



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

Ка ф е д р а аналитической и физической химии

КУЛОНОМЕТРИЯ

Кулонометрическое титрование

Методические указания
к лабораторной работе № 13

Самара
Самарский государственный технический университет
2017

Печатается по решению методического совета химико-технологического факультета СамГТУ

УДК 543.551

Кулонометрия. Кулонометрическое титрование: Метод. указ. к лабор. занятиям / Сост.: Б. М. Стифатов, Ю.В.Рублинецкая. - Самара; Самар. гос. техн. ун-т, 2017. – 12 с.: ил.

В методических указаниях рассмотрены примеры практического применения кулонометрического титрования для количественного определения кислот и оснований в водных растворах.

Указания рассчитаны на студентов, изучающих физико-химические методы анализа в рамках бакалавриата по направлениям 240100, 240700, 241000, 260100 и специалитета по направлениям 020100 и 240300.

УДК 543.551

Составитель канд. хим. наук. Б.М. Стифатов,
докт. хим. наук Ю.В. Рублинецкая.
Рецензент канд. хим. наук А.Г. Назмутдинов

@ Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая,
составление, 2017
@ Самарский государственный
технический университет, 2017

Цель работы: изучение теоретических основ и практических применений кулонометрического титрования как одного из видов физико-химических методов анализа.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Кулонометрия - это метод анализа, основанный на измерении количества электричества, израсходованного на электропревращение (восстановлении или окислении) определяемого вещества при электролизе его раствора.

Электролизом называют окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах, при пропускании электрического тока через раствор электролита. При прохождении тока через раствор электролита происходят процессы восстановления и окисления соответствующих веществ на электродах. Если протекает какая-либо электрохимическая реакция $Me^{z+} + Ze^{-} \leftrightarrow Me^0$, то по количеству электричества, израсходованного на эту реакцию, можно определить содержание вещества по *закону Фарадея*.

Связь между количеством вещества, участвующего в электродном процессе, и количеством электричества Q ($Q = I t$), прошедшего через цепь за время t электролиза при токе I устанавливается двумя *законами Фарадея*:

1) *масса вещества, выделившаяся при электролизе, пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор;*

2) *при прохождении через раствор одного и того же количества электричества на электродах выделяется одно и то же количество вещества эквивалента.*

Измерениями установлено, что для растворения с электрода или выделения на нем одного моля эквивалента вещества необходимо пропустить через раствор 96500 Кл (А·с) электричества. Это число называют *числом Фарадея* и обозначают латинской буквой F .

Точная зависимость между количеством эквивалентов электропревращенного вещества и количеством электричества, израсходованного на его электролиз, позволяет проводить по ней количественные расчеты.

Пусть, например, электролиз проводили при заданном токе I и измеренное время, затраченное на полное электропревращение вещества равно t . Тогда можно составить пропорцию:

F Кл идет на электролиз 1 моль эквивалентов вещества X
 Q -«- n -«-

Решая эту пропорцию, при условии, что $Q = It$, а $n(1/z X) = m(X) / M(1/z X)$, можно получить формулу закона Фарадея:

$$m(X) = \frac{M\left(\frac{1}{z} X\right) Q}{F} = \frac{M(X) It}{zF},$$

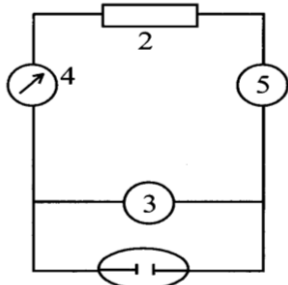
где $m(X)$ - масса вещества X, выделившегося при электролизе; $M(1/zX)$ и $M(X)$ - молярная масса эквивалента и молярная масса вещества X, соответственно; z - число эквивалентности; F - число Фарадея.

Формула позволяет решать различные задачи, связанные с электролизом. Например, вычислить продолжительность при заданной силе тока для выделения определенной массы вещества. На практике электролиз требует больше времени, чем это следует из формулы. Это связано с побочными реакциями, обычно сопровождающими главные. Поэтому КПД тока, иначе называемый *выходом по току*, почти всегда ниже 100%.

