

**Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка**

О.І Аксіментьєва, Г.В. Мартинюк , І.В. Мартинюк

**НЕРІВНОВАЖНІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ.
ТЕОРЕТИЧНИЙ ПРАКТИКУМ**

Навчальний посібник

**Львів
Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка
2017**

УДК 544.64 (075.8)

ББК Г 24.57. 1я 73

А 42

Рецензенти:

д-р хім. наук, проф. *Волошинець В.А.*
(національний університет "Львівська політехніка");
д-р хім. наук, проф. *Федорчук А.О.*
(Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій
імені Степана Гжицького);
д-р техн. наук, проф. *Петрівський Я.Б.*
(Рівненський державний гуманітарний університет);
канд. хім. наук, доц. *Шевченко О.П.*
(Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького)

Аксіментьєва О.І., Мартинюк Г.В., Мартинюк І.В. Нерівноважні електрохімічні процеси. Теоретичний практикум. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2107.– 282с.

*Рекомендовано до друку Вченою радою Рівненського державного гуманітарного університету
Протокол №10 від 27 жовтня 2016р.*

*Рекомендовано до друку Вченою радою Львівського національного університету імені Івана Франка
Протокол №10 від 27 жовтня 2016р.*

Подано задачі для самостійного розв'язування, тестові завдання для контролю знань, довгострокове завдання для самостійної роботи, а також теоретичні запитання з основних розділів електрохімії в основі яких є нерівноважні електрохімічні процеси (електроліз, вольтамперометрія, потенціометрія, гальванічні елементи та ін.) Перед кожним розділом подані теоретичні відомості, методичні рекомендації та, основні алгоритми розв'язування типових задач

Для студентів хімічних і хіміко-технологічних спеціальностей вищих навчальних закладів, викладачів та аспірантів. Буде корисним вчителям загальноосвітніх навчальних закладів з поглибленим вивченням хімії, учнів для підготовки до олімпіад, турнірів, творчих конкурсів.

Від авторів

Навчальний посібник "Нерівноважні електрохімічні процеси. Теоретичний практикум" охоплює теоретичний і практичний матеріал з усіх основних розділів електрохімії.

Написання такого теоретичного практикуму зумовлено браком україномовного видання, яке б повністю охопило основні типи розрахункових задач з електрохімічних методів аналізу, допомогло учням, студентам, вчителям, викладачам самостійно оволодіти методикою розв'язування практичних завдань з курсу електрохімії.

Посібник складається з чотирьох розділів: потенціометричні методи аналізу, вольтамперометрія, кулонометрія та кондуктометрія. Кожен з розділів теоретичного практикуму розпочинається стислим викладом найважливіших питань теорії, знання яких потрібні для розв'язування задач і теоретичних завдань, тестів. Тут же наведені методичні поради й алгоритми розв'язку основних типів задач. Під час вибору способів розв'язання задач перевага надається найраціональнішому методу. Також у теоретичному практикумі подано задачі для самостійного розв'язування, тестові завдання для контролю знань, довгострокові завдання та теоретичні запитання для самопідготовки з обраного розділу. Вони розраховані на самостійну роботу студентів, а також слухачів коледжів та учнів профільних класів загальноосвітніх шкіл, членів Малої Академії наук при підготовці олімпіад, хімічних турнірів і конкурсів. При створенні посібника авторами врахований власний досвід застосування розрахункових завдань у навчальному процесі під час проведення практичних занять, тематичного опитування і самостійної роботи студентів у Львівському національному університеті імені Івана Франка та в Рівненському державному гуманітарному університеті при підготовці вчителів хімії. Деякі завдання були апробовані і в старших класах середньоосвітніх навчальних закладів.

ВСТУП

Серед методів і засобів, які має сучасна фізична хімія, електрохімічні методи аналізу (вольтамперометрія, потенціометрія, кулонометрія та ін), за частотою застосування посідають чільне місце. Особливість цієї групи методів полягає в тому, що аналітичний сигнал виникає завдяки процесам, які пов'язані з перенесенням електричних зарядів та визначаються одним або кількома параметрами, рівноважним або нерівноважним електродним потенціалом, потенціалом розкладання (відновлення або окиснення), струмом електролізу, ємністю подвійного електричного шару.

Мета експериментальних досліджень в електрохімії – вивчити об'ємні властивості електролітів, рівноважних і нерівноважних електродних потенціалів, структури, властивостей і стану поверхні контакту різнорідних фаз – електроліту з електронним провідником, з іншим електролітом або з діелектриком, кінетики та механізму електрохімічних реакцій.

До рівноважних систем належать розчини електролітів, в яких встановлені термодинамічна рівноваги, а процеси взаємодії зумовлені ступенем дисоціації електролітів, активністю йонів.

Специфіка електродних реакцій полягає в тому, що однією зі стадій є перенесення заряду через подвійний електричний шар. Електродні потенціали металів, у яких в процесах обміну, що визначають потенціал, беруть участь не тільки власні, а й інші йони і атоми, називаються нерівноважними або незворотними.

Електродні процеси, що контролюються швидкістю міжфазового перенесення заряду, належать до нерівноважних. Електрохімічний процес є багатостадійним і відбувається на межі поділу фаз "електрод | електроліт". Можна виділити кілька основних стадій цього процесу.

1. Масоперенесення електроактивної речовини з об'єму розчину до поверхні електрода. 2. Розряд – іонізація електроактивної речовини на поверхні електрода. 3. Супутні гомогенні або гетерогенні хімічні реакції, адсорбція. 4. Масоперенесення продуктів електродної реакції від поверхні електрода в об'єм розчину.

Якщо в електричному колі протікає електричний струм, то система знаходиться в нерівноважному стані (в рівновазі система з часом не змінюється, а при протіканні струму йде переміщення частинок – йонів, а значить, відбувається зміна системи в часі). В електричному колі (ланцюзі) йде електрохімічна реакція з кінцевою швидкістю в одному певному напрямку. У нерівноважних умовах властивості електрохімічних систем відрізняються від властивостей відповідних рівноважних систем. Відмінності полягають у наступному:

1. Швидкість електрохімічної реакції в анодному і катодному напрямках неоднакова. 2. Маса електродів і склад розчинів поблизу них змінюються в порівнянні зі станом рівноваги. 3. Потенціал електрода під струмом (ϕ або E) не дорівнює рівноважному потенціалу, а тому і значення напруги (різниці потенціалів) E відрізняється від значення розрахованої ЕРС. Величини ϕ або E залежать не тільки від природи системи, її температури і тиску, а й від сили струму.

Таким чином, для нерівноважної електрохімічної системи повинен існувати певний зв'язок між силою струму і значенням E . На вивченні таких залежностей ґрунтуються методи вольтамперометрії, що широко застосовуються як у наукових дослідженнях, так і в різноманітних аналітичних методах визначення речовин, а також для функціонування сенсорних пристроїв.

Розділ 1. ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Потенціометрія – це електрохімічний метод визначення концентрації речовин та інших фізико-хімічних параметрів, який ґрунтується на вимірюванні електродного потенціалу та знаходженні залежності між його величиною і концентрацією, точніше, активністю потенціалоутворюючого компонента в розчині. За призначенням потенціометричний метод аналізу можна класифікувати як пряму потенціометрію і як потенціометричне титрування. За допомогою потенціометрії можна знайти коефіцієнти активності, рН, константи дисоціації електролітів, добуток розчинності, деякі термодинамічні параметри (стандартну спорідненість хімічних реакцій), а в простих випадках – числа переносу. Незалежно від поставленої задачі основною величиною, яка вимірюється в методі потенціометрії, є електродний потенціал.

1.1. Електроди

Електродом називають електрохімічну систему, яка складається з речовини, що проводить електричний струм (електронний провідник, або провідник першого роду), і розчину або розплаву електроліту (йонний провідник, або провідник другого роду), в який занурений електронний провідник. Таку систему також називають напівелементом. Як правило, електронним провідником є металевий стержень (або пластинка), які приєднують до вимірювального приладу. Як матеріал електроду використовують не тільки тверді метали (у вигляді дроту, пластини, спресованого порошку), а також рідкі метали (ртуть, амальгами ртуті, розплави металів), неметали і сполуки (графіт, скловуглець, карбід, рутеній – титан(IV) оксид) і напівпровідники (прозорі станум(IV) оксид, індій(III) оксид, кремній, германій на ін.). Відомі і газові електроди, в яких газоподібний елемент контактує з розчином, що містить відповідні йони, на поверхні платинового електрода.

Якщо занурити металеву пластинку (електрод) у розчин електроліту, то між металом і розчином виникає різниця потенціалів. **Причини виникнення** різниці потенціалів на межі електрод-розчин обумовлені різним енергетичним станом атомів та іонів у твердому тілі та на його поверхні. У вузлах кристалічної ґратки металу містяться лише позитивно заряджені йони. У разі їхньої взаємодії з полярними молекулами розчинника на поверхні електрода, йони металу відриваються від металічного кристала і переходять у розчин. На металевій пластинці залишається надлишок електронів, тому вона набуває негативного заряду. Позитивно заряджені йони, які перейшли в розчин, під дією сили електростатичного притягання залишаються безпосередньо біля поверхні металевого електрода. Так утворюється подвійний електричний шар (рис. 1.1, а). Поряд з переходом іонів з металеві пластинки в розчин може відбуватись і зворотний процес переходу йонів з розчину до металеві пластинки. Якщо електрод виготовлений з «шляхетних» (благородних) металів – золота, платини, паладію, подвійний електричний шар виникає саме завдяки цьому процесу (рис.1.1, б).

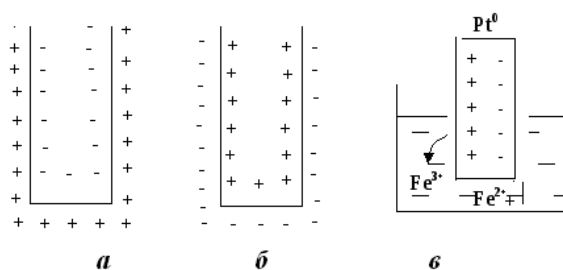
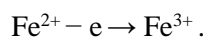


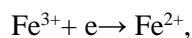
Рис. 1.1. Будова подвійного електричного шару на межі електрод-розчин електроліту для активного (а) і шляхетного (б) металу та платинового редокс-електроду (в)

Якщо пластинку з активного металу (наприклад, Cu, Zn, Ni) занурити в розчин, що містить іони цього металу, то на межі розділу фаз метал–розчин можливо протікання двох процесів: мікророзчинення металу і мікровиділення металу на поверхні електроду. У випадку, коли електрохімічний потенціал у металевій фазі більший, ніж у розчині, спочатку відбувається перехід металу з поверхні електроду у розчин, тобто розчинення металу. При цьому на поверхні електроду виникає надлишок від’ємного заряду (електронів), а у розчині поблизу електроду – надлишок позитивно заряджених іонів металу – виникає подвійний електричний шар. У випадку, коли електрохімічний потенціал у розчині більший, має місце процес відновлення металу та поверхня металевої фази містить надлишок позитивного заряду. В результаті на межі розділу фаз метал–розчин встановлюється динамічна рівновага: швидкості процесів розчинення та відновлення стають однаковими. Стрибок потенціалу у цьому шарі називається електродним потенціалом. Найпростішим прикладом утворення подвійного електричного шару може бути нікелева пластинка, яка занурена в розчин нікель(II) хлориду. Внаслідок взаємодії металу з розчином електроліту усталюється динамічна рівновага між іонами металу в розчині та металом електроду $Ni^{2+} + 2e \leftrightarrow Ni^0$.

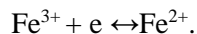
Деякі матеріали (платина, графіт) одержали назву інертних, оскільки внаслідок особливостей електронної будови вони не можуть посилати свої йони в розчин. Такі матеріали використовують для створення окисно-відновних або редокс-електродів. Прикладом такого електроду є платинова пластинка, занурена в розчин солей ферум(II) і (III) хлориду, що містять іони Fe^{2+} , Fe^{3+} (рис.1.1, в). Іони Fe^{2+} з розчину будуть підходити до інертного металу і віддавати йому електрони згідно зі схемою:



Іони Fe^{3+} , підходячи до інертного металічного електроду, будуть приєднувати ці електрони згідно зі схемою:



а на електроді усталиться рівновага:



Платинові електроди використовують для вимірювання окисно-відновних потенціалів від 0,1 до + 0,9 В, золоті – від –1,0 до + 0,3 В. Хоча інертні металеві електроди не потребують особливо догляду, проте стан їхньої поверхні змінюється від досліду до досліду. Це є причиною поганої відтворюваності таких потенціометричних датчиків і необхідністю градуювати та замінити електроди перед використанням. Такі електроди практично не використовують у методах прямої потенціометрії, здебільшого їх використовують для потенціометричного титрування або забезпечення регулювання потенціалу у виробничих процесах.

Будова подвійного електричного шару описується декількома моделями, зокрема, в моделі Гельмгольца подвійний електричний шар розглядається як плоский конденсатор. У моделі Гуї – Чапмена вводиться поняття дифузійного шару, а модель Штерна об’єднує попередні моделі і враховує специфічну адсорбцію йонів на межі електрод – розчин.

Згідно сучасних уявлень припускається, що подвійний електричний шар складається з двох частин – щільного і дифузійного шару, які розділені площиною, що називається зовнішньою площиною Гельмгольца (рис.1.2), Площина, на якій локалізуються електричні центри специфічно адсорбованих йонів називається внутрішнім шаром Гельмгольца.

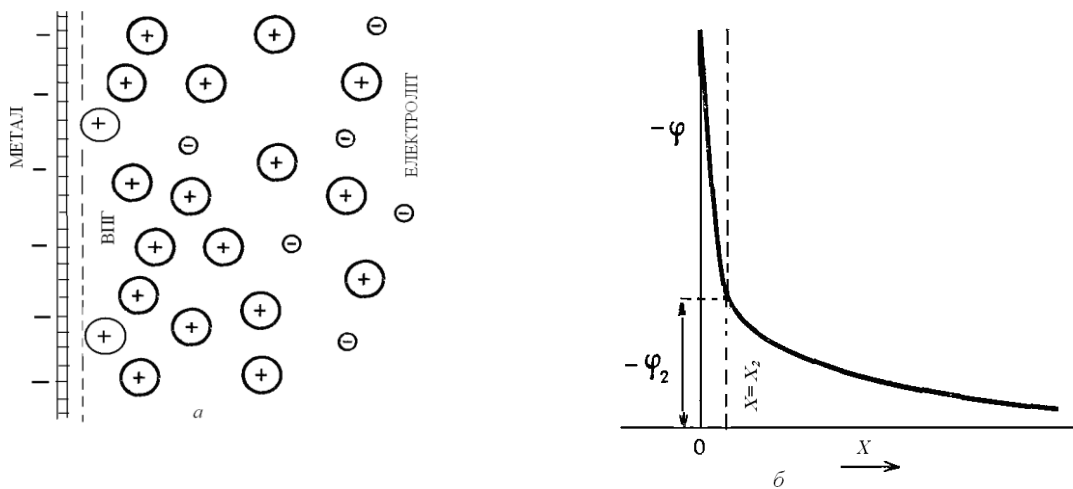


Рис. 1.2. Будова подвійного електричного шару на межі розділу метал-електроліт. *a* – схематичне зображення структури; *б* – хід електричного потенціалу ϕ в подвійному шарі. ЗПГ – зовнішня площина Гельмгольца, ϕ_2 – різниця потенціалів між ЗПГ і об'ємом розчину

В сучасній теоретичній електрохімії теорія подвійного електричного шару постійно розвивається і доповнюється, зокрема, розглядаються не тільки металеві, а й напівпровідникові електроди і навіть ізолятори.

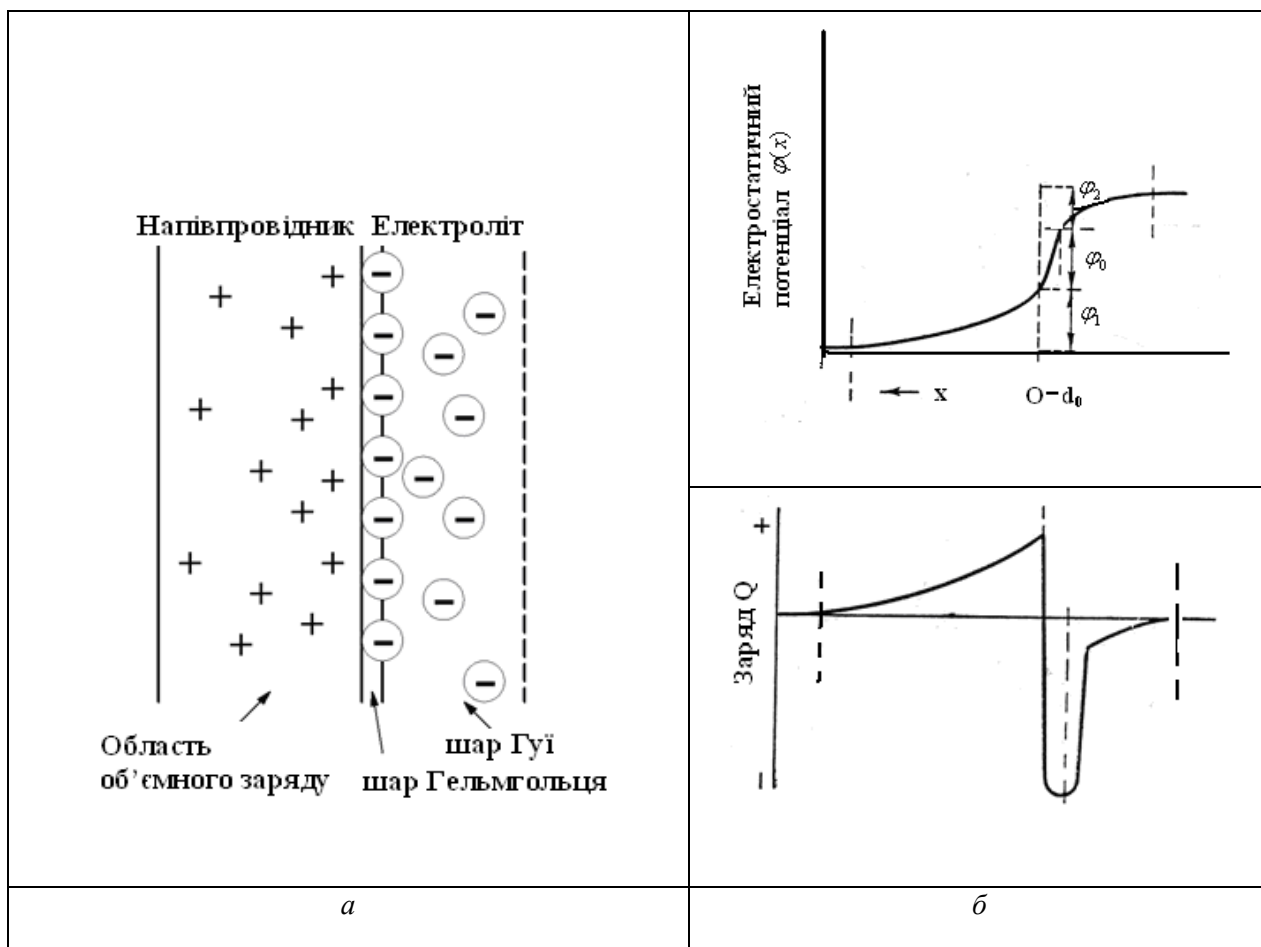


Рис.1.3. Подвійний електричний шар на межі розділу напівпровідник-електроліт: *a* – схематичне зображення структури; *б* – зміна електричного потенціалу

У напівпровіднику вільні носії заряду в залежності від їхнього знаку і напрямку електричного поля притягаються до межі розділу фаз або відштовхуються від неї. На відміну від металу, всередині напівпровідника концентрація носіїв заряду дуже мала. За цих умов на межі розділу фаз утворюється два дифузійних шари: один – в електроліті, а другий – у напівпровіднику. Під впливом електричних сил і дифузії встановлюється рівноважна концентрація і утворюється шар (область) об'ємного заряду (Рис.1.3, а). Падіння потенціалу відбувається в 3-х областях: у щільній частині подвійного шару (шар Гельмгольца), в області об'ємного заряду в напівпровіднику і в дифузійній частині подвійного шару в електроліті - шарі Гуї (Рис.1.3, б).

Специфічна адсорбція йонів може легко протікати на межі розділу твердий діелектрик – розчин електроліту. На поверхні твердої фази адсорбуються йони, які утворюють внутрішню площину Гельмгольца. Протийони відділені від електрода зовнішньою площиною Гельмгольца, а об'ємний заряд, що створюється між цією площиною і глибинними шарами розчину, може рухатись відносно поверхні разом з рідиною. Цей потенціал називають електрокінетичним і позначають літерою ζ (дзета-потенціал). В результаті спостерігаються електрокінетичні явища – електрофорез, електроосмос, потенціал течіння і седиментаційний потенціал

1.2. Визначення величини електродного потенціалу

Кожен електрод має певне значення електродного потенціалу. Абсолютне значення електродного потенціалу визначити неможливо. Можна лише порівняти потенціали різних електродів один з одним. Для порівняння електродних потенціалів складають коло з двох електродів, один з яких стандартний водневий електрод. Він складається з платинової сітки, зануреної в розчин концентрованої сульфатної кислоти, крізь який пропускають газоподібний водень. Молекулярний водень, проходячи крізь рідину, частково розчиняється і підходить до поверхні платини. На поверхні металу відбувається адсорбція водню, що супроводжується розщепленням його молекул на атоми. Адсорбовані атоми водню іонізуються, а йони водню з розчину, що перебуває поблизу електрода, приєднують електрони і переходять в адсорбований стан. Рівновагу у водневому електроді спрощено можна записати: $2\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{H}_2$

Нормальним або стандартним водневим електродом називають напівелемент, у якому платиновий провідник, насичений воднем за тиску 101325 Па, занурений у розчин кислоти з концентрацією йонів $[\text{H}^+]$ 1 моль/л при 25 °С (рис. 1.2)

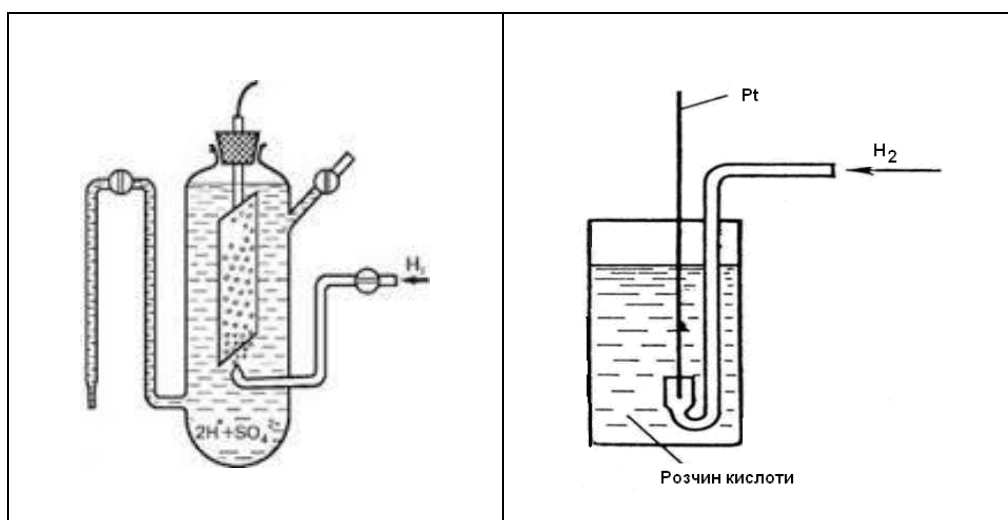
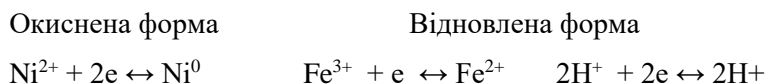


Рис. 1.2. Стандартний водневий електрод різних конструкцій

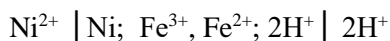
Різниця електричних потенціалів двох електродів у такому колі називається **електрорушійною силою (ЕРС)**. Значення електрорушійної сили можна виміряти

експериментально й обчислити теоретично. Вона дає змогу порівнювати потенціали різних електродів. При цьому за електрод порівняння використовують стандартний водневий електрод, потенціал котрого умовно приймають за нуль.

Усі електроди є окисно-відновними системами, що містять відновлену форму (відновник) і окиснену (окисник)



Ці електродні системи можна записати в короткій формі:



Межі поділу фаз рідина – тверда речовина позначають вертикальною лінією; речовини, які перебувають в одній фазі, записують через кому. В електрохімічній практиці використовують стандартні електроди. Робота цих електродів відбувається за стандартних умов: температура – 298 К, тиск – 101325 Па; концентрації йонів в розчині – 1 моль/л.

За електродний потенціал (E або ϕ) приймають електрорушійну силу електрохімічного ланцюга, складеного з досліджуваного та стандартного водневого електрода. Потенціал електрода, вимірний відносно стандартного водневого електрода, називають **стандартним електродним потенціалом (E^0)**. Якщо розмістити електроди в порядку зростання їхніх стандартних електродних потенціалів, то можна одержати **ряд стандартних електродних потенціалів**, який складений лише для водних розчинів. Розташовуючи метали у порядку зростання їхніх стандартних електродних потенціалів, одержують електрохімічний ряд напруг металів

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, La, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, **H₂**, Sb, Bi, Cu, Ag, Pd, Hg, Pt, Au.

