

Задание:

1. Составить краткий конспект.
2. Выполнить тест согласно списку:

Вариант 1: Бадалова, Белозерова, Власкина, Гуломова, Зайцева, Калягина; Кисаринова, Краюшкина;

Вариант 2: Кряукина, Кудряшова, Кулькова, Лапкина; Львова, Лямаева, Ляхина, Мубаракзянова;

Вариант 3: Назмеева, Найденкова; Пугачева, Решетова, Фоменко, Хлопкова, Шукшина, Хапина.

3. Ответы отправить на эл. почту **bandreeva68@mail.ru** до 15.00 17.06.2020.

Кулонометрические методы анализа. Схема установки для кулонометрического титрования.

В основе кулонометрических методов лежат законы электролиза Фарадея.

Законы Фарадея формулируются следующим образом.

1. Количество электропревращенного (восстановленного или окисленного) в процессе электролиза вещества прямо пропорционально количеству прошедшего электричества.
2. Массы различных веществ, выделенных или растворенных при прохождении одного и того же количества электричества, пропорциональны их электрохимическим эквивалентам.

Электрохимический эквивалент – это масса вещества, выделившегося на электроде (или растворившегося с электрода) в процессе электролиза при протекании единицы количества электричества, т. е. 1 Кл.

Суть законов Фарадея заключается в том, что для выделения одного моля эквивалента любого вещества в процессе электролиза необходимо затратить одно и то же количество электричества, называемое *числом Фарадея* $F=96500$ Кл/моль.

$$m = (Q / F) \cdot M / n ,$$

где Q – количество электричества (Кл), необходимое для выделения на электроде m граммов вещества с молярной массой эквивалента, равной M / n (M – молярная масса вещества; n – число электронов, участвующих в электродной реакции).

$$Q = I \cdot t ,$$

где I – сила тока, А (ампер); t – время электролиза, с (секунда).

Ясно, что применение этой формулы требует, чтобы электролиз протекал со 100%-ной эффективностью тока (или со 100%-ным выходом по току), что возможно только в отсутствие конкурирующих реакций.

Различают два основных вида кулонометрических определений – прямую кулонометрию и кулонометрическое титрование. В методах *прямой кулонометрии* электрохимическому превращению непосредственно в кулонометрической ячейке подвергается анализируемое вещество. В методе кулонометрического титрования электролизу подвергается вспомогательное вещество, а далее продукт электролиза титрант – реагирует с определяемым веществом. Кулонометрические определения могут проводиться при постоянном потенциале (*потенциостатическая кулонометрия*) и постоянной силе тока (*амперостатическая кулонометрия*). В прямой кулонометрии широко применяют потенциостатические методы. Массу определяемого вещества рассчитывают по приведенной выше формуле.

В методе кулонометрического титрования используются установки с постоянной силой тока. Содержание определяемого вещества рассчитывают по количеству электричества, израсходованного на генерацию необходимого для реакции с анализируемым веществом количества титранта. Кулонометрическое титрование в значительной степени сохраняет аналогию с другими титриметрическими методами. Основное различие относится к приготовлению титранта. В обычных титриметрических методах его заранее готовят по точной навеске или стандартизуют по специальным установочным веществам, а в методах кулонометрического титрования титрант генерируется электрохимическим методом.

Преимущества кулонометрического титрования перед другими титриметрическими методами анализа заключаются в том что:

- титрант не нужно готовить, стандартизировать и хранить;
- можно получать титранты (например, Fe^{2+} или Cl_2), которые сложно или невозможно приготовить обычным способом;
- титрант легче «дозируется» (отрегулировать силу тока значительно легче, чем добавить точный объем титранта);
- раствор в процессе титрования не разбавляется;
- в процессе предэлектролиза можно устранить мешающее влияние примесей;
- одну и ту же ячейку можно использовать для любого вида титрования;
- процесс анализа можно легко автоматизировать.

