

Кулонометрия

Жоспар:

- 1. Кулонометриялық әдістердің жіктелуі.
- 2. Тікелей кулонометрия
- 3. Электролиз
- 4. Кулонометрлік титрлеу

Кулонометрия

Кулонометриялық әдіс ерітінді мен балқымадағы электрохимиялық реакция толық жүруі үшін қажетті электрдің мөлшерін өлшеуге негізделген.



Бұл әдіспен талдаған кезде тіпті аз концентрацияның өзі анықталынады, талдауды оңай автоматтандыруға болады. Кулонометрлік талдаудың реагенті – электр тогы.

Кулонометрлік талдау жүргізгенде мына шарттар орындалуы қажет:

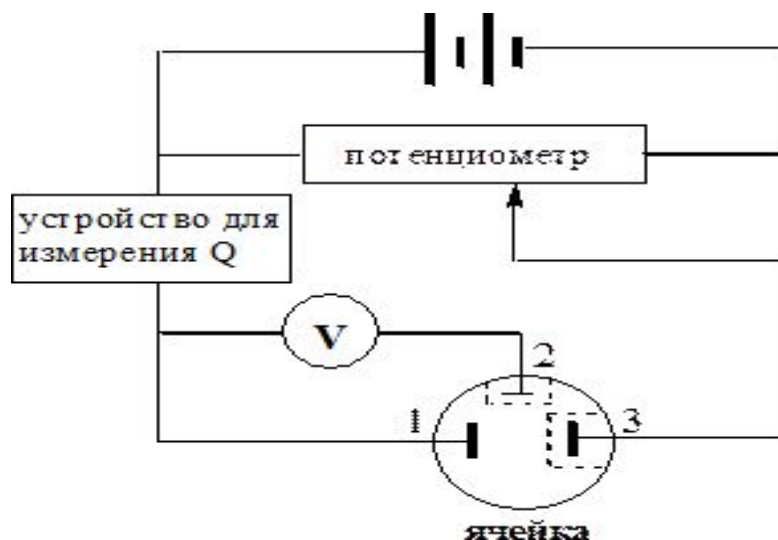
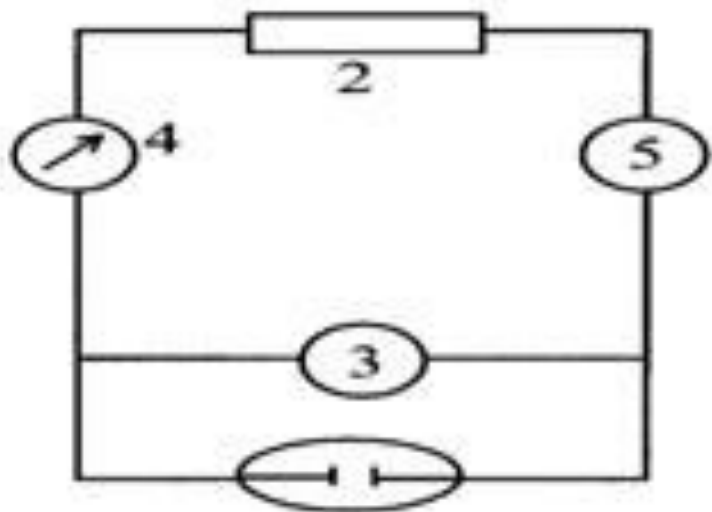
- 1) Ток бойынша шығымы 100% - ға тең болатын тек бір ғана электрохимиялық реакцияның жүруі керек.
- 2) Тура кулонометриядағы электрохимиялық түрлену құбылысының соңын немесе кулонометрлік титрлеу кезіндегі табудың тәсілі болу керек.
- 3) Электрохимиялық әрекеттескен заттың массасын есептеу үшін реакцияға жұмсалынатын электр мөлшері дәл де, сенімді анықталуы керек.

Кулонометрлік әдістердің жіктелуі



Тура кулонометрия

Тура кулонометрлік әдісте талданатын зат кулонометрлік ұшықта тікелей электрохимиялық өзгеріске ұшырайды.