Значення стандартних електродних потенціалів (E^0) для електродів – табличні величини, вони дають змогу визначити який елемент у гальванічному елементі буде катодом, а який – анодом: у катода потенціал більш позитивний, в анода – менш позитивний.

1.3. Гальванічний елемент

Усі електрохімічні рівноваги ґрунтуються на перетвореннях у гетерогенних системах за участю частинок – носіїв заряду. Система, яка складається з металу та розчину відповідного йона, називається **напівелементом** (або електродом). Кожен напівелемент складається з двох фаз, одна з яких має електронну, інша – йонну провідність. Якщо з'єднати між собою два напівелементи, то на межі розділу фаз кожного з напівелементів відбуватиметься електродна реакція – процес за участю компонентів обох фаз, внаслідок якого відбувається перенесення йонів або електронів через межу розділу. Рух заряджених частинок зумовлює електричний струм. Робота одного з напівелементів незалежно від іншого неможлива. Система, яка складається щонайменше з двох напівелементів, де рідкі фази перебувають між собою в електрохімічному контакті, називається електрохімічною **коміркою** (або чарункою). Будь-яка електрохімічна комірка повинна мати щонайменше два електроди й електроліт. Розчин, який забезпечує направлений рух іонів, називається **електролітом**.

Електрохімічна комірка, яка слугує джерелом електричної енергії, що виникає внаслідок перебігу хімічної реакції, називається гальванічним елементом (рис. 1.3), який може пропускати або не пропускати електрони в зовнішній ланцюг. Якщо електрони не будуть проходити в зовнішній ланцюг, струм $I = 0$, то електрохімічну комірку використовують для вимірювання потенціалу. Якщо цю комірку приєднати до зовнішнього джерела напруги, тобто замінити пасивний інструмент у зовнішньому ланцюгу на активний, тоді за достатньої напруги можна змінити напрям окисно-відновної реакції і примусити струм протікати в протилежному напрямі.

Отже, гальванічний елемент, названий на честь Луїджі Гальвані, є джерелом електричної енергії завдяки перебігу окисно-відновної реакції. Хімічна енергія системи перетворюється на електричну.

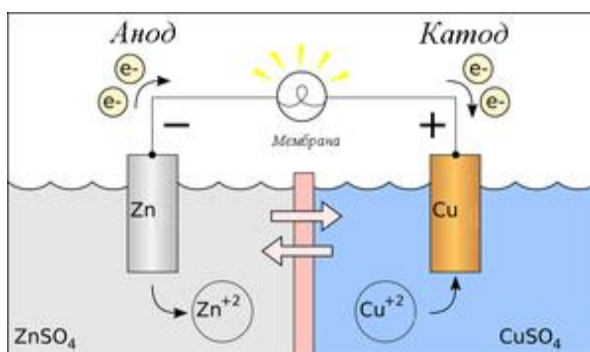


Рис. 1.3. Схема гальванічного елемента Даниеля-Якобі

Найпростіший гальванічний елемент – елемент Вольта, в якому використовують цинковий і мідний електроди, занурені в розчин сульфатної кислоти. Кожен із електродів разом із електролітом, в який він занурений, утворює напівелемент. На поверхні кожного з металів, занурених в електроліт, утворюється подвійний електричний шар, внаслідок переходу частини атомів металу в розчин у вигляді йонів. У підсумку кожен із металів одержує електричний заряд. Якщо з'єднати електроди провідником, то заряд стікатиме від електрода з більшим потенціалом, до електрода з меншим потенціалом, утворюючи електричний струм. У цьому випадку потенціали електродів вирівнюватимуться, що призведе до порушення рівноваги між електродом і електролітом. Це зумовлює перехід нових атомів із електрода в електроліт. Зрештою в замкненому колі підтримується електричний струм, який супроводжується розчиненням електродів. При роботі гальванічного елемента, коли через нього і через зовнішній ланцюг йде струм, напруга на електродах знижується; це зниження за законом Ома залежить від внутрішнього опору елемента і від сили струму. Стосовно до джерел струму зниження напруги на електродах при роботі елемента називається **поляризацією**. Вона залежить від хімічної природи і конструкції електродів, від складу і концентрації електроліту, густини струму, температури. Так звана хімічна поляризація часто спостерігається при виділенні на електродах водню та кисню. Величина такої поляризації дуже залежить від матеріалу електрода.

Дія гальванічного елемента ґрунтується на просторовому поділі процесів окиснення і відновлення між двома компонентами, які не торкаються один одного – металом і розчином солі іншого металу. У залізо-мідному гальванічному елементі (рис. 1.4) відбувається реакція:

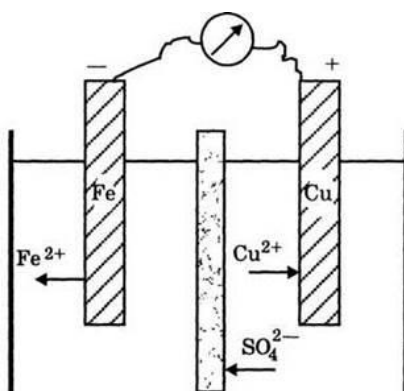
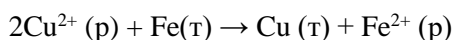
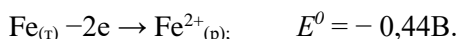
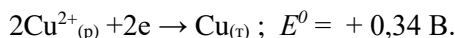


Рис. 1.4. Схема залізо-мідного гальванічного елемента

При замиканні електродів зовнішнім колом на аноді відбувається процес окиснення:



На катоді відбувається процес відновлення:



ЕРС гальванічного елемента: $E^0_{(ел)} = E^0_{(кат)} - E^0_{(анода)} = 0,34 - (-0,44) = 0,78\text{В.}$

Потенціометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні електрорушійних сил (E) гальванічних елементів:

$$E = E_{(кат)} - E_{(ан)}, \quad (1.1)$$

де $E_{(кат)}$ і $E_{(ан)}$ – потенціали катода і анода гальванічного елемента, В.

Електродний потенціал – один з головних електрохімічних параметрів, що пов'язаний з напівреакціями, які відбуваються на електродах. З електрохімічної кінетики відомо, що електродні процеси значно відрізняються між собою швидкістю перенесення зарядів на межі поділу електрод – розчин, і, відповідно, швидкістю усталення рівноважного електродного потенціалу $E_{(рівн)}$.

Залежність потенціалу електрода (E або φ) від природи металу електрода, температури та співвідношення активностей (концентрацій) окиснювальної і відновлювальної форми речовини, що бере участь в електродній реакції, описується рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a(Ox)}{a(Re d)} = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[Ox] \cdot \gamma(Ox)}{[Re d] \cdot \gamma(Re d)}. \quad (1.2)$$

φ^0 – стандартний електродний потенціал, В; R – універсальна газова стала, що дорівнює 8,314 Дж/(моль·К); T – абсолютна температура, К; F – стала Фарадея, що дорівнює 96500 Кл/моль; n – кількість електронів, які беруть участь в електродній реакції; $a(Ox)$, $a(Re d)$ – активності окиснювальної та відновлювальної форм, відповідно; $[Ox]$, $[Re d]$ – молярні концентрації окиснювальної та відновлювальної форм; $\gamma(Ox)$, $\gamma(Re d)$ – коефіцієнти активності.

За температури 298 К і підстановці значень усіх сталих у (1.2) рівняння Нернста набуває вигляду:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(Ox)}{a(Re d)} = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox] \cdot \gamma(Ox)}{[Re d] \cdot \gamma(Re d)} \quad (1.3)$$

Гальванічний елемент у потенціометрії складають з індикаторного електрода, потенціал якого залежить від концентрації визначуваного йона, та електрода порівняння, потенціал якого відомий, добре відтворюється і не змінюється у вимірюваннях.

Для схематичного зображення гальванічних елементів або електродів використовують умовні записи. Форму та символіку схематичного зображення гальванічних елементів визначено рішенням ІУРАС. Згідно з цими правилами речовини, які є в одному розчині, записують через кому. Межу поділу твердої та рідкої фаз позначають символом “/” або “|”, а електролітичний контакт рідких фаз двох півелементів – символом “//” або “||”. Напівелемент, у якому відбувається самочинний процес окиснення, називають **анодом** і записують у схемі ліворуч. Напівелемент, у якому відбувається самочинний процес відновлення, називають **катодом** і записують праворуч.

Отже, схему гальванічного елемента, записують:



Анод у гальванічному елементі заряджений від'ємно (заряд “-”), катод – додатно (заряд “+”). Напрямок струму – від анода до катода. Якщо у коло під'єднати потенціометр, то можна виміряти різницю потенціалів електродів, тобто загальну напругу на електродах комірки. Цю різницю потенціалів називають рівноважною і вона дорівнює електрорушійній силі (ЕРС) комірки

$$ЕРС = E_{(к)} - E_{(а)} + E_{(диф)}. \quad (1.4)$$

де $E_{(к)}$, $E_{(а)}$ – електродні потенціали катода й анода – двох напівреакцій, які утворюють комірку; $E_{(диф)}$ – дифузійний потенціал або потенціал рідинного сполучення, який виникає на межі поділу двох рідких фаз (різних електролітів двох напівелементів) і зумовлений відмінністю швидкостей дифузії йонів через цю межу.

Відмінності у швидкості дифузії спричинені різницею рухливостей йонів і градієнтом концентрацій. Значення $E_{(диф)}$ здебільшого невідоме, може досягати декількох сотих часток вольт. Це лімітує точність прямих потенціометричних вимірювань. Дифузійний потенціал зменшують і стабілізують за допомогою сольового містка (електролітичного ключа), яким замикають коло.

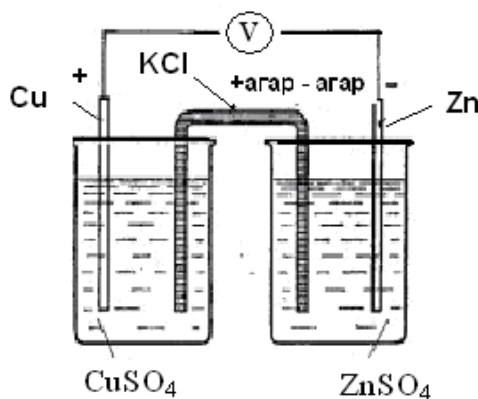


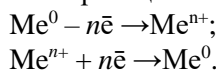
Рис. 1.5 Схематичне зображення сольового містка

Сольовий місток (рис. 1.5) – це скляна трубка, заповнена насиченим розчином електроліту з приблизно однаковими рухливостями катіона й аніона в агар-агарі. Найчастіше це KCl, KNO₃, NH₄NO₃. З підвищенням концентрації електроліту сольового містка потенціал рідинного сполучення зменшується, оскільки послідовні потенціали рідинного сполучення на двох кінцях містка стають рівними за величиною і протилежними за знаком, і так компенсують один одного. Сольовий місток також попереджає пряму взаємодію компонентів обох напівелементів.

1.4. Класифікація електродів

Класифікація електродів проводиться за хімічною природою речовин – окисненої (Ox) і відновленої форми (Red), що беруть участь в електродному процесі.

Електроди першого роду – це системи, в яких відновленою формою є метал електрода, а окисненою формою – прості або комплексні йони того ж металу. Іншими словами, це електроди, що складаються з елементарної речовини в розчині її солі (наприклад, цинк в розчині солі цинку), і є оборотними по катіону, позаяк потенціал є функцією активності катіона. Таким електродом може бути металева пластина, занурена в розчин власної солі: Me/Meⁿ⁺. На електродах відбувається реакція:



Електродний потенціал обчислюється за рівнянням Нернста. Його значення залежить від концентрації речовини, яка безпосередньо бере участь в електродній реакції. До електродів першого роду належить водневий електрод, а також амальгамні електроди, в яких відновленою формою є амальгама металу, а окисненою – йони того ж металу. До електродів першого роду належать також деякі системи, оборотні за аніоном (наприклад, хлор у розчині хлориду, та ін.).

Електроди другого роду – це системи, в яких метал, покритий шаром малорозчинної солі (або оксиду) цього металу та занурений у розчин солі з однойменним аніоном (для оксиду – йони OH⁻)

$$\text{Me, MeA} \mid \text{A}^{n-}.$$

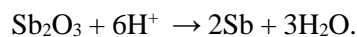
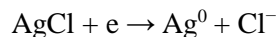
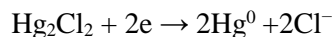
Такі електроди переважно використовують як електроди порівняння.

До них належить: каломельний: $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl}$ (нас);

Аргентумхлоридний (або хлорсрібний): $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{KCl}$ (нас);

Сурм'яний: $\text{Sb}, \text{Sb}_2\text{O}_3 | \text{H}^+$.

На електродах відбуваються реакції (відповідно):



Таким чином окисненою формою є важкорозчинна сіль, а відновлена форма представлена металом і аніоном.

Прикладом метал-оксидного електрода може бути ртутно-оксидний, на якому відбувається реакція:



Електрод другого роду є оборотним за аніоном. Так, потенціал аргентумхлоридного і каломельного електродів залежить тільки від концентрації (активності) йонів хлору.

Стандартні електродні потенціали аргентум хлоридного (хлорсрібного) й каломельного електродів за 25°C такі:

Аргентум хлоридний електрод KCl (нас. | AgCl, Ag + 0,2224 В.

Насичений каломельний електрод KCl (нас.), $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ + 0,2415 В.

Одномолярний каломельний електрод 1М $\text{KCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ + 0,2828 В

Децимолярний каломельний електрод 0,1М $\text{KCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ + 0,3365 В.

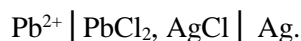
Величина стандартних потенціалів аргентумхлоридного й каломельного електродів залежить від температури. Для аргентумхлоридного електрода дана залежність описується рівнянням:

$$\varphi^0(\tilde{\text{N}}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}) = 0,2224 - 6,4 \cdot 10^{-4}(t - 25) - 3,2 \cdot 10^{-6}(t - 25)^2,$$

а для насиченого каломельного електрода вона набуває вигляду:

$$\varphi^0(\tilde{\text{N}}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}) = 0,2415 - 7,6 \cdot 10^{-4}(t - 25).$$

Електроди третього роду – характеризуються тим, що метал знаходиться в контакт з двома важкорозчинними солями. Як приклад електрода 3-го роду розглянемо систему

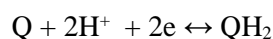


При роботі електричного ланцюга відбувається перетворення менш розчинної солі у більш розчинну (добуток розчинності $L(\text{AgCl}) \ll L(\text{PbCl}_2)$). Потенціал Ag визначається активністю йонів Ag^+ , а активність йонів Ag^+ – добутком розчинності $L(\text{AgCl})$ й активністю йонів Cl^- . В свою чергу активність йонів Cl^- визначається добутком розчинності $L(\text{PbCl}_2)$ та активністю йонів Pb^{2+} . В кінцевому випадку

$$E = E^\circ + RT/2F (\ln a(\text{Pb}^{2+}))$$

Редокс-електроди. Назва окисно-відновних електродів (редокс-електродів) походить від reduction – відновлення або oxidation – окиснення. Окисно-відновні електроди – це електроди, які складаються з інертного металу (Pt, Au), який занурений у розчин, що містить окиснену й відновлену форми однієї речовини. Інертний метал у цьому випадку виконує роль переносника електронів. Потенціал такого електрода обчислюють за рівнянням Нернста.

До цього класу електродів належить також хінгідронний електрод, який складається з гладкого платинового електрода, зануреного в розчин, насичений хінгідроном (еквімолярна суміш хінону Q і гідрохінону QH_2).



Це – оборотна окисно-відновна система, електродний потенціал залежить від концентрації йонів водню і може бути розрахований за рівнянням Нернста.

Мембранні електроди. Якщо напівпроникну мембрану помістити між двома розчинами різних концентрацій, то через деякий час по один бік мембрани виникає надлишок негативних іонів, а по іншу – позитивних. У такому випадку виникає електрохімічна різниця потенціалів, названа **мембранним потенціалом**. До електродів з мембранним потенціалом належать іоноселективні електроди (ІСЕ), які залежно від електродного матеріалу бувають: скляними, твердо- і рідкофазовими. Сьогодні випускають близько 30 типів іоноселективних електродів, за допомогою яких можна визначити понад 50 катіонів і аніонів, а також молекулярних сполук. Основою ІСЕ є напівпроникна мембрана, яка володіє селективною йонною провідністю. З їхньою допомогою можна визначити вміст Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , Cu^{2+} й інших іонів. Найвідомішим прикладом мембранного електрода є **скляний електрод для визначення рН розчинів**. Визначення рН ґрунтується на вимірюванні потенціалу на поверхні тонкої скляної мембрани, яка розділяє два розчини з різними концентраціями йонів Гідрогену. Комірка для вимірювання рН складається з чутливого електрода, зануреного в розчин, рН якого треба визначити.

1.4.1. Типи електродів для потенціометрії

Електроди класифікують за різними ознаками. Електроди поділяють на: класичні потенціометричні електроди – інертні (індиферентні) електроди; електроди першого роду, електроди другого роду; електроди третього роду; мембранні (йон-селективні) електроди. Залежно від агрегатного стану розрізняють тверді (срібний), рідкі (ртутний), газові (хлорний) електроди.

В потенціометрії розрізняють індикаторні електроди і електроди порівняння. Незалежно від процесів, які відбуваються в електрохімічній комірці, один з електродів має оборотно реагувати на зміну концентрації досліджуваної речовини. Це **індикаторний або робочий електрод**. Для неможливості взаємодії електрода з компонентами досліджуваного розчину індикатор виготовляють з благородних металів: Pt, Hg, Ag, Au або з хімічно інертних електропровідних матеріалів (графіт, скловуглець). Потенціали **індикаторних електродів** лінійно залежать від логарифма активності (концентрації) визначуваних іонів і їх можна описати за допомогою рівняння Нернста.

Інший електрод – **електрод порівняння** (рис. 1.6). З його електродним потенціалом порівнюють електродний потенціал індикаторного електрода. Потенціал електрода порівняння має бути постійним, легко відтворюваним і незалежним від складу розчину, в який він занурений, має бути стійким до невеликих струмів, які протікають через нього. Найбільш відомі – це аргентумхлоридний і каломельний електрод. Вони складаються з фаз постійного хімічного складу і характеризуються відомим, постійним потенціалом, який не залежить від складу досліджуваного розчину.

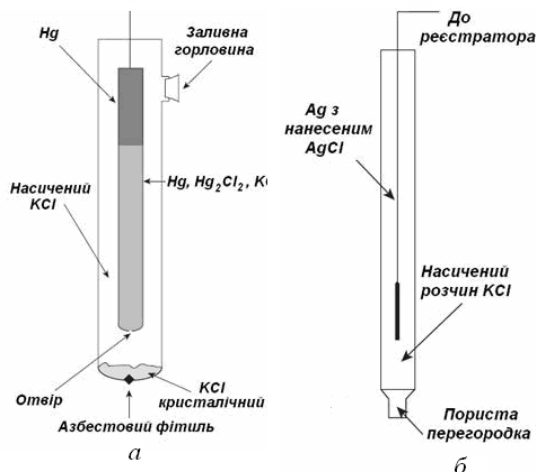


Рис. 1.6. Електроди порівняння: а – насичений каломельний; б – аргентум(I) хлоридний

Електроди, на міжфазовій межі яких перебігають реакції за участю електронів, мають назву **електронообмінних**. Це електроди з електронною провідністю або з іонно-електронною, тобто змішаною провідністю. Електроди, на міжфазовій межі яких відбуваються йонообмінні реакції, називають мембранними або йонообмінними, або йон-селективними

1.5. Потенціометричні методи аналізу

Потенціометричні методи аналізу поділяють на дві групи, перша з них – це **пряма потенціометрія** (йонOMETрія), друга – **потенціометричне титрування**. Метод прямої потенціометрії ґрунтується на безпосередньому використанні рівняння Нернста для знаходження активності або концентрації йонів, що визначає перебіг електродної реакції. Пряма потенціометрія полягає в тому, що в розчин, який досліджують, занурюють потрібний індикаторний електрод і вимірюють його потенціал щодо електрода порівняння, найчастіше хлорсрібного. За експериментальними даними вимірюють ЕРС гальванічного елемента; будують калібрувальний графік залежності E від концентрації стандартних розчинів (C) визначуваного йона і за калібрувальним графіком знаходять концентрацію визначуваного йона. Найбільшого застосування серед прямих потенціометричних методів набув метод визначення рН, хоча створення в останнє десятиріччя надійних іоноселективних електродів значно розширило практичні можливості прямих методів. Прямі потенціометричні методи аналізу називають йонOMETричними методами або йонOMETрією.

1.5.1. Потенціометричне титрування

Потенціометричне титрування ґрунтується на визначенні точки еквівалентності за результатами вимірювання потенціалу індикаторного електрода у процесі титрування. Поблизу точки еквівалентності відбувається різка зміна (стрибок) потенціалу індикаторного електрода. Це простежується лише тоді, коли хоча б один із компонентів реакції задіяний в електродному процесі, тобто індикаторний електрод має бути чутливим або до визначуваного йона, або до йона-титранта, або до продукту реакції. Реакції, які використовують у потенціометричному титруванні, мають задовольняти такі вимоги: висока швидкість перетворення, його повнота і строга стехіометричність. У потенціометричному титруванні точку еквівалентності знаходять за різкою зміною (стрибком) електрорушійної сили поблизу точки еквівалентності. В ході титрування вимірюють і записують ЕРС комірки після додавання кожного певного об'єму титранту. За цими даними будують криву титрування – графік залежності E від об'єму титранту (V), або рН від (V) (рис. 1.7, *a*, *б*)

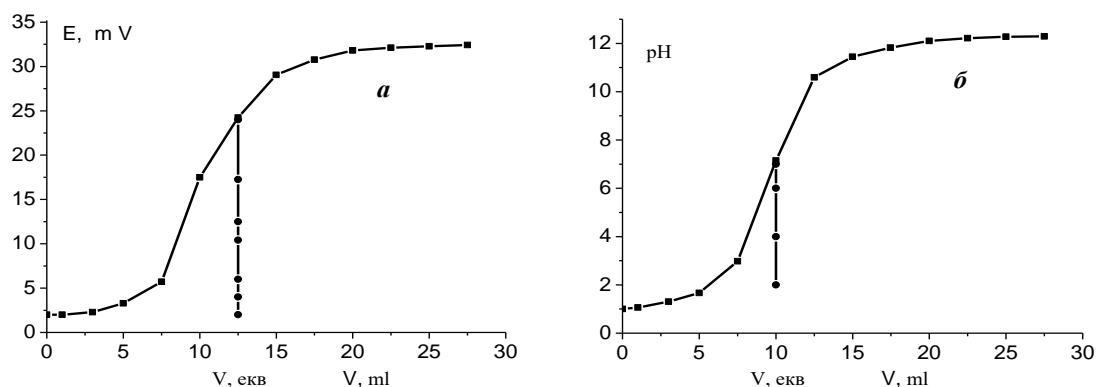


Рис. 1.7 Графік залежності: *a*) E від об'єму титранту (V); *б*) рН від (V)

Для точнішого знаходження точки еквівалентності будують диференційну криву титрування – залежність $\Delta E/\Delta V$ від об'єму титранту V або $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$ від об'єму титранту V (рис. 1.8).

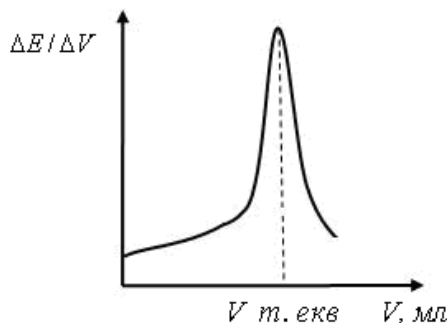


Рис. 1.8 Диференційна крива потенціометричного титрування.

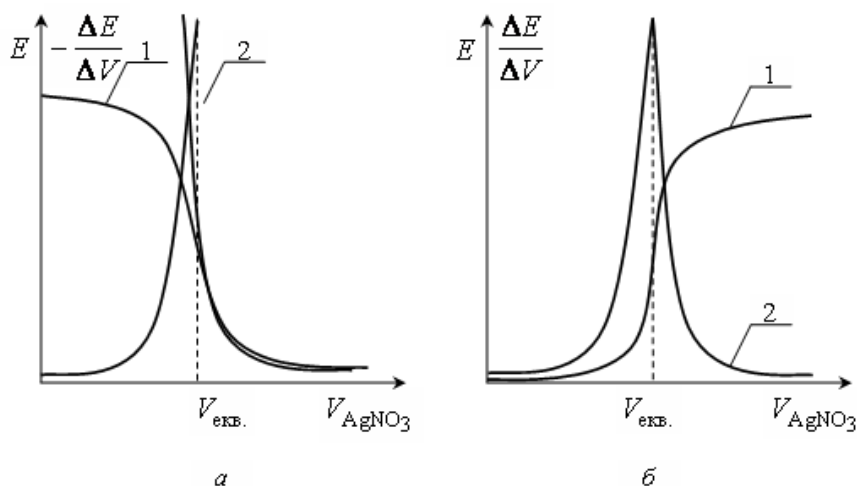


Рис. 1.9 Інтегральні (1) і диференціальні (2) криві потенціометричного титрування водного розчину KI розчином AgNO_3 з хлорсрібним електродом порівняння: а) індикаторний електрод – йодсрібний; б) індикаторний електрод – срібний. Розрахунок концентрації визначуваного йона (речовини) виконують, як у звичайному титриметричному методі аналізу.