В кулонометрическом титровании используются химические реакции различных типов: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования и др. Различные восстановители Fe^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , As^{3+} и др. могут быть оттитрованы, например, перманганатом, который легко генерируется из MnSO_4 в ячейке с платиновым анодом. При анодном растворении хрома в серной кислоте получается дихромат-ион, который также может быть использован для этого титрования. В кулонометрическом титровании широко применяют также свободный бром, генерируемый на платиновом аноде из бромидов калия в соляной кислоте.

В кулонометрическом титровании **аналитическим сигналом** является не объём стандартного раствора титранта, а **количество электричества**, которое необходимо для его получения. Кулонометрическое титрование, в отличие от прямой кулонометрии, используется для определения электронеактивных веществ. Измерения в кулонометрическом титровании проводятся при постоянной силе тока. Количество электричества при таком режиме измерения равно произведению силы тока на время электролиза.

Схема установки для кулонометрического титрования приведена на рис. 1.

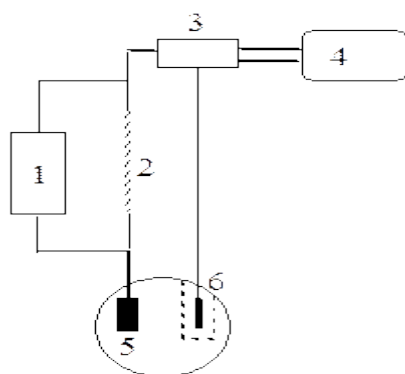


Рис. 1. Принципиальная схема установки для кулонометрического титрования

- 1) устройство для измерения разности потенциалов; 2) сопротивление; 3) источник постоянного тока; 4) хронометр; 5) рабочий электрод; 6) вспомогательный электрод

Рабочий электрод изготовлен, как правило, из платины, золота, ртути (для катодных процессов). Вспомогательный электрод – платиновая проволока, реже – графит. Вспомогательный электрод обычно отделяют от раствора диафрагмой, изготовленной из пористого стекла или пластмассы.

Наиболее часто для определения конечной точки титрования (к.т.т.) используют амперометрический и потенциометрический методы. В ячейку вводят индикаторные электроды: два платиновых электрода (при амперометрической индикации) или платиновый и каломельный электроды (при потенциометрической индикации). Силу тока или разность потенциалов измеряют соответствующими приборами, входящими в комплект установки для титрования (блок индикации). Иногда для определения к.т.т. используют фотометрический метод, помещая ячейку в кюветное отделение фотоэлектроколориметра и измеряя светопоглощение в ходе титрования. В отдельных случаях конец титрования устанавливают визуально, например, по появлению окраски раствора, вызванной избытком титранта. Приборостроительная промышленность серийно выпускает кулонометрические титраторы, в которых для индикации конечной точки титрования используется амперометрический или потенциометрический методы.

Кондуктометрический анализ. Схема установки для определения электрической проводимости.

Кондуктометрический метод анализа – это электрохимический метод анализа, основанный на использовании зависимости между электрической проводимостью (электропроводностью) растворов электролитов и их концентрацией в растворе.

Электропроводностью называют величину, обратную электрическому сопротивлению R . Единицей измерения электропроводности является Ом^{-1} или сименс (См). Растворы электролитов, являясь проводниками II рода, подчиняются закону Ома. По аналогии с сопротивлением проводников I рода, сопротивление раствора прямо пропорционально расстоянию между электродами l и обратно пропорционально площади их поверхности S

$$R = \rho (l / S),$$

где ρ - удельное сопротивление ($\text{Ом} \cdot \text{см}$). При $l = 1 \text{ см}$ и $S = 1 \text{ см}^2$ имеем $R = \rho$, следовательно, удельное сопротивление равно сопротивлению 1 см^3 раствора, находящегося между двумя параллельными пластинами площадью 1 см^2 , отстоящими друг от друга на 1 см .

