотометричними).

Визначувані речовини можуть бути як неелектроактивними, так і електроактивними.

У випадку електроактивних визначуваних речовин можливий наступний перебіг реакцій:

$Z + e = T$ на електроді
 $A + e = B$ на електроді
 $A + T = B + Z$ в розчині

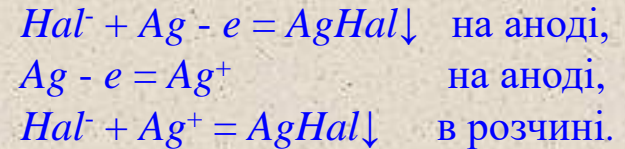
Кількість електрики, яка проходить через електрод, витрачається на реакцію з визначуваною речовиною і допоміжним електролітом,

Внаслідок реакції титрування сумарна кількість визначуваної речовини, що прореагувала, точно відповідає кількості електрики, яка проходить через електрод.

Приклади використання різних реакцій титрування

Реакція осадження

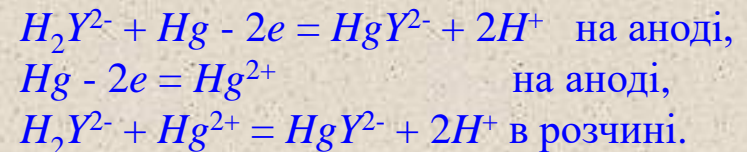
використовується для визначення іонів галогенів титруванням іонами срібла електрогенерованими з срібного електрода:



Точку еквівалентності зручно встановити потенціометрично за зміною потенціала срібного індикаторного електрода.

Реакція комплексоутворення

використовується за участю комплексону:



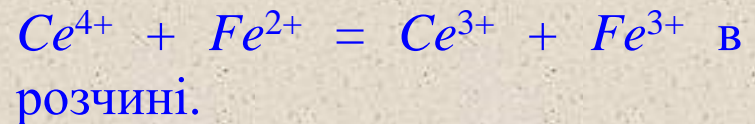
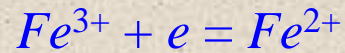
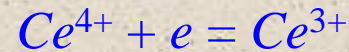
Точку еквівалентності зручно визначити кондуктометрично.

До точки еквівалентності електрична провідність різко збільшується через зростання в розчині рухливих іонів водню, після точки еквівалентності електропровідність збільшується повільніше через меншу рухливість іонів ртуті.

Приклади використання різних реакцій титрування

Реакція окиснення-відновлення

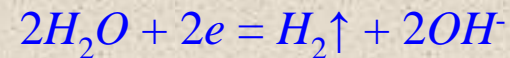
Для визначення Ce^{4+} у розчин додають Fe^{3+} , на платиновому катоді відбуваються реакції:



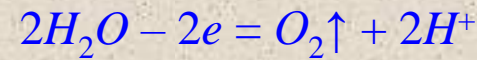
Точка еквівалентності визначається потенціометрично з платиновим індикаторним електродом.

Реакція кислотно-основної взаємодії

У водних розчинах допоміжною речовиною є розчинник, який при електролізі на катоді або на аноді генерує відповідні йони. Наприклад, електрогенерований титрант можна отримати, використовуючи, наприклад, воду):



(якщо генераторний електрод є катодом) або



(якщо генераторний електрод є анодом).

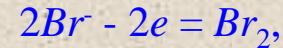
Електрогенеровані йони H^+ і OH^- можна використовувати для титрування кислот або основ.

Точку еквівалентності визначають з допомогою відповідних кислотно-основних індикаторів або потенціометрично зі скляним індикаторним електродом.

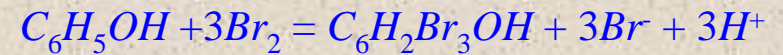
Приклади використання різних реакцій титрування

Визначення різних неелектроактивних органічних сполук

(оксидів, амінів, фенолів, нафтолів, хінолінів)
можна здійснити електрогенерованим Br_2 з броміду на Pt аноді:



з наступною реакцією в розчині:



Точку еквівалентності визначають потенціометрично або йодометрично.