1.5.2. Визначення точки еквівалентності

У точці еквівалентності відбувається різка зміна ЕРС, пов'язана з різкою зміною потенціалу індикаторного електрода. Для визначення точки еквівалентності у потенціометричному титруванні використовують декілька способів. Найпростіший з них полягає у побудові залежності потенціалу індикаторного електрода (ЕРС гальванічного елемента) від об'єму доданого титранту. Проте найчастіше будують диференційну криву в координатах $\Delta E/\Delta V-V$. Точці еквівалентності відповідає максимум утвореної кривої. У методі протолітометричного титрування як індикаторний найчастіше використовують скляний електрод.

Потенціометричним методом можна кількісно визначити компоненти суміші кислот, якщо їхні константи кислотності відрізняються не менше, ніж на три порядки. Широкі можливості аналізу багатокомпонентних систем без попереднього розділення відкриває застосування неводних розчинників. Для окисно-відновного потенціометричного титрування як індикаторні

використовують індиферентні електроди. Найчастіше – платиновий електрод. Головні переваги методу потенціометричного титрування: висока точність (вища, ніж прямої потенціометрії), чутливість, можливість проводити визначення дуже розведених розчинів, порівняно з візуальними індикаторними методами; можливість визначення кількох речовин в одному розчині без попереднього розділення; титрування у каламутних і забарвлених середовищах; розширення ділянки практичного застосування методу з використанням неводних розчинників (можна визначити вміст компонентів, які у водних розчинах роздільно не титруються, провести аналіз речовин, які нерозчинні або розкладаються у воді); можливість автоматизації процесу титрування (промисловість випускає декілька типів автотитраторів, що використовують потенціометричні датчики).

Недоліки потенціометричного титрування: не завжди швидко встановлюється потенціал індикаторного електрода після додавання титранту; потрібно досить багато точок відліку потенціалу для побудови кривих титрування.

Практичне значення мають потенціометричні методи аналізу для визначення рН розчину зі скляним чи іншими електродами; прямі потенціометричні визначення (йонOMETрія) концентрації (активності) інших іонів з використанням іоноселективних електродів (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , F^- , S^{2-} , NO_3^-). Методи йонOMETрії успішно використовують для аналізу об'єктів довкілля, у медико-біологічних дослідженнях, клінічній медицині та ін. Особливо перспективні в цих визначеннях потенціометричні датчики та сенсори на основі іоноселективних електродів.

Для розв'язування задач з потенціометрії треба пам'ятати, що значення ЕРС гальванічного елемента завжди має знак “+ “. Для обчислення різниці потенціалів потрібно від потенціалу електрода з вищим значенням відняти потенціал з нижчим. Напівелементом з вищим значенням потенціалу може бути стандартний електрод (електрод порівняння) та індикаторний електрод.

1.6. Гальванічні елементи

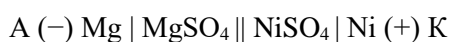
Гальванічними елементами називаються пристрої, де хімічна енергія окисно-відновних реакцій, які відбуваються в них, перетворюється на електричну. Гальванічний елемент складається з двох електродів, з'єднаних металевим дротом, та йонного провідника між ними. Електрод, на якому відбувається процес відновлення, це катод, а електрод, на якому відбувається процес окиснення – анод. Катод, рівноважний потенціал якого має більш позитивне значення, вважають позитивним полюсом зовнішнього кола гальванічного елемента, а анод, тобто електрод з меншою величиною рівноважного потенціалу, – негативним полюсом. Електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елемента – це максимальна напруга між електродами, що відповідає зворотному перебігу окисно-відновної реакції, яка у цьому випадку ЕРС елемента дорівнює різниці потенціалів позитивного (катода) та негативного (анода) електродів, тобто $\text{ЕРС} = E(\text{к}) - E(\text{а}) > 0$.

Порядок запису схеми гальванічного елемента

Анод (–) | Анодний розчин || Катодний розчин | Катод (+).

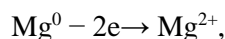
Однією вертикальною лінією позначають зміну фази – твердої, рідкої або газоподібної. Подвійна вертикальна лінія свідчить про наявність пористої діафрагми або соляного містка між двома розчинами. Наприклад, схему гальванічного елемента, в основу роботи якого покладено таку реакцію $\text{Mg} + \text{NiSO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{Ni}$,

можна записати в такому вигляді:

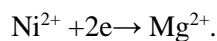


або в іонній формі: $\text{А (–) Mg} \mid \text{Mg}^{2+} \parallel \text{Ni}^{2+} \mid \text{Ni (+) К}$.

У гальванічному елементі, описаному вище, металеві електроди беруть участь в електрохімічній реакції, під час якої електрони переміщуються по зовнішньому колу від анода до катода. На аноді відбувається окиснення магнію, який у вигляді іонів переходить у розчин MgSO_4 , а саме



а на катоді відновлюються йони нікелю, які у вигляді атомів осаджуються на нікелевому електроді, тобто



Сульфат-іони, надлишок яких у процесі роботи гальванічного елемента накопичується в розчині NiSO_4 , проникають крізь пористу діафрагму в розчин MgSO_4 , де спостерігається надлишок катіонів магнію. Тоді схема роботи цього гальванічного елемента виглядатиме



1.7. Електрохімічна корозія металів і сплавів

Корозія, тобто *самодовільне руйнування поверхні металевих виробів*, у більшості випадків є електрохімічним процесом.

Якщо є два різних метали в контакті (покриття, клепка, сплав тощо), то виконуються всі три умови для виникнення та праці гальванічного елемента (дві різних електрохімічні системи, замкнутість зовнішнього та внутрішнього кіл). Однак цей гальванічний елемент відрізняється від звичайного схемою і електродними процесами. Замість двох спеціально підібраних електролітів (розчини солей відповідних металів) маємо лише один – електроліт корозійного середовища, тобто електроліт середовища експлуатації виробу. Це може бути: вологе повітря, яке містить кислі гази – CO_2 , SO_2 , H_2S (а); не містить їх (б); а також кислі (в) або нейтральні водні розчини, які не містять кисню (г). Первинний процес на аноді в цих елементах не відрізняється від процесу в звичайному гальванічному елементі (г.е.) – відбувається окиснення металу з меншим значенням електродного потенціалу (φ^0), тобто його руйнування – **корозія**. Наприклад, якщо маємо оцинковане залізо, то у разі механічного порушення цілостності покриття починає кородувати цинк (анодне покриття) як метал з меншим φ^0 $\text{A}(-) \text{Zn}^0 - 2e = \text{Zn}^{2+}$.

На катоді (залізо) з електроліту корозійного середовища має відновлюватись – система з найбільшим потенціалом. Це може бути кисень повітря або розчинений у воді кисень, йони водню кислот або води. Тобто, найпоширенішими окисниками є кисень і йон гідрогену $[\text{H}^+]$. Треба пам'ятати, що

$$\varphi(\text{H}^+ / \text{H}_2) = -0,059 \text{pH} - \text{водневий електрод};$$

$$\varphi(\hat{\text{I}}_2 / \hat{\text{I}}\text{H}^-) = 1,23 - 0,059 - \text{кисневий електрод}.$$

Тоді потенціали цих окисників для різних по кислотності середовищ такі:

pH	0	7	14
$\varphi(\text{H}^+ / \text{H}_2)$	0	-0,41	-0,82
$\varphi(\text{O}_2 / \text{OH}^-)$	1,23	+0,82	+0,41

Для вже згаданого прикладу катодні процеси можуть бути:

а) $\text{K}(-) \text{O}_2 + 4e + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$ – у нейтральному вологому середовищі, яке містить повітря або кисень;

б) $\text{K}(-) \text{O}_2 + 4e + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ – у кислому середовищі, яке містить повітря;

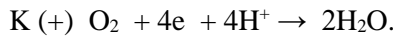
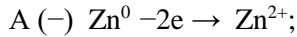
в) $\text{K}(-) \text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$ – у кислому середовищі без кисню або кислому повітря без кисню;

г) $\text{K}(-) \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ – у нейтральному середовищі без кисню або повітря.

Загальна схема корозійного гальванічного елемента (корозійної пари):

Me (анод) | електроліт | Me (катод).

Наприклад, $Zn | H_2O, O_2, H^+ | Fe$. Це є схема корозійної пари для оцинкованого заліза у кислому середовищі, яке містить повітря. Рівняння первинних електродних процесів у цьому випадку будуть такими:



Тобто, кородує (руйнується) цинкове покриття. Під час перебігу вторинного процесу йони цинку утворюють сіль з кислотними залишками.

В усіх наведених нижче задачах з електрохімічної корозії металів у відповідях обов'язково треба навести схеми корозійних пар і електронні рівняння анодного та катодного процесів.

1.8. Приклади розв'язування типових задач

Приклад 1. Обчислити потенціал мідного електрода в 0,1 М розчині купрум(II) хлориду за 30 °С.

Розв'язання. Потенціал мідного електрода розраховують за рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg C(Cu^{2+}).$$

Де φ^0 – стандартний електродний потенціал, В; R – універсальна газова стала – 8,314 Дж/(моль·К); T – абсолютна температура, К; F – стала Фарадея – 96500 Кл/моль; n – кількість електронів, які беруть участь в електродній реакції; $C(Cu^{2+})$ – молярна концентрація йонів Cu^{2+} , моль/л.

Величина $\frac{2,3RT}{nF}$ за 30°C становить 0,060; $\varphi^0 (Cu^{2+}/Cu) = 0,34$ В. Розрахуємо потенціал мідного електрода за рівнянням Нернста

$$\varphi = 0,34 + \frac{0,060}{2} \lg 0,1 = 0,34 + 0,03(-1) = 0,34 - 0,03 = 0,31B$$

Відповідь: 0,31 В.

Приклад 2. Визначити потенціал водневого електрода, зануреного в розчин з рН = 2,4.

Розв'язання. Потенціал водневого електрода дорівнює

$$\varphi(2H^+ / H_2) = -0,059 \cdot pH = -0,059 \cdot 2,4 = -0,142B.$$

Відповідь: – 0,142 В.

Приклад 3. Обчислити електродний потенціал цинку в розчині його солі з концентрацією 10^{-3} моль/л, якщо $\varphi^0 (Zn^{2+} / Zn) = -0,76B$.

Розв'язання. Катодом є напіелемент, який більш електронегативний елемент у цій парі електродів

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{к}}}{\tilde{N} \tilde{A}^3 \tilde{a}_i} \quad \varphi = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = -0,85B.$$

Відповідь: – 0,85 В.

Приклад 4. Обчислити електродний потенціал магнієвої пластинки, яка занурена в розчин $MgSO_4$ з концентрацією йонів $Mg^{2+} = 0,01$ моль/л.

Розв'язання. Електродний потенціал металу, який занурений у розчин однойменної солі можна обчислити за рівнянням Нернста

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Mg^{2+}] = 2,363 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = -2,422B$$

Відповідь: – 2,422В.

Приклад 5. Обчислити потенціал мідного електрода в розчині, що містить 1,6г CuSO_4 в 200 мл розчину за 250 °С. Ступінь дисоціації солі в розчині становить 40 %.

Розв'язання. Обчислимо молярність розчину за формулою $\tilde{N} = \frac{m(\text{CuSO}_4) \cdot 100}{V \cdot M(\text{CuSO}_4)}$

$$C(\text{CuSO}_4) = \frac{1,6 \cdot 1000}{200 \cdot 160} = 0,05012 \text{ M}.$$

Визначаємо концентрацію йонів Cu^{2+} в розчині, враховуючи ступінь дисоціації:

$$C(\text{Cu}^{2+}) = \alpha \cdot \text{CuSO}_4 = 0,4 \cdot 0,05012 = 0,02 \text{ моль/л}.$$

Обчислюємо електродний потенціал за рівнянням Нернста

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \tilde{N}(\tilde{n}\tilde{i}\tilde{e}^3)$$

$$\dot{A}(\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}) = E^0(\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}) + \frac{0,059}{2} \lg C(\text{Cu}^{2+}) = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,02 = 0,34 - 0,05 = 0,29 \text{ В}.$$

Відповідь: 0,29В.

Приклад 6. Визначити електродний потенціал заліза, що міститься в 0,1 М розчині FeSO_4 , якщо ступінь електролітичної дисоціації солі $\alpha = 60$ %.

Розв'язання. Визначаємо концентрацію йонів Fe^{2+} у розчині

$$[\text{Fe}^{2+}] = C_M \cdot \alpha \cdot k = 0,1 \cdot 0,6 \cdot 1 = 0,06 \text{ моль/л}.$$

Електродний потенціал заліза визначаємо за формулою

$$\varphi(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = \varphi^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) + \frac{0,059}{2} \lg 0,06 = -0,44 + \frac{0,059}{2} (-1,2218) = -0,476 \text{ В}.$$

Відповідь: – 0,476 В.

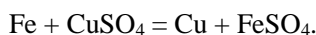
Приклад 7. Дві залізні пластинки опустили в пробірки з розчинами солей ZnSO_4 і CuSO_4 . У якій пробірці відбудеться реакція?

Розв'язання.

За даними таблиці стандартних електродних потенціалів потенціал заліза за алгебричною величиною більший порівняно зі стандартним електродним потенціалом цинку:

$$\varphi(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ В}, \quad \varphi^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 \text{ В}.$$

Отже, залізо менш активне, ніж цинк і не може витіснити його з солі. Реакція заліза з ZnSO_4 не відбудеться. Оскільки значення електродного потенціалу заліза $\varphi(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ В}$ менше порівняно з електродним потенціалом міді $\varphi^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0) = +0,336 \text{ В}$, залізо, як більш активний метал, витіснить мідь з її солі і буде взаємодіяти з розчином купрум(II) сульфату



Електронні рівняння:



Відповідь: Реакція відбудеться у другій пробірці.

Приклад 8. Магнієву пластинку занурили в розчин її солі. При цьому електродний потенціал магнію становить: –2,41 В. Обчислить концентрацію іонів Mg^{2+} (моль/л).

Розв'язання. $\varphi^0(\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}) = -2,37 \text{ В}$

$$-2,41 = -2,37 + \frac{0,059}{2} \lg C(\tilde{n}\tilde{i}\tilde{e}^3); \quad -0,04 = 0,0295 \lg C(\tilde{n}\tilde{i}\tilde{e}^3);$$

$$\lg C(\text{co}\ddot{\text{e}}^3) = -\frac{0,04}{0,0295} = -1,3559;$$

$$\lg C(\tilde{n}\ddot{\text{i}}\ddot{\text{e}}^3) = -1,3559 \quad \tilde{N}(\tilde{n}\ddot{\text{i}}\ddot{\text{e}}^3) = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Відповідь: $4,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Приклад 9. Електродний потенціал цинкового електрода у розчині солі ZnCl_2 становить $-0,79$ В. Обчислити концентрацію йонів Zn^{2+} (моль/л) у цьому розчині солі.

Розв'язання. Знаходимо концентрацію йонів Zn^{2+} , використовуючи рівняння Нернста

$$\varphi(\text{Zn}) = \varphi^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) + \frac{0,059}{n} \lg C.$$

Із таблиці знаходимо значення стандартних електродних потенціалів $\varphi^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76$ В
 $\lg C = -1,017 \quad C = 10^{-1,017}$.

$C = 0,096$ моль/л.

Відповідь: $0,096$ моль/л.

Приклад 10. Обчислити потенціал цинкового електрода, зануреного за 25°C у розчин цинк сульфату, стосовно насиченого хлорсрібного електрода, якщо в 100 мл розчину міститься $1,6150$ г ZnSO_4 .

Розв'язання. Потенціал одного електрода стосовно іншого визначають як різницю потенціалів цих електродів. Величина потенціалу одного електрода стосовно іншого є електрорушійною силою гальванічного елемента (ЕРС) і позначається літерою E . Отже, для елемента, що складений з цинкового й хлорсрібного електродів, E обчислюємо за формулою

$$E = \varphi(\text{хс}) - \varphi(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}),$$

Де $\varphi(\text{хс})$ – потенціал хлорсрібного електрода (електрод порівняння) є величиною сталою і дорівнює за 25°C $+0,2224$ В (див. табл. 1 Додаток) $\varphi(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$ – потенціал цинкового електрода, В.

Для визначення потенціалу цинкового електрода $\varphi(\text{Zn})$ розрахуємо молярну концентрацію йонів Zn^{2+} у розчині за рівнянням

$$\tilde{N}(\text{Zn}^{2+}) = C(\text{ZnSO}_4) = \frac{m(\text{ZnSO}_4)}{M \cdot V}.$$

$m(\text{ZnSO}_4)$ – маса ZnSO_4 , г; M – молярна маса ZnSO_4 , $M(\text{ZnSO}_4) = 162$ г/моль; V – об'єм розчину, л.

$$\text{Отже, } \tilde{N}(\text{Zn}^{2+}) = C(\text{ZnSO}_4) = \frac{m(\text{ZnSO}_4)}{M \cdot V} = \frac{1,62}{162 \cdot 0,1} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Обчислимо потенціал цинкового електрода за рівнянням Нернста

$$\varphi(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = \varphi^0 + \frac{0,059}{2} \lg C(\text{Zn}^{2+}) = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = -0,76 - 0,0295 = -0,7895 \text{ В.}$$

Обчислимо електрорушійну силу елемента $E = 0,2224 - (-0,7895) = 1,0119$ В.

Відповідь: $1,0119$ В.

Приклад 11. Обчислити потенціал мідного електрода в розчині, що містить $0,01$ моль/л купрум(II) нітрату та $0,01$ моль/л купрум(II) сульфату. Оцінити помилку, яку зроблять у розрахунках, якщо не враховувати йонну силу розчину.

Розв'язання. Індикаторний електрод – металічний, першого роду, потенціал утворювальною є реакція: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cu}^0$.

Потенціал електрода розраховуємо за рівнянням Нернста

$$\hat{A} = \hat{A}(Cu^{2+} / Cu^0) + \frac{0,059}{2} \lg a(Cu^{2+}).$$

З додатка (табл. 1) отримаємо $\hat{A} = \hat{A}(Cu^{2+} / Cu^0) = +0,337V$.

Без урахування йонної сили розчину, вважаючи що $a \approx C$, отримуємо

$$E = 0,0337 + \frac{0,059}{2} \lg(0,01 + 0,01) = 0,287V.$$

З урахуванням йонної сили розчину

$$I = \frac{1}{2} (0,02 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 2^2) = 0,07 \text{ моль/л} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Оскільки $I \leq 1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л, то $\gamma(Nu^{2+})$, то обчислюємо за формулою

$$-\lg \gamma(Cu^{2+}) = A \cdot z^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + B \cdot a \sqrt{I}} = 0,509 \cdot 2^2 \frac{\sqrt{0,07}}{1 + \sqrt{0,07}} = 0,42504;$$

$$\gamma(Cu^{2+}) = 10^{-0,42594} = 0,37580;$$

$$a(Cu^{2+}) = \gamma(Cu^{2+}) \cdot C = 0,37580 \cdot 0,02 = 0,00752 \text{ моль/л} \cdot \text{л}^{-1};$$

$$E = 0,337 + \frac{0,059}{2} \lg 0,00752 = 0,274V.$$

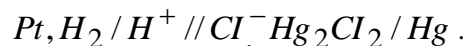
Помилка, яку зробили в розрахунках без урахування йонної сили розчину

$$0,287 - 0,274 = 0,013 V \quad \text{або} \quad \frac{0,013}{0,274} 100\% = 4,74\%.$$

Відповідь: 0,0545 В.

Приклад 12. Потенціал водневого електрода, зануреного в розчин CH_3COOH , виміряний стосовно насиченого каломельного електрода за 298 К дорівнює 0,528 В. Визначити концентрацію йонів $[H^+]$ і рН цього розчину $\varphi_{\text{нас. кал}} = 0,2438 V$.

Розв'язання. Схема гальванічного елемента набуває вигляду



ЕРС елемента можна розрахувати за рівнянням

$$E = \varphi_K - \varphi_A,$$

де φ_K – потенціал катода (каломельний електрод), В; φ_A – потенціал анода (водневий електрод).

Звідси потенціал водневого електрода дорівнює

$$\varphi_A = \varphi_K - E = 0,2438 - 0,528 = -0,2842 \hat{A}.$$

$$\varphi(2H^+ / H_2) = \varphi^0(2H^+ / H_2) + 0,059 \lg [H^+].$$

Концентрацію йонів $[H^+]$ у розчині визначають на підставі рівняння Нернста. Потенціал стандартного водневого електрода дорівнює нулю. Тоді

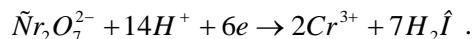
$$\lg [H^+] = \frac{\varphi(2H^+ / H_2)}{0,059} = -\frac{0,2842}{0,059} = -4,82 \quad [H^+] = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Оскільки $\partial \hat{I} = -\lg [H^+]$, то $\partial \hat{I} = 4,82$.

Відповідь: 4,82.

Приклад 13. Вивести залежність формального потенціалу електрохімічної системи $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ від рН. Оцінити придатність дихромат-іона як окисника.

Розв'язання. Потенціал наведеної системи виникає внаслідок перебігу електрохімічної реакції:



За інших умов потенціал системи можна розрахувати за рівнянням Нернста

$$E = E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, 14H^+ / \text{Cr}^{3+} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [H^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]}$$

Формальний потенціал системи за сталих концентрацій $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ та Cr^{3+} :

$$E = E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, 14H^+ / \text{Cr}^{3+} + \frac{14 \cdot 0,059}{6} \lg [H^+] = E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, 14H^+ / \text{Cr}^{3+} - 0,138 \text{pH},$$

$$\text{I } E = E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, 14H^+ / \text{Cr}^{3+} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [H^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]}$$

Видно, що зі зростанням рН розчину потенціал електрохімічної системи $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ та Cr^{3+} швидко змінюється у від'ємну область. Тому дихромат-йон найбільш придатний як окисник у сильно кислих розчинах.

Приклад 14. Потенціал скляного електрода, зануреного в буферний розчин з рН = 3,65, становить 115 мВ. Обчислити рН розчину, в якому потенціал скляного електрода – 198 мВ.

Розв'язання. Стандартний розчин з рН = 3,65 використали для калібрування електрода. Згідно з рівнянням Нернста потенціал скляного електрода дорівнює $E = K - 0,059 \text{pH}$, де К – константа йоносективного електрода, що охоплює E^0 , $E_{\text{диф}}$ і $E_{\text{асиметрії}}$.

Прийmemo, що $E_1 = 0,115 \text{ В}$, а $E_2 = 0,198 \text{ В}$.

$$K = E_1 + 0,059 \text{pH} = 0,115 + 0,059 \cdot 3,65 = 0,330 \text{ В}.$$

$$\text{Шукане } \Delta \hat{I} = \frac{\hat{A}_2 - \hat{E}}{-0,059} = \frac{0,198 - 0,330}{-0,059} = 2,24.$$

Відповідь: 2,24.

Приклад 15. Потенціал окисно-відновного електрода у системі $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2 - 0,888 \text{ В}$. Обчислити у відсотках співвідношення концентрацій окисненої та відновленої форм за 25°C . $\varphi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,778 \text{ В}$.

Розв'язання. Потенціал окисно-відновного електрода за 25°C визначається рівнянням

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{ок}}}{C_{\text{від}}} \quad 0,888 = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{\tilde{N}(Fe^{3+})}{\tilde{N}(Fe^{2+})};$$

$$0,0118 = 0,059 \lg \frac{\tilde{N}(Fe^{3+})}{C(Fe^{2+})} \quad \lg \frac{\tilde{N}(Fe^{3+})}{C(Fe^{2+})} = \frac{0,118}{0,059} = 2 \quad \lg \frac{\tilde{N}(Fe^{3+})}{C(Fe^{2+})} = 100.$$

Якщо $C_{(\text{Fe}^{3+})} + C_{(\text{Fe}^{2+})} = 100\%$, то $C_{(\text{Fe}^{3+})} = 100 - C_{(\text{Fe}^{2+})}$.

Кількість іонів Fe^{2+} становить 0,99 %, а $\text{Fe}^{3+} = 99,01$ %.

Відповідь: 0,99 %, 99,01 %.

Приклад 16. Розрахувати за 18 °С ЕРС концентраційного елемента, який складається зі срібних електродів, занурених у розчини AgNO_3 з концентраціями 0,1 моль·екв/л і 0,01 моль·екв/л. За температури 18 °С еквівалентна електропровідність 0,1 моль·екв/л розчину – 94,3 Ом⁻¹·см²/г·екв, а для 0,01 моль·екв/л розчину AgNO_3 – 107,8 Ом⁻¹·см²/г·екв.