Величину, обратную удельному сопротивлению, называют удельной электропроводностью $\kappa = 1/\rho$. Удельная электропроводность ($\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$) численно равна току (в амперах), проходящему через слой раствора с

поперечным сечением, равным единице, под действием градиента потенциала 1 В на единицу длины.

Электропроводность разбавленных растворов электролитов зависит от числа ионов в растворе (т.е. от концентрации), числа элементарных зарядов, переносимых каждым ионом (т. е. от заряда иона), и от скорости движения одинаково заряженных ионов к катоду или аноду под действием электрического поля. С учетом всех этих факторов электропроводящие свойства ионов характеризуют эквивалентной ионной электрической проводимостью (подвижностью).

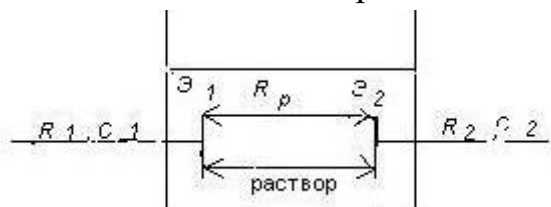
Эквивалентной электрической проводимостью называют проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 см. Ее единицей измерения является $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Удельная и эквивалентная проводимость связаны соотношением:

$$\lambda = 1000 \kappa / c,$$

где c – молярная концентрация эквивалента, моль-экв/л.

Ячейка для измерения электропроводности состоит из двух платиновых электродов $\mathcal{E}_1$ и $\mathcal{E}_2$, впаянных в стеклянный сосуд, в который помещают анализируемый раствор. Электрический эквивалент этой ячейки состоит из активного сопротивления раствора между электродами R_p , сопротивлений проводников R_1 и R_2 , а также параллельно включенных емкостей двойного слоя на электродах C_1 и C_2 и межэлектродной емкости C_p .

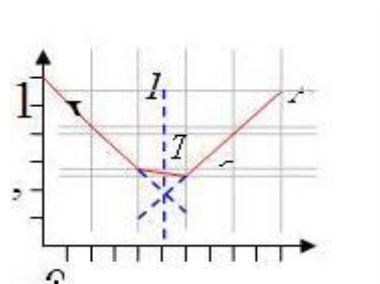


Ячейку подключают к источнику переменного тока частотой порядка 1000 Гц. При достаточно большой площади поверхности электродов (для этого их платинируют, т.е. покрывают платиновой чернью) заметного изменения концентрации не происходит и поэтому сопротивлениями R_1 и R_2 можно пренебречь. Так как площадь поверхности электродов A велика, а расстояние между обкладками молекулярного конденсатора l мало (порядка радиуса иона), то из соотношений

$$C \sim A/l \text{ и } R_c = 1/(\omega C),$$

где C – емкость; ω – частота переменного тока, следует, что емкость C большая, а R_C мало. Поэтому можно пренебречь и емкостями C_1 и C_2 . Если сопротивление раствора не очень велико, электроды можно расположить на значительном расстоянии друг от друга. В этом случае емкость C_p будет мала, а сопротивление этого конденсатора R_C будет велико по сравнению с сопротивлением раствора R_p . Поэтому ток будет проходить только через R_p и при таких условиях ячейка пригодна для измерения активного сопротивления раствора, следовательно, его удельной электропроводности.

Виды кондуктометрии: **Прямая кондуктометрия** – метод, позволяющий определять **концентрацию** электролита путем измерения электропроводности раствора. **Кондуктометрическое титрование** – метод анализа, основанный на определении содержания вещества по **излому кривой титрования**. Кривую строят по измерениям удельной электропроводности раствора, меняющейся в результате химических реакций в процессе титрования.



1. Прямая кондуктометрия. Электропроводность **растет** с увеличением концентрации электролита (в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов).

Концентрацию вещества в анализируемом растворе определяют по результатам измерений **удельной электропроводности** этого раствора. Приемы прямой кондуктометрии: 1) расчетный метод, 2) метод градуировочного графика.

Расчетный метод. В соответствии с уравнением

$$\lambda = \frac{1000 \kappa}{C}$$

молярная концентрация эквивалента c электролита в растворе может быть рассчитана, если известны удельная электропроводность κ и эквивалентная электропроводность λ :

$$C = \frac{1000 \kappa}{\lambda}$$

Удельную электропроводность определяют экспериментально на основании измерения электрического сопротивления термостатированной кондуктометрической ячейки. Эквивалентная электропроводность раствора λ равна сумме подвижностей катиона λ_+ и аниона λ_- :

$\lambda = \lambda_+ + \lambda_-$. Если подвижности катиона и аниона известны, то концентрацию c можно рассчитать по формуле:

$$C = \frac{1000 \kappa}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

Так поступают при определении методом прямой кондуктометрии концентрации малорастворимого электролита в его насыщенном растворе (сульфаты кальция, бария; галогениды серебра и др.).

Метод градуировочного графика. Готовят серию эталонных растворов с известной концентрацией вещества, измеряют их удельную электропроводность при постоянной температуре, строят градуировочный график, по оси абсцисс откладывают концентрацию эталонных растворов C , по оси ординат – удельную электропроводность κ .

Достоинства прямой кондуктометрии: простота эксперимента; высокая чувствительность (до $\sim 10^{-4}$ моль/л); сравнительно малая погрешность определения (0,1-2%).

Недостатки прямой кондуктометрии: электропроводность – величина аддитивная и дает информацию об общей концентрации ионов в растворе; малая селективность метода.

Применение прямой кондуктометрии в анализе: для контроля качества дистиллированной воды и жидких пищевых продуктов (молока, напитков и др.); для определения общего содержания солей в минеральной, морской, речной воде; для определения растворимости малорастворимых

электролитов.

2) Достоинства **кондуктометрического титрования**:

- титрование можно проводить в мутных, окрашенных, непрозрачных средах;
- высокая чувствительность и малая погрешность определения;
- анализ можно автоматизировать.

К недостаткам кондуктометрического титрования относится малая селективность.

Применение кондуктометрического титрования:

- титрование сильных и слабых кислот, оснований, аминов в широком диапазоне концентраций;
- определение многих катионов (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} и др.) и анионов (Cl^- , Br^- , I^- , оксалат, тартрат, салицилат и др.), общей жесткости.

Высокочастотное кондуктометрическое титрование.

Ячейка с анализируемым раствором помещается внутри индукционной катушки и называется индуктивной L-ячейкой. В ячейках высокочастотного титрования электроды не соприкасаются с исследуемым раствором. Изменение состава раствора при титровании вызывает изменение индуктивности, что легко фиксируется микроамперметром. Кривые высокочастотного титрования имеют такой же вид, как и кривые обычного кондуктометрического титрования.

Применение высокочастотного титрования. В методе может быть использована практически любая химическая реакция: осаждение, кислотно-основное взаимодействие и т. д.

Высокочастотное титрование можно проводить с использованием неводных растворителей: в ледяной уксусной кислоте, диметилформамиде, смесях диоксан-вода, ацетон-вода и других смешанных растворителях.

Достоинства кондуктометрии:

- Высокая чувствительность метода, позволяющая работать с разбавленными растворами.
- Возможность проводить определение в окрашенных и мутных растворах, а также в присутствии окислителей или восстановителей.
- Возможность анализа любых агрессивных сред, так как электроды с раствором не соприкасаются.
- Анализ как водных, так и органических растворов.
- Использование разнообразных типов реакций.

- Отсутствие необходимости проводить пробоподготовку.
- Простота определения конечной точки титрования по пересечению двух прямых.
- Возможность проведения автоматического и дистанционного анализа.