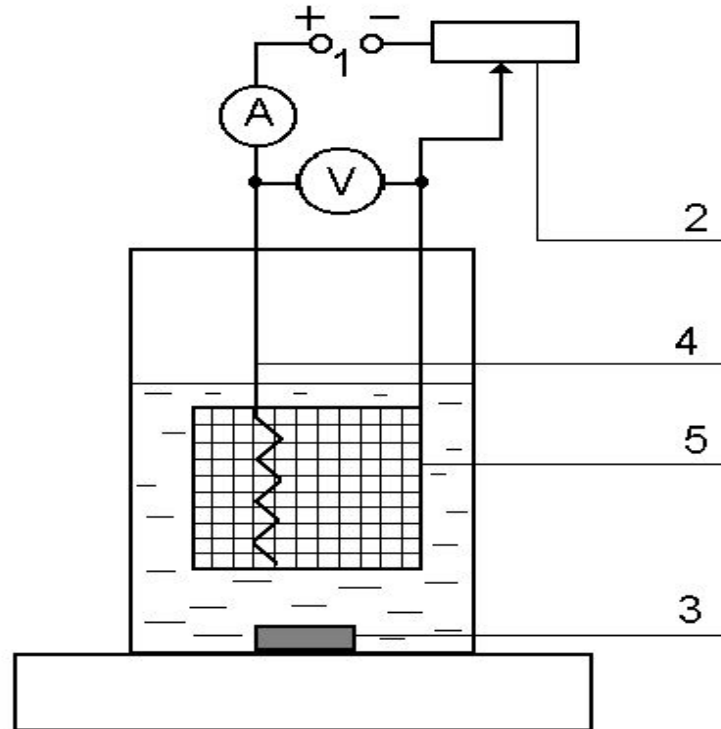


Тура кулонометрия қондырғысының схемасы: 1) кулонометрлік ұшықты қосады; 2) тұрақты кернеу көзі (потенциостат); 3) вольтметр; 4) амперметр; 5) Электр мөлшерін өлшейтін құрылғы. Электролизді ток көзі шамалы мөлшерде өзгергенше жүргізеді..

Электогравиметрия

- Электрогравиметрия әдісі электродта электролит құрамынан металл күйінде электрохимиялық шөгінді бөлінуіне, бөлінген шөгіндіні массасы бойынша есептеп, анықтауға негізделген. Бұл әдіс металды аналитикалық анықтауда қолданылады: катодта металл жеке түрде электртотықсыздану процесі нәтижесінде, анодта қышқыл электртотығу процесі нәтижесінде бөлінуі мүмкін.

Электрoгравиметриялық құрылғы



Электрoлиз жүретін аспаптың схемасы.

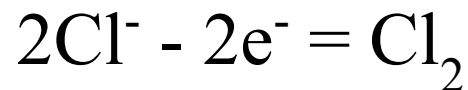
1 – аккумулятор; 2 – кернеу тұрақтағыш; 3 - араластырғыш; 4 - анод; 5 - катод;