Розв'язання. ЕРС концентраційного елемента за 25°С розраховуємо за формулою

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_1}{C_2},$$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_1}{C_2}. \quad (\text{за } 18^\circ\text{C})$$

Для AgNO_3 $n = 1$. Обчислюємо ступінь дисоціації розчинів AgNO_3 з концентраціями 0,1 і 0,01

моль·екв/л згідно з еквівалентною електропровідністю $\alpha = \frac{\lambda_{\tilde{n}}}{\lambda_{\infty}}$

$$\lambda_{\infty} = I(\text{Ag}^+) + I(\text{NO}_3^-),$$

знаходимо $I(\text{Ag}^+)$ та $I(\text{NO}_3^-)$ згідно з таблицями

$$I(\text{Ag}^+) = 53,2; \quad I(\text{NO}_3^-) = 62,6.$$

Тоді $\lambda_{\infty} = 53,2 + 62,2 = 115,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{екв}^{-1}$;

$$\alpha(0,1) = \frac{\lambda(0,1)}{\lambda_{\infty}} = \frac{94,3}{115,8} = 0,814, \quad \alpha(0,01) = \frac{\lambda(0,01)}{\lambda_{\infty}} = \frac{207,8}{115,8} = 0,931;$$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,059 \frac{0,1 \cdot 0,814}{0,01 \cdot 0,931} = 0,0545 \text{ В}.$$

Відповідь: 0,0545В.

Приклад 17. ЕРС гальванічного елемента, складеного з платиного електрода, зануреного у розчин, що містить Fe(III) і Fe(II) , та насиченого каломельного електрода, дорівнює 0,558 В. Обчислити співвідношення $[\text{Fe(III)}]/[\text{Fe(II)}]$ у розчині аналіту.

Розв'язання.

Оскільки $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ В}$, а $E^0(\text{ККМ}) = 0,241 \text{ В}$ (див табл.1 додатки), то в цій комірці індикаторний платиновий електрод є катодом, а НКЕ – анодом.

$$E_k = E + E_a = 0,558 + 0,241 = 0,799 \text{ В}.$$

На поверхні платиного електрода (металічний, інертний) відбувається електрохімічна реакція: $\text{Fe}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$.

Залежність потенціалу катода від співвідношення $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ визначається рівнянням Нернста

$$E_k = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]},$$

$$\text{тоді } \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{E_k - E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}{0,059} = \frac{0,799 - 0,771}{0,059} = 0,475; \quad \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 10^{0,475} = 2,98.$$

Відповідь: 2,98.

Приклад 18. За 25°C ЕРС електролітичної комірки, яка складається з водневого електрода та каломельного електрода у 1 М розчині калій хлориду, дорівнює 0,571 В. Розрахувати концентрацію йонів $[H^+]$ та рН розчину.

Розв'язання. Електрорушійна сила дорівнює різниці потенціалів катода та анода $E = E_K - E_a$. За табличними даними потенціал катода (каломельного електрода у 1М розчині калій хлориду) дорівнює 0,2801 В. Тоді потенціал анода (водневого електрода) дорівнює

$$E_a = E_K - E = 0,2801 - 0,571 = -0,2909 \text{ В};$$

$$E_a = 0,059 \lg[H^+] \text{ або } E_a = -0,059 \text{ рН},$$

$$\text{звідки } \text{рН} = \frac{-0,2909}{-0,059} = 10^{-\text{рН}} = 10^{-4,931} = 1,17 \cdot 10^{-5} \text{ } \tilde{\text{а}}/\tilde{\text{є}}.$$

Відповідь: 4,91, $1,17 \cdot 10^{-5}$ г/л.

Приклад 19. Визначити добуток розчинності аргентум(I) хлориду, якщо потенціал срібного електрода, який міститься в насиченому розчині аргентум(I) хлориду, стосовно водневого електрода дорівнює + 0,512 В.

Розв'язання. Потенціалутворювальною є реакція: $Ag^+ + e \rightarrow Ag^0$. Потенціал срібного електрода обчислюємо за рівнянням Нернста

$$E(Ag^+ / Ag) = E^0(Ag^+ / Ag) + \frac{0,059}{1} \lg[Ag^+].$$

За таблицями визначаємо стандартний електродний потенціал системи

$$E(Ag^+ / Ag) = +0,799 \text{ В}. \text{ Тоді } 0,512 = +0,799 + 0,059 \lg[Ag^+], \text{ звідки}$$

$$\lg[Ag^+] = \frac{0,512 - 0,799}{0,059} = -4,864, \text{ тоді } [Ag^+] = 10^{4,864} = 1,37 \cdot 10^{-5} \text{ } \tilde{\text{а}}/\tilde{\text{є}}.$$

Оскільки $AgCl \rightarrow Ag^+ + Cl^-$, то $\tilde{\text{а}}\tilde{\text{є}}(AgCl) = S^2 = (1,37 \cdot 10^{-5})^2 = 1,87 \cdot 10^{-10}$.

Відповідь: $1,87 \cdot 10^{-10}$.

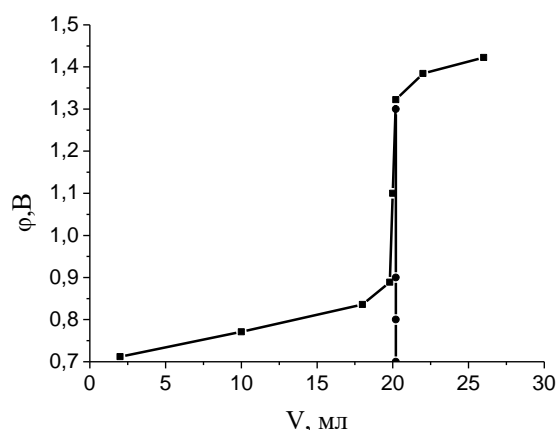
Приклад 20. Наважку сплаву, що містить залізо, масою 1,2000 г розчинили, після відповідної обробки, довели об'єм розчину до 50 мл; 10 мл цього розчину відтитрували 0,1 моль-екв/л розчином $Ce(SO_4)_2$. Визначити масову частку Феруму в сплаві за результатами потенціометричного титрування:

V $Ce(SO_4)_2$, мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0	26,0
φ, В	0,712	0,771	0,836	0,889	1,10	1,332	1,391	1,400

Розв'язання. За результатами потенціометричного титрування побудуємо криву титрування, визначимо об'єм титранту, який пішов на титрування досліджуваного розчину.

На підставі графічної залежності $\phi(-V)$ визначаємо, що об'єм титрованого розчину, який було витрачено на реакцію з речовиною, що визначається схемою $Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$ і становить 20,2 мл $Ce(SO_4)_2$. Масову частку Феруму визначимо за рівнянням

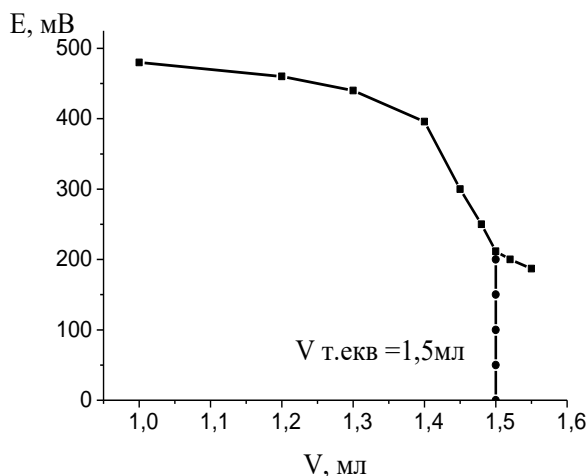
$$\omega(\% Fe) = \frac{C_i \cdot V_i \cdot M(\hat{\text{а}}\hat{\text{а}}Fe) \cdot V_k \cdot 100}{m(\hat{\text{а}}\hat{\text{а}}) \cdot 1000 \cdot V_{\hat{\text{а}}\hat{\text{а}}}} = \frac{20,2 \cdot 0,1 \cdot 56 \cdot 50 \cdot 100}{1,2 \cdot 1000 \cdot 10} = 46,7\%$$



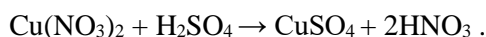
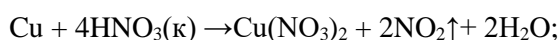
Відповідь: 46,7 %.

Приклад 21. Наважку мідного сплаву 1,0545 г розчинили в HNO_3 і після видалення нітрат-іонів випарюванням з H_2SO_4 розчинили у воді. Об'єм розчину довели до 100,0 мл. До 10,0 мл цього розчину додали надлишок KI і виділений I_2 відтитрували потенціометрично розчином натрій тіосульфату з титром за купрумом $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}) = 0,01434$ г/мл. Побудувати криву титрування в координатах $E - V$, та обчислити масову частку (%) купруму у сплаві за результатами титрування:

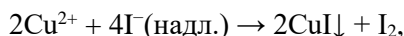
$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл	1,00	1,20	1,30	1,40	1,45	1,48	1,50	1,52	1,55	1,60
E , мВ	480	460	440	400	300	250	240	200	180	176



Розв'язання. Розчинення міді відбувається за реакціями



Додавання до розчину солі Cu^{2+} надлишку KI приводить до виділення йоду



який титрують розчином натрій тіосульфату за реакцією $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

З кривої потенціометричного титрування визначаємо об'єм титранту в точці еквівалентності ($V_{\text{т.е}}$)=1,50 мл. Маса Cu в 10 мл досліджуваного розчину

$$m(\text{Cu}) \cdot 10 = T \cdot V_{\text{т.е}} = 0,01434 \cdot 1,50 = 0,02151 \text{ г.}$$

В 100 мл цього розчину є

$$m(\text{Cu})_{100} = m(\text{Cu}) \cdot 10 \cdot (V_{\text{к}}/V_{\text{п}}) = 0,02151 \cdot (100/10) = 0,2151 \text{ г.}$$

$$\text{Масова частка Cu в зразку } \omega(\tilde{N}u) = \frac{0,2151}{1,0545} 100\% = 20,40\% .$$

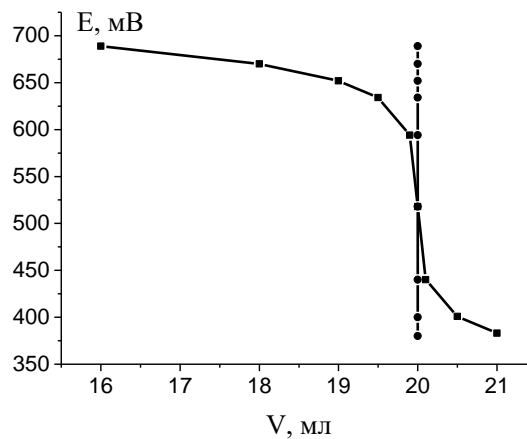
Відповідь: 20,4 %.

Приклад 22. Наважку срібного сплаву масою 2,157 г розчинили і після відповідної обробки розбавили в колбі об'ємом 100 мл. Для потенціометричного титрування аліквотної частини об'ємом 25,0 мл одержаного розчину 0,120 М розчином NaCl одержали такі дані:

V(NaCl), мл	16,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0
E, мВ	689	670	652	634	594	518	440	401	383

Побудувати криву титрування в координатах E–V, визначити вміст (%) аргентуму в досліджуваному зразку.

Розв'язання: Будуємо криву потенціометричного титрування, визначасмо точку еквівалентності.



За наведеною кривою титрування в точці еквівалентності об'єм розчину NaCl дорівнює 20 мл, тоді вміст аргентуму у сплаві обчислюємо за формулою:

$$W(\text{Ag}) = \frac{N(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl}) \cdot M(\hat{\hat{a}}\hat{\hat{a}})\text{Ag} \cdot V_{\text{к}}}{1000 \cdot V_{\text{а}} \cdot m(\hat{\hat{a}}\hat{\hat{a}})} 100\% ;$$

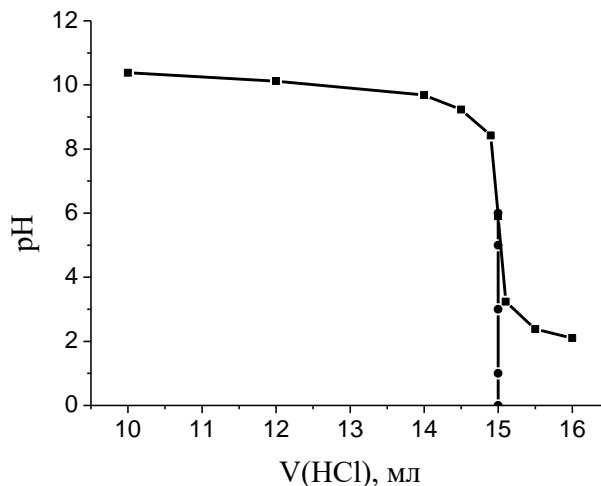
$$W(\text{Ag}) = \frac{0,12 \cdot 20 \cdot 108 \cdot 100 \cdot 100\%}{1000 \cdot 25 \cdot 2,157} = 48,02\% .$$

Відповідь 48,02 %.

Приклад 23. Побудувати криву потенціометричного титрування в координатах pH – V, визначити концентрацію метиламіну CH₃NH₂ в моль/л та г/мл, якщо для титрування 20,0 мл досліджуваного розчину цієї основи 0,2233 М розчином хлоридної кислоти одержали такі результати:

V(HCl), мл	10,0	12,0	14,0	14,5	14,9	15,0	15,1	15,5	16,0
pH	10,42	10,12	9,56	9,28	8,42	5,90	3,24	2,38	2,10

Розв'язання. Зазначений процес титрування відбувається за реакцією $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HCl} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$.



З кривої потенціометричного титрування визначаємо об'єм титранту (HCl) в точці еквівалентності $V_{\text{т.е.}} = 15$ мл. За законом еквівалентів молярна концентрація метиламіну становитиме

$$C(\text{метиламін}) \cdot V(\text{метиламін}) = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl});$$

$$\tilde{N}(\text{метиламін}) = \frac{\tilde{N}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{метиламін})} = \frac{0,2233 \cdot 15}{20} = 0,1675 \text{ моль/л}$$

Вміст метиламіну у г/мл становить

$$C_{(\text{г/мл})} = C_{(\text{моль/л})} \cdot M_{(\text{CH}_3\text{NH}_2)} / 1000 = (0,1675 \cdot 49) / 1000 = 0,00821 \text{ г/мл}$$

Відповідь: 0,00821 г/мл.

Приклад 24. Обчислити масову частку (%) нітратів у зразку, якщо його наважку 24,4911 г розчинили у воді, об'єм довели до 100,0 мл і в одержаному розчині виміряли потенціал нітрат-селективного електрода $E_x = 1,14$ мВ. У стандартних розчинах з концентрацією йонів $C(\text{NO}_3^-)$ електродні потенціали нітрат-селективного електрода, виміряні стосовно хлорсрібного електрода, набули значень:

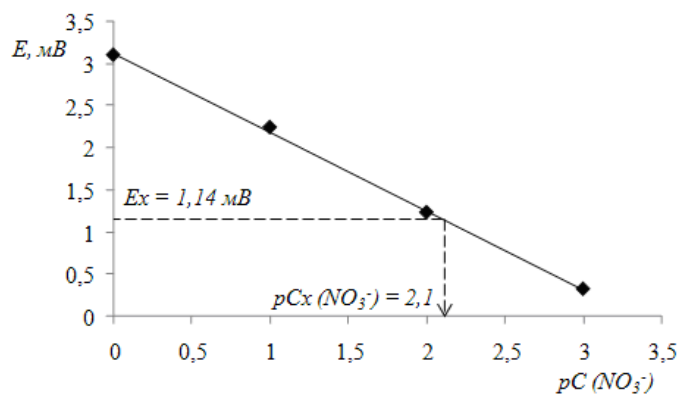
$C(\text{NO}_3^-)$, моль/л	0	0,1	0,01	0,001
E, мВ	3,10	2,24	1,23	0,32

Розв'язання. За даними таблиці будують графік у координатах $E - pC(\text{NO}_3^-)$ ($pC = -\lg C$), з якого можна визначити вміст нітрат-іонів в досліджуваному розчині

$$pC(\text{NO}_3^-) = 2,1 \quad \tilde{N}(\text{NO}_3^-) = 10^{-2,1} = 0,079$$

Маса нітратів обчислюється за формулою

$$m(\text{NO}_3^-) = \frac{C(\text{NO}_3^-) \cdot V(\text{розчин}) \cdot \tilde{I}(\text{NO}_3^-)}{1000} = \frac{0,079 \cdot 100 \cdot 63}{1000} = 0,04898 \text{ г}$$



Масова частка нітратів у воді становить $\omega = \frac{0,04898}{24,9411} 100\% = 0,20\%$.

Відповідь: 0,2 %.

Приклад 25. Побудувати три види кривих потенціометричного титрування, визначити концентрацію CH₃COOH (г/л), якщо для титрування 10 мл цієї кислоти 0,1 М розчином КОН отримали такі результати:

V(КОН), мл	10	13	14	14,5	14,9	15	15,1	15,5	16
pH	5,05	5,36	5,67	6,19	6,92	8,82	10,59	11,29	11,58

Розв'язання. Для побудови графіка у координатах $\Delta pH - V$ і $\Delta^2 pH - V$ треба обчислити різницю $pH_2 - pH_1$

ΔpH	0,31	0,32	0,52	0,73	1,77	0,7	0,29
$\Delta^2 pH$	0,29	0,21	0,21	0,42	1,17	-1,13	-1,07

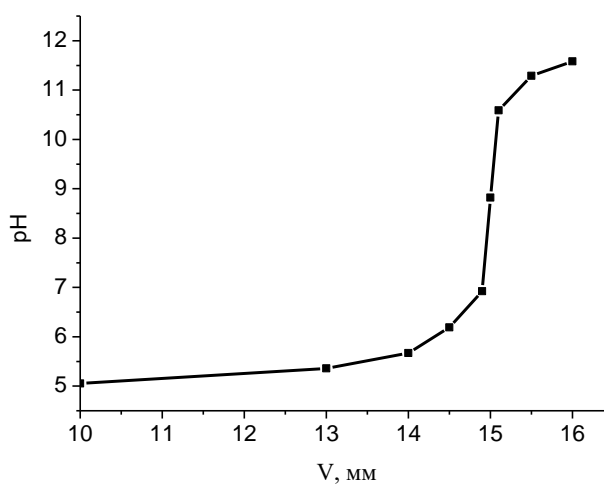


Рис 1. Залежність pH розчину від об'єму титранту

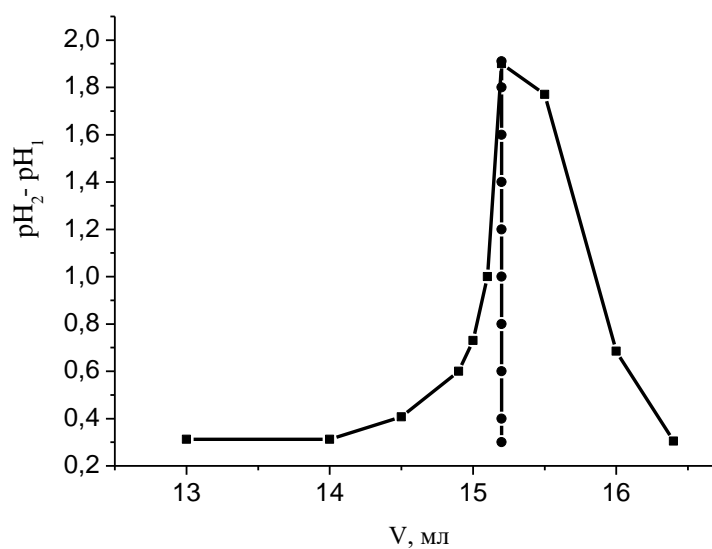


Рис 2. Залежність $\Delta\text{pH} - V$ для визначення об'єму титранту у кінцевій точці титрування

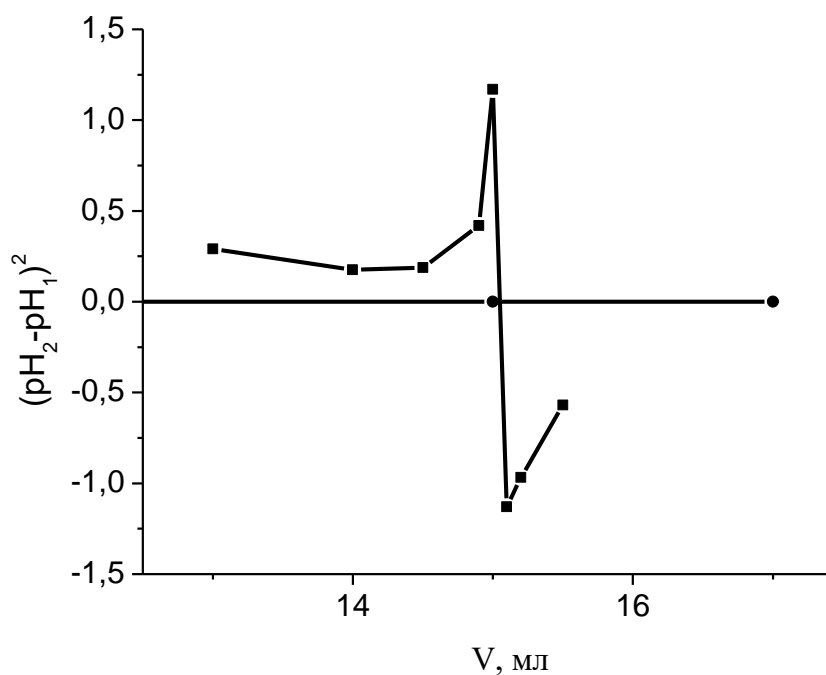


Рис 3. Залежність $\Delta^2\text{pH} - V$ для визначення об'єму титранту в кінцевій точці титрування.

Із побудованих графіків видно, що найточніші результати визначення об'єму титранту, що пішов на титрування, дають залежності $\Delta\text{pH} - V$ і $\Delta^2\text{pH} - V$. Визначивши $V_T = 15,2$ мл, обчислюємо концентрацію кислоти, враховуючи закон еквівалентів

$$C_K \cdot V_K = C_L \cdot V_L;$$

$$\tilde{N}_{\dot{E}} = \frac{\tilde{N}_{\dot{E}} \cdot V_{\dot{E}}}{V_{\dot{E}}} = \frac{0,1 \cdot 15,2}{10} = 0,152 \dot{l} .$$

Масу кислоти визначаємо за формулою $m(\text{к-ти}) = C(\text{к-ти}) \cdot M(\text{к-ти})$, де $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ г/моль}$, $m(\text{к-ти}) = 60 \cdot 0,512 = 9,12 \text{ г/л}$.

Відповідь: 9,12г/л

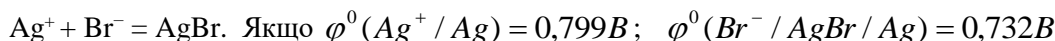
Приклад 26. Записати схему гальванічного елемента, в якому відбувається реакція $\text{Zn} + 2\text{HCl} (\text{розчин}) \rightarrow \text{H}_2 + \text{ZnCl}_2 (\text{розчин})$.

Розв'язання. З наведеного рівняння можна припустити, що один з електродів – водневий, а інший – цинковий (металевий цинк у розчині ZnCl_2). Схеми електродів $\text{HCl} | \text{H}_2, \text{Pt}$ та $\text{ZnCl}_2 | \text{Zn}$.

Позаяк металевий цинк окиснюється (розчиняється), він є анодом і у записі елемента розташовується ліворуч. Водневий електрод, відповідно, буде катодом і записується у схемі праворуч. Тоді схема гальванічного елемента набуде вигляду $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 || \text{HCl} | \text{H}_2, \text{Pt}$. Подвійна риска відповідає контакту двох розчинів електродів зі скомпенсованим дифузійним потенціалом.

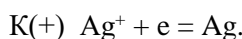
Відповідь: $\text{HCl} | \text{H}_2, \text{Pt}$ та $\text{ZnCl}_2 | \text{Zn}$.

Приклад 27. Скласти схему гальванічного елемента, в якому відбувається хімічна реакція



Розв'язання.

Оскільки, $\varphi^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) > \varphi^0(\text{Br}^- / \text{AgBr} / \text{Ag}^0)$ то на срібному електроді відбуватиметься відновлення і він слугуватиме катодом



$\text{Br}^- | \text{AgBr} || \text{Ag}^+$ електроді відбуватиметься процес окиснення

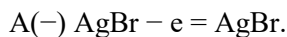


Схема цього гальванічного елемента така:



Відповідь: Загальна схема хімічної реакції: $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}$.

Приклад 28. Визначити, який з електродів буде катодом у гальванічному елементі, що утворений стандартними електродами $\text{Ag} | \text{Ag}^+$ або $\text{Mn} | \text{Mn}^{2+}$; $\text{Co} | \text{Co}^{2+}$ або $\text{Na} | \text{Na}^+$.

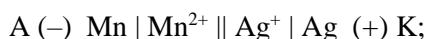
Розв'язання.

Катодом (електродом, на якому відбувається процес відновлення в гальванічному елементі) буде електрод з більшим електродним потенціалом

$$\varphi^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,799\text{В} \quad \varphi^0(\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}) = -0,179\text{В} .$$

В цій парі катодом буде пара $\text{Ag} | \text{Ag}^+$.

