**实验6 - 2 库仑滴定法标定Na2S2O3 溶液的浓度**

**目的要求**

（1）学习库仑滴定和电位法指示终点的基本原理；

（2）了解库仑分析仪的基本结构；

（3）学习库仑滴定的基本操作技术。

**基本原理**

化学分析法所用的标准溶液大部分是由另一种基准物质来标定，而基准物的纯度、预处理（如烘干、保干或保湿）、称量的准确度以及对滴定终点颜色的目视观察等，都对标定的结果有重要影响。而库仑滴定法是通过电解产生的物质与标准溶液反应来对标准溶液进行标定，由于库仑滴定涉及的电流和时间这两个参数可进行精确的测量，因此该法准确性非常高，避免了化学分析中依靠基准物的限制。例如对Na2S2O3、KMnO4、KIO3 和亚砷酸等标准溶液，都可采用库仑滴定法进行标定。

本实验是在H2SO4介质中，以电解KI 溶液产生的I2标定Na2S2O3溶液。在工作电极（阳极）上以恒电流进行电解，发生下列反应：



辅助电极（阴极）置于隔离室（玻璃套管）内，套管底部有一微孔玻璃板（见图6 - 1），以保持隔离室内外的电路畅通，这样的装置避免了阴极反应对测定的干扰。阳极产物I2与Na2S2O3发生反应：



上述溶液体系在每一平衡状态的电极电位都可以通过指示电极和参比电极构成的电位测量体系进行测量。以Pt电极为指示电极指示溶液中可逆电对I2 / 2I –的电位值，钨电极为参比电极。根据能斯特方程，指示电极的电极电位与溶液体系中I2 / 2I –的活度比值有关。上述反应在化学计量点之前，溶液中I2活度趋近于零，指示电极电位基本不发生变化。当继续电解，产生的I2与全部的Na2S2O3作用完毕，稍过量的I2 导致指示电极电位发生突越，致使指示电极和参比电极间的电动势读数发生突越，从而指示库仑滴定终点的到达。

一、仪器

1. 库仑仪 ZDJ-5自动库仑滴定仪；

2. 工作电极 1 cm × 1 cm 铂片电极；

3. 辅助电极 铂丝电极，置于隔离室（下端有微孔玻璃板的玻璃套管）内；

4. 指示电极 铂片电极；

5. 参比电极 钨丝电极（饱和硫酸钾溶液）。

二、试剂与试样

1. H2 SO4 3 mol· L – 1；

2. KI 溶液 ~~200 g· L~~ ~~– 1~~；（0.1mol/L）

3. 待标定的Na2S2O3 溶液 浓度约为0.01 mol· L -1。

三、实验步骤

1. 连接电极：双铂片（电解正极），铂丝（电解负极）；钨丝（电位测量负极）；铂片（电位测量正极）。

2. 开启库仑仪电源，打开计算机，双击图标“ZDJ-5”，打开自动电位滴定工作站，连接仪器。

3. 清洗各电极。在电解杯中加入水50mL、200g/L的KI溶液5mL、3mol/L的硫酸溶液1mL，准确加入待标定的Na2S2O3溶液1.000mL。将各电极浸入溶液中。

4. 选择“自动滴定”模式，设置自动滴定参数为：电解电流“10mA”，预电解时间“80s”，结束时间“120s” ，终点突跃控制选择“1”和“中”，其余参数选择默认值。点击“确定”。测定完成后，记录滴定时间和终点电位。

5. 重复步骤3和步骤4一次，记录滴定时间，取两次测量均值，计算Na2S2O3溶液的浓度和相对偏差。

6. 重复步骤3。选择“预设终点滴定”模式，设置自动滴定参数：电解电流“10mA”，终点控制选择“1”，输入步骤4测定的终点电位及控制点，延时时间设为“0”或“1”s，其余参数选择默认值。点击“确定”。测定完成后，记录滴定时间和终点电位。

7. 重复步骤6一次，记录滴定时间，取两次测量均值，计算Na2S2O3溶液的浓度和相对偏差。

8. 实验结束后，关闭仪器，拆除电极接线。清洗所有容量器皿及电极并归位，整理实验台。

四、数据及处理

1. 记录实验数据

（1）自动滴定法

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定次数 | 1 | 2 | 平均值 |
| Na2S2O3体积/mL |  |  |  |
| *t/*s |  |  |  |

（2）预设电位法

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定次数 | 1 | 2 | 平均值 |
| Na2S2O3体积/mL |  |  |  |
| *t/*s |  |  |  |

2. 计算Na2S2O3溶液的浓度（mol· L - 1）。

**思考题**

1、以本实验为例，说明库仑滴定的原理。与化学分析中的标定方法相比较，本法有何优点？

2、为什么工作电极要选择面积较大的铂片？

3、试比较“自动滴定” 和“预设电位” 这两种指示滴定终点的方法的优缺点。

4、根据本实验，你认为可以从哪几方面着手，提高标定的准确度？