***Электролиз и кулонометрия.***

Электролизом называют химическое разложение вещества под действием электрического тока. На катоде (отрицательно заряженном электроде) происходит восстановление:

|  |
| --- |
| Fe3+ + *e-* = Fe2+ |
|  |
| Cu2+ + 2*e-* = Cu (к), |

а на аноде (положительно заряженном электроде) окисление:

|  |
| --- |
| 2Cl- – 2*e-* = Cl2 (г)0 |

При электролизе растворов сульфатов, фосфатов и некоторых других солей на аноде происходит окисление не SO22-- или PO43--, а ОН- - ионов:

|  |
| --- |
| 2ОН- – 2*е-* = 1/2O2 + H2O, |

поскольку ОН- легче отдаёт свои электроны, чем SO42- или PO43-, даже в кислом растворе. На аноде может происходить окисление не только анионов, но и катионов. Например, ионы Pb2+ образуют диоксид:

|  |
| --- |
| Pb2+ + 2H2O = PbO2 + 4H+ + 2*e-* |

***Основные законы электролиза.***

Основные законы электролиза установлены Фарадеем.

|  |
| --- |
| Масса вещества, выделившаяся при электролизе, пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор. |
|  |
| При прохождении через раствор одного и того же количества электричества на электродах выделяется одно и то же количество вещества эквивалента. |

Эти законы выражаются формулой

|  |  |
| --- | --- |
| , | (5.5) |

где *m* – масса вещества, выделившегося при электролизе; *Q* – количество электричества; 96 485 – число Фарадея, равное количеству электричества, которое требуется для выделения молярной массы эквивалента вещества; *I* – сила тока; *t* – время электролиза.

Важной характеристикой процесса электролиза является *выход по току*, равный отношению количества выделившегося вещества к тому количеству вещества, которое должно было выделиться по закону Фарадея, т. е. в соответствии с уравнением (5.5).

***Кулонометрия и кулонометрическое титрование.***

Принцип и теоретические основы кулонометрии были известны давно, однако широкое применение в аналитических методах она нашла лишь с конца 40-х годов.

|  |
| --- |
| В кулонометрических методах определяют количество электричества, которое расходуется в ходе электрохимической реакции. |

Различают два основных метода кулонометрических определений: *прямую кулонометрию и кулонометрическое титрование.* В методах прямой кулонометрии анализируемое вещество непосредственно подвергается электрохимическому превращению в кулонометрической ячейке и по измерению количества электричества определяют количество вещества эквивалента.

В методе кулонометрического титрования определяемое вещество реагирует с титрантом, который получается в кулонометрической ячейке при электролизе специально подобранного раствора.

В методе кулонометрического титрования используют установку с постоянной силой тока. Так как титрант генерируется в количестве, точно эквивалентном содержанию анализируемого вещества, то по количеству электричества, израсходованного на генерацию титранта можно рассчитать содержание определяемого вещества. Блок-схема установки для кулонометрического титрования приведена на рис. 5.7. Пульт-переключатель *4* питается током

|  |
| --- |
|  |
| **Рис. 5.7.** Блок-схема для кулонометрического титрования |

стабилизированного напряжения от аккумуляторной батареи *1* через сопротивление *2* и амперметр *3*. Постоянство силы тока в генераторной цепи *7* контролируется потенциометром *6* по падению напряжения на стандартном сопротивлении. Пуск секундометра *5* и включение генераторной цепи *7* производится через пульт одновременно (*8* и *8/* – генераторные электроды). Конец реакции фиксируется с помощью индикаторных электродов *9* измерительного потенциометра *10*. Титрант генерируется в результате электролиза на электроде *8* (рабочий генераторный электрод). Вторым электродом схемы генерации является так называемый вспомогательный электрод *8 /*. Его обычно изолируют от раствора анализируемого вещества, помещая в трубку с дном из пористого стекла, так как продукт реакции на вспомогательном электроде нередко мешает кулонометрическому определению. Индикаторными электродами могут быть два платиновых электрода, если для индикации применяется амперометрический метод, или платиновый и каломельный, если используется потенциометрическая индикация, и т. д. Может быть использован также спектрофотометрический или какой-либо другой способ определения точки эквивалентности.

Кулонометрическое титрование имеет некоторые преимущества перед обычными титриметрическими методами. Наиболее существенным достоинством кулонометрического титрования является то, что рабочий раствор в этом методе не готовят и не стандартизируют: титрант генерируется электрохимически непосредственно в присутствии анализируемого вещества и в количестве необходимым только для данного титрования.

***Эквивалентная и удельная электропроводность.***Перенос электричества в проводниках первого рода – металлах – осуществляется движением электронов по проводнику в направлении от отрицательного полюса источника тока к положительному. В проводниках второго рода – растворах электролитов – перенос электричества осуществляется движением ионов.

|  |
| --- |
| Электрической проводимостью называют способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля. Её единицей измерения является сименс (См). |

Закон Ома остаётся справедливым и для растворов электролитов:

|  |
| --- |
| , |

где *Е* – разность потенциалов между электродами, В; *I* – сила тока, А; *R* – сопротивление, Ом; *ρ* – удельное сопротивление Ом ∙ см; *l* – расстояние между электродами, см; *S* – сечение (площадь поверхности), см.

Величина а = 1/ρ, обратная удельному сопротивлению электролита, называется удельной электрической проводимостью.

|  |
| --- |
| Удельная электрическая проводимость равна электрической проводимости 1 см3 раствора, находящегося между параллельными электродами площадью 1 см2 при расстоянии между ними 1 см, или, другими словами, - это электрическая проводимость столба раствора длиной 1 см и площадью поперечного сечения 1 см2. Её единицей измерения является сименс на см - См/см. |

|  |
| --- |
| Эквивалентной электрической проводимостью называют проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 см. Её единицей измерения является См · см2/(моль экв). |

***Кондуктометрия.*** Прямая кондуктометрия. Методы прямой кондуктометрии основаны на том, что в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов электрическая проводимость растёт с увеличением концентрации электролита. Данные по электрической проводимости растворов применяют также для определения растворимости малорастворимых соединений. Кондуктометрические измерения широко используются для определения констант равновесия.

***Кондуктометрическое титрование.******Виды кривых титрования****.* В методах кондуктометрического титрования измеряют электрическую проводимость раствора после добавления небольших определённых порций титранта и находят точку эквивалентности графическим методом в координатах а – *V* титранта.

Типичные кривые кондуктометрического титрования для реакций комплексообразования приведены на рис. 5.8 и 5.9.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| **Рис. 5.8.** Кривая кондуктометрического титрования Fe3+ раствором ЭДТА | **Рис. 5.9.** Кривая кондуктометрического титрования Са2+ раствором ЭДТА в буферном растворе (рН ~ 10) |

Прямое измерение электрической проводимости является наиболее эффективным методом контроля качества дистиллированной воды в лабораториях, технической воды в тонких химических и фармацевтических производствах. Методы прямой кондуктометрии используются для контроля качества молока, различных напитков и пищевых продуктов.

Кондуктометрическое титрование используется для определения сильных кислот и сильных оснований с высокой точностью (до 10-4 моль / л). Кривые кондуктометрического титрования ряда органических кислот (янтарной, адипиновой) имеют очень ярко выраженный излом при титровании слабым основанием.

Оба метода широко применяются для определения различных смесей.