Схема гальванічного елемента



$$\varphi^0(\text{Na}^+ / \text{Na}) = -2,714\text{В}; \quad \varphi^0(\text{Co}^{2+} / \text{Co}) = -0,277\text{В} .$$

В цій парі катодом буде пара $\text{Co}^{2+} | \text{Co}^0$.

Відповідь: Схема гальванічного елемента



Приклад 29. На підставі стандартних електродних потенціалів визначити, який гальванічний елемент матиме найбільше значення ЕРС:

- а) $Zn | Zn^{2+} || Ni^{2+} | Ni$; б) $Cd | Cd^{2+} || Ni^{2+} | Ni$;
 в) $Al | Al^{3+} || Ni^{2+} | Ni$; г) $Mg | Mg^{2+} || Ni^{2+} | Ni$.

Розв'язання.

ЕРС гальванічного елемента можна обчислити різницею потенціалів катода й анода:

$$E_{PC} = E_K - E_A.$$

Ці гальванічні елементи утворені на основі стандартних електродів, тому значення ЕРС можна обчислити за рівнянням: $E_{PC} = E_K - E_A$:

а) $E_{PC} = E^0_{Ni/Ni^{2+}} - E^0_{Zn/Zn^{2+}} = -0,250 - (-0,763) = 0,513 \text{ В};$

б) $E_{PC} = E^0_{Ni/Ni^{2+}} - E^0_{Cd/Cd^{2+}} = -0,250 - (-0,403) = 0,153 \text{ В};$

в) $E_{PC} = E^0_{Ni/Ni^{2+}} - E^0_{Al/Al^{3+}} = -0,250 - (-1,663) = 1,413 \text{ В};$

г) $E_{PC} = E^0_{Ni/Ni^{2+}} - E^0_{Mg/Mg^{2+}} = -0,250 - (-2,363) = 2,113 \text{ В}.$

Відповідь: У випадку г) ЕРС гальванічного елемента буде найбільшою.

Приклад 30. Обчислити ЕРС гальванічного елемента, який складається з двох електродів $Ti | Ti^{2+} (0,01 \text{ моль/л}) || Ni^{2+} (1 \text{ моль/л}) | Ni$.

Розв'язання.

ЕРС гальванічного елемента можна обчислити різницею потенціалів катода й анода:

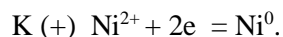
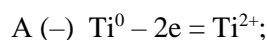
$$E_{PC} = E_K - E_A.$$

В цьому гальванічному елементі катодом є пара $Ni^{2+} | Ni^0$, а анодом – $Ti^0 | Ti^{2+}$.

Схема гальванічного елемента



Процеси на електродах



За рівнянням Нернста обчислимо значення електродного потенціалу анода

$$E(Ti/Ti^{2+}) = E^0(Ti/Ti^{2+}) + \frac{0,059}{n} \lg [Ti^{2+}] = -1,63 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = -1,689 \text{ В}.$$

Значення електродного потенціалу катода дорівнює величині стандартного електродного потенціалу нікелевого електрода, тому що концентрація йонів Ni^{2+} в розчині дорівнює 1 моль/л

$$E_{Ni/Ni^{2+}} = E^0_{Ni/Ni^{2+}} = -0,250 \text{ В};$$

$$E_{PC} = -0,250 - (-1,689) = 1,439 \text{ В}.$$

Відповідь: 1,439 В.

Приклад 31. У гальванічному елементі, складеному з електродів $Ni^0 | Ni^{2+}$ і $Cu^0 | Cu^{2+}$. Визначити анод і катод, якщо $[Cu^{2+}] = [Ni^{2+}] = 1 \text{ моль/л}$.

Розв'язання. З таблиці стандартних електродних потенціалів визначаємо стандартні електродні потенціали нікелевого та мідного електродів

$$\varphi^0(Ni^{2+} / Ni) = -0,23 \text{ В}; \quad \varphi^0(Cu^{2+} / Cu) = 0,34 \text{ В}.$$

Оскільки потенціал нікелевого електрода негативніший, ніж мідний, то в цьому гальванічному елементі нікелевий електрод є анодом (-), а мідний – катодом (+).

Відповідь: Нікелевий електрод – анод, мідний – катод.

Приклад 32. Скласти схему гальванічного елемента, утвореного пластинками цинку та заліза, що занурені у розчини солей цих металів з концентраціями, відповідно, 0,01 і 0,1 моль/л. Записати

рівняння електродних реакцій і сумарної окисно-відновної реакції, яка відбувається в цьому гальванічному елементі. Обчислити його ЕРС. Розрахувати ЕРС гальванічного елемента двома способами, якщо задано концентрації солей металів.

Розв'язання. Для визначення анода і катода здебільшого використовуємо значення стандартних електродних потенціалів (табл.1, додаток)

$$\varphi^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76\text{В} < \varphi^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44\text{В},$$

тому анодом буде цинк $\text{A}(-) \text{Zn}^0 - 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$.

Це рівняння анодного процесу. Анод заряджений негативно стосовно зовнішнього електричного ланцюга.

$\text{K}(+) \text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}^0$. Це рівняння катодного процесу.

Катод позитивно заряджений стосовно зовнішнього електричного ланцюга. Якщо скласти обидва рівняння, то одержимо рівняння сумарної струмоутворювальної реакції в іонно-молекулярному вигляді

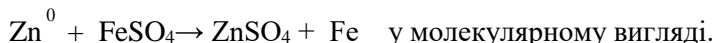
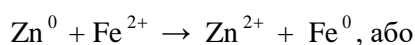


Схема гальванічного елемента $\text{A}(-) \text{Zn}^0 | \text{Zn}^{2+} || \text{Fe}^{2+} | \text{Fe}^0 \text{K}(+)$.

Розрахуємо значення потенціалів анода і катода за рівнянням Нернста

$$\varphi(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = -0,76 - 0,059 = -0,819\text{В};$$

$$\varphi(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,47 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -0,47.$$

Тоді $\text{ЕРС} = \varphi_{(\text{кат})} - \varphi_{(\text{анода})} = -0,47 - (-0,819) = 0,35\text{В}$.

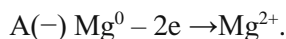
Відповідь: 0,35 В.

Приклад 33. Скласти схему гальванічного елемента, в якому електродами є магнієва і цинкова пластинки, занурені в розчині їхніх іонів з концентрацією 1 моль/л. Який метал є анодом, який катодом? Написати рівняння окисно-відновної реакції, яка відбувається в цьому гальванічному елементі. Обчислити його ЕРС.

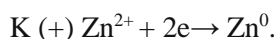
Розв'язання. Схема заданого гальванічного елемента

$\text{A}(-) \text{Mg} | \text{Mg}^{2+} || \text{Zn}^{2+} | \text{Zn} \text{K}(+)$

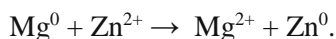
Магній має менший електродний потенціал (-2,37 В) – анод, на якому відбувається окисний процес $\varphi^0(\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}) = -2,37\text{В}$.



Цинк, електродний потенціал якого (-0,763 В) – катод, на якому відбувається відновний процес $\varphi(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,763\text{В}$.



Рівняння окисно-відновної реакції, що характеризує роботу цього гальванічного елемента, можна одержати, додавши електронні рівняння анодного та катодного процесів:



Щоб визначити ЕРС гальванічного елемента, від потенціалу катода треба відняти потенціал анода. Оскільки концентрація йонів у розчинах дорівнює 1 моль/л, то ЕРС елемента дорівнює різниці стандартних потенціалів двох його електродів

$$\text{ЕРС} = E_{(\text{к})} - E_{(\text{а})} = E^0(\text{Zn}) - E^0(\text{Mg}) = -0,763 - (-2,37) = 1,607\text{В}.$$

Відповідь: 1,607 В.

Приклад 34. Визначити, які електродні процеси відбуваються в гальванічному елементі, утвореному з електродів $Cd^0 | Cd^{2+} | Sn^0 | Sn^{2+}$. Скласти схему цього елемента.

Розв'язання. За величинами стандартних електродних потенціалів визначаємо, що в гальванічному елементі кадмієвий електрод буде анодом, а олов'яний – катодом. Отже, при роботі елемента на кадмієвому електроді відбувається процес окиснення металу кадмію $Cd - 2e \rightarrow Cd^{2+}$,

а на олов'яному – процес відновлення йонів стануму до металевого стану: $Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn^0$.

Сумарний окисно-відновний процес $Cd + Sn^{2+} \rightarrow Cd^{2+} + Sn^0$.

Цей елемент в йонному вигляді відповідає такій схемі $A (-) Cd | Cd^{2+} || Sn^{2+} | Sn K (+)$.

Відповідь: $A (-) Cd | Cd^{2+} || Sn^{2+} | Sn K (+)$.

Приклад 35. Гальванічний елемент складається зі металічного цинку, зануреного у 0,1 М розчин цинк нітрату, металевого свинцю, зануреного у 0,02 М розчин плюмбум(II) нітрату. Обчислити ЕРС елемента, написати рівняння електродних процесів. Скласти схему гальванічного елемента.

Розв'язання. Щоб знайти ЕРС елемента, треба розрахувати електродні потенціали, згідно з рівнянням Нернста

$$\varphi(Zn) = \varphi^0(Zn^{2+} / Zn) + \frac{0,059}{n} \lg C ; \quad \varphi(Pb) = \varphi^0(Pb^{2+} / Pb) + \frac{0,059}{n} \lg C .$$

Знаходимо з таблиці значення стандартних електродних потенціалів

$$\varphi^0(Zn^{2+} / Zn) = -0,76V ; \quad \varphi^0(Pb^{2+} / Pb) = -0,13V .$$

$$\text{Тоді } \varphi(Zn) = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -0,79V ; \quad \varphi(Pb) = -0,13 + \frac{0,059}{2} \lg 0,02 = -0,18V .$$

Знаходимо ЕРС елемента $EPC = \varphi(\hat{i}\hat{e}) - \varphi(\hat{a}^3\hat{a}) = -0,18 - (-0,79) = 0,61V$.

Оскільки $\varphi(Pb) > \varphi(Zn)$, то на свинцевому електроді відбуватиметься процес відновлення і він слугуватиме катодом $Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb^0$. На цинковому електроді проходитиме процес окиснення $Zn^0 - 2e \rightarrow Zn^{2+}$, цей електрод слугує анодом.

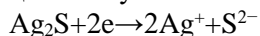
Схема заданого гальванічного елемента

$A(-) Zn | Zn(NO_3)_2 (0,1M) || Pb(NO_3)_2 (0,02M) | Pb K(+)$.

Відповідь: 0,61 В.

Приклад 36. Схематично зобразити комірку для визначення йонів $[S^{2-}]$ із срібним індикаторним електродом (катод) та 1 моль·екв/л каломельним електродом (НКЕ) порівняння. Вивести рівняння для визначення потенціалу комірки.

Розв'язання. Для того, щоб потенціал срібного електрода визначався концентрацією сульфід-іона, електрод треба або занурити в насичений розчин Ag_2S , або вкрити його поверхню шаром цієї сполуки. На катоді відбуватиметься реакція



і електродний потенціал можна обчислити за рівнянням

$$\hat{A}_k = E^0(Ag_2S / Ag, S^{2-}) - \frac{0,059}{2} \lg [S^{2-}] = E^0(Ag_2S / Ag, S^{2-}) + \frac{0,059}{2} pS .$$

Потенціал анода – стала величина ($E_a = E_{НКЕ} = 0,241 V$)

$$E = E_k - E_a = E^0(Ag_2S / Ag, S^{2-}) + \frac{0,059}{pS} - E_a .$$

Вимірюємо потенціал комірки за формулою

$$pS = \frac{E + E_a - E^0(Ag_2S / Ag, S^{2-})}{0,059 / 2} .$$

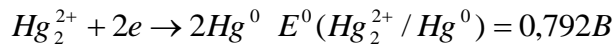
Відповідь: Схема комірки $Hg | Hg_2Cl_2(тв), KCl(нас) || S^{2-}(ах), Ag_2S(тв) | Ag$.

Приклад 37. Для визначення ДР малорозчинної сполуки MC_2O_4 , де M – невідомий метал, що не дає оберненої електрохімічної реакції, застосували комірку з електродом третього роду СВЕ $\|M^{2+} (1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}), MC_2O_4(\text{нас}), Hg_2C_2O_4(\text{нас})|Hg$. Вимірний за 25°C потенціал комірки становив $0,613 \text{ В}$. Обчислити ДР MC_2O_4 .

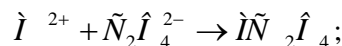
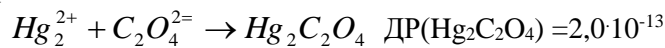
Розв'язання. Потенціал катода обчислюємо за рівнянням

$$E_k = E_{PC} - E_a = 0,613 - 0,00 = 0,613 \text{ В.}$$

Потенціал катода виникає внаслідок перебігу реакцій



електрохімічної та хімічних



та розраховується за рівнянням Нернста

$$E_k = E^0(Hg_2^{2+} / Hg^0) + \frac{0,059}{2} \lg [Hg_2^{2+}] = E^0(Hg_2^{2+} / Hg) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{\ddot{A}D(Hg_2C_2O_4) \cdot [M^{2+}]}{\ddot{A}D(MC_2O_4)}.$$

Отже, ДР (MC_2O_4) можна обчислити за рівнянням

$$\lg \ddot{A}D(MC_2O_4) = \frac{E^0(Hg_2C_2O_4) + 0,059 / 2 \lg(\ddot{A}D(MC_2O_4) \cdot [M^{2+}]) - E_k}{0,059 / 2};$$

$$\lg \ddot{A}D(MC_2O_4) = \frac{0,059 / 2 \lg(2,0 \cdot 10^{-13} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2}) - 0,613}{0,059 / 2} = -8,636;$$

$$ДР (MC_2O_4) = 10^{-8,636} = 2,3 \cdot 10^{-9}.$$

Відповідь: ДР (MC_2O_4) = $10^{-8,636} = 2,3 \cdot 10^{-9}$.

Приклад 38. Гальванічний елемент складається із свинцевого електрода, зануреного у $0,025 \text{ М}$ розчин плюмбум(ІІ) нітрату, ступінь дисоціації $\alpha_1 = 72 \%$, і магнієвого електрода, зануреного у $0,005 \text{ М}$ розчин магній нітрату, ступінь дисоціації якого $\alpha_2 = 88 \%$. Обчислити ЕРС цього елемента, записати рівняння електродних процесів та скласти його схему.

Розв'язання. Щоб визначити ЕРС елемента, треба обчислити електродні потенціали. Значення стандартних електродних потенціалів беремо з довідкових таблиць

$$\varphi^0(Pb^{2+}/Pb^0) = -0,13 \text{ В}; \quad \varphi^0(Mg^{2+}/Mg^0) = -2,36 \text{ В.}$$

Визначаємо концентрації йонів Mg^{2+} і Pb^{2+} в розчинах солей

$$[Pb^{2+}] = C_1 \cdot \alpha_1 \cdot k = 0,025 \cdot 0,72 \cdot 1 = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

$$[Mg^{2+}] = C_2 \cdot \alpha_2 \cdot k = 0,005 \cdot 0,88 \cdot 1 = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

За рівнянням Нернста розраховуємо значення електродних потенціалів

$$\varphi(Pb^{2+} / Pb) = \varphi^0 + \frac{0,059}{2} \lg [Pb^{2+}] = -0,13 + \frac{0,059}{2} \lg 1,8 \cdot 10^{-2} = -0,13 - 0,05 = -0,18 \text{ В.}$$

$$\varphi(Mg^{2+} / Mg) = \varphi^0 + \frac{0,059}{2} \lg [Mg^{2+}] = -2,36 + \frac{0,059}{2} \lg 4,4 \cdot 10^{-3} = -2,36 - 0,07 = -2,43 \text{ В.}$$

Оскільки $\varphi(Pb^{2+}/Pb^0) > \varphi(Mg^{2+}/Mg^0)$ то в гальванічному елементі свинцевий електрод є катодом і на ньому триває процес відновлення $Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb^0$.

Магнієвий електрод є анодом, на якому відбувається процес окиснення $Mg^0 - 2e \rightarrow Mg^{2+}$.
Обчислюємо ЕРС елемента

$$E = \varphi(\kappa) - \varphi(a) = \varphi(Pb^{2+}/Pb^0) - \varphi(Mg^{2+}/Mg^0) = -0,18 - (-2,43) = 2,25 \text{ В} > 0$$

Схема даного елемента: А (-)Mg | Mg²⁺ || Pb²⁺ | Pb К(+).

Відповідь: А (-)Mg | Mg²⁺ || Pb²⁺ | Pb (+) К.

Приклад 39. Гальванічний елемент складається з мідного електрода, зануреного в 0,001 М розчин купрум(II) сульфату, ступінь дисоціації якого становить $\alpha_1 = 90\%$, і мідного електрода, зануреного у 0,1М розчин купрум(II) сульфату, ступінь дисоціації якого $\alpha_2 = 63\%$. Обчислити ЕРС елемента, визначити напрям переміщення електронів у зовнішньому колі.

Розв'язання. Елемент, складений з однакових електродів, занурених у розчини того самого електроліту різної концентрації, називається концентраційним гальванічним елементом. ЕРС такого елемента дорівнює різниці потенціалів електродів, які входять до його складу. Обчислюємо концентрації однойменних катіонів, тобто

$$\text{Перший електрод: } [Cu^{2+}]_1 = C_1 \cdot \alpha_1 \cdot k = 0,001 \cdot 0,9 \cdot 1 = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

$$\text{Другий електрод: } [Cu^{2+}]_2 = C_2 \cdot \alpha_2 \cdot k = 0,1 \cdot 0,63 \cdot 1 = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

$$\text{Стандартний електродний потенціал міді } \varphi^0(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 \text{ В.}$$

За рівнянням Нернста обчислюємо потенціали першого та другого електродів, а саме:

$$\varphi_1 = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 9,0 \cdot 10^{-4} = 0,34 - 0,0898 = 0,25 \text{ В;}$$

$$\varphi_2 = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 6,3 \cdot 10^{-2} = 0,34 - 0,0345 = 0,3 \text{ В.}$$

Оскільки $\varphi_1 < \varphi_2$, то перший електрод буде слугувати негативним полюсом елемента, тому електрони в зовнішньому ланцюгу переміщуються від електрода з меншим потенціалом до електрода з більшим потенціалом.

Приклад 40. Обчислити за 25 °С ЕРС гальванічного елемента

Cu | CuSO₄ || Ti(NO₃)₂ | Ti з концентраціями солей 0,1 М CuSO₄ і 0,2 М Ti(NO₃)₂. Ступінь дисоціації купрум(II)сульфату становить – 40 %, а титан(II) нітрату – 80 %.

Розв'язання. Використавши табличні значення електродних потенціалів визначаємо ЕРС гальванічного елемента $\varphi^0(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 \text{ В}$; $\varphi^0(Ti^{2+}/Ti) = -0,335 \text{ В}$;

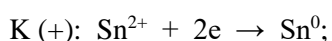
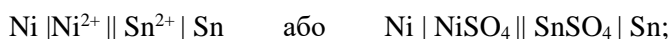
$$E = E^0(Cu/Cu^{2+}) - E^0(Ti/Ti^{2+}) = 0,34 + 0,335 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 \cdot 0,4 - \frac{0,059}{2} \lg 0,2 \cdot 0,8 = 0,681 \text{ В.}$$

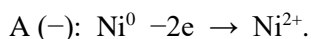
Відповідь: 0,681 В.

Приклад 41. Скласти схеми двох гальванічних елементів, в одному з яких нікель негативно заряджений стосовно зовнішнього кола, а в іншому – позитивно. Записати рівняння електродних процесів і сумарних струмоутворювальних реакцій. Розрахувати значення стандартних електродних потенціалів цих елементів.

Розв'язання. Якщо нікель – негативно заряджений електрод стосовно зовнішнього кола, то він виконує роль анода в гальванічному елементі, його електродний потенціал має бути меншим порівняно з катодом $\varphi^0(Ni^{2+}/Ni^0) = -0,25 \text{ В}$. Тому як катод можна використати, наприклад, олово. $\varphi^0(Sn^{2+}/Sn^0) = -0,14 \text{ В}$.

Запишемо схему гальванічного елемента, рівняння електродних реакцій та сумарне рівняння хімічної реакції

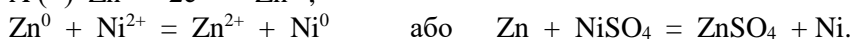
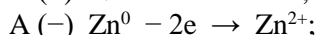
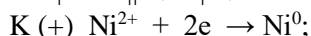




Позаяк $EPC = \varphi_{(к)} - \varphi_{(а)}$, то стандартне значення $EPC = EPC^0 = -0,14 - (-0,25) = 0,11 \text{ В}$.

Якщо нікель позитивно заряджений електрод стосовно зовнішнього кола, то він виконує роль катода в гальванічному елементі, і його потенціал має бути більшим порівняно з анодом. Як анод можна використати, наприклад, цинк $\varphi^0(Zn^{2+}/Zn^0) = -0,76 \text{ В}$.

Схема гальванічного елемента, рівняння електродних реакцій та сумарне рівняння хімічної реакції



$$EPC = \varphi_{(к)} - \varphi_{(а)}, \text{ то стандартне значення } EPC = E^0 = -0,25 - (-0,76) = 0,51 \text{ В}.$$

Відповідь: 0,51 В.

Приклад 42. Скласти схему гальванічного елемента, утвореного водневим електродом зі значенням рН: а) 4; б) 7 та електродами: а) магнієвим; б) мідним, які занурені в розчин солей цих самих металів з концентраціями

$[Mg^{2+}] = 0,1 \text{ моль/л}$, $[Cu^{2+}] = 1 \text{ моль/л}$. Записати рівняння електродних процесів, сумарне рівняння хімічної реакції. Обчислити величину ЕРС кожного гальванічного елемента.

Розв'язання. Обчислимо значення стандартних електродних потенціалів згідно з рівнянням Нернста

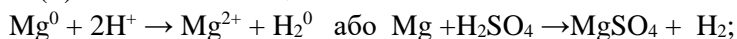
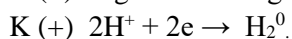
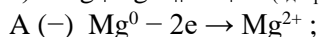
$$\varphi(Mg^{2+} / Mg) = -2,27 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -2,27 - 0,029 = -2,30 \text{ В};$$

$$\varphi(Cu^{2+} / Cu) = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 1 = 0,34 \text{ В}.$$

$$a) \varphi(H^+ / H_2) = -0,059 pH = -0,059 \cdot 4 = -0,24 \text{ В};$$

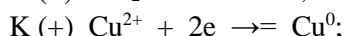
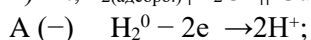
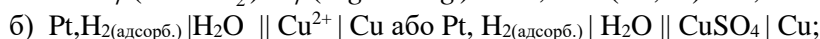
$$б) \varphi(H^+ / H_2) = -0,059 pH = -0,059 \cdot 7 = -0,41 \text{ В}.$$

У випадку: а) водневий електрод виконує роль катода ($-0,24 > -2,30$), а в випадку б) він є анодом ($-0,41 < +0,34$). Тоді схеми гальванічних елементів, рівняння електродних процесів і сумарне рівняння хімічної реакції:



$$EPC = \varphi_{(к)} - \varphi_{(а)};$$

$$\Delta E_{\tilde{N}} = \varphi(H^+ / H_2) - \varphi(Mg^{2+} / Mg) = -0,24 - (-2,30) = 2,06 \text{ В};$$



$$\Delta E_{\tilde{N}} = \varphi(Cu^{2+} / Cu) - \varphi(H^+ / H_2) = 0,34 - (-0,41) = 0,75 \text{ В}.$$

Відповідь: 0,75 В.

Приклад 43. ЕРС гальванічного елемента, утвореного з алюмінієвої пластинки, зануреної в розчин солі алюмінію з концентрацією 0,003 моль/л, і платинової пластинки, насиченої воднем і зануреної в розчин хлоридної кислоти, дорівнює 1,48 В. Скласти схему гальванічного елемента,

записати рівняння електродних процесів і сумарної струмоутворювальної хімічної реакції. Визначити концентрацію хлоридної кислоти в розчині.

Розв'язання. Розрахуємо потенціал алюмінієвого електрода

$$\varphi(\text{Al}^{3+} / \text{Al}) = -1,66 + \frac{0,059}{2} \lg 3 \cdot 10^{-3} = -1,66 + (-0,05) = -1,71 \text{ В}.$$

Потенціал водневого електрода

$$\varphi(\text{H}^+ / \text{H}_2) = E + \varphi(\text{Al}^{3+} / \text{Al}) = 1,48 + (-1,71) = -0,23 \text{ В}.$$

Обчислюємо концентрацію йонів $[\text{H}^+]$

$$\lg[\text{H}^+] = \varphi(\text{H}^+ / \text{H}_2) / 0,059 = -\frac{0,23}{0,059} = -3,90 \text{ В};$$

$$[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-3,90} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

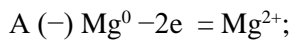
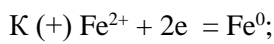
Оскільки хлоридна кислота – сильний електроліт ($\alpha = 1$), то її концентрація також дорівнює $1,26 \cdot 10^{-4}$ (моль/л).