Выход по току η может быть определен как отношения массы вещества m , реально полученного при электролизе, к массе вещества, которая могла бы получиться в соответствии с законом Фарадея m_0 , если бы количество электричества не расходовалось на побочные процессы:

$$\eta = \frac{m}{m_0} 100\%.$$

Необходимыми условиями применения метода является 100%-й выход по току и отсутствие конкурирующих реакций.



Р и с. 1. Схема установки для прямой кулонометрии.

Электролиз в кулонометрической ячейке можно проводить при постоянной силе тока (*гальваностатическая кулонометрия*), либо при постоянном потенциале (*потенциостатическая кулонометрия*). В свою очередь по методике выполнения различают *прямую* и *косвенную* кулонометрию (*кулонометрическое титрование*).

Прямые определения обычно проводят при постоянном потенциале рабочего

электрода, а косвенные - при постоянной силе тока.

Схема установки для прямой кулонометрии (рис.1) включает кулонометрическую ячейку 1, источник постоянного напряжения (потенциостат) 2, вольтметр 3. Электролиз ведут до тех пор, пока не закончится электропревращение определяемого вещества на электроде, то есть сила тока, контролируемая амперметром 4, не уменьшится до незначительной величины. Для измерения количества прошедшего электричества может служить специальное измерительное устройство - кулонометр. Принцип его действия основан на том, что через этот последовательно включенный прибор протекает такой же ток, какой проходит через анализируемый раствор и, следовательно, за то же время, то же количество электричества. В кулонометре со 100%-м выходом протекает хорошо известная электрохимическая реакция, и измерение Q_x сводится к определению $Q_{сст.}$, полученного в результате этого процесса. В зависимости от способа измерения объема, массы вещества различают электрогравиметрические титрационные и другие кулонометры. В газовых кулонометрах определяется масса газа, выделившегося в результате электрохимического процесса. В электрогравиметрических - масса вещества; например, масса меди, выделившейся при электролизе $CuSO_4$ в медных кулонометрах, масса Ag при электролизе $AgNO_3$ в серебряных кулонометрах.

При проведении кулонометрического титрования используют установку, включающую ячейку 1, источник постоянного тока (гальваностат) 2, амперметр 3. Время электролиза могут измерять включенным в схему электрохронометром 4 или секундомером (рис. 2).

В основе прямой кулонометрии лежит непосредственное электропревращение определяемого вещества на

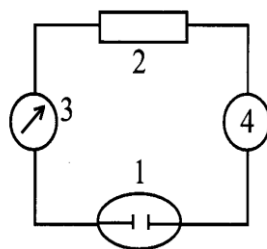


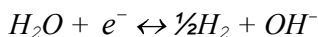
Рис. 2. Схема установки кулонометрического титрования.

электроде, поэтому метод пригоден только для определения электроактивных веществ, т. е. веществ, способных окисляться или восстанавливаться на электроде. Прямые определения проводят при предварительно подобранном постоянном потенциале рабочего электрода, обеспечивающем устранение конкурирующих реакций и 100%-ю эффективность по току. Момент окончания электродной реакции определяют, используя зависимость $I = f(t)$, которая в перемешиваемом

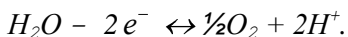
растворе выражается уравнением $I_t = I_o \cdot 10^{-Kt}$, где I_t - сила тока в момент времени t , I_o - в начальный момент; K - константа, зависящая от площади поверхности электрода S , коэффициента диффузии D объема раствора V и толщины диффузионного слоя (σ): $K = 0,43 DS/V\sigma$. Из уравнения следует, что для полного восстановления или окисления определяемого вещества на электроде требуется бесконечно большее время, что практически неосуществимо. Поэтому электролиз ведут не до $I = 0$, как это требуется для 100%-ного выхода по току, а до достижения небольшого, не изменяющегося в течение времени тока, составляющего 0,01 - 0,001% I_o . Для ускорения завершения электролиза используют электроды с большой площадью, малый объем раствора и перемешивание. При правильно выбранных условиях электролиза его время не превышает 0,5 ч.

Прямая кулонометрия - высокочувствительный и точный метод, позволяющий с помощью современных приборов определять до 10^{-9} г вещества, за время 10^3 с с погрешностью не более 0,5%. Этот метод безталонный и легко автоматизируемый.

В процессе *кулонометрического титрования* определяемое вещество реагирует с титрантом, получаемым в результате электрохимической реакции на электроде. Такой титрант называют *электрогенерированным*, а электрод, на котором его получают - *генераторным*. Такой титрант можно получить из растворителя, например, воды на катоде:



или аноде:



Электрогенерированные ионы OH^- и H^+ можно использовать для титрования кислот или оснований.

Чаще титрант генерируют из специального вещества, вводимого в ячейку, обычно называемого вспомогательным реагентом (см. таблицу). Реакцию электролиза проводят при $I = const$.

Для обеспечения 100% выхода по току в ячейку вводят избыток вспомогательного реагента. Необходимость вносить в анализируемый раствор вспомогательного реагента отпадает, если титруют водные растворы кислот или оснований. Однако для увеличения электропроводности растворов в этом случае вводят в исследуемый раствор индифферентный электролит в

виде нейтральной соли (KCl , KNO_3 , K_2SO_4 и др.), который сам не участвует в электролизе. В противном случае из-за большого сопротивления ячейки ток электролиза будет очень мал, что приводит к резкому увеличению продолжительности анализа.

Если титрант генерируется в количестве, эквивалентном содержанию определяемого вещества, то, определив Q , затраченное на получение титранта, можно определить содержание определяемого вещества. Поэтому необходимо иметь надежный способ фиксирования конца титрования. Для этого можно применять химические индикаторы для визуального установления КТТ, так и инструментальные методы, например потенциометрию, амперометрию, спектрофотометрию.

Таблица

Титрант	Вспомогательный реагент	Реакция на электроде	Титруемые вещества	Тип титрования
OH^-	H_2O	$2H_2O + 2e \leftrightarrow 2OH^- + H_2$	Основание	Кислотно-основное
H^+	H_2O	$2H_2O - 4e \leftrightarrow O_2 + 4H^+$	Кислота	
Ag^+	Ag-анод	$Ag \leftrightarrow Ag^+ + e$	Cl^- , Br^- , I^- , серосодержащие органические вещества	Осадительное
Mn^{2+} Br_2	$MnSO_4$ KBr	$Mn^{2+} \leftrightarrow Mn^{3+} + e$ $2Br^- \leftrightarrow Br_2 + 2e$	$Fe(II)$, $H_2C_2O_4$ $Sb(III)$, I_2 , фенолы $Cr(VI)$, IO_3^-	Окислительно-восстановительное
$CuCl_3^-$	$CuCl_2$	$Cu^{2+} + 3Cl^- + e \leftrightarrow CuCl_3^-$	$As(III)$, $S_2O_3^{2-}$, $As(III)$	
Cl_2 I_2	KCl KI	$2Cl^- \leftrightarrow Cl_2 + 2e$ $2I^- \leftrightarrow I_2 + 2e$		

Достоинством кулонометрического титрования является то, что титрант не нужно готовить, хранить и стандартизировать, так как метод безэталонный, абсолютный и позволяет оценить количество определяемого вещества, а не его концентрацию

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

РАБОТА № 13

Определение кислот и оснований методом кулонометрического титрования

Сущность метода

Инструментом анализа является Н-образный стеклянный *электролизер* (рис. 3), состоящий из двух вертикальных стеклянных камер

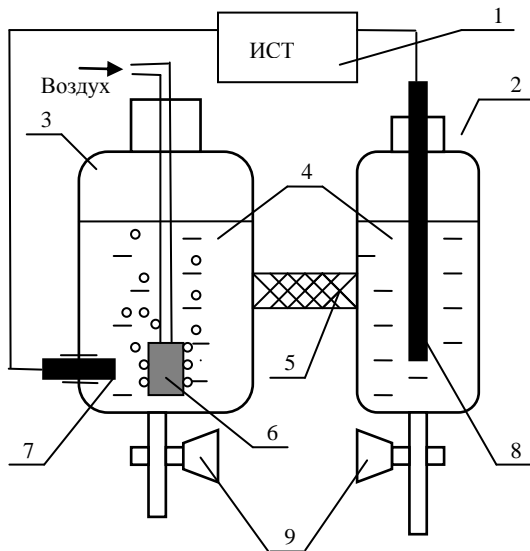


Рис. 3. Схема установки для кулонометрического титрования: 1 - источник стабилизированного тока ($I = \text{const}$); 2 - часть электролизера со вспомогательным угольным электродом; 3 - часть электролизера с электрогенераторным угольным электродом для проведения реакции титрования; 4 - фоновый раствор электролита Na_2SO_4 ; 5 - солевой мостик с насыщенным раствором KCl ; 6 - пористый элемент для перемешивания раствора воздухом нагнетаемым компрессором; 7 - электрогенераторный угольный электрод; 8 - вспомогательный угольный электрод; 9 - краны для слива электролита из анодной и катодной частей электролизера.

(большой и маленькой), соединенных стеклянным солевым мостиком. В каждую камеру электролизера вмонтирован графитовый электрод, который в зависимости от подключения соединительными проводами к полюсам источника стабилизированного тока (*гальваностата*) играет роль катода или анода в ходе анализа. На катоде (отрицательно заряженном электроде) за счет электролиза воды электрогенерируются OH^- ионы, способные нейтрализовать H^+ ионы анализируемой кислоты, а на аноде образуются из воды H^+ ионы способные нейтрализовать OH^- -ионы анализируемого основания (см. табл.).

Электроразложение воды проводят в присутствии индифферентного электролита Na_2SO_4 . Стеклянный мостик, заполненный студнеобразным насыщенным раствором KCl в агар-агаре, разделяет катодное и анодное пространства электролизера как полупроницаемая перегородка, предотвращая взаимодействие H^+ и OH^- ионов, образующихся на электродах.

Момент окончания реакции титрования при заданном на гальваностате значении постоянного тока (I) регистрируют с помощью цветопеременных кислотно-основных индикаторов. *Изменение окраски индикатора является аналитическим сигналом, а время, измеряемое от начала электролиза до момента химической эквивалентности электрогенерированных OH^- ионов и H^+ ионов кислоты, является интенсивностью аналитического сигнала*, которую с помощью уравнения связи (формулы закона Фарадея) пересчитывают в массу кислоты или основания.

План работы

- 1) ознакомиться с сущностью метода кулонометрического титрования кислот и оснований;
- 2) проверить и подготовить к работе установку для кулонометрического титрования;
- 3) провести кулонометрическое титрование контрольного раствора кислоты 5 раз, не считая первого эксперимента;
- 4) рассчитать по закону Фарадея массы кислоты в последних пяти повторных экспериментах;
- 5) провести математическую обработку, полученных результатов анализа по предложенной методике;
- 6) сдать преподавателю для оценки средний результат массы кислоты в контрольном растворе, стандартное отклонение и доверительный интервал результатов повторных анализов;
- 7) составить отчет по проведенной работе;
- 8) привести в порядок рабочее место.

Приборы, реактивы, посуда

- 1) стеклянный электролизер для кулонометрического титрования (рис. 3);
- 2) источник стабилизированного тока (гальваностат);
- 3) промывалка с раствором сульфата натрия, 0,2 моль/л;
- 4) капельница с индикатором метиловым красным;

- 5) мерная колба вместимостью 100 мл;
- 6) секундомер;
- 7) аналитическая пипетка на 5 мл;
- 8) микрокомпрессор;
- 9) промывалка с дистиллированной водой.

Ход анализа

Анализ начать с подготовки установки кулонометрического титрования. Для этого слить содержимое обеих камер стеклянного электролизера через их краны в кристаллизатор. Заполнить дистиллированной водой из промывалки большую камеру 'до ограничительной красной черты. Поместить на дно этой камеры пористый элемент, соединенный с микрокомпрессором эластичной трубкой.

Включить микрокомпрессор в электрическую сеть с помощью вилки и отладить зажимом на соединительной трубке скорость продувки воздуха через пористый элемент таким образом, чтобы вода не выплескивалась из камеры электролизера при ее заполнении до красной черты. Затем слить воду из камеры в кристаллизатор и перекрыть кран.

Включить в электрическую сеть источник стабилизированного тока (гальваностат) вилкой и тумблером на передней панели. О подключении свидетельствует загорание контрольной лампочки с надписью «стабилизация по напряжению» на передней панели гальваностата. Подсоединить графитовый электрод большой камеры электролизера с помощью провода со штекером к соответствующему полюсу (гнезду) гальваностата. *При анализе кислоты к гнезду со знаком «-», а при анализе основания со знаком «+».*

Получить контрольный раствор кислоты (основания) в мерную колбу на 100 мл и разбавить его до риски дистиллированной водой. Аналитической пипеткой на 5 мл отобрать порцию и перенести ее в большую камеру электролизера (его катодную часть при анализе кислоты, анодную при анализе основания). Добавить в обе камеры электролизера из промывалки раствор сульфата натрия до красной ограничительной линии. В камеру с анализируемым раствором добавить из капельницы индикатор метиловый красный (4 - 5 капель). В присутствии кислоты индикатор приобретает розовый цвет, а основания – желтый. Далее *одновременно* подключить к гальваностату вторым штекером малую камеру электролизера и включить секундомер. *При анализе кислоты к гнезду со знаком «+», а при анализе основания со знаком*

«-». При правильном подключении и работе электродов электролизера на панели гальваностата загорается лампочка «стабилизация по току».

Измерить в секундах время необходимое для нейтрализации определяемого вещества электрогенерированными из воды ионами. Время нейтрализации регистрировать в момент изменения цвета всего объема анализируемого раствора, перемешиваемого пузырьками продуваемого воздуха. При анализе кислоты розовый цвет изменяется на желтый, а при анализе основания - наоборот.

После окончания первого пробного эксперимента отключить электролизер от гальваностата одним из штекеров. Слить только раствор из большой камеры электролизера. Промыть дистиллированной водой в этой камере пористый элемент микрокомпрессора, не извлекая его.

Затем аналогично пробному эксперименту повторить анализ контрольного раствора пять раз. По величине тока, заданного на передней панели гальваностата, и зарегистрированным временам нейтрализации рассчитать пять значений массы кислоты (основания) в объеме мерной колбы по формуле Фарадея с учетом фактора разбавления.

$$m(X) = \frac{M(X) \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \times \frac{V_{mk}}{V_{nun}},$$

где $m(X)$ - масса определяемой кислоты (основания), г; $M(X)$ - молярная масса определяемой кислоты (основания), г/моль; F - число Фарадея (96500 Кл/моль); I - заданный на гальваностате ток электролиза, А; t - измеренное время электролиза, с; V_{mk} - вместимость мерной колбы, мл; V_{nun} - вместимость аналитической пипетки, мл; z - число электронов, участвующих в электропревращении вещества кислоты (основания).

При расчетах берут z кислоты (основания) равным единице, поскольку для нейтрализации одного H^+ (OH^-) иона определяемой кислоты (основания) требуется по реакции один электрогенерированный OH^- (H^+) ион, на образование каждого из которых идет один электрон (см. реакции в табл.).

Полученные в пяти повторных анализах массы кислоты (основания) обработать математически в соответствии с указаниями [6], определив наличие результатов-промахов, величины стандартного отклонения, доверительного интервала и точности результатов анализа. В выводе по лабораторной работе результат анализа представить в виде доверительного интервала.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Кулонометрический анализ, прямой и косвенный варианты.
2. Электролиз.
3. Первый и второй законы Фарадея.
4. Выход по току.
5. Кулонометрическое титрование, возможности и достоинства метода анализа.
6. Электрогенераторный электрод и процессы на нем в процессе титрования.
7. Расчет результатов кулонометрического титрования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аналитическая химия. В 2ч. Ч.2. Физико-химические методы анализа: Практикум./ В.В. Слепушкин, Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая, Е.Ю. Моценская. - Самара: Самар. гос. тех. ун-т, 2011.-286 с.
2. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов/Под ред. Ю. А. Золотова. - М.: Высш. шк., 2004.
3. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов/Под ред. Ю. А. Золотова. - М.: Высш. шк., 2004.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: Пособие для вузов. / Под ред. В.П.Васильева. - М.: Дрофа, 2004.
5. Математическая обработка результатов количественного анализа: Метод. указ. к лаб. работе./ Сост. Стифатов Б.М. - Самара: СамГТУ, 2013.

Кулонометрия.

Кулонометрическое титрование

Составители: *СТИФАТОВ Борис Михайлович*
РУБЛИНЕЦКАЯ Юлия Вячеславовна

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка Б.М. Стифатов

Подписано в печать 21.02.17
Формат 60x84/16 Бумага тип №1
Усл. п.л. 0,72. Уч. изд.л. 0,71
Тираж 100 экз.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус.

Отпечатано в типографии Самарского
государственного технического университета
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус №8.