

Metoda coulometrică de analiză

Metoda coulometrică de analiză este bazată pe măsurarea cantității de electricitate utilizate pentru oxidarea sau reducerea substanței analizate.

Conform legii lui Faraday, cantitatea de substanță care participă în reacția electrochimică la electrod este proporțională cu cantitatea de electricitate, care a trecut prin celula electrolitică:



$$\nu_{(x)} = f(Q)$$

unde $\nu_{(x)}$ este cantitatea de substanță, moli echivalenți, Q – cantitatea de electricitate, culoni.

Fiind cunoscute masa molară a speciei supuse transformării electrochimice, numărul de moli de electroni care participă la transformarea unui mol de specie, numărul lui Faraday și cantitatea de electricitate consumată în procesul de transformare electrochimică a speciei analizate poate fi determinată masa speciei transformate în procesul de electroliză:

$$m_{(x)} = \frac{Q_{(c)} \cdot M_{(x)} g/mol}{F \cdot n}$$

unde: m – masa substanței reduse sau oxidate, g;

Q – cantitatea de electricitate, culoni;

M – masa molară a substanței analizate;

F – numărul lui Faraday (96487 culoni/mol echiv.);

n – numărul de moli de electroni care au participat la oxidare sau reducere.

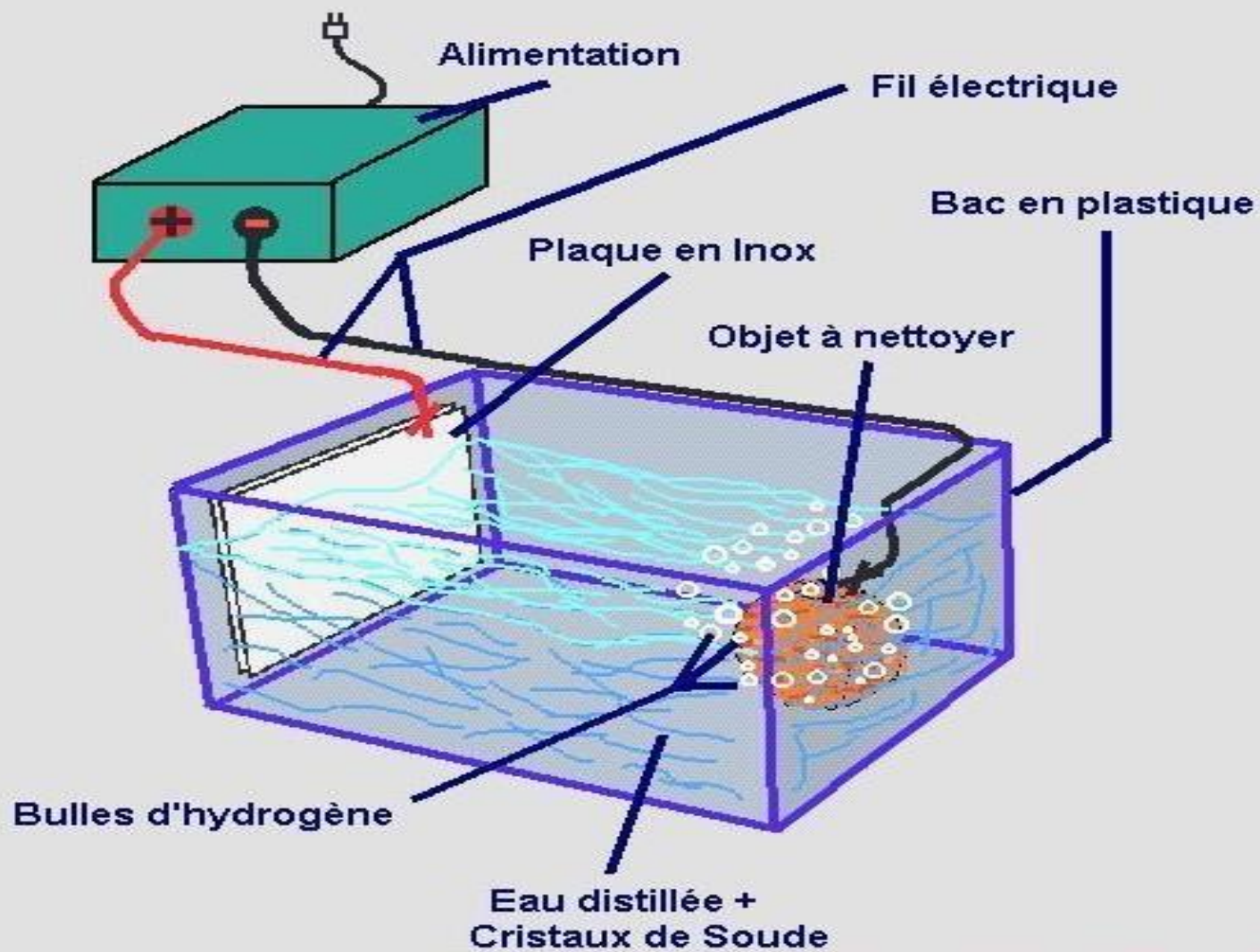
Măsurând cantitatea de electricitate necesară pentru decurgerea completă a reacției, după formula propusă, poate fi stabilită cantitatea substanței analizate.

Pentru ca după cantitatea de electricitate care a trecut prin soluție să putem să determinăm cantitatea de substanță transformată, este necesar ca procesul să decurgă cu un randament de 100% după curent.

Aceasta înseamnă că în soluție nu trebuie să decurgă reacții concurente și 1 faraday de electricitate (96487 c) transformă 1 mol/echivalent de substanță analizată.

Electroliza în celula coulometrică poate decurge în 2 regime:

- la intensitate a constantă a curentului electric (*coulometrie galvanostatică*);
- la potențial constant (*coulometrie potențiostatică*).



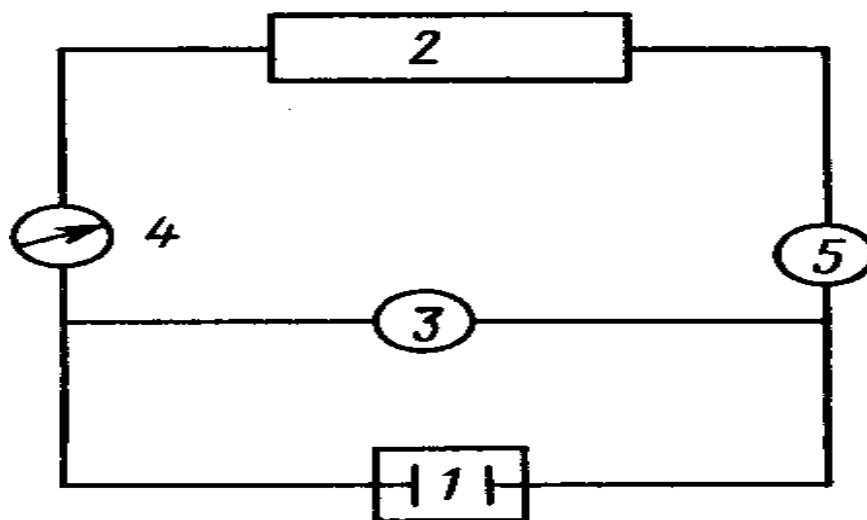
Copyright Lionel Giffaud 06/2000

După modul de executare a măsurării culonometrice deosebim:

- **culonometrie directă** (de regulă se efectuează la potențial constant al electrodului de lucru);
- **titrare culonometrică** (de regulă se efectuează la intensitate constantă a curentului electric).

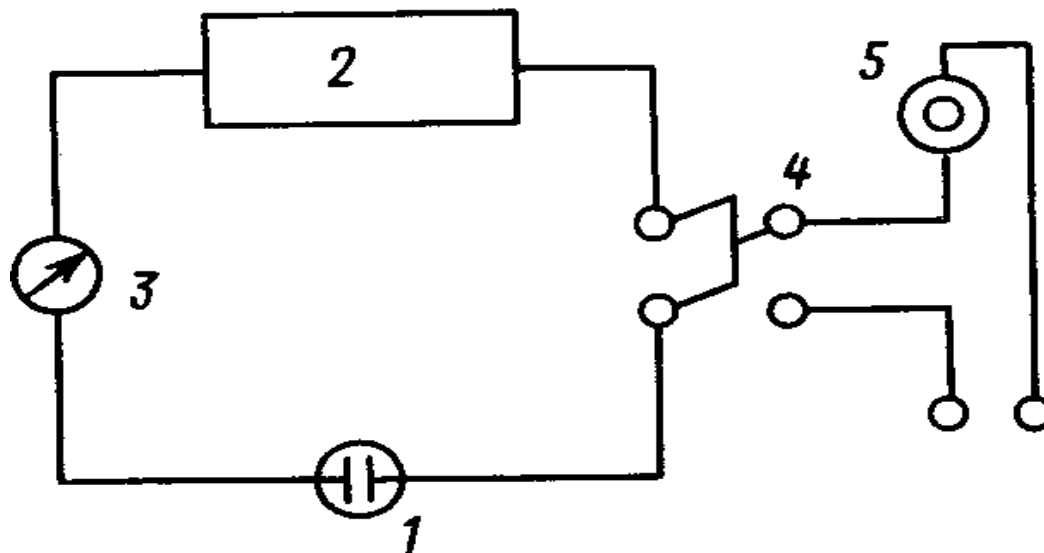
Condiția obligatorie pentru efectuarea măsurărilor culonometrice constă în posibilitatea stabilirii sigure a sfârșitului reacției electrochimice (culonometria directă) sau chimice (titrarea culonometrică) și randamentul de 100% după curent.

Dispozitivele necesare pentru efectuarea analizei culonometrice



Schema principală a instalației pentru culonometria potențiostatică
(1 – celula, 2 – potențiostat, 3 – voltmetru, 4 – ampermetru, 5 – dispozitiv
pentru măsurarea cantității de electricitate)

Dispozitivele necesare pentru efectuarea analizei culonometrice



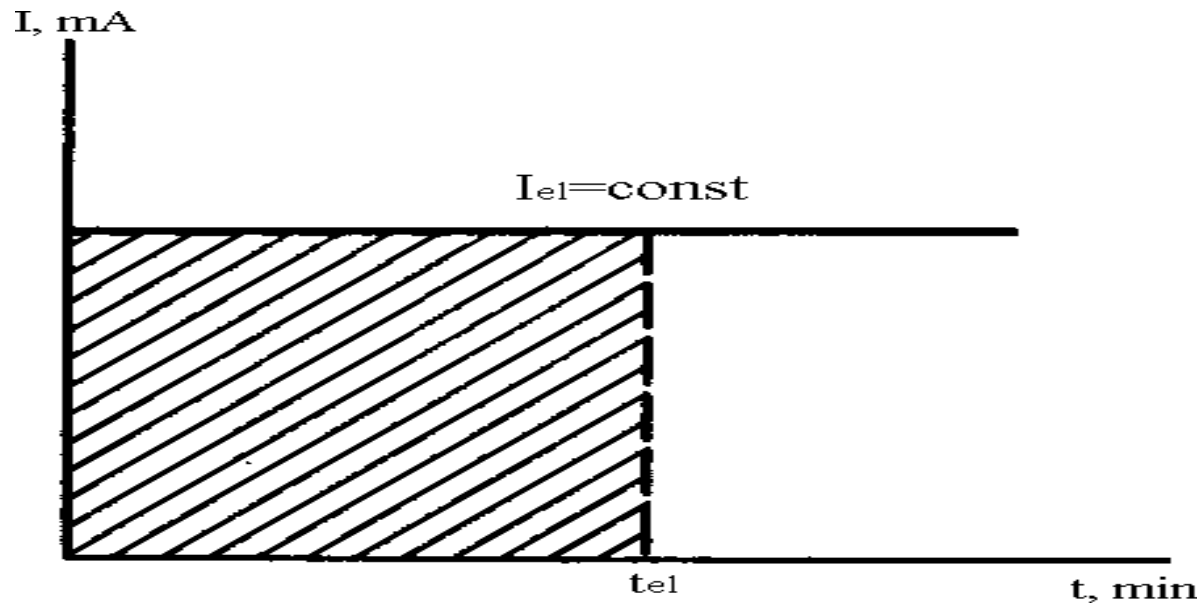
Schema principală a instalației pentru culonometria galvanostatică
(1 – celula, 2 – sursa de curent electric constant, 3 – ampermetru, 4 – dispozitiv
pentru conectarea electrocronometrului, 5 - electrocronometru)

Măsurarea cantității de electricitate

Dacă electroliza decurge la intensitate I constantă a curentului electric măsurată în amperi (A), atunci cantitatea de electricitate Q care a trecut prin celulă în durata de timp t (secunde) se calculează după formula

$$Q_{(c)} = I_{\text{electrolizei}(c)} \cdot t_{\text{electrolizei}(s)}$$

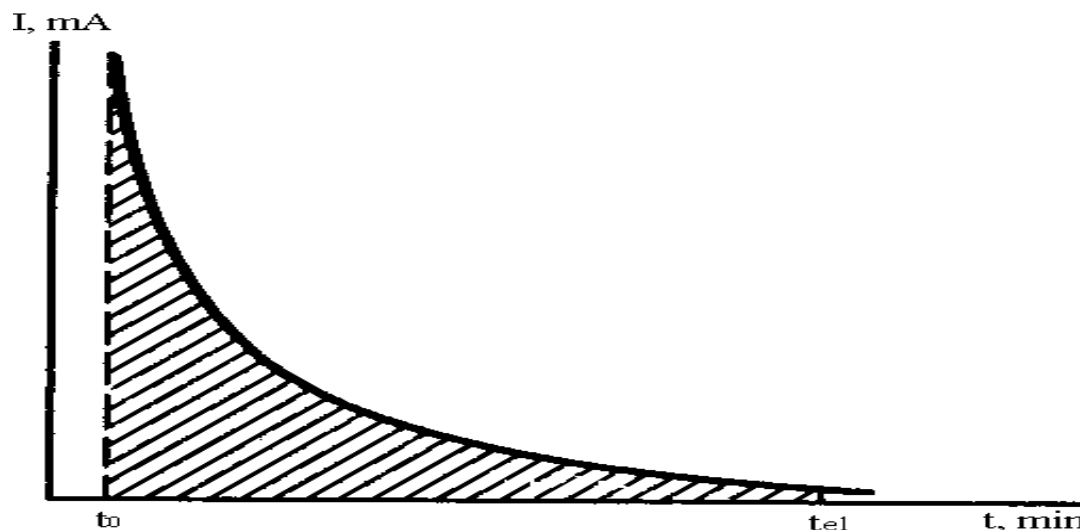
Determinarea cantității de electricitate la titrare culonometrică



În metoda culonometrică directă potențialul electrodului de lucru se menține constant. Pe măsura decurgerii reacției electrochimice intensitatea curentului electric se micșorează și cantitatea de electricitate se determină ca:

$$Q_{(c)} = \int_0^t I \cdot dt$$

adică este egală cu suprafața sub curbă



Determinarea cantității de electricitate în metoda culonometriei directe

Culonometrul chimic – reprezintă o celulă electrochimică în care decurge o reacție electrochimică cu o stehiometrie cunoscută cu un randament de 100% după curent electric.

Culonometrul se include în rețeaua electrică consecutiv (în serie) cu celula culonometrică, din care motiv prin aceste două celule v-a trece aceiași cantitate de electricitate.

Dacă după sfârșitul electrolizei este posibil de a determina masa substanței ($m_{(x)}$), g formate în culonometrul chimic după electroliză, atunci după formula lui Faraday este posibil de calculat cantitatea de electricitate:

$$Q_{(c)} = \frac{m_{(x)} \cdot n \cdot F}{M_{(g/mol)}}$$

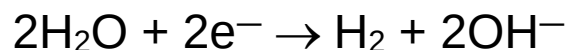
Cele mai frecvent folosite culonometre chimice sunt culonometrele de:

- argint;
- cupru;
- iod;
- gazos.

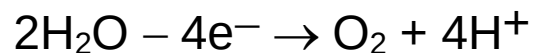
Culometrul gazos

Pentru măsurarea cantităților mici de electricitate deseori este folosit culometrul gazos. La baza acestui culometru se află reacția descompunerii electrochimice a apei.

La catod decurge reacția



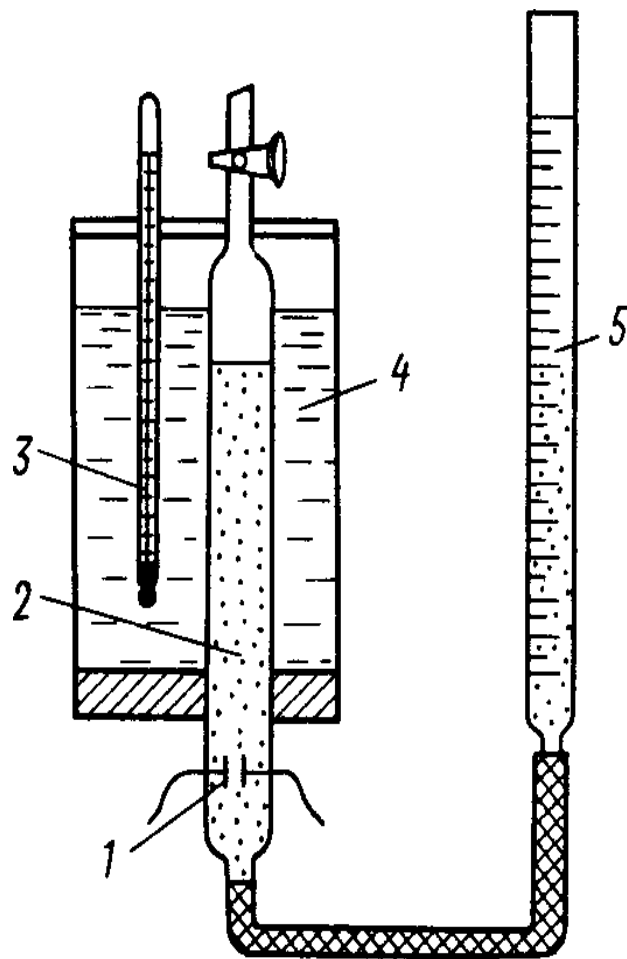
la anod



Măsurând volumul sumar al hidrogenului și oxigenului degajat, poate fi calculată cantitatea de electricitate care a trecut prin celulă.

Culonometrul gazos

(1 – electrozii de Pt; 2 – soluție de sulfat de potasiu; 3 – termometru; 4 – apă;
5 - biuretă)

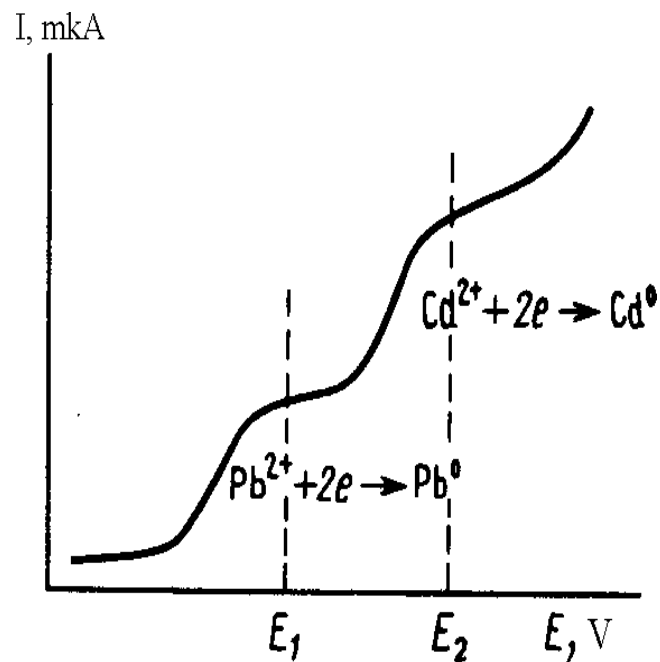


Culometria directă

La baza culonometrie directe ca metodă de analiză se află transformarea electrochimică nemijlocită a substanței analizate la electrod. Din această cauză metoda dată poate fi folosită doar pentru determinarea substanțelor electrochimic active, care pot să se oxideze sau să se reducă la electrod.

Deoarece determinările culonometrice decurg la potențial constant al electrodului de lucru, este important să alegem corect mărimea potențialului pentru a înlătura posibilitatea decurgerii reacțiilor concurente și a asigura randamentul de 100% după curent.

Dependența intensității curentului electric de potențialul electrodului de lucru (în soluție sânt prezenți ioni Pb^{2+} și Cd^{2+})



Pentru determinarea momentului sfârșitului reacției la electrodul de lucru, se aplică dependența intensității curentului de timp:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kt}$$

I_t – intensitatea curentului electric (A) în momentul de timp t ;

I_0 – intensitatea curentului electric (A) în momentul de timp inițial al
electrolizei;

k – constanta, care depinde de suprafața electrodului (S), coeficientul de difuzie a substanței (D), volumul soluție (V) și grosimea stratului de difuzie δ ($k = 0,43 D \cdot A / V \cdot \delta$).

Culometria directă este o metodă sensibilă și precisă de analiză.

Instalațiile moderne permit de a determina până la 10^{-9} g de specii electrochimic active.

Titrarea culonometrică

În procesul titrării culonometrice substanța analizată reacționează cu titrantul, obținut în rezultatul reacției electrochimice la electrod.

Un astfel de titrant se numește *generat electric*, iar electrodul la care se obține acest titrant se numește *electrod generator*.

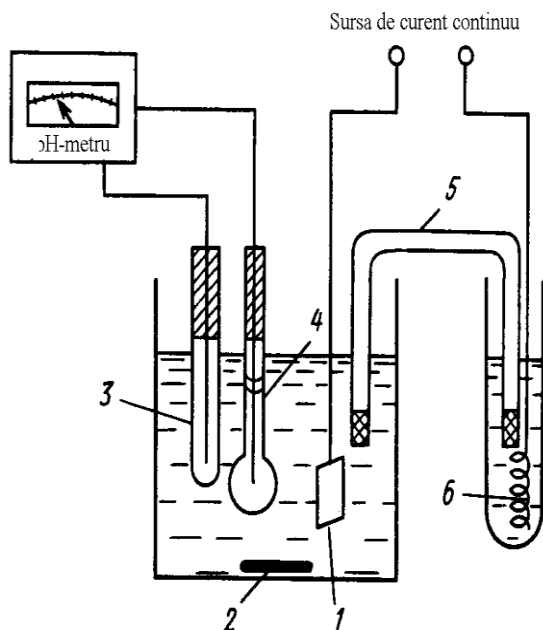
Titrantul generat electric poate fi obținut, de exemplu, din apă:

electrodul generator este catodul $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

electrodul generator este anodul $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

Schema instalației pentru titrarea culonometrică a unui acid

1 – catodul generator de Pt la care se obțin ioni OH^- ; 2 – agitator magnetic, 3 – electrod de comparație; 4 – electrod de sticlă; 5 – puntea electrolitică cu soluție KCl saturat; 6 – electrod suplimentar).



Titrarea culonometrică posedă un șir de avantaje în comparație cu alte metode titrimetrice - nu necesită standardizarea, păstrarea sau prepararea în prealabil a soluțiilor. În procesul generării pot fi obținuți astfel de titranți, care în condiții obișnuite este dificil sau imposibil de preparat.