Відповідь: $1,26 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Приклад 44. Скласти схему гальванічного елемента, в основу якого покладено реакцію, яка відбувається за наведеним рівнянням $\text{Mg} + \text{FeSO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{Fe}$.

Написати електродні рівняння анодного та катодного процесів. Обчислити ЕРС цього елемента, коли $[\text{Mg}^{2+}] = 0,1$ моль/л, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1$ моль/л.

Розв'язання. З сумарного рівняння хімічної реакції: окиснюється магній (анод), а відновлюється ферум (катод). Запишемо рівняння електродних реакцій, потенціали електродів та ЕРС елемента:



$$\varphi(\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}) = -2,27 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -2,27 - 0,029 = -2,30 \text{ В};$$

$$\varphi(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -0,44 - 0,029 = -0,469 \text{ В};$$

$$\Delta E_{\text{н}} = \varphi(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) - \varphi(\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}) = -0,469 - (-2,30) = 1,831 \text{ В}.$$

Відповідь: 1,831 В.

Приклад 45. З чотирьох наведених нижче металів вибрати ті пари, які дають найбільше та найменше значення стандартної ЕРС, що використовують для складення з них гальванічного елемента. Для будь-якого з них скласти схему, записати рівняння електродних процесів і сумарні хімічної реакції. Обчислити ЕРС цього гальванічного елемента, якщо концентрації солей металів для анода і катода дорівнюють 0,01 і 0,1 моль/л, відповідно, Ag, Cu, Al і Sn.

Розв'язання. Згідно з даними довідкових таблиць найбільша різниця стандартних значень електродних потенціалів буде для пари срібло і алюміній ($E_{\text{н}}^0 = 0,799 - (-1,662) = 2,461$), а найменша – срібло і мідь ($E_{\text{н}}^0 = 0,799 - 0,34 = 0,459$);

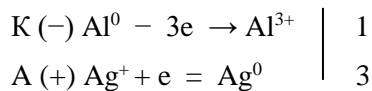
$$\varphi^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ В}; \quad \varphi^0(\text{Al}^{3+} / \text{Al}) = -1,662 \text{ В}.$$

$$\varphi^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,799 \text{ В}; \quad \varphi^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 \text{ В}.$$

Характеризуємо, наприклад, перший з цих елементів

схема срібло-алюмінієвого елемента – $\text{Al} | \text{Al}^{3+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$.

Рівняння електродних процесів



$\text{Al}^0 + 3\text{Ag}^+ = \text{Al}^{3+} + 3\text{Ag}^0$ – рівняння струмоутворюючої струмоутворювальної реакції.

Обчислюємо електродні потенціали анода і катода для заданих концентрацій солей алюмінію і срібла

$$\varphi(\text{Al}^{3+} / \text{Al}) = -1,66 + \frac{0,059}{3} \lg 0,01 = -1,66 + \frac{0,059}{3} (-2) = -1,7\text{В};$$

$$\varphi(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,8 + \frac{0,059}{1} \lg 1 \cdot 10^{-1} = 0,8 + 0,059 \cdot (-1) = 0,74\text{В}.$$

Тоді $\text{EPC} = 0,74 - (-1,70) = 2,44\text{В}$.

Відповідь: 2,44 В.

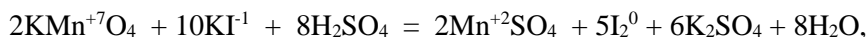
Приклад 46. Який гальванічний елемент називають концентраційним? Скласти схему, написати рівняння електродних процесів, і обчислити ЕРС гальванічного елемента, що утворений із срібних електродів, занурених у розчини AgNO_3 з концентраціями 0,01 і 0,1 моль/л.

Розв'язання: В концентраційному гальванічному елементі електродами є та сама окисно-відновна система, але з різними значеннями концентрацій потенціалоутворювальних іонів. У анода ця величина менша. Тому схема елемента в цьому випадку буде такою: $\text{Ag}|\text{Ag}^+(0,01)||\text{Ag}^+(0,1)|\text{Ag}$.

У дужках зазначені концентрації розчинів. В загальному випадку ЕРС концентраційного елемента з металічних електродів

$$\text{EPC} = \varphi^0(\hat{\text{e}} / \hat{\text{a}}^3\hat{\text{a}}) + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}]_{\hat{\text{a}}\hat{\text{a}}\hat{\text{a}}\hat{\text{a}}} - (\varphi^0(\hat{\text{e}} / \hat{\text{a}}^3\hat{\text{a}}) + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}]_{\hat{\text{a}}\hat{\text{a}}\hat{\text{a}}}) = \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Me}^{\hat{\text{a}}\hat{\text{a}}\hat{\text{a}}\hat{\text{a}}}]}{[\text{Me}^{\hat{\text{a}}\hat{\text{a}}\hat{\text{a}}}]}$$

Приклад 47. Для окисно-відновної реакції визначити напрям її перебігу, використовуючи значення стандартних електродних потенціалів окисника та відновника.



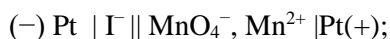
Записати рівняння анодного і катодного процесів, схему відповідного окисно-відновного гальванічного елемента. Обчислити стандартний електродний потенціал цього гальванічного елемента.

Розв'язання: Для перебігу реакції зліва направо (у прямому напрямі) потрібно, щоб окисно-відновний потенціал окисника був би більшим, ніж відновника, а з погляду електрохімічних процесів – електродний потенціал катода має бути більшим, ніж анода. В нашому випадку матимемо:



$$\text{Згідно з довідковими таблицями} \quad \varphi^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51\text{В}; \quad \varphi^0(\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0,53\text{В}.$$

потенціал катода більший, ніж потенціал анода. Тому реакція відбувається зліва направо. Тепер схема окисно-відновного елемента буде в іонно-молекулярному та молекулярному вигляді,



а рівняння анодного та катодного процесів збігаються з вже наведеними вище.

Приклад 48. Електрорушійна сила елемента $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{CH}_3\text{COOH}(\text{xM}) || 0,1 \text{ н XCE}$ дорівнює 0,571 В. Обчислити рН розчину та загальну концентрацію кислоти.

Розв'язування. Потенціал катода – 0,1 н ХСЕ – наведено в довідкових таблицях ($E_k = 0,288$ В). З рівняння $E_{PC} = E_k - E_a$ $E_a = E_k - E_{PC} = 0,288 - 0,517 = -0,283$ В.

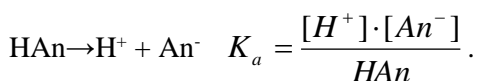
Потенціал водневого електрода (анода) зумовлений перебігом електрохімічної реакції $H^+ + e \rightarrow 1/2H_2$ і за рівнянням Нернста дорівнює

$$E_a = E^0(H^+ / \frac{1}{2}H_2) + 0,059 \lg \frac{a(H^+)}{a \cdot 0,5H_2} = -0,059 pH \text{ оскільки } E^0(H^+ / 1/2H_2) = 0B,$$

$$\text{а } a(H^+) \approx C(H^+) = 10^{-pH} \cdot \ddot{e}^{-1} \quad \dot{\lambda}(I_2) \approx \delta(I_2) = 1 \dot{\lambda} \dot{\delta} \ddot{e}^{-1}.$$

$$\text{Звідки } pH = \frac{-0,290}{-0,059} = 4,91 \quad [H^+] = 10^{-pH} = 1,2 \cdot 10^{-5} \ddot{e}^{-1}.$$

Оцтова кислота слабка. Отже, згідно з протолітичною рівновагою



$$\text{За умовою задачі } [H^+] = [An^-] \quad \tilde{N}(HAn) \approx [HAn] = \frac{[H^+]^2}{K_a} = \frac{(1,2 \cdot 10^{-5})^2}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 8,0 \cdot 10^{-6} \ddot{e}^{-1}.$$

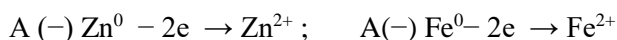
Відповідь: 4,91; $8,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Приклад 49. Як відбувається атмосферна корозія лудженого (покритого оловом) і оцинкованого заліза коли порушено цілісність покриття?

Розв'язання. Якщо корозія відбувається на повітрі, то це означає, що ми маємо нейтральне оксигеновмісне середовище.

$$\text{Оскільки } \varphi^0(Zn^{2+} / Zn) = -0,76B; \varphi^0(Fe^{2+} / Fe) = -0,44B; \varphi^0(Sn^{2+} / Sn) = -0,14B$$

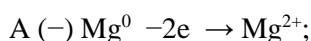
залізо в парі з цинком буде катодом (руйнуватись не буде), а в парі зі оловом – анодом (кородуватиме, або руйнуватиметься). Схеми відповідних корозійних пар і анодних процесів

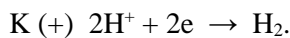
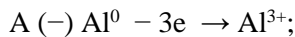
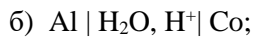
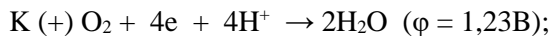


На катоді можливі два процеси – відновлення йонів $[H^+]$ води (потенціал водневого електрода якщо $pH = 7$ дорівнює $-0,41$ В) і відновлення кисню повітря (потенціал кисневого електрода якщо $pH = 7$ дорівнює $+0,82$ В). Тому на катоді в обох випадках буде відновлюватись кисень як система, яка має більший потенціал $K(+)$ $O_2 + 4e + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$.

Приклад 50. Яке металічне покриття називається анодним і яке – катодним? Який з наведених нижче металів може бути анодним і катодним покриттям для виробу з Al, яке перебуває а) у вологому повітрі, яке містить кислі гази – CO_2 і SO_2 ; б) у сильно кислому безповітряному середовищі: Mg, Ni, Cr, Be, Co, Cu? Навести по одному прикладу повних характеристик корозійних пар різних типів.

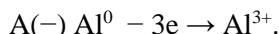
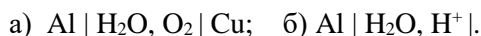
Розв'язання. Анодним є покриття з металу, що має менший потенціал, ніж потенціал металу виробу, а у металу катодного покриття потенціал навпаки більший, ніж потенціал металу виробу. Тому анодними покриттями для алюмінію будуть Mg і Be; У разі пошкодження анодного покриття кородує металеве покриття. Катодними будуть метали – Cr, Co, Ni, Cu. Подаємо повну характеристику двох корозійних пар різних типів, які утворюються у разі порушення шару покриття:



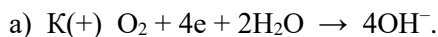


Приклад 51. Алюміній склепано з міддю. Який з металів буде руйнуватися, якщо ці метали перебувають: а) у вологому повітрі; б) у безкисисеновому електроліті з $pH < 7$? Подати повні характеристики утворених корозійних пар.

Розв'язання. Алюміній має менше значення стандартного електродного потенціалу, тому він буде виконувати роль анода в корозійних парах і руйнуватись:



У нейтральному середовищі (а) потенціали водневого та кисневого електродів будуть дорівнювати $-0,41$ та $0,82$ В, відповідно. Тому на катоді в цьому випадку буде відновлюватись кисень:

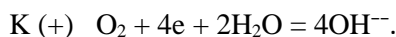
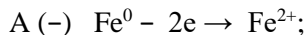
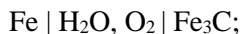


На катоді у другому випадку більший потенціал буде у катіона $[H^+]$ в кислоті, ніж у воді (≥ 0 і становитиме $-0,41$ В, відповідно);



Приклад 52. Описати процес електрохімічної корозії сталюого виробу у вологому повітрі в наслідок чого утворюється іржа на поверхні цього виробу. У цьому випадку треба врахувати, що на поверхні заліза є ділянки, заповнені ферум(ІІІ) карбідом Fe_3C (цементитом), які виконують роль катода у мікрокорозійних парах.

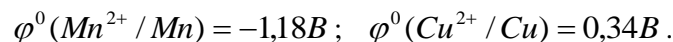
Розв'язання. Наведемо повну схему корозійної пари:



Завдяки вторинному процесу окиснення йонів феруму(ІІ) киснем повітря на поверхні виробу утворюється іржа згідно рівняння $4Fe^{2+}(OH)_2 + O_2 = 4Fe^{3+}O(OH) + 2H_2O$.

Приклад 53. Описати як відбувається корозія марганцю, що контактує з міддю в розчині хлоридної кислоти ($pH < 7$). Написати рівняння анодного та катодного процесів. Скласти схему утвореного у цьому випадку корозійного елемента.

Розв'язання. Стандартні електродні потенціали для обраних пар набувають значень



В утвореному гальванічному елементі марганець буде анодом, а мідь – катодом, тобто анодний процес: $Mn^0 - 2\bar{e} = Mn^{2+}$ – корозія;

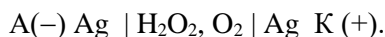
катодний процес: $2H^0 + 2\bar{e} = H_2$ – воднева деполяризація.

Схема корозійного елемента: $A (-) Mn | HCl | Cu K(+)$.

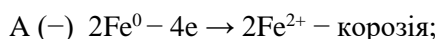
Приклад 54. Визначити, які корозійні процеси відбуваються при $pH = 7$ у разі пошкодження срібного покриття, нанесеного на залізо H^+ / H_2 .

Розв'язання. У місці пошкодження срібного покриття утворюється гальванічний елемент Ag/Fe , в якому анодом буде залізо $\varphi^0 (Fe^{2+} / Fe) = -0,44V$,

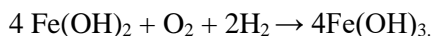
а катодом – срібло $\varphi^0 (Ag^+ / Ag) = 0,80V$. Схема цього елемента має такий вигляд:



На електродах відбуваються такі хімічні реакції:



Утворений нерозчинений гідроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$ згодом окиснюється до $\text{Fe}(\text{OH})_3$ за такою реакцією



Приклад 55. У разі порушення цілісності поверхневого шару мідного покриття на цинку в кислому середовищі утворюється гальванічний елемент, який відповідає такій схемі:



Наслідком процесів, які в ньому відбуваються, буде корозія цинку. Протягом 35 с. на катоді виділилось 0,07 л водню (н. у.). Визначити масу цинку, що розчинився за цей час, та силу струму, яка виникає в гальванічному елементі.

Розв'язання. Відповідно до закону еквівалентів

$$\frac{m(\text{Zn})}{M(\hat{\hat{a}})\text{Zn}} = \frac{V(\text{H}_2)}{V(\hat{\hat{a}})\text{H}_2}.$$

де $M_{(\text{екв})} \text{Zn}$ – молярна маса еквівалента цинку, що становить – 32,7 г/моль; $V_{(\text{екв})}\text{H}_2$ – молярний об'єм еквівалента водню (11,2 л/моль); $m(\text{Zn})$ – маса цинку, що розчинився на аноді г; $V(\text{H}_2)$ – об'єм водню (л) що виділився на катоді.

За формулою $\frac{m(\text{Zn})}{M(\hat{\hat{a}})\text{Zn}} = \frac{V(\text{H}_2)}{V(\hat{\hat{a}})\text{H}_2}$ визначимо масу цинку

$$m(\text{Zn}) = \frac{M(\hat{\hat{a}})\text{Zn} \cdot V(\text{H}_2)}{V(\hat{\hat{a}})\text{H}_2} = \frac{32,7 \cdot 0,07}{11,2} = 0,205 \text{ г}.$$

Силу струму в гальванічному елементі визначимо згідно з першим законом Фарадея

$$I = \frac{m(\text{Zn}) \cdot F}{M(\hat{\hat{a}})\text{Zn} \cdot t} = \frac{0,205 \cdot 96500}{32,7 \cdot 35} = 17,28 \text{ А}.$$

тут I – сила струму, А; F – стала Фарадея, Кл/моль; t – час, с.

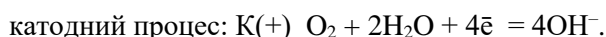
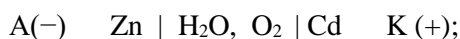
Відповідь: 17,28 А.

Приклад 56. Як відбувається корозія цинку, що перебуває у контакті з кадмієм: а) у нейтральному розчині, що містить кисень; б) у кислому розчині.

Скласти схеми корозійних елементів. Написати рівняння процесів, які відбуваються на електродах. Який склад продуктів корозії?

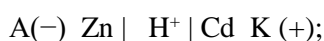
Розв'язання. Складаємо схеми гальванічних корозійних елементів та записуємо процеси, що відбуваються на катоді й аноді. Цинк має більш негативніший потенціал (–0,76 В), ніж кадмій (–0,4 В), тому він є анодом, а кадмій – катодом.

а) Схема корозійного елемента, коли метали контактують за $\text{pH} = 7$, що містить кисень



Продуктом корозії буде $\text{Zn}(\text{OH})_2$;

б) Схема корозійного елемента, коли метали контактують у кислому розчині:



анодний процес: $A(-) Zn^0 - 2\bar{e} = Zn^{2+}$;

катодний процес: $K(+)\ 2H^+ + 2\bar{e} = H_2$.

Відповідь: Продуктом корозії будуть іони Zn^{2+} в розчині.

1.9. Задачі для самостійного розв'язання

1. Яке значення має потенціал водневого електрода, при: а) рН = 10; б) рН = 3
2. Розрахуйте потенціал цинкового електрода, зануреного в 0,001М розчин $ZnCl_2$
 $\varphi^0(Zn^{2+}/Zn) = -0,76V$.
3. Які процеси будуть спостерігатися, якщо шматочок металевого калію помістити у розчин аргентум(I) нітрату?
4. Як зміниться маса цинкової пластинки при зануренні її у розчини таких солей: $AgNO_3$, $Ni(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$?
5. Обчислити стандартну ЕРС елемента, в якому проходить реакція за рівнянням
 $Mg^0 + Pb^{2+} = Mg^{2+} + Pb^0$.
6. Визначте електродний потенціал кадмію, що міститься в 0,03М розчині $CdSO_4$, якщо ступінь електролітичної дисоціації солі $\alpha = 30\%$.
7. Марганцевий електрод у розчині однойменної солі має потенціал 1,23В. Обчислити концентрацію йонів Mn^{2+} (моль/л). Відповідь: $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.
8. За якої концентрації йонів Zn^{2+} (моль/л) потенціал цинкового електрода буде на 0,015 В менший, від його стандартного електродного потенціалу?
9. Срібло не витісняє водень з кислот. Чому? Якщо до срібної дротини, зануреної в розчин кислоти торкнутися цинковою дротинкою, то на поверхні срібної дротини починається бурхливе виділення водню. Пояснити це явище. Скласти молекулярні та йонні рівняння цих реакцій.
10. Потенціал манганового електрода, зануреного в розчин солі (Mn^{2+}), дорівнює $-1,1$ В. Визначити концентрацію йонів Mn^{2+} в цьому розчині, якщо $\varphi^0(Mn^{2+}/Mn^0) = -1,18$ В?
11. За якої концентрації йонів Cu^{2+} (у моль/л) значення потенціалу мідного електрода дорівнює стандартному потенціалу водневого електрода? Відповідь: $2,985 \cdot 10^{-12}$ моль/л.
12. У дві посудини з блакитним розчином мідного купоросу помістили: в першій цинкову пластинку, в другій – пластинку зі срібла. В якій посудині колір розчину поступово пропадає? Чому? Скласти електронне та молекулярне рівняння відповідної реакції.
13. Збільшиться, зменшиться або залишиться незмінною маса срібної пластинки у разі взаємодії її з розчинами: а) $CuSO_4$; б) $MgSO_4$; в) $Pb(NO_3)_2$? Чому? Скласти електронні та молекулярні рівняння відповідних реакцій.
14. За якої концентрації йонів Zn^{2+} (у моль/л) потенціал цинкового електрода буде на 0,015 В менший, ніж його стандартний електродний потенціал? Відповідь: 0,31 моль/л.
15. Збільшиться, зменшиться або залишиться незмінною маса кадмієвої пластинки у разі взаємодії її з розчинами: а) $AgNO_3$; б) $ZnSO_4$; в) $NiSO_4$? Чому? Скласти електронні та молекулярні рівняння відповідних реакцій.
16. Визначити потенціал срібного електрода в розчині, що містить 0,01 моль/л $AgCl$ та 0,01 моль/л $AgNO_3$. Обчислити помилку, яка буде внесена у розрахунки, якщо не враховувати йонну силу розчину.
17. Визначити потенціал нікелевого електрода в розчині, що містить 0,01 моль/л нікель(II) хлориду, 0,01 моль/л нікель(II) сульфату.
18. Скласти схему гальванічного елемента, в якому протікає реакція $Ag^+ + Cl^- = AgCl$.
19. Скласти схеми гальванічних елементів, в одному з яких нікель – анод, а другому – анод. Написати для кожного з цих елементів електронні рівняння електродних процесів, загальне рівняння хімічної реакції, що проходить при роботі обраного гальванічного елемента.

20. Скласти схему та обчислити ЕРС концентраційного гальванічного елемента, складеного з нікелевих електродів, за концентрації солей $[\text{Ni}^{2+}] = 0,01$ моль/л; 1,0 моль/л. За якої концентрації електролітів даний гальванічний елемент припинить роботу?
21. Визначити, які електродні процеси відбуваються в гальванічному елементі, утвореному з електродів $\text{Co} | \text{Co}^{2+}$ і $\text{Sn} | \text{Sn}^{2+}$. Складіть схему цього елемента.
22. Розчинність $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ у воді за 25°C становить $1,6 \cdot 10^{-8}$ моль/кг. Обчислити ЕРС елемента $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{HCl} (\text{pH} = 0) | \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ (насич. р-н $|\text{Cu}$ за 25°C).
23. ЕРС гальванічного елемента $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{HCl} | \text{AgCl} | \text{Ag}$ за 25°C становить 0,322 В. Чому дорівнює рН розчину HCl ?
24. Скласти схему, написати електронні рівняння електродних процесів, обчислити ЕРС мідно-кадмієвого гальванічного елемента, за концентрації йонів $[\text{Cd}^{2+}] = 0,8$ моль/л, а $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01$ моль/л. Відповідь: 0,687 В.
25. Скласти схеми двох гальванічних елементів, в одному з яких мідь була би катодом, а в іншому – анодом. Написати для кожного з цих елементів електронні рівняння реакцій, які відбуваються на катоді й аноді.
26. Визначити добуток розчинності плумбум(II) сульфату, якщо потенціал свинцевого електрода, який міститься в насиченому розчині PbSO_4 , стосовно водневого електрода дорівнює $-0,356$ В.
27. За якої умови буде працювати гальванічний елемент, електроди якого зроблені з одного металу? Скласти схему, написати електронні рівняння електродних процесів і обчислити ЕРС гальванічного елемента, в якому один нікелевий електрод перебуває в розчині нікелю хлориду з концентрацією 0,001 моль/л, а інший такий самий електрод – у розчині нікель сульфату з концентрацією 0,01 моль/л. Відповідь: 0,0295 В.
28. Скласти схему, написати електронні рівняння електродних процесів, обчислити ЕРС гальванічного елемента, що складається з пластин свинцю та магнію, занурених у розчини відповідних солей з концентрацією йонів $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Mg}^{2+}] = 0,01$ моль/л. Чи зміниться ЕРС цього елемента якщо концентрацію кожного з йонів збільшити в однакову кількість разів? Відповідь: 2,244 В.
29. Скласти схеми двох гальванічних елементів, в одному з яких нікель є катодом, а в іншому – анодом. Написати для кожного з цих елементів електронні рівняння реакцій, які відбуваються на катоді й аноді.
30. Залізна та срібна пластини з'єднані зовнішнім провідником і занурені в розчин сульфатної кислоти. Скласти схему цього гальванічного елемента, написати електронні рівняння процесів, які відбуваються на аноді і катоді.
31. Скласти схему, написати електронні рівняння електродних процесів, обчислити ЕРС гальванічного елемента, що складається з пластин кадмію та магнію, занурених у розчини відповідних солей з концентраціями йонів $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}] = 1$ моль/л. Чи зміниться значення ЕРС, якщо концентрацію кожного з йонів понизити до 0,01 моль/л? Відповідь: 1,967 В.
32. Скласти схему гальванічного елемента, що складається з пластин цинку і заліза, занурених у розчини їхніх солей. Написати електронні рівняння реакцій, які відбуваються на катоді й аноді. Якої концентрації треба було б взяти розчин заліза (моль/л), щоб ЕРС елемента дорівнювала нулю, якщо $[\text{Zn}^{2+}] = 0,001$ моль/л? Відповідь: $1,12 \cdot 10^{-14}$ моль/л.
33. ЕРС електролітичної комірки, яка складається з хінгідронного та хлорсрібного електродів у 0,5 М розчині натрій броміду за 25°C дорівнює 0,248 В. Обчислити концентрацію йонів $[\text{H}^+]$ та $[\text{OH}^-]$, а також рН розчину.
34. З ясувати, збільшиться, зменшиться чи залишиться без змін маса цинкової пластинки внаслідок її взаємодії з розчинами солей AgNO_3 , MgSO_4 , CuSO_4 ? Чому? Скласти електронні та молекулярні рівняння відповідних реакцій.
35. Потенціал срібного електрода в розчині AgNO_3 становить 95% від значення його стандартного електродного потенціалу. Чому дорівнює полярність розчину аргентум(I) нітрату?
36. Мідь не витискує водень із розведених кислот. Чому? Якщо до мідної пластинки, зануреної в розчин кислоти, доторкнутися цинковою, то на міді розпочнеться бурхливе виділення водню. Пояснити це явище, склавши рівняння анодного й катодного процесів. Написати рівняння хімічної реакції, яка відбувається.

37. Розрахуйте умовний реальний потенціал насиченого (по калій хлориду) каломельного електрода (другого роду) $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$ за кімнатної температури, якщо стандартний потенціал даного електрода за кімнатної температури дорівнює $E^\circ = 0,2682 \text{ В}$, розчинність калій хлориду в 100 г води при цій температурі – 35,5 г, густина насиченого розчину калій хлориду – $1,1623 \text{ г/см}^3$, коефіцієнт активності хлорид-іонів $f(\text{Cl}^-) = 0,694$.

38. Залізний виріб покрили нікелем. Яке це покриття – анодне чи катодне? Чому? Скласти електродні рівняння анодного й катодного процесів корозії цього виробу у разі порушення цілісності покриття у вологому повітрі та в середовищі хлоридної кислоти. Які продукти корозії утворюються в першому та в другому випадках?

39. Залізний виріб покрили кадмієм. Яке це покриття – анодне чи катодне? Чому? Скласти електронні рівняння анодного й катодного процесів корозії цього виробу у разі порушення цілісності покриття у вологому повітрі та в середовищі сульфатної кислоти. Які продукти корозії утворюються в кожному із випадків?

40. Визначте, які корозійні процеси відбуваються в нейтральному середовищі при пошкодженні срібного покриття, нанесеного на нікель.

41. Опишіть перебіг корозії цинку, що контактує з сріблом в розчині хлоридної кислоти (середовище кисле). Складіть рівняння анодного та катодного процесів. Складіть схему утвореного при цьому корозійного елемента.

1.10. Теоретичні запитання

1. Що таке стандартний електродний потенціал металу?
2. Від яких чинників залежить величина стандартного електродного потенціалу металів?
3. Які властивості металів взято за основу складання ряду стандартних електродних потенціалів?
4. У чому полягає суть концентраційної поляризації гальванічного елемента?
5. Що таке електрорушійна сила гальванічного елемента?
6. Які висновки про відносну активність металів можна зробити з ряду стандартних електродних потенціалів? Навести приклади найактивніших і найпасивніших металів.
7. Які знаки мають катод і анод у гальванічних елементах та при електролізі?
8. Які хімічні процеси відбуваються на електродах при зарядці і розрядці свинцевого акумулятора?
9. Які хімічні процеси відбуваються на електродах при зарядці і розрядці нікель–кадмієвого акумулятора?
10. Які хімічні процеси відбуваються на електродах при зарядці і розрядці залізо–нікелевого акумулятора?
11. Скласти схеми двох гальванічних елементів, в одному з яких залізо є катодом, в другому анодом. Написати рівняння реакції, які відбуваються на електродах.
12. Скласти схему гальванічного елемента, в якому нікель окиснюється. Написати рівняння реакції, які відбуваються на електродах.
13. Скласти схему гальванічного елемента, в якому відбувається відновлення срібла. Написати рівняння реакції, які відбуваються на електродах.
14. Які метали неможна отримати шляхом катодного відновлення з водних розчинів і чому?
15. Що таке розчинний анод? Які процеси відбуваються на розчинному аноді?
16. Які знаки мають катод та анод у гальванічних елементах та при електролізі?
17. У чому полягає суть хімічної та електрохімічної корозії металів?
19. Що таке воднева й киснева деполяризація?
19. Які чинники впливають на швидкість корозії?
20. Якими засобами можна захистити метали від корозії в промисловості? Навести приклади електрохімічного захисту металів від корозії у промисловості.
21. Чим відрізняються анодні та катодні металеві покриття? Які процеси відбуваються у разі порушенні їх цілісності в кислому середовищі?
22. Які електроди належать до електродів I та II роду? Навести приклади.

23. Які функції виконують індикаторні електроди та електроди порівняння? Назвати вимоги, які до них висуваються.
24. В яких координатах будують криві потенціометричного титрування? Навести схематичне зображення цих кривих. Пояснити чим зумовлений вибір координат.
25. Які індикаторні електроди застосовують для визначення рН розчинів?
26. Схематично зобразити будову скляного електрода. Як визначають потенціал цього електрода? Назвати переваги та недоліки скляного електрода.
27. Стандартний окисно-відновний потенціал. Визначення.
28. Переваги та недоліки потенціометричного титрування перед іншими методами.
29. Для чого платинову пластинку в водневому електроді покривають платиновою черню?
30. Чому водень, який використовується в водневому електроді, ретельно очищають?
31. Чому скляний електрод не можна використовувати для вимірювання рН в сильно лужних розчинах?

1.11. Завдання для самостійного опрацювання

1. На якому принципі ґрунтується потенціометричне визначення рН розчину?
2. За допомогою яких електродів можна виміряти рН потенціометричним методом?
3. Чи можна ЕРС гальванічного елемента вимірювати за допомогою вольтметра? Якщо ні, то чому?
4. Приведіть класифікацію електродів та гальванічних елементів.
5. Дати загальну характеристику методу та прийомам потенціометрії.
6. Які індикаторні електроди застосовуються для визначення рН розчинів ?
7. Які функції виконують індикаторні електроди та електроди порівняння? Наведіть вимоги, які до них висуваються.
8. Для чого застосовують елемент Вестона? Яка його будова?
9. Чим відрізняється концентрація розчину від активності? Коли ці поняття є тотожні?
10. В яких координатах будують криві потенціометричного титрування? Наведіть схематичне зображення цих кривих та поясніть чим обумовлений вибір координат.
11. Що таке поляризація (концентраційна та хімічна) електродів?
12. Загальна характеристика окисно-відновних елементів.
16. Суть потенціометричного методу визначення рН розчинів і біологічних рідин.
17. Криві потенціометричного титрування. Визначення точки еквівалентності графічним методом.
18. Будова і принцип дії водневого електрода.
19. Будова і принцип дії електрода порівняння.
20. Будова і принцип дії скляного електрода.
21. Будова і принцип дії мембранного електрода.
22. Хронопотенціометричне титрування. Основи методу значення.
23. Які фізико-хімічні характеристики можна визначати методом прямої потенціометрії? Потенціометричного титрування?
24. Чому в прямій потенціометрії надають перевагу використанню кола без перенесення заряду?
25. Як визначити тепловий ефект реакції методом потенціометрії?

1.12. Запитання для самоконтролю

1. Що таке гальванічний елемент? Як вимірювати ЕРС гальванічного елемента?
2. Як виникає електродний потенціал? Який фізичний зміст цього поняття?
3. Від яких чинників залежить електродний потенціал? Фізичний зміст стандартного значення електродного потенціалу.

4. Чому неможливо експериментально визначити абсолютну величину електродного потенціалу? Що таке відносний електродний потенціал?
5. Як записують схему електрода, рівняння електродної реакції?
6. Навести приклади класифікацій електродів за різними чинниками.
7. Який електрод називають стандартним?
8. Де використовуються електроди другого роду?
9. Які електроди використовують як електроди порівняння? Чому?
10. До якого типу електродів належить хінгідронний електрод? Чому його можна використовувати для вимірювання рН?
11. Які особливості рівняння Нернста для обчислення електродного потенціалу металевих електродів?
12. В чому полягають переваги та недоліки скляного електрода порівняно з водневим?
13. Зобразити схему, рівняння електродної реакції та рівняння Нернста водневого електрода. Стандартний потенціал водневого електрода.
14. Записи схем гальванічних елементів, рівняння анодного та катодного процесів, сумарної струмоутворювальної реакції.
15. Як заряджені анод і катод гальванічного елемента до зовнішнього електричного кола?
16. ЕРС якого елемента не залежить від величин стандартних електродних потенціалів?
17. Що таке електрорушійна сила та розрядна напруга гальванічного елемента? Як пов'язані між собою ці поняття?
18. Назвати класифікацію хімічних джерел електричного струму та гальванічних елементів.
19. Що таке паливні елементи та перспективи використання їх у майбутньому.
20. У чому виявляються особливості акумуляторів, як відрізнити їх від гальванічних елементів? Описати роботу свинцевого та лужного акумуляторів.
21. Що таке корозія? На які типи поділяється корозія? Які умови перебігу електрохімічної корозії?
22. Чим відрізняються схеми корозійних пар від схем відповідних гальванічних елементів? Записати приклади рівнянь катодних процесів у чотирьох найпоширеніших середовищах.
23. Що таке анодне, катодне покриття? Які метали можна використовувати як анодні та катодні покриття?
24. Які переваги та недоліки мають анодні (катодні) покриття?
25. Фізичний зміст електрохімічних методів захисту металів від корозії: протекторний захист та метод зовнішнього потенціалу.

1.13. Тестові завдання з теми “Потенціометричні методи аналізу”

1. Електрохімічний аналіз, який відбувається з перебігом електрохімічної реакції на електродах електрохімічної комірки це:
 - а) високочастотна кондуктометрія;
 - б) потенціометрія;
 - в) кулонометрія;
 - г) вольтамперометрія.
2. Потенціометричні методи засновані на:
 - а) залежності електропровідності розчинів електролітів від їхньої концентрації;
 - б) залежності електрорушійної сили гальванічного елемента від концентрації речовини, яку аналізують;
 - в) залежності кількості електрики, яку витрачено на проведення електрохімічної реакції з досліджуваною речовиною, від її концентрації у розчині;
 - г) використанні явища поляризації мікроелектрода й одержанні кривих, які описують залежність сили струму від прикладеної напруги.
3. У потенціометричному титруванні досліджуваного розчину поблизу точки еквівалентності спостерігається різка зміна показника:

- а) сили струму;
 - б) дифузійного струму;
 - в) електродного потенціалу;
 - г) кількості електрики.
- 4.** Електрод, потенціал якого залежить від концентрації досліджуваного розчину відповідно до рівняння Нернста, називається:
- а) ртутним крапельним;
 - б) індикаторним електродом;
 - в) електродом порівняння.
- 5.** У потенціометричному методі аналізу використовують як електрод порівняння:
- а) окисно-відновний електрод;
 - б) ртутний крапельний електрод;
 - в) платиновий точковий електрод;
 - г) каломельний електрод.
- 6.** До потенціометричних методів аналізу зачисляють:
- а) пряму потенціометрію;
 - б) кондуктометрію;
 - в) кулонометрію.
- 7.** Потенціометричні методи засновані на вимірюванні:
- а) об'єму доданого реагенту;
 - б) температури;
 - в) електрорушійних сил.
- 8.** Яке рівняння відомого вченого застосовують у потенціометрії:
- а) Кіргофа; б) Нернста; в) Менделєєва-Клапейрона.
- 9.** Електрод, потенціал якого залежить від концентрації (активності) визначуваного йона, називають:
- а) порівняння; б) йонообмінним; в) індикаторним.
- 10.** Залежність величини електродного потенціалу від концентрації йона у досліджуваному розчині описується:
- а) рівнянням Нернста;
 - б) рівнянням Ільковича;
 - в) законом Фарадея;
 - г) рівнянням Кольрауша.
- 11.** Диференціальну залежність потенціометричного титрування будують в координатах:
- а) $E - V_{\text{титр.}}$;
 - б) $\Delta E / \Delta V - V_{\text{титр.}}$;
 - в) $\Delta V / \Delta E - V_{\text{титр.}}$
- 12.** Визначити основний чинник, від якого залежить величина стрибка електродного потенціалу в потенціометричному аналізі:
- а) швидкість хімічної реакції;
 - б) концентрація досліджуваного розчину;
 - в) різниця між значеннями нормальних потенціалів до і після точки еквівалентності;
 - г) йонна сила розчину;
 - д) електропровідність розчину.
- 13.** Електрод, у якого в місці його контакту з електролітом зі зміною напряду струму, відбувається хімічне перетворення зворотне тому, що відбувалося за початкового напряду струму, називається:
- а) порівняння;
 - б) зворотним;
 - в) незворотним.

- 14.** У потенціометрії як індикаторні використовують електроди:
- а) металічні та мембрані;
 - б) мембрані та йонообмінні;
 - в) металічні та неметалічні.
- 15.** Частіше всього як електроди порівняння використовують електроди
- а) з благородних металів;
 - б) малоактивних металів;
 - в) хлорсрібний;
 - г) каломельний.
- 16.** Як по-іншому можна назвати потенціал рідинного сполучення:
- а) концентраційний;
 - б) дифузійний;
 - в) температурний.
- 17.** Який з методів прямої потенціометрії найбільш поширений?
- а) визначення рН;
 - б) визначення точної концентрації реагенту;
 - в) визначення стандартного потенціалу.
- 18.** Який електрод, як індикаторний, найчастіше використовують для визначення рН розчину?
- а) хлорсрібний;
 - б) скляний;
 - в) каломельний.
- 19.** Який метод використовують для знаходження концентрації визначуваної речовини в пробах зі складною або невідомою основою?
- а) метод добавок;
 - б) метод осадження;
 - в) метод кислотно-основного титрування.
- 20.** Для яких речовин особливо зручно використовувати потенціометричне титрування:
- а) прозорих розчинів;
 - б) колоїдних розчинів;
 - в) забарвлених або непрозорих розчинів.
- 21.** Що вимірюють у некомпенсаційних методах потенціометричного титрування?
- а) струм, який виникає в гальванічному елементі;
 - б) різницю потенціалів системи;
 - в) активності йонів.
- 22.** Коефіцієнт, який виявляє в скільки разів електрод чутливіший до цих іонів, називається:
- а) коефіцієнтом селективності;
 - б) коефіцієнтом вибірковості;
 - в) індивідуальним коефіцієнтом.
- 23.** У твердих мембранних електродах йоночутливий елемент виготовляють з:
- а) скла;
 - б) благородного металу;
 - в) малорозчинної кристалічної речовини з іонним характером провідності.
- 24.** Як у рідинних йонселективних електродах відокремлюють розчин порівняння від аналізованого:
- а) за допомогою металічної перетинки;
 - б) тонким шаром органічної рідини;
 - в) зовсім не змішують.
- 25.** За допомогою чого в газових електродах відокремлюють розчин порівняння від аналізованого:

- а) газового прошарку або гідрофобної газонепроникної мембрани;
- б) гідрофільної газонепроникної мембрани;
- в) суміші сірководневого та чадного газів.

26. Вибрати головні переваги потенціометричного методу порівняно з іншими:

- а) швидкість і простота;
- б) точність і необхідність у малій кількості реагентів;
- в) дешевизна та малі похибки визначення.

27. Що є важливою перевагою потенціометричного титрування?

- а) швидкість;
- б) дешевизна;
- в) можливість автоматизації.

28. До яких методів зачисляють потенціометрію?

- а) механічних;
- б) фізичних;
- в) електрохімічних;
- г) хімічних.

29. Для потенціометричного визначення рН розчинів використовують пару електродів, а саме, індикаторний електрод – електрод порівняння:

- а) скляний – хлорсрібний;
- б) каломельний – хлорсрібний;
- в) хінгідронний – сурьм'яний;
- г) сульфатнокислий ртутний – хлорсрібний;
- д) скляний – каломельний.

30. Для кількісного визначення заліза потенціометричним методом окиснення-відновлення як індикаторний електрод застосовують:

- а) скляний;
- б) хлорсрібний;
- в) хінгідронний;
- г) сульфатнокислий ртутний;
- д) платиновий.

31. Які електроди використовують для потенціометричного титрування?

- а) індикаторний електрод і електрод порівняння;
- б) мідний електрод і скляний електрод;
- в) платиновий електрод і цинковий електрод;
- г) водневий електрод і скляний електрод;
- д) срібний електрод і платиновий електрод.

32. Яка зміна спостерігається у разі потенціометричного титрування на його кривій біля точки еквівалентності ?

- а) спостерігається різка зміна потенціалу (стрибок титрування);
- б) потенціал майже не змінюється;
- в) потенціал поступово зменшується;
- г) потенціал поступово зростає;
- д) потенціал відразу спадає до нуля.

33. У потенціометричному титруванні досліджуваного розчину поблизу точки еквівалентності спостерігають різку зміну величини:

- а) електродного потенціалу;
- б) сили струму;
- в) дифузійного струму;
- г) опору;
- д) інтенсивності флуоресценції.

34. Концентрацію оцтової кислоти в досліджуваному розчині визначають методом потенціометричного титрування. Вибрати індикаторний електрод:

- а) скляний;
- б) цинковий;
- в) хлорсрібний;
- г) ртутний;
- д) каломельний.

35. Вибрати індикаторний електрод для потенціометричного титрування ацетатної кислоти?

- а) скляний;
- б) хлорсрібний;
- в) срібний;
- г) платиновий;
- д) каломельний.

36. Аналіз суміші сильної та слабкої кислоти можна виконати потенціометрично, застосовуючи як індикаторний електрод:

- а) скляний;
- б) хлорсрібний;
- в) каломельний;
- г) платиновий;
- д) кисневий.

37. Треба визначити концентрацію йонів $[H^+]$ в розчині з $pH = 8$. Яка система електродів придатна для цього?

- а) хінгідронний, хлорсрібний;
- б) хінгідронний, скляний;
- в) скляний, водневий;
- г) скляний, хлорсрібний;
- д) хлорсрібний, каломельний.

38. Як визначають точки еквівалентності у потенціометричному титруванні?

- а) за зміною ЕРС;
- б) випаданням осаду;
- в) виділенням газу;
- г) розчинністю осаду;
- д) зміною температури реакції.

39. Назвати метод, який можна використати для визначення загальної сольової концентрації розчину:

- а) кулонометрія;
- б) потенціометрія;
- в) кондуктометрія;
- г) електрогравіметрія;
- д) вольтамперометрія.

40. Потенціометрія – це метод аналізу, який ґрунтується на вимірюванні:

- а) потенціалу індикаторного електрода;
- б) потенціалу електрода порівняння;
- в) потенціалу окисно-відновної системи;
- г) потенціалу дифузного шару;
- д) дзета-потенціал.

41. Електроди порівняння – це електроди:

- а) виготовлені з інертних металів;
- б) потенціал яких відомий і не залежить від зміни концентрації досліджуваного йона;
- в) потенціал яких залежить від концентрації певного виду йона;

- г) цинковий, каломельний;
д) першого роду.

Відповіді: 1–б; 2–б; 3–в; 4–б; 5–д; 6–а; 7–в; 8–б; 9–в; 10–б; 11–б; 12–б; 13–б; 14–а; 15 –г; 16–б; 17–б; 18–б ; 19–а; 20–в; 21–в ; 22–а; 23–в; 24–б; 25–г; 26–б; 27–в; 28–а; 29–д ; 30–а; 31–б; 32–а; 33–а; 34–а; 35–а; 36–а; 37– г; 38–а; 39–б; 40–в; 41–б.

1.14. Довгострокове завдання з теми “Потенціометричні методи аналізу”

1. Визначте електродний потенціал магнію, що міститься в 0,05М розчині MgCl_2 , якщо ступінь електролітичної дисоціації солі $\alpha = 32\%$.
2. Як зміниться маса мідної дротини зануреної в розчині солей: AgNO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$?
3. Визначити електродний потенціал магнієвого електрода в розчині, що містить 0,00125 моль/л $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ та 0,0003 моль/л MgCl_2 .
4. Визначити електродний потенціал нікелевого електрода в розчині, що містить 0,01 моль/л NiBr_2 та 0,01 моль/л $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Обчислити помилку, яка буде внесена у розрахунки, якщо не враховувати йонну силу розчину.
5. Визначити потенціал цинкового електрода в розчині, що містить 0,01 моль/л ZnCl_2 та 0,01 моль/л ZnSO_4 . Обчислити помилку, внесена у розрахунки, при не врахуванні йонної сили розчину.
6. Потенціал мідного електрода в розчині CuCl_2 становив 80 % від значення його стандартного електродного потенціалу. Чому дорівнює концентрація іонів Cu^{2+} (у моль/л)?
7. Який гальванічний елемент називається концентраційним? Скласти схему, написати електронні рівняння електродних процесів і обчислити ЕРС гальванічного елемента, що складається з пластин срібла, занурених: перша у розчин AgNO_3 з концентрацією 0,01 моль/л, а друга у розчин AgNO_3 з концентрацією 0,1 моль/л. Відповідь: 0,059 В.
8. Скласти схему гальванічного елемента, у якому електродами є кадмієва і залізна пластинки, занурені в розчини їхніх іонів з концентрацією 0,1 моль/л. Який метал є анодом, який катодом? Напишіть рівняння окисно-відновної реакції, що протікає в цьому гальванічному елементі, і обчисліть його ЕРС.
9. Запишіть схему гальванічного елемента, у якому перебігає дана реакція
 $\text{Cu} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Hg}$.
10. Скласти схему гальванічного елемента, в основі якого покладена реакція, яка відбувається за рівнянням $\text{Ni} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$. Написати електронні рівняння анодного і катодного процесів. Обчислити ЕРС цього елемента, за концентрації йонів $[\text{Ni}^{2+}] = 0,01$ моль/л, $[\text{Pb}^{2+}] = 0,0001$ моль/л. Відповідь: 0,064 В.
11. Як відбувається атмосферна корозія лудженого й оцинкованого заліза внаслідок порушення цілісності покриття? Скласти рівняння катодного й анодного процесів, які при цьому відбуваються.
12. Визначити добуток розчинності цинк оксалату, якщо електродний потенціал цинкового електрода, який міститься в насиченому розчині ZnC_2O_4 , стосовно водневого електрода дорівнює – 0,986 В.
13. Визначити добуток розчинності гідраргірум(I) хлориду, якщо електродний потенціал ртутного електрода, який міститься в насиченому розчині Hg_2Cl_2 , стосовно скляного електрода дорівнює +0,510 В.
14. ЕРС електролітичної комірки, яка складається з водневого електрода та каломельного електрода у 0,1 М розчині калію хлориду за 25 °С дорівнює 0,624 В. Розрахувати рН та рОН даного розчину.
15. Скласти електронні рівняння анодного й катодного процесів у кислому та нейтральному середовищах для корозії пари металів магній – нікель. Які продукти корозії утворюються в першому і другому випадках?

16. ЕРС електролітичної комірки, яка складається з водневого та хлорсрібного електродів розчині натрій хлориду з молярною концентрацією еквівалента 0,5 моль/л за 25⁰С дорівнює 0,505В. Розрахувати концентрацію йонів [H⁺] та рН розчину.

17. При потенціометричному титруванні до 20 мл розчину NaOH додавали по 1 мл розчину HCl C(HCl) = 0,15 моль /л. При цьому рН розчину змінювалось дуже повільно і до досягнення рН 9,7 було витрачено 14 мл розчину HCl. Після цього розчин HCl стали додавати порціями по 0,1 мл і при додаванні 0,4 розчину HCl рН різко змінився до 4,3. Обчислити молярну концентрацію еквівалента NaOH.

18. Наважку суміші аланіну (M = 89,09г/моль) та феніланіну (M = 165,2г/моль) масою 0,37г розчинили льодяною CH₃COOH в колбі об'ємом 50 мл. При потенціометричному титруванні 5мл одержаного розчину 0,1М розчином HClO₄ (K = 0,828) у безводній CH₃COOH і одержали такі дані:

V(HClO ₄), мл	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2
E, мВ	434	445	470	556	596	612	624

Побудувати інтегральну, диференціальну криві титрування і визначити вміст (%) компонентів у суміші.

19. Наважку натрію саліцилату масою 0,8606 г розчинили льодяною ацетатною кислотою в колбі об'ємом 50мл. При потенціометричному титруванні 5,0мл одержаного розчину 0,1 М розчином хлорної кислоти (K=1,030) у безводній ацетатній кислоті одержали такі дані.

V(HClO ₄), мл	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4
E, мВ	440	447	458	474	512	595	615	625

Побудувати криві титрування в координатах E–V та ΔE/ΔV–V і визначити вміст (у %) індиферентних домішок в препараті.

20. Наважку калій гідрофталату KHC₈H₄O₄ масою 0,3996 г розчинили льодяною CH₃COOH в колбі об'ємом 50мл. При потенціометричному титруванні 5,0мл одержаного розчину розчином хлорної кислоти у безводній ацетатній кислоті одержали такі дані.

V(HClO ₄), мл	1,2	1,4	1,6	1,8	2,00	2,2	2,4	2,6
E, мВ	383	389	398	420	509	547	562	568

Побудувати криві титрування в координатах E – V та ΔE/ΔV – V і визначити молярну еквівалентну концентрацію хлорної кислоти.

21. Побудувати криві титрування в координатах E–V та ΔV/ΔE–V і визначити концентрацію (у г/л) MgBr₂ в розчині, якщо при титруванні 20,0 мл досліджуваного розчину Hg(NO₃)₂ (f_{екв.}=1/2) з молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/л одержали такі дані:

V(Hg(NO ₃) ₂), мл	10,0	15,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5
E, мВ	501	526	552	570	589	629	704	737	757

22. ЕРС електролітичної комірки, яка складається з хінгидронного та каломельного електрода у розчині калій хлориду з молярною концентрацією еквівалента 1 моль/л за 25⁰С дорівнює 0,154 В. Обчислити концентрацію іонів [H⁺] та рН розчину.

23. Обчислити умовний реальний потенціал срібного електрода (першого роду) Ag⁺/ Ag за кімнатної температури, якщо концентрація і коефіцієнт активності катіонів Ag⁺ – 0,1 моль/л і f = 0,75; умовний стандартний потенціал срібного електрода за кімнатної температури дорівнює E⁰ = 0,7994 В.

24. ЕРС гальванічного елемента водневий електрод | акрилова кислота || 1 М KCl, Hg₂Cl₂ | Hg за 30 °С становить 0.476 В. Чому дорівнює рН розчину акрилової кислоти?

РОЗДІЛ 2. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ

2.1. Загальна характеристика методу вольтамперометрії

Вольтамперометрія – це сукупність електрохімічних методів дослідження і аналізу, заснованих на вивченні залежності сили струму в електролітичній комірці (чарунці) від потенціалу зануреного в аналізований розчин індикаторного мікроелектрода, на якому реагує досліджувана електрохімічно активна (електроактивна) речовина. Метод аналізу ґрунтується на дослідженні залежності струму поляризації від напруги, що прикладається до електрохімічної чарунки, коли електричний потенціал робочого електрода значно відрізняється від рівноважного значення. За різноманітністю методів вольтамперометрія – найчисленніша група зі всіх електрохімічних методів аналізу, широко використована для визначення речовин в розчинах і розплавах (наприклад, полярографія, амперометрія, циклічна вольтамперометрія та ін.).

Вольтамперометрія – це метод аналізу і фізико-хімічних досліджень, який пов'язаний з вивченням поляризаційних кривих (вольтамперограм), тобто кривих залежності сили струму електрохімічної реакції, що виникає внаслідок окисно-відновних процесів на індикаторному електроді, що легко поляризується і занурений в аналізований розчин, від потенціалу його поляризації. В методі вольтамперометрії вивчають процеси електролізу розчину, що містить аналізовану речовину, де поступово збільшують напругу, фіксуючи силу струму. Для отримання вольтамперограм потрібне джерело постійної напруги або струму (потенціостат) і електрохімічна комірка, яка складається з індикаторного електрода (його ще називають робочим), допоміжного електрода (або протиелектрода) й електрода порівняння, занурених в розчин електроліту (рис.2.1).

Електродом порівняння, зазвичай слугує насичений хлорсрібний або каломельний електрод, або шар ртуті на дні електролізера (донна ртуть). Індикаторним (робочим) електродом є ртутний крапельний електрод, платинові, графітові або інші електроди. Індикаторний електрод легко поляризується, ідеально поляризованим електродом вважається ртутний. Допоміжний електрод, навпроти, повинен не поляризуватись у разі проходження струму через комірку, завдяки тому, що його площа в багато разів перевищує площу індикаторного електрода. Таким електродом може бути платинова або нікелева сітка, донна ртуть.

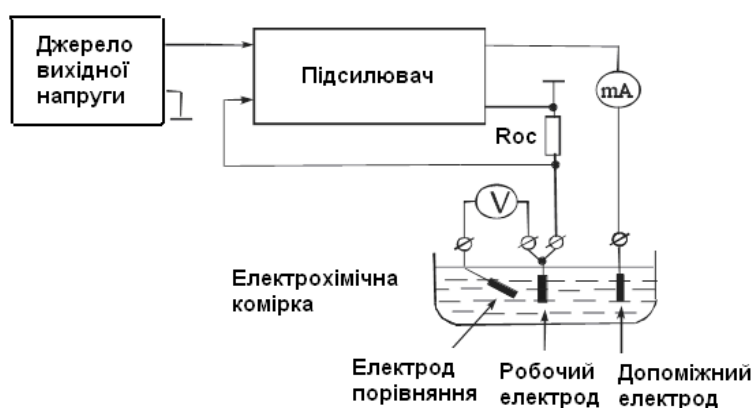


Рис.2.1. Принципова схема потенціостата і електрохімічної комірки

Поляризацією називають відхилення потенціалу електрода від його рівноважного значення у процесі протікання струму через цей електрод.

Залежно від типу індикаторного електрода вольтамперометричні методи прийнято поділяти на **полярографію та вольтамперометрію**. Якщо індикаторним електродом є ртутний крапельний мікроелектрод (РКЕ), то отримані залежності сили струму від напруги називають полярограмами, і, відповідно, метод – полярографія.

Вольтамперометрію поділяють на:

- 1) різницеву та диференційну полярографію;
- 2) осцилографічну полярографію;
- 3) полярографію змінного струму;
- 4) високочастотну вольтамперометрію;
- 5) імпульсну вольтамперометрію;
- 6) інверсійну вольтамперометрію.

Полярографічний метод дослідження запропонував у 1922 р. чеський хімік Ярослав Гейровський. Метод ґрунтується на вивченні явищ, які відбуваються на ртутному крапельному електроді (РКЕ), який зазвичай є катодом. Назва методу пов'язана з процесами поляризації, які виникають під час пропускання електричного струму крізь розчини електролітів.

В основу полярографії покладено автоматичну реєстрацію сили струму у разі поступового збільшення напруги на електродах, занурених у досліджуваний розчин. У полярографічному методі використовують явище концентраційної поляризації, яка виникає на електроді з малою поверхнею, коли пропускають електричний струм крізь розчин електролітів. Зі збільшенням різниці потенціалів між електродами зростає сила струму, що проходить крізь розчин, та густина струму на малому електроді. У цьому випадку концентрація розчину в безпосередній близькості до поверхні малого електрода зростає, як і зростає опір проходження струму на межі електрод – розчин.

Вольтамперометричні методи, залежно від способу проведення аналізу, поділяють на прямі, непрямі (амперометричне титрування) та інверсійні. Якщо для поляризації РКЕ використовують повільну лінійну розгортку постійної напруги зі швидкістю $2 \dots 5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, то отримують так звану класичну **полярограму** (полярографічну хвилю). В присутності електроактивних речовин (деполяризаторів, здатних окиснюватися або відновлюватися на робочому електроді) полярограма має S-подібну форму (коли не має електрохімічної реакції, залежність лінійна, як впливає з закону Ома). Криву залежності сили струму від напруги називають **вольтамперною або поляризаційною кривою**.

Типова залежність сили струму від прикладеної напруги на РКЕ називається полярограмою або полярографічною хвилею (рис. 2.2).

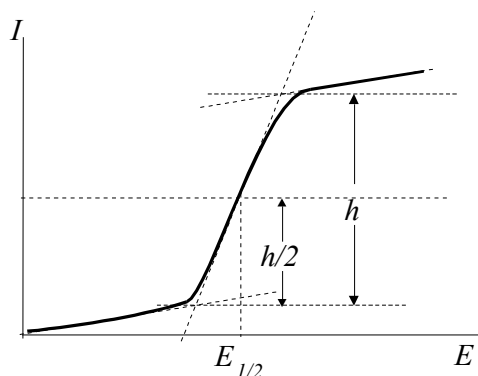


Рис. 2.2 Полярографічна хвиля: h – висота хвилі (зсуву); $E_{1/2}$ – потенціал півхвилі

За невеликого потенціалу катода сила струму з зростанням потенціалу повільно збільшується – це так званий залишковий струм порядку (10^{-7} А). Досягнувши потенціалу відновлення, на катоді розпочинається розрядження йонів і сила струму різко зростає, прагнучи до граничної величини дифузійного струму. Потенціал відновлення, за якого розпочинається процес розрядження йонів на катоді, і залежить від їхньої концентрації, є величина стала. Постійну величину сили струму, яка відповідає горизонтальній ділянці кривої залежності сили струму від напруги (рис. 2.3),

називають **дифузійним струмом** ($I_{\text{диф}}$). Кожен йон або нейтральна молекула (у випадку органічних сполук) мають визначений потенціал відновлення (чи окиснення).

Найважливішими характеристиками полярограми є **потенціал напівхвилі** $E_{1/2}$ і **висота полярографічної хвилі** h , яка відповідає дифузійному струму. Значення $E_{1/2}$ не залежить від концентрації реагуючої речовини в розчині. Воно визначається тільки складом розчину, величиною рН, а також наявністю комплексоутворювачів. Дотримуючись постійних умов для визначення потенціалу півхвилі, можна визначити наявність певної речовини в розчині, тому часто потенціал напівхвилі вимірюють для якісного аналізу органічних сполук.

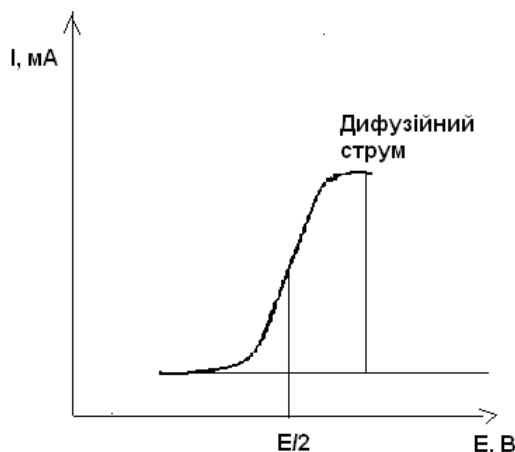


Рис. 2.3. Крива залежності сили струму від напруги

Полярографічна хвиля описується рівнянням

$$\hat{A} = \hat{A}(1/2) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I(d) - I}{I} \quad (2.1)$$

де E – потенціал відновлення; $E_{1/2}$ – потенціал на напівхвилі, В; I – сила струму в будь-якій точці кривої; $I(d)$ – дифузійний струм, А, R – газова стала; T – абсолютна температура, К; n – кількість електронів, які беруть участь у реакції; F – число Фарадея.

Потенціали напівхвиль різних речовин, розташовані в порядку збільшення їхніх негативних значень, утворюють так званий **полярографічний спектр** (таблиці значень $E_{1/2}$). Оскільки потенціал напівхвилі суттєво залежить від складу розчину (середовища), то у полярографічних таблицях обов'язково зазначають фон.

У випадку необоротних процесів рівняння полярографічної хвилі ускладнюється. Потенціалом напівхвилі називають величину потенціалу, за якої струм зростає на половину граничного значення. Потенціал напівхвилі є якісною характеристикою йона в розчині і становить основу якісного полярографічного аналізу. У кількісному полярографічному аналізі використовують кілька методів: градувальний графік, додатки та порівняння.

За методом градувального графіка одержують полярограми кількох стандартних розчинів, вимірюють **висоту хвилі** (h) і будують градувальний графік у координатах висота хвилі – концентрація. На одержаному графіку за висотою хвилі для досліджуваного розчину (h_x) визначають невідому концентрацію (C_x).

За методом порівняння вимірюють висоту хвилі на полярограмах двох-трьох стандартних розчинів і визначають середній коефіцієнт пропорційності

$$h_1 = K_1 C_1; h_2 = K_2 C_2 \quad (2.2)$$

$$\text{Звідси } \hat{E}_1 = \frac{h_1}{C_1}; K_2 = \frac{h_2}{C_2}; \hat{E} = \frac{\hat{E}_1 + \hat{E}_1}{2} \quad (2.3)$$

Вимірявши висоту хвилі досліджуваного розчину та використавши розрахований коефіцієнт пропорційності, визначають C_x

$$C_x = \frac{h_x}{K} . \quad (2.4)$$

За методом додатків вимірюють висоту хвилі для досліджуваного розчину h_1 , потім до нього додають певний об'єм стандартного розчину з концентрацією C_o і знову визначають висоту хвилі h_2 . Визначувану концентрацію речовини C_x знаходять, розв'язуючи систему рівнянь

$$h_1 = KC_x; \quad h_2 = K(C_x + C_o). \quad (2.5)$$

У класичній полярографії з використанням ртутного крапельного електрода залежність сили дифузійного струму від концентрації виражена рівнянням Ільковича

$$I_{диф}^2 = 605n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C_j , \quad (2.6)$$

$I_{диф}$ – сила дифузійного струму, мкА; n – кількість електронів, які беруть участь в електрохімічній реакції; D – коефіцієнт дифузії іона, $см^2 \cdot с^{-1}$; m – швидкість витікання ртуті з капіляра, мг/с; t – час утворення краплини, с; C_m – концентрація визначуваної речовини, ммоль/л.

Величина $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ – характеристика капіляра, яку можна досить просто визначити експериментально. Величина n залежить від природи йона, який бере участь в електрохімічній реакції. Величина коефіцієнта дифузії D залежить від багатьох чинників (природи електроактивного йона, наявності сторонніх іонів у розчині). Для деяких іонів ці величини наведені в довідниках. За певних умов, коли точно відомі концентрація йона, величина дифузійного струму та константа капіляра, коефіцієнт дифузії можна обчислити досить просто.

У методі полярографії зі змінним струмом базою для кількісних розрахунків є рівняння

$$I_{max} = K(\Delta E) D^{1/2} n^2 w^{1/2} C A, \quad (2.7)$$

де I_{max} – струм піка, мкА; D – коефіцієнт дифузії, $см^2 \cdot с^{-1}$; n – кількість електронів; w – частота; A – площа електрода, $см^2$; C – концентрація, ммоль/л; ΔE – амплітуда змінної напруги, мВ.

Рівняння Ільковича засвідчує, що за сталих умов електролізу сила дифузійного струму пропорційна концентрації йона в розчині.

Отже, силу дифузійного струму можна використовувати для кількісного визначення концентрації йонів металу у розчині. Для якісного визначення йонів вимірюють потенціал півхвилі $E_{1/2}$, тобто величину потенціалу, за якого величина дифузійного струму дорівнює $h/2$ (тобто половині висоти хвилі). Зі збільшенням концентрації йонів металу висота хвилі зростає, але величина $E_{1/2}$ завжди залишається сталою і тому саме це використовують для якісної ідентифікації визначуваних іонів.

Якщо в розчині є декілька йонів, що здатні відновлюватися на РКЕ, то одержують криву, на якій стільки ж сходинок (полярографічний спектр). Для кожної з них визначають значення $E_{1/2}$, а відтак якісний склад аналіту (аналізованої суміші йонів). Полярографічний метод також можна використати для якісного і кількісного визначення аніонів. Для цього в електролізній камері РКЕ під'єднують анодом, а донну ртуть – катодом.

2.2. Амперометрія й амперометричне титрування

Амперометрія – метод визначення концентрації речовини у зразку за допомогою вимірювання електричного струму фіксованого робочого потенціалу в перемішуваних (або поточних) розчинах або при використанні обертового робочого електрода.

Амперометричне титрування – це різновид полярографічного аналізу. Метод побудовано на залежності дифузійного струму від концентрації речовини, яка бере участь в електродному процесі й обумовлює дифузійний струм. У випадку амперометричного титрування треба попередньо визначити, за якого значення потенціалу відбувається електрохімічна реакція

окиснення або відновлення визначуваного йона. Потім зі знайденим значенням потенціалу виконують титрування, реєструючи силу струму залежно від доданого об'єму титранту. За одержаними даними будують криву титрування. За точкою перетину відрізків прямих визначають об'єм титранту в точці еквівалентності. Якщо для полярографічного аналізу потрібно, щоб електродну реакцію давав іон, що визначається, то для амперметричного титрування це не обов'язково. Достатньо, щоб на електроді окиснювався або відновлювався один з учасників реакції, що відбувається під час титрування. Точку кінця титрування знаходять по різкій зміні дифузійного струму, який проходить через розчин за постійної напруги. Титрування припиняють, вимірюють об'єм титрованого розчину, який було витрачено на реакцію з речовиною, що визначається, і розраховують вміст речовини.

Широке використання амперметричного титрування зумовлене суттєвими перевагами цього методу. Він дуже простий апаратурно і для його виконання не потрібна спеціальна техніка. Обмеження, які існують у полярографічному аналізі, наприклад, погана відтворюваність під час роботи з твердими мікроелектродами, в амперметрії не важливі, оскільки метод є відносним – треба тільки стежити за зміною струму в ході титрування. Абсолютні значення струму в титруванні другої аналогічної проби можуть бути іншими. З цих же самих причин не потрібне і точне калібрування гальванометра, значення сили струму можна визначити за поділками шкали. На відміну від потенціометричних методів в амперметрії для побудови кривої титрування не потрібні багаторазові відліки під час титрування, особливо поблизу точки еквівалентності. Навпаки, оскільки відхилення від лінійних залежностей особливо великі саме в цій області, то для титрування в амперметрії достатньо отримати декілька точок на початку і за значного надлишку титранту. Криві амперметричного титрування є прямими лініями, які перетинаються в точці еквівалентності. Їхній вигляд визначається лінійною залежністю граничного дифузійного струму від концентрації електрохімічно активного йона. В даному методі використовують будь-які хімічні реакції, які відповідають загальним вимогам до титриметричних реакцій. Вигляд кривої амперметричного титрування визначається тим, який з компонентів титриметричної реакції є електрохімічно активним при обраному потенціалі індикаторного електрода. Криві амперметричного титрування набувають вигляду, показаному на рис. 2.4.

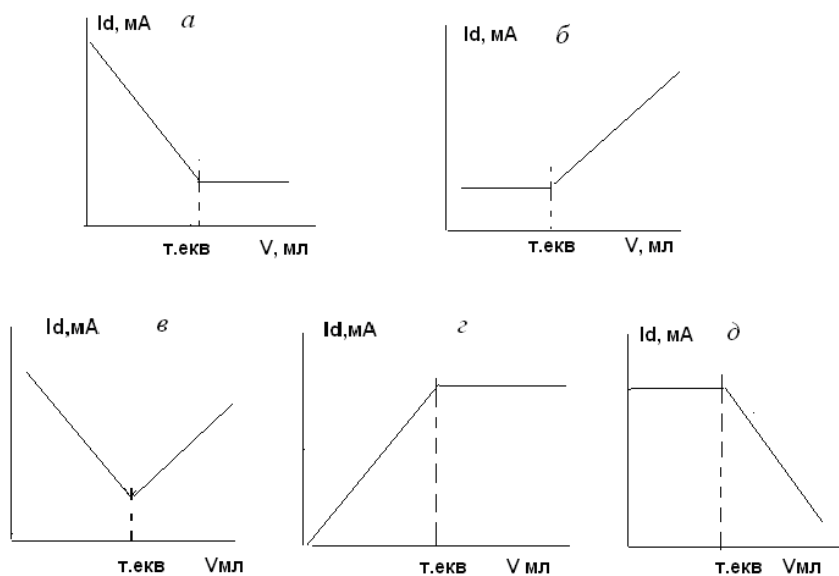


Рис. 2.4. Криві амперметричного титрування: а – електрохімічно активним є визначуваний іон; б – електрохімічно активним є іон титранту; в – електрохімічно активним є визначуваний іон та іон титранту; г – електрохімічно активним є продукт реакції; д – електрохімічно активний компонент в реакції титрування відсутній (титрування з полярографічним індикатором)

Метод амперметричного титрування є дуже чутливим, можна титрувати розчини з концентраціями 10^{-3} – 10^{-4} М, а в окремих випадках до 10^{-8} М.

2.3. Лінійна та циклічна вольтамперометрія на твердих електродах

Поряд з методом полярографії в електрохімічному аналізі все частіше застосовують не ртутні, а тверді металеві (Pt, Au, Pd, Ni, Pb та інші), вуглецеві (графіт, скловуглець), або оксидні електроди (Рутеній – титан(IV) оксид, станум оксидні, індій – станум оксидні або ІТО та ін.). На відміну від ртутних крапельних електродів, в яких поверхня постійно оновлюється, вольтамперометрія на твердих електродах може ускладнюватись адсорбцією продуктів електрохімічної реакції, які знижують активність таких електродів і спотворюють результати експерименту. Тому загальною вимогою до успішного застосування матеріалу робочого електрода й отримання надійних, відтворюваних результатів, є прецизійна підготовка його поверхні з застосуванням механічних, хімічних та електрохімічних прийомів. Дослідження на твердих електродах, як і на ртутних, проводять за допомогою вольтамперометричних методів з лінійною або циклічною зміною потенціалу в часі (розгорткою потенціалу). За лінійної розгортки потенціалу зміна поляризації електрода відбувається з постійною швидкістю в межах $0,01 \leq v \leq 1000$ В/с, де значення потенціалу є функцією часу за лінійним законом

$$E = E_{\text{поч}} + v \cdot t \quad (2.8)$$

$E_{\text{поч}}$ – початковий потенціал; v – швидкість розгортки потенціалу; t – час.

Розгортка потенціалу дає відклик струму на електроді, вольтамперна (поляризаційна) крива типово набуває вигляду кривої з максимумом (див. рис. 2.5.).

Лінійна вольтамперометрія – легкодоступний якісний і кількісний метод дослідження електродних процесів. Кінетичні розрахунки в методі вольтамперометрії ґрунтуються на вимірюванні сигналу струму залежно від швидкості розгортки.

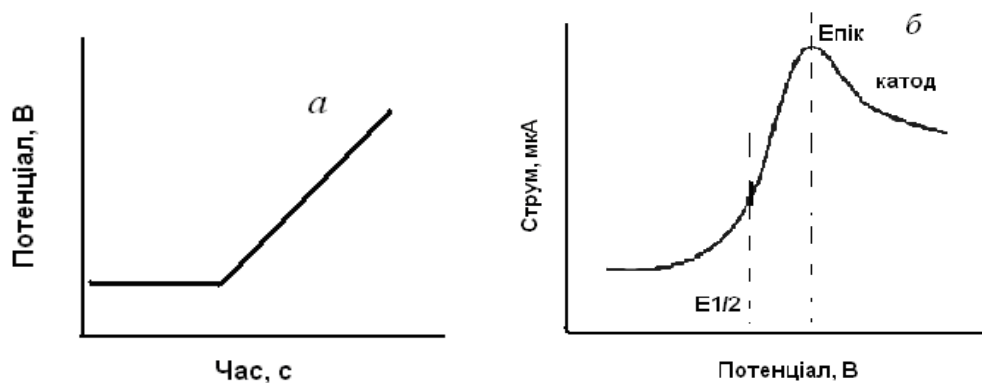


Рис. 2.5. (а) Зміна потенціалу в часі та (б) загальний вигляд вольтамперної (поляризаційної) кривої в методі лінійної вольтамперометрії

Циклічна вольтамперометрія (ЦВА) – зручний метод дослідження реакцій з перенесенням заряду. В методі ЦВА в деякий момент часу τ напрям розгортки потенціалу змінюється на протилежний (рис. 2.6, а), згідно

$$E = E_i - 2v\tau + vt \quad \text{при } t > \tau. \quad (2.9)$$

Цей метод у разі накладання на робочий електрод потенціалу певної форми в анодному (катодному) напрямі, дає змогу спостерігати відклики (піки) струму, що відповідають окисленню

(чи відновленню) речовини. Після чого потенціал розгортається у зворотному напрямі. У цьому випадку проявляються піки струму процесів відновлення (чи окислення). Метод ЦВА застосовують для з'ясування оборотності електродних процесів, для виявлення їхнього механізму, а також для визначення кількості електронів і коефіцієнтів дифузії.

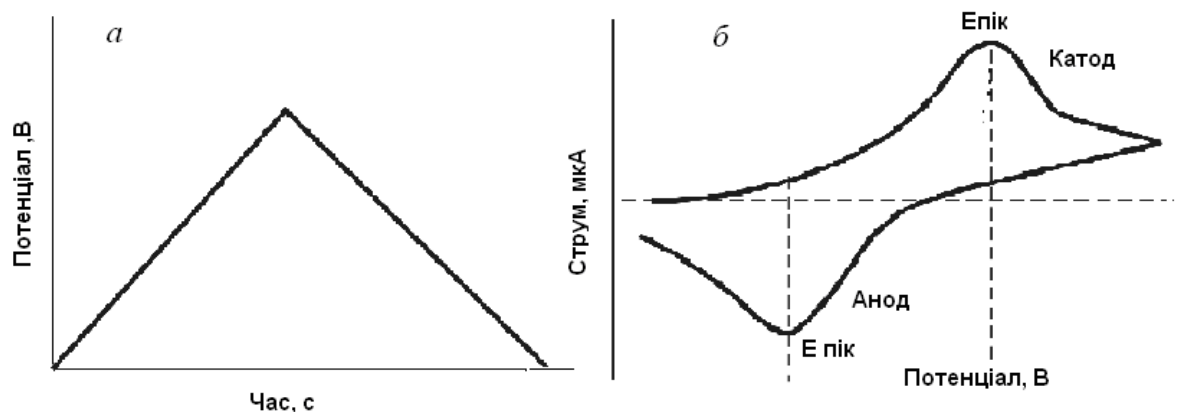


Рис. 2.6. Розгортка потенціалу (а) і вольтамперна крива (б) в методі циклічної вольтамперометрії.

Використовуючи плоскі електроди, циклічна вольтамперометрія відбувається в умовах напівбезмежної лінійної дифузії. Використовуючи електроди більш складнішої форми (ртутна крапля, платинова дротинка), лінійність дифузії досягається коротким (імпульсним) проведенням електролізу. Зазвичай в ЦВА використовують імпульс, що має форму рівностороннього трикутника: потенціал збільшується лінійно до максимального значення і так само лінійно спадає (рис. 2.6, а).

Проходження імпульсу супроводжується протіканням струму "відклику", який фіксується за допомогою відповідного обладнання. В сучасних