Электролиз

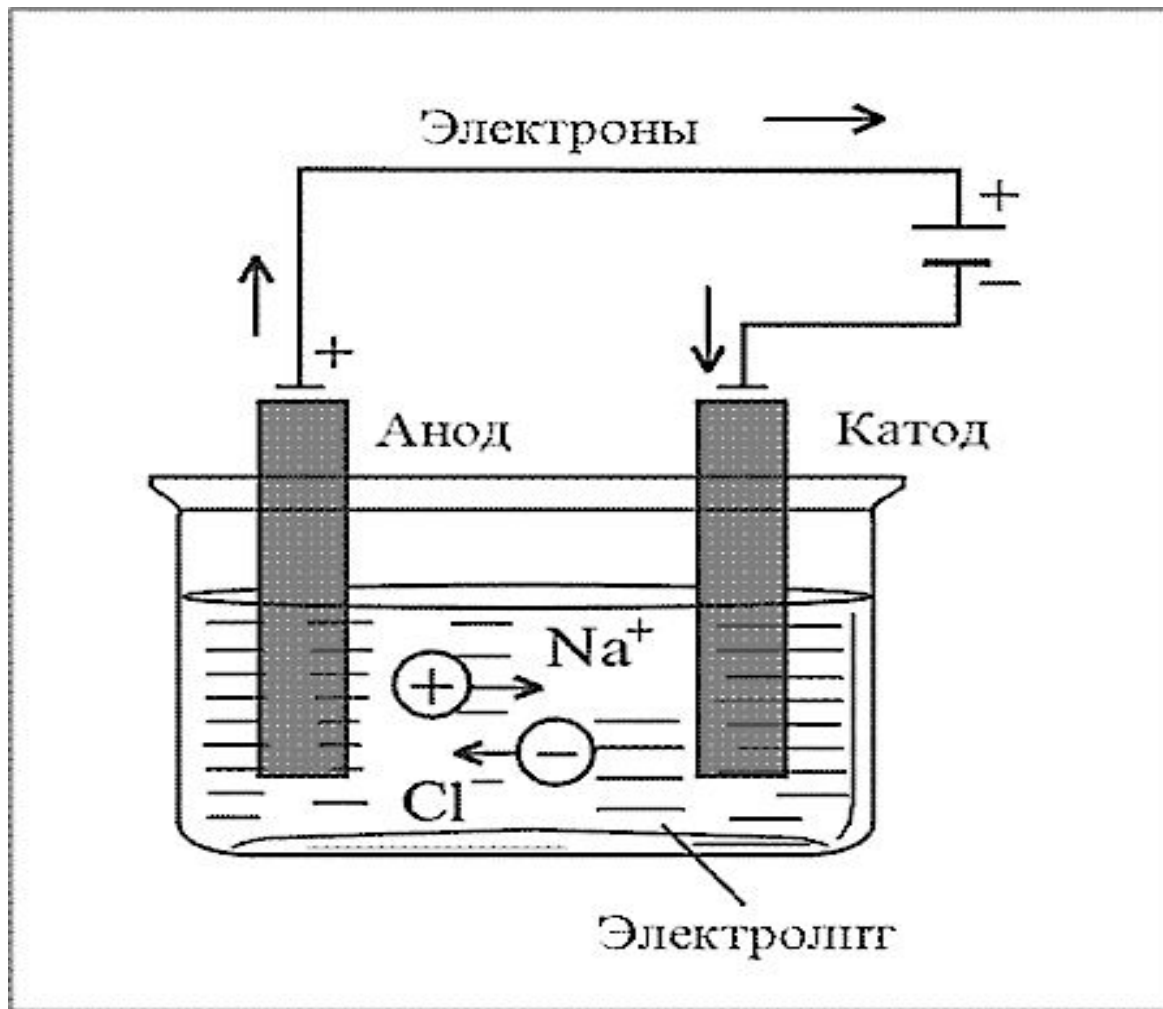
Электролиз – электролиттің балқымасы мен ерітіндісі арқылы электр тогы өткенде электродта жүретін тотығу – тотықсыздану процесі. Катодта(теріс зарядталған бөлшек) тотықсыздану процесі жүреді:



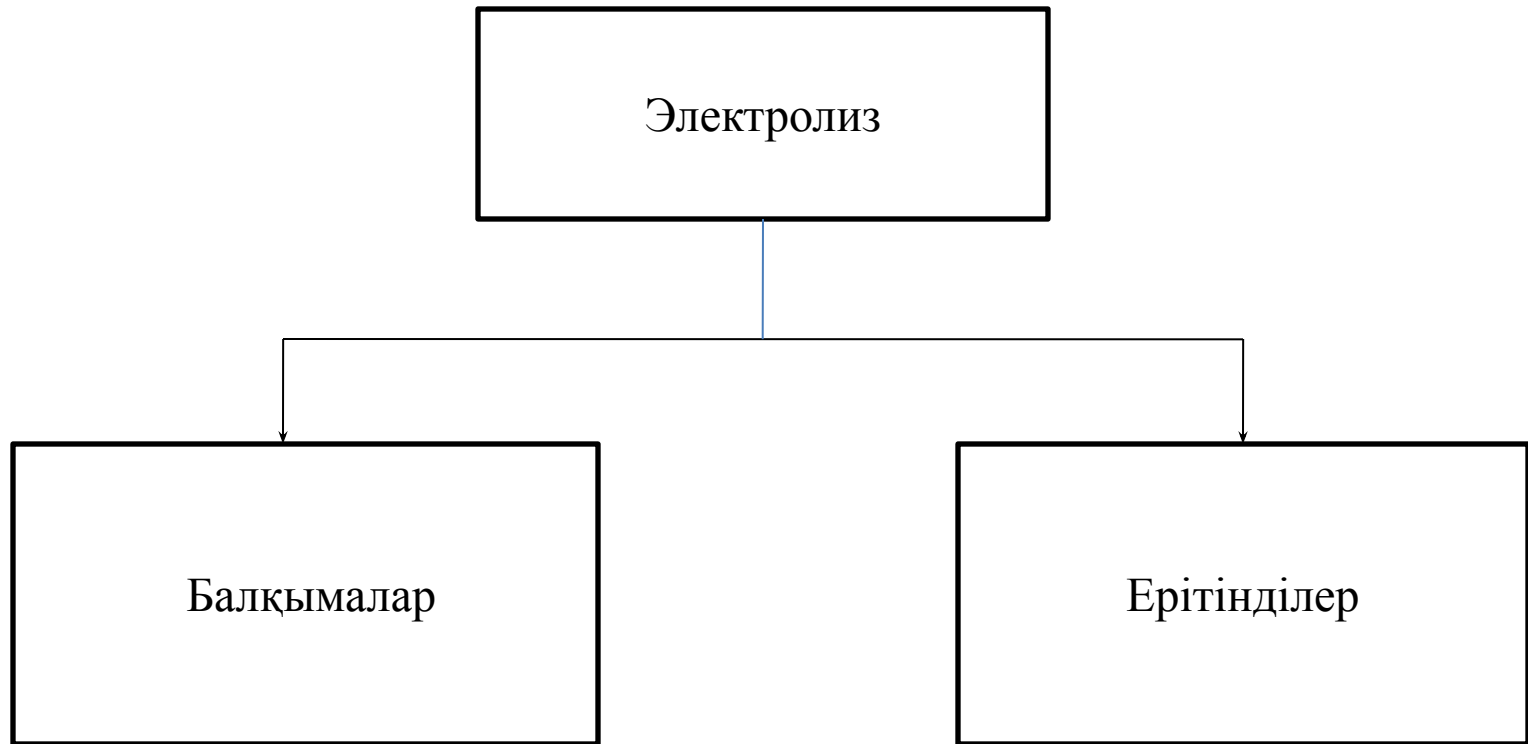
Анодта(оң зарядталған бөлшек) тотығу процесі жүреді:



Электролиз

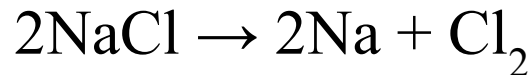
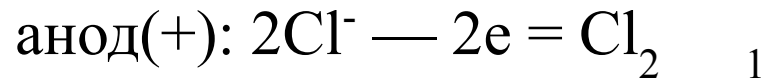
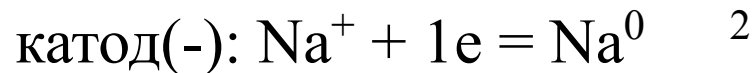


Электролиздің жіктелуі

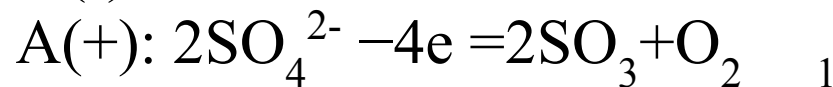
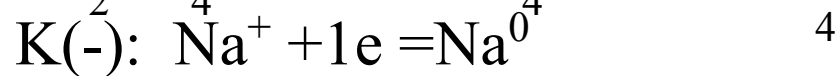
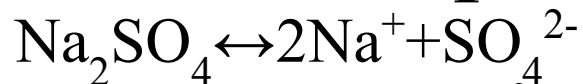


Тұздардың балқымасының электролизі

- 1. Металл тұзы және оттексіз қышқыл



- 2. Металл тұзы және оттекті қышқыл

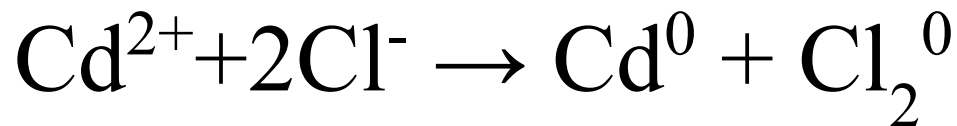


Кадмий хлориді балқымасының электролизі

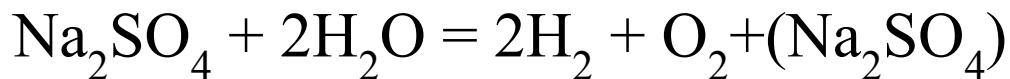
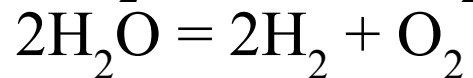
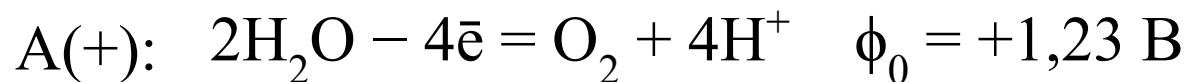
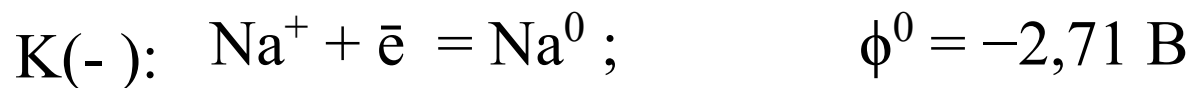


Катод(-): $\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}^0$ тотықсыздану

Анод(+): $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2^0$ тотығу



Натрий сульфаты ерітіндісінің электролизі



Электродит ерiтiндiлерi электролизi

Катодтық процесс

Активтi металдардың катионы	Орташа активтi металдардың катионы	Сутек катионы	Пассивтi металдардың катионы
$\text{Li}^+, \text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{K}^+, \text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{NH}_4^+$	$\text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	H^+	$\text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Pt}^{2+}, \text{Au}^{3+}$
<p>Металл бөлiнбейдi, су молекуласынан сутек бөлiнедi:</p> $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	<p>Металл катионы су молекуласымен бiрге бөлiнедi:</p> $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me}^0$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	<p>Сутек ионы тек қышқыл ерiтiндiсiнiң электролизi қатысында бөлiнедi:</p> $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\uparrow$	<p>Металл катионы бөлiнедi:</p> $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me}^0$

Анодтық процесс

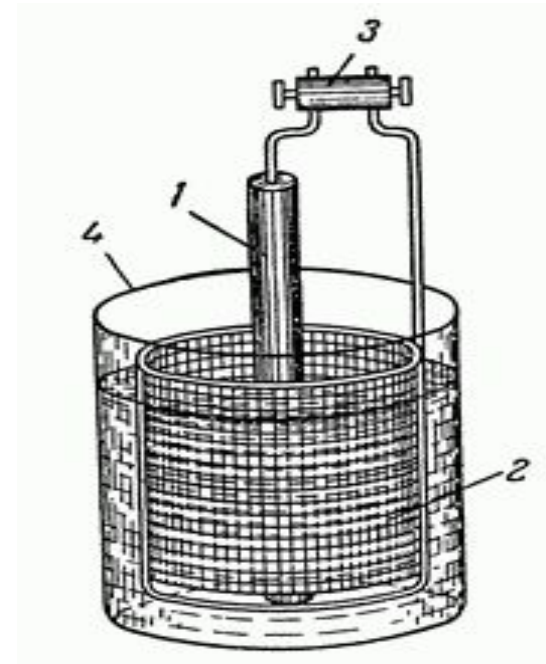
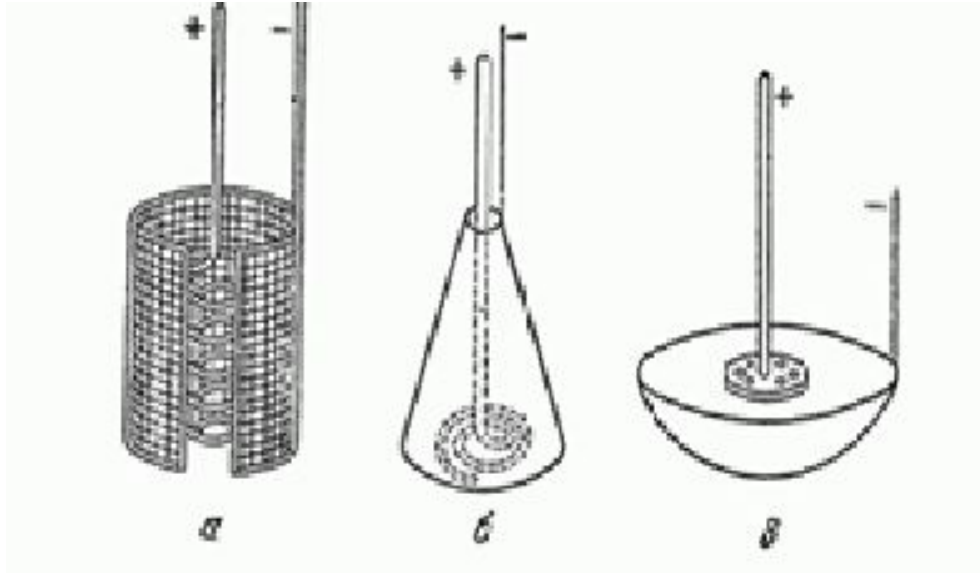
Оттексіз қышқылдардың анионы	Оттекті қышқылдардың анионы
$\text{I}^-, \text{Br}^-, \text{S}^{2-}, \text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{F}^-$
Аниондар тотығады: $\text{A}^{m-} - m\bar{e} = \text{A}^0$	Су молекуласы оттекке дейін тотығады: $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$

Фарадей заңы — электролиттер арқылы электр тогы өткенде электродтарда бөлінетін не ыдырайтын заттардың мөлшерін (массасын) анықтайтын электролиз процесінің негізгі заңы. Қайтымды электродтық процестер үшін Фарадей заңы орындалады:

$$m = \frac{Q \cdot \mathcal{E}}{96500} = \frac{I \cdot t \cdot \mathcal{E}}{96500}$$

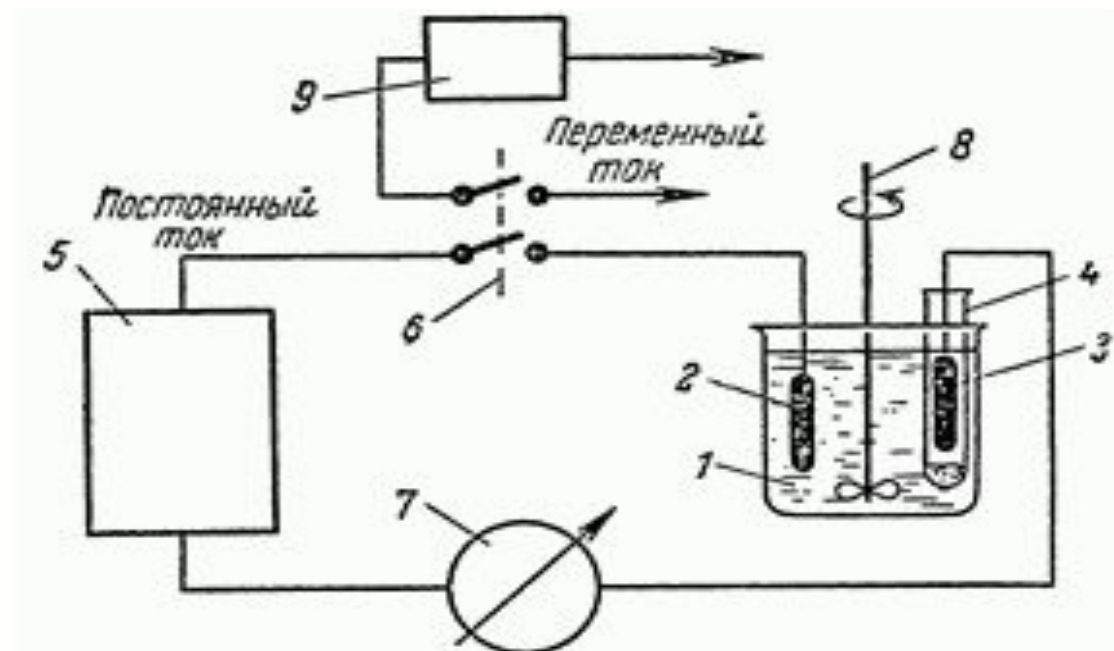
\mathcal{E} – эквиваленттің молекулалық массасы, M – мольдік масса, г/моль; I – ток күші, А; t – уақыт, с; n – реакцияға қатысқан электрондар саны; 96500 – Фарадей саны (не Фарадей тұрақтысы) Кл/моль; Q – электр мөлшері, Кл.

Ішкі электролизге арналған құрылғы



Ішкі электролизге арналған құрылғы: 1) анод; 2) катод; 3) ұстағыш; 4) стакан.

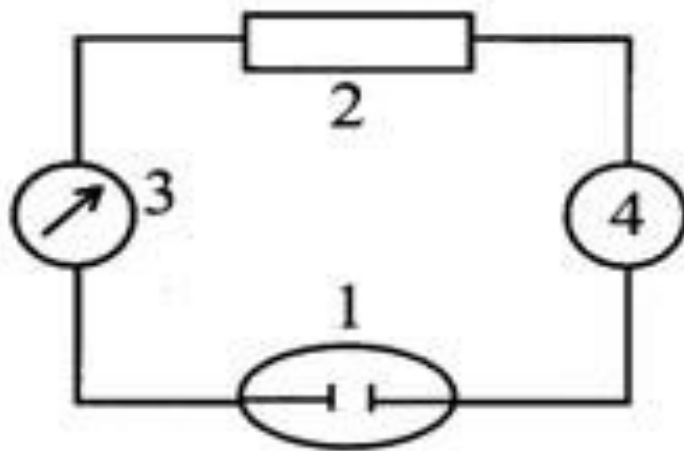
Кулонометрлік титрлеу әдісі



Тұрақты ток кезіндегі кулонометрлік титрлеу сызбасы: 1 — титрлеуге арналған ыдыс; 2,3 — электродтар; 4 — шыны тұтқа; 5 — тұрақты ток бергіш; 6 — кілт; 7 — амперметр; 8 — араластырғыш; 9 — электрлік сағат.

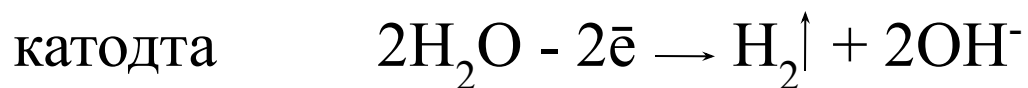
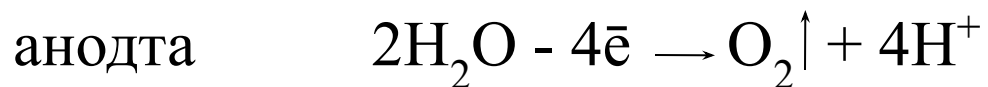
Кулонометрлік титрлеу әдісі

Кулонометрлік титрлеу әдісінде анықталатын зат әдейі таңдалынып алынған ерітінді – электролит электролизі кезінде кулонометрлік ұяшықта түзіліп, титрантпен әрекеттеседі. Бұл әдісте тұрақты ток көзі қолданылады.



Кулонометрлік титрлеу қондырғысының схемасы. 1) Кулонометрлік ұяшықты қосады; 2) тұрақты ток көзі(гальваностат); 3) амперметр; 4) электрохронометр или секундометр.

Калий хлориді ерітіндісінің платиналық электродта катодтық және анодтық кеңістіктермен бөлінген ұяшықтағы электролизін қарастырайық. Мұндай ерітінділердің электролизі кезінде электродтардың потенциалы электролиттің құрамдас бөліктерінің ыдырау потенциалының мәніне дейін ығысады, яғни электрлік белсенді зат – судың ыдырау потенциалына дейін ығысады. Калий мен хлордың иондары электродтық құбылысқа қатыспайды, өйткені ол үшін олардың өздеріне сәйкес жоғары мәндегідей потенциал қажет. Демек,



жүреді.

Пайдаланылган әдебиеттер:

- 1. Основы аналитической химии. В 2-х книгах. Издание второе. Под ред. Золотова Ю.А. М.: Высшая школа, 1999.
- 2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2000.
- 3. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. М.: Высшая школа, 1989.
- 4. Практикум по аналитической химии. Под ред. Васильева В.П. М.: