

تئوری :

در متدهای کولومتری مقدار الکتریسیته که از محلول می‌گذرد به طور دقیق اندازه‌گیری شود و سپس از روی مقدار الکتریسیته وزن جسم مجهول اندازه‌گیری می‌شود بنابراین این می‌تواند قانون فاراده است. طبق قانون فاراده ۹۶۵۰۰ کولن اندازه‌گیری و محاسبه در کولومتری تابع الکتریسیته یک اکی والان گرم از هر جسم قابل تجزیه الکتریکی را اکسید یا احیا می‌کند حساب $Q=it$ مقدار الکتریسیته بر حسب کولن در صورتی که جریان ثابت باشد از رابطه می‌شود و در صورتی که شدت جریان ثابت نباشد از

رابطه $Q = \int i dt$ محاسبه می‌گردد. کولومتری به دو طریق انجام می‌گردد

۱- کولومتری در پتانسیل کنترل شده

۲- کولومتری در شدت جریان ثابت

(که کولومتری به طریق دوم متداول تر است):

۱- کولومتری در پتانسیل کنترل شده :

که در آن پتانسیل الکتریکی شناساگر را ثابت نگه می‌دارند. در این روش نیز شدت جریان را به صورت تابع لگاریتمی نسبت به زمان است. اگر منحنی شدت جریان را در این روش بر حسب زمان رسم کنیم منحنی به شکلی در می‌آید که رابطه لگاریتمی این دو کمیت را نشان می‌دهد. در نقطه‌ی پایان شدت جریان به مقادیر کم تنزل پیدا می‌کند و معمولاً وقتی که می‌شود خاتمه‌ی فعل و انفعال است.

گرانی قیمت دستگاه و وقت زیادی که در حین کار با دستگاه تلف می‌شود از معایب این روش است.

۲- کولومتری در شدت جریان ثابت

در این نوع کولومتری شدت جریان را در طول مدت الکترولیز ثابت نگه می‌دارند که این تکنیک خود به دو نوع تقسیم می‌شود :

تجزیه به روش کولومتری اولیه :

که در آن جسم مورد نظر در یکی از الکترودها اکسید یا احیا می شود مثل الکترولیز نمک مس

تجزیه به روش کولومتری ثانویه :

که در آن جسمی که باید تیتره شود با یکی از فرآورده های الکترولیز به طور کمی ترکیب می شود یعنی در این حالت استاندارد لازم برای تیتر کردن جسم مجهول به وسیله ی عمل الکترولیز تولید می گردد. خاتمه ی عمل در طریقه ی کولومتری به وسیله ی شدت جریان ثابت می توان به وسیله به کار بردن شناساگر شیمیایی یا به کار بردن روش های پتانسیومتری تشخیص داد. برای اندازه گیری مقدار الکتروسیسته در شدت جریان ثابت، شدت جریان الکتریکی را به وسیله یک میلی آمپر و زمان را به وسیله ی یک کورنومتر اندازه می گیرند.

چون مقادیر کم الکتروسیسته نیز قابل اندازه گیری هستند ضریب اطمینان روش های کولومتری بالا است و دقتی در حد میکرو دارد. در این گونه موارد زمان تا حد میلی ثانیه و جریان تا میکرو آمپر اندازه گیری می شود

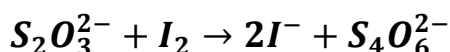
وسایل آزمایش :

همزن - مگنت - بشر - پی پت حباب دار ۱۰ میلی لیتری - الکتروده پلاتین مارپیچی با دیواره متخلخل و الکترو صفحه تخت پلاتین - چسب نشاسته - پتاسیم یدید جامد - تیوسولفات سدیم (مجهول)

روش آزمایش :

در داخل سل دستگاه محلول حاصل از ۵۰ میلی لیتر آب و ۱ گرم پتاسیم یدید خالص را می ریزیم . سپس ۱۰ میلی لیتری محلول تیوسولفات مجهول را به وسیله پی پت و یک میلی لیتر چسب نشاسته را به آن اضافه می کنیم . الکترودها را درون ظرف گذاشته و همزن را روشن می کنیم . الکتروده صفحه پلاتینی آند و مارپیچ کاتد است .

دستگاه را روی مد CCC قرار داده و جریان را ۵۰ میلی آمپر انتخاب می کنیم و زمان را ۵۰۰ ثانیه می گذاریم کلید Run را زده و زمانی که محلول آبی شد کلید Stop را می زنیم . با استفاده از زمان سپری شده تا ظهور رنگ و جریان به کمک رابطه $q=it$ مقدار q و از آن غلظت تیوسولفات را طبق روابط زیر محاسبه می کنیم :



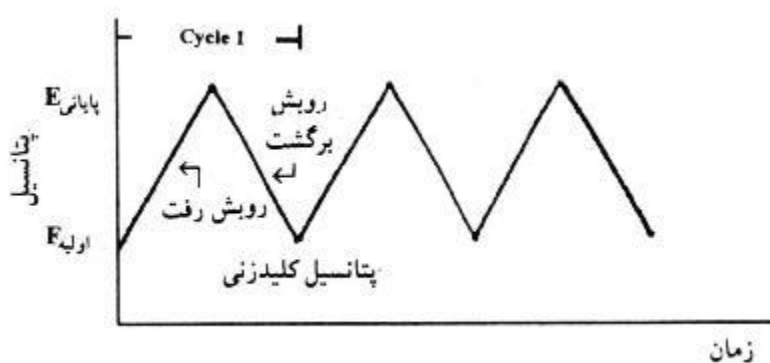
$$q = 0.05 \times 174 = 8.7c$$

$$8.7C \times \frac{1F}{96485c} \times \frac{1mole}{1F} \times \frac{1mol I_2}{2mole} \times \frac{1mol S_2O_3^{2-}}{1mol I_2} \times \frac{1}{0.01lit} = 4.5 \times 10^{-3} \frac{mol}{lit}$$

ولتامتری چرخه ای:

هدف: تعیین غلظت مجهول پتاسیم فرو سیانید.

ولتامتری چرخه ای، ولتامتری با روبش خطی توسعه یافته است که در این روش، ابتدا پتانسیل الکتروود کار در یک جهت روییده می شود و سپس در جهت عکس جاروب می گردد. در این روش که عمدتاً برای مطالعه مکانیسم واکنش ها و تبیین حدود برگشت پذیری فرآیندهای الکترودی بکار می رود، سرعت روبش پتانسیل را در دو مرحله رفت و برگشت معمولاً یکسان انتخاب می کنند. در این صورت نمودار پتانسیل-زمان، شکل مثلث متساوی الساقین یا دندانداره ای متقارن را به خود می گیرد (شکل ۱).

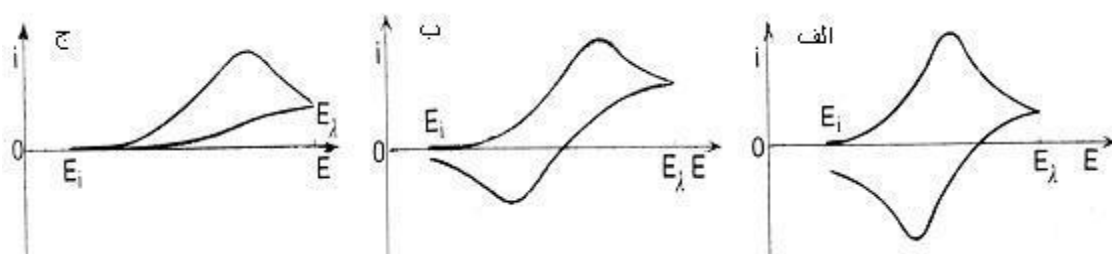


شکل (۱) برنامه پتانسیل-زمان در ولتامتری چرخه ای

در ولتامتری چرخه ای نیز همانند ولتامتری با روبش خطی پتانسیل، جریان پیک ها با غلظت گونه های الکترو فعال متناسب است و هماهنگ با جذر سرعت روبش تغییر می کند. از روی میزان جدایی پیک ها، که برای فرآیندهای برگشت پذیری یا نرنستی برابر با $59/n$ میلی ولت است، به حدود برگشت پذیری واکنش الکترودی پی می برند.

$$\Delta E = |E_{p.c} - E_{p.a}|$$

به علاوه در مورد واکنش های الکترودی ساده و برگشت پذیر (بدون مداخله واکنش های شیمیایی مقدم یا مؤخر بر مرحله انتقال بار) نسبت جریان پیک ها، معمولاً برابر با یک می باشد که البته توضیحات بیشتر در ذیل می آید. ولتاموگرام چرخه ای فرآیند های برگشت پذیر، برگشت ناپذیر و شبه برگشت پذیر در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل (۲) ولتاموگرام چرخه ای برای سیستم های (الف) برگشت پذیر (ب) شبه برگشت پذیر (ج) برگشت ناپذیر

در ولتامتری چرخه ای نیز از انواع مختلف الکترودهای جامد و یا قطره جیوه آویزان به عنوان الکتروود کار استفاده می شود. اما در این روش، برای تبیین مکانیسم واکنش ها، محدوده روبش پتانسیل و نیز جهت و سرعت آن را تغییر می دهند و از روی تأثیر آن بر شکل ولتاموگرام و پارامترهای وابسته به آن، به مکانیسم فرآیند الکترودی پی می برند.

روش آزمایش :

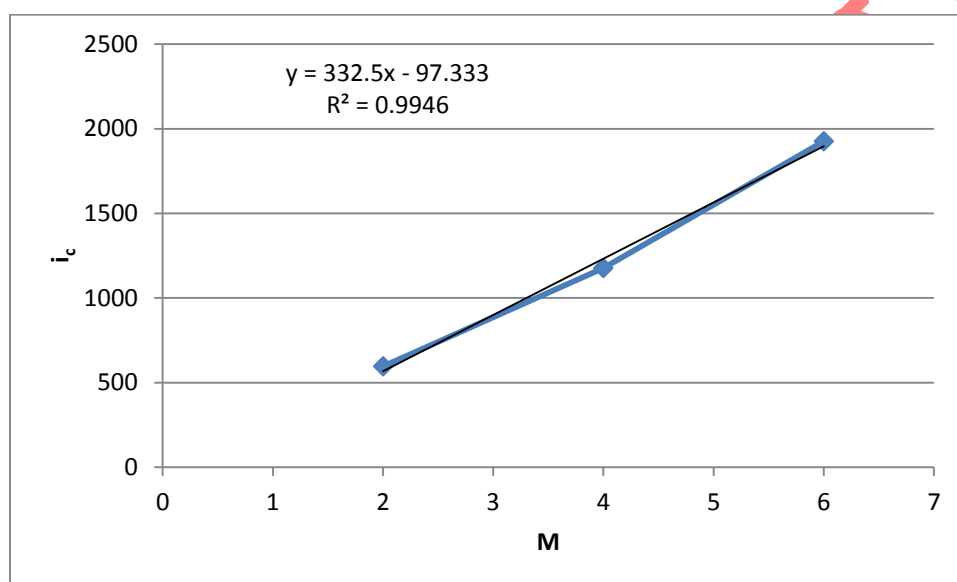
وسایل مورد نیاز :

همزن - مگنت - بشر - پی پت ۱۰ میلی لیتری - الکتروود صفحه پلاتین - الکتروود کالومل - الکتروود پلاستیکی پلاتین - چسب نشاسته - پتاسیم فروسیانات ۰۰۴ و ۰۰۶ مولار و مجهول

الکتروود کالومل به سوکت R و پلاستیکی را به سوکت C و صفحه پلاتینی را به سوکت W متصل می کنیم . سپس ولتاژ را بین ۰٫۴ تا ۰٫۶ قرار می دهیم در این بازه از ولتاژ اکسایش و کاهش برای آب اتفاق نخواهد افتاد سپس هر کدام از محلول های معلوم پتاسیم فروسیانات را از رقیق به غلیظ در داخل سل ریخته و همزن مغناطیسی را روشن کرده و مد دستگاه را روی CV قرار داده

و Run را می زنیم . و جریان کاتدی هر غلظت را خوانده و نمودار i_c را برحسب غلظت (M) رسم کرده و غلظت مجهول را تعیین می کنیم .

غلظت (M)	۲	۴	۶	مجهول
i_c (میکرو آمپر)	۵۹۶	۱۱۷۶	۱۹۲۶	۲۱۰۶,۶



$$2106.6 = 332.5x - 97.333 \rightarrow x = 6.63M$$

۲۱۰۶,۶ جریان کاتدی مربوط به غلظت ۸ مولار می باشد این اختلاف غلظت به دست آمده احتمالاً به خاطر درست نخواندن جریان کاتدی غلظت های معلوم و خطای دستگاه و دقیق تهیه شدن محلول می باشد.

نتیجه گیری :

تکنیک ولتامتری چرخه ای یک تکنیک مقدماتی برای مطالعه برگشت پذیری و برگشت ناپذیری واکنش هاست اما برای کار کمی زیاد استفاده نمی شود زیرا حد تشخیص آن کم است یعنی خیلی پایین نیست .

کولومتری نسبت به تیتراسیون حجم سنجی برتری دارد چون محاسبات حجم سنجی را ندارد و کنترل جریان ساده تر از جریان مایع تیترا کننده است ولی دارای خطاهای دستگاهی و زمانی است.

منابع :

• دستور کار آزمایشگاه شیمی تجزیه

• www.azshimi.ir



کولو متری و سیکلو ولتامتری

استاد:

اعضای گروه ۱

تاریخ:

زمان:

پاییز ۹۱