Вариант 1

1. В основе потенциометрического метода анализа лежит:
1) измерение потенциала электродов, погружённых в раствор; 2) зависимость между составом вещества и его свойствами; 3) измерение длины волны.
2. Индикаторный электрод должен быть:
1) не чувствителен к ионам, находящимся в растворе; 2) чувствителен к ионам, находящимся в растворе.
3. При погружении стеклянного электрода в исследуемый раствор происходит
1) обмен ионами между стеклянной мембраной и раствором; 2) адсорбция ионов H^+ на поверхности мембраны; 3) перенос электронов.
4. Методы прямой потенциометрии называются
1) рН- метрией; 2) ионометрией; 3) потенциометрией; 4) ЭДС-метрией.
5. В прямой кондуктометрии концентрацию вещества в анализируемом растворе определяют по результатам измерения
1) удельной электропроводности; 2) потенциала электродов, погружённых в раствор; 3) длины волны.
6. В электрод сравнения для контакта с ионами, добавляют:
1) NaOH; 2) HgCl; 3) KCl.
7. Кондуктометрическим титрованием называется такой вид титрования, при котором
1) конечная точка титрования определяется по изменению окраски раствора; 2) точка эквивалентности определяется по резкому изменению электропроводности (или сопротивления) анализируемого раствора; 3) точка эквивалентности определяется по скачку потенциала электрода, погруженного в раствор; 4) точка эквивалентности определяется по резкому изменению прозрачности раствора.

Вариант 2

1. Для измерения потенциала электродов необходима система:
1) из 3 электродов; 2) из 2 электродов; 3) из 4 электродов.
2. В качестве электрода сравнения используют:
1) стеклянный; 2) ртутный; 3) водородный; 4) каломельный.
3. Потенциометрический метод относится:
1) оптическим методам; 2) хроматографическим методам; 3) электрохимическим методам.
4. Потенциометрическим титрованием называется такой вид титрования, при котором
1) конечную точку титрования можно обнаружить по изменению окраски раствора; 2) точка эквивалентности определяется только по градуировочному графику; 3) точка эквивалентности определяется по скачку потенциала электрода, погруженного в раствор; 4) точка эквивалентности определяется по резкому изменению прозрачности раствора.
5. В основу кулонометрического титрования положено
1) соответствие потенциала одного из электродов ячейки потенциалу окисления (восстановления) вещества, присутствующего в растворе; 2) способность вещества к электрохимическому превращению на поверхности твердого электрода; 3) на измерении количества электричества, израсходованного на электро-превращение определяемого вещества.
6. Кондуктометрия основана на измерении
1) сопротивления; 2) удельного сопротивления; 3) подвижности ионов; 4) удельной электропроводности.
7. Аппаратура для кондуктометрических измерений
1) кондуктометры; 2) спектрофотометры; 3) иономеры

Вариант 3

1. Система для измерения электродного потенциала состоит из:
1) индикаторный электрод; 2) температурный электрод; 3) электрод сравнения; 4) ртутный электрод.
2. В электрод сравнения для контакта с ионами, добавляют:
1) NaOH; 2) HgCl; 3) KCl.
3. В кислотно-основном потенциометрическом титровании индикаторным электродом является
1) стеклянный pH-электрод; 2) платиновый редокс-электрод; 3) серебряный электрод; 4) каломельный электрод.
4. Для измерения pH наиболее часто применяю индикаторный электрод
1) хингидронный; 2) сурьмяный; 3) стеклянный; 4) водородный.
5. В основу прямой кулонометрии положено
1) измерение электродного потенциала в ходе электролиза; 2) измерение массы вещества, подвергающегося электрохимическому превращению; 3) определение количества электричества, затрачиваемого на электрохимическое превращение вещества; 4) контроль всех трех факторов.
6. Один из видов электрохимических методов анализа, в основе которого лежит процесс электролиза
1) вольтамперометрия; 2) кулонометрия; 3) ионометрия.
7. В прямой кондуктометрии концентрацию вещества в анализируемом растворе определяют по результатам измерения
1) удельной электропроводности; 2) потенциала электродов, погружённых в раствор; 3) длины волны.