Масу визначуваних речовин розраховують за законом Фарадея, де n – кількість електронів, яка еквівалентна молекулі визначуваної речовини з урахуванням стехіометрії реакцій, які відбуваються на електроді і в розчині. В останньому прикладі $f(C_6H_5OH) = 1/6$.

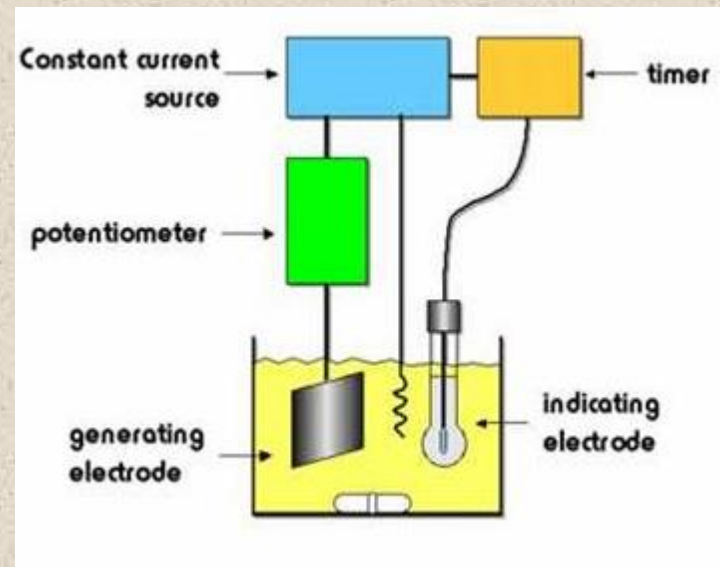
$$m(A) = \frac{Q \cdot M(A)}{Fn}$$

Кулонометричне титрування більш чутливе ніж інші титриметричні методи і при визначенні малих кількостей речовини суттєвою стає систематична індикаторна помилка фіксування точки еквівалентності. Тому, крім визначення часу електролізу до кінцевої точки титрування, проводять холостий дослід, який здійснюють в тих самих умовах тільки без досліджуваної речовини. Для одержання точних результатів від часу електролізу визначуваної речовини віднімають час фіксування точки еквівалентності холостого досліджу.

Переваги кулонометричного титрування

Переваги кулонометричного титрування:

1. Виключається необхідність приготування і стандартизації розчину титранту.
2. Можливість використання для титрування речовин, стандартні розчини яких не є стабільними (Cl_2 , Br_2 , Ag^+ , Cu^{2+} , Ti^{3+} , Sn^{2+} та інші).
3. Розчин у процесі титрування не розбавляється.
4. В одному і тому ж розчині допоміжного електроліту можливе проведення титрування декількох зразків.
5. Титування може бути повністю автоматизоване.
6. Можна визначати в одному розчині кілька речовин.



Амперометричне титрування – фізико-хімічний електрометричний метод титриметричного аналізу, який базується на вимірюванні дифузійного струму, що змінюється в процесі титрування.

Титрування проводять при постійному потенціалі, який вибирають в області граничного дифузійного струму полярографічно-активної речовини.

Точку еквівалентності встановлюють за зламом залежності $I = f(V_{\text{титранту}})$.

Необхідною умовою амперометричного титрування є видалення із сфери реакції продуктів взаємодії визначуваної речовини з титрантом.

Тому в амперметрії широко застосовують реакції:

- Осадження.
- Комплексоутворення.
- Окиснювально-відновні.

Точність визначення точки еквівалентності при амперометричному титруванні залежить від ступеня необоротності реакції.

Як індикаторний електрод використовують:

- РКЕ(ртутний крапаючий електрод)
 - платиновий
 - графітовий
 - інші тверді електроди (наприклад, скловуглецевий).
-

Дякую за увагу!

