


Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ  
Химия және химиялық технология факультеті

Электрохимияның қолданбалы аспектілері

Дәріс 7

Кулонометрия



Кулонометрияның принципі мен теориялық негіздері ерте кезден белгілі болған, бірақ 1940 жылға дейін бұл әдіске айтарлықтай мән берілмеді. 40-жылдардан бастап әртүрлі физика-химиялық есептерді шешу үшін аналитикалық химияда кеңінен қолданыла бастады.

Кулонометриялық әдістерде электрохимиялық реакция кезінде жұмсалған электр мөлшерін анықтайды.

Кулонометриялық анықтаудың: *тура кулонометрия және кулонометрлік титрлеу* сияқты екі түрі болады. Тура кулонометрия әдістерінде анализденетін зат кулонометрлік ұяшықта электрохимиялық түрленуге ұшырайды. Кулонометрлік титрлеу әдісінде анықталатын зат кулонометрлік ұяшықта электролиз кезінде алынған титрантпен әрекеттеседі.

Тұрақты реттелетін потенциал кезінде потенциостатикалық және кулонометрлік әдістер тура кулонометрияда кеңінен қолданылады.

Кулонометрия сезгіштігі жоғары, **эталонсыз**, талдаудың нақты әдісі болып табылады. Кулонометрия - Фарадей заңы бойынша электрхимиялық реакция процесінде электродта бөлінген зат мөлшерін өлшеуге негізделген талдау әдістерін біріктіреді. Кулонометрияда жұмысшы электродтың потенциалы тепе-теңдік мәннен өзгеше болады.

Әдістің негізін қалаушы Максвелл Фарадей, ол (1834 ж) заттың және энергияның массалар сақталу заңын пайдаланып, электролиздің екі заңын тұжырымдады:

- электродта электролизге ұшыраған қосылыстың массасы – ерітіндіден өткен электр мөлшеріне тура пропорционал;  $m = Q$

- бірдей мөлшерде электр тогы өткен кезде электродтың бетінде немесе электрод бетінен бөлінген әртүрлі қосылыстардың массасы – олардың электрхимиялық

эквивалентіне пропорционал.  $\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{ЭКВ}1}}{M_{\text{ЭКВ}2}}$

## Фарадей заңының біріккен математикалық теңдеуі:

$$m = \frac{M}{nF} \cdot Q$$

бұл жердегі,  $m$  – электролизге ұшыраған зат массасы;  $M$  – анықтайтын заттың молярлы массасы;  $n$  – электрон саны; Фарадей тұрақтысы;  $Q$  – электродта эквивалентті молярлы массасы ( $M/n$ ) бар  $m$  грамм зат бөліну үшін жұмсалатын электр мөлшері, ( $Q = It$ );

Электр мөлшерінің өлшем бірлігі болып кулон (Кл) және Фарадей (Ф) алынады.

Кулон – 1 с ішінде 1 А ток өткен кездегі электр мөлшері, 1 Кл=1 А·с;

Фарадей – 1 моль эквивалентті заттың электрхимиялық өзгеріске ұшырауына сәйкес келетін электр мөлшері. Фарадей  $6,02 \cdot 10^{23}$  электрон санына тең немесе ол 96487 Кл ~ 96500.

Электрхимиялық эквивалент – 1 Кл электр тогы өткен кезде электрод бетінде немесе электрод бетінен бөлінген заттың массасы.

Жұмысшы электрод потенциалын шекті токқа жеткен аймақта поляризациялық қисықтардың ( $I-V$ -қисық) көмегімен орнатады.

Кулонометрлік ұяшықтарда:

Жұмысшы электрод ретінде: платина пластинасы немесе сынап, бірақ кейде алтын, күміс немесе графитті электродтар қолданылады.

Көмекші электрод дәл осы материалдардан жасалады. Көмекші және жұмысшы электродтар арасы бөлінген. Олардың арасындағы контакт кеуекті қалқа арқылы жүзеге асады.

Салыстырмалы электрод ретінде: каломельді немесе хлоркүмісті электродты таңдайды.

Электрохимиялық реакция кезінде жұмсалған электр тогының мөлшері ток интеграторлары немесе кулонометрлер көмегімен өлшенеді, сонымен қатар есептеу әдісі арқылы анықталады.

Қалайы (IV) немесе темірді (III) тура кулонометрлік анықтау кезінде ұяшықта Sn(IV)-тің Sn (II)-ге дейін Fe (III) Fe (II)-ге дейін тотықсыздануы жүреді. Тотықсызданатын ионның концентрациясы азайған сайын тізбектегі ток күші кемиді. Бұл тәуелділік:

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

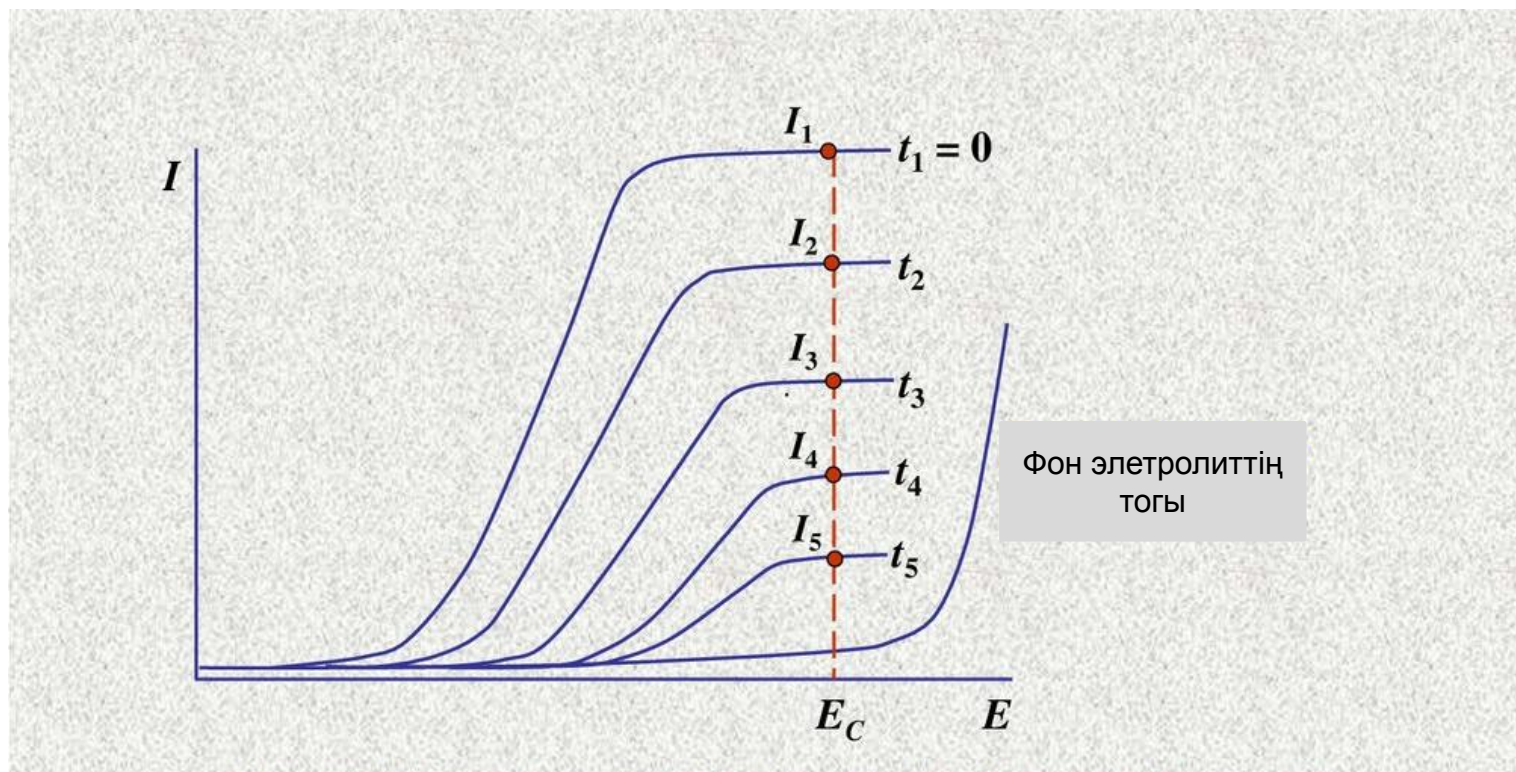
теңдеуімен көрсетіледі. Мұндағы,  $I_t$  –  $t$  уақытындағы ток күші;  $I_0$  – бастапқы токтың мәні;  $k$  – диффузия коэффициентін, электродтың ауданын және басқа мәндерді қосатын константа.

$$Q = \int_0^{\infty} I_t dt \quad \longrightarrow \quad Q = \int_0^{\infty} I_0 e^{-kt} dt = I_0 \left|_0^{\infty} -\frac{e^{-kt}}{k} = \frac{I_0}{k} \quad \longrightarrow \quad \lg I_t = \lg I_0 - \frac{kt}{2,303}$$

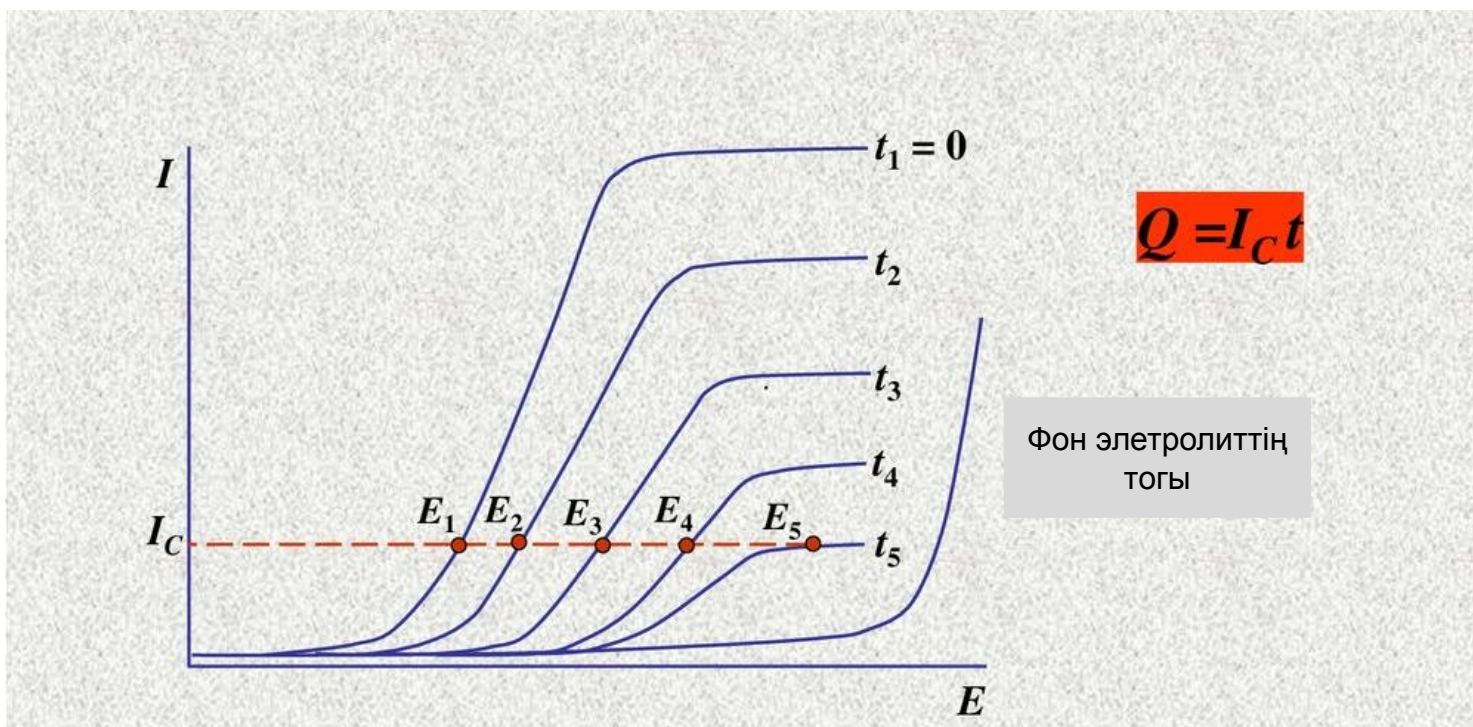
Анықталатын заттың массасын:

$$m = \frac{Q}{96485} M$$

## Потенциал бақыланатын кездегі кулонометрия

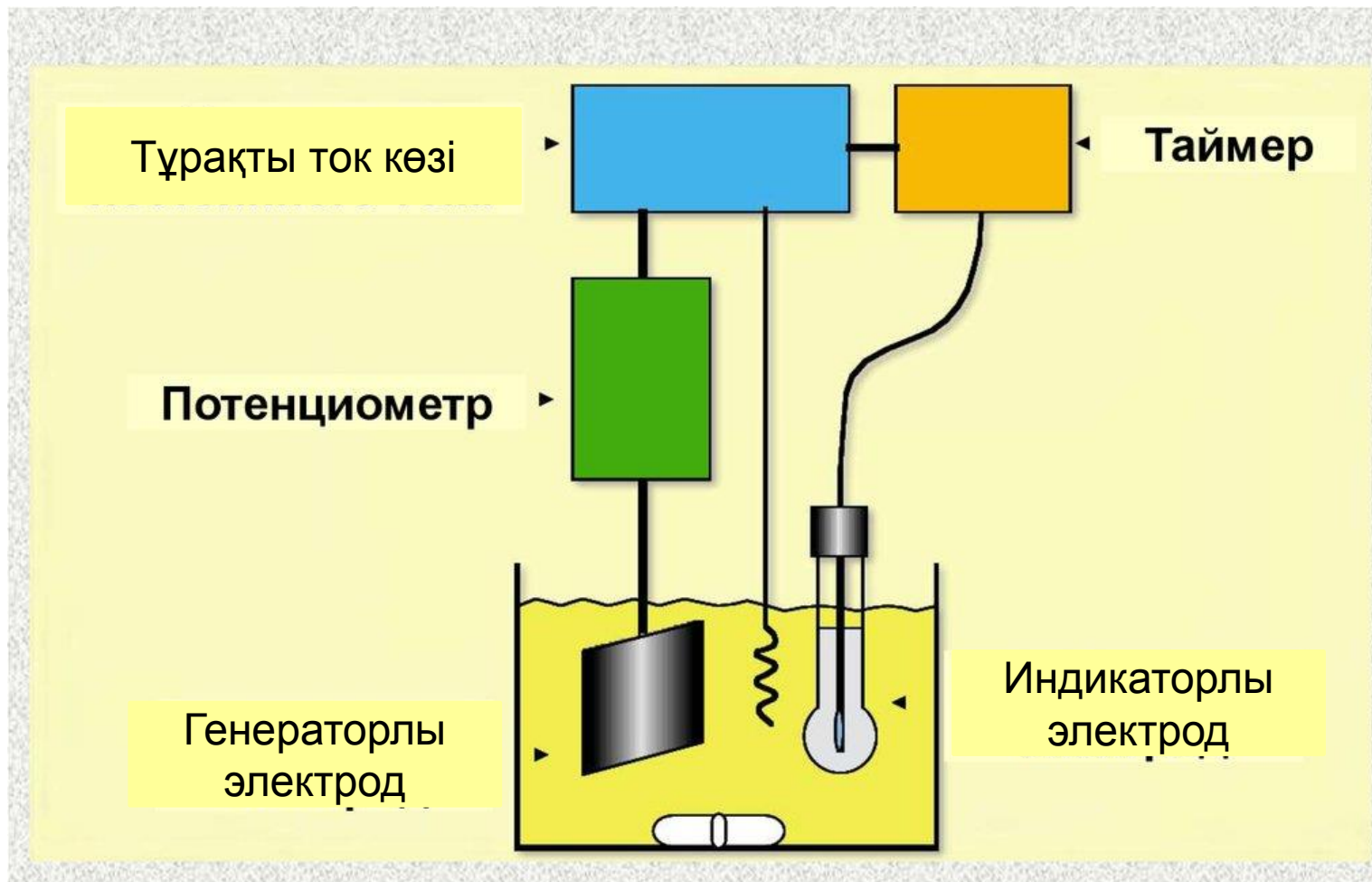


## Ток күші бақыланатын кездегі кулонометрия





## Кулонометрлік титрлеу қондырғысы



## Практикалық қолданылуы

Электрогравиметрлік анализ жоғары дәлділігімен сипатталады: анықтау қателігі 0,1-0,2% құрайды. Сонымен қатар оның артықшылығы көп жағдайларда анализді алдын ала бөлусіз жүргізуге мүмкіндігі және салыстырмалы түрде аппаратының қарапайымдылығы болып табылады. Оны элементтердің аз ғана санына қатысты қолданылуы және анализ үшін салыстырмалы көп мөлшерде болуы, сонымен қатар анализдің ұзақтығы әдістің шектелуі болып табылады.

Күрделі қоспаларда элементтерды ыдыратусыз анықтау үшін жағдайлар іздеу, ішкі электролиз әдісін жетілдіру және анализдің әртүрлі объектілеріне практикалық қолдану мүмкіндігін кеңейту анализдің электрогравиметрлік анализінің келешектегі даму бағыты болып табылады.

Потенциостатикалық кулонометрия әдісінің практикалық қолдану аймағы өте кең. Сүрмені, күшәнді, висмутты, кадмийді, мыс пен басқада көптеген элементтерді аналитикалық анықтаудың әдістемесі белгілі. Бірге жүрген бірнеше элементтерді анықтаудың әдістемелері өңделген, мысалы, күрделі аналитикалық мәселе болып табылатын кадмийдің өте аз мөлшерін мыс қатысында анықтау.

Кулонометрлік әдіс химиялық реакцияның кинетикасын, органикалық және бейорганикалық заттардың электрохимиялық тотығуы мен тотықсыздануын, коррозиясын зерттеу үшін және басқа да көптеген сұрақтарды шешу үшін фазалық және металлографиялық анализде қолданылады.

Кулонометрлік титрлеуде химиялық реакциялардың әртүрлі типтерін пайдаланады: қышқылды-негізді әрекеттесу, тотығу-тотықсыздану, комплекстүзілу және т.б. күшті және әлсіз қышқылдар платина катодында судың электрохимиялық тотықсыздануы кезінде түзілетін гидроксидпен бейтараптанады.

Ұсынылатын әдебиеттер:

- 1.1 Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий Электрохимия // Москва «Химия» - 2006
- 2.2 Лукомский Ю.Я , Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии// Издательский Дом «Интеллект», 2008. - 424 с.
- 3.3 Б.Д. Буркитбаева, А.М. Аргимбаева, Р.А. Нурманова. Электрохимияның таңдамалы тараулары. Алматы, Қазақ университеті, 2013. – 108 б.
- 4.4 Сборник задач по электрохимии: Учеб. Пособие для вузов/Н.А. Колпокова. – М.2003
- 5.5 А.Баешов, А.К.Баешова, С.А. Баешова. Электрохимия. Алматы, Қазақ университеті, 2013. – 312 б.
- 6.6 Allen j. Bard Electrochemical methods. Fundamentals and applications – 2<sup>nd</sup> ed. -2001
- 7.7 Lefrou, Christine, Fabry, Pierre, Poignet, Jean-Claude Electrochemistry The Basics, With Examples Springer -2012, 347 p.
- 8.R. Compton, G. E. Banks Understanding Voltammetry //3rd edition. | [Hackensack] New Jersey : World Scientific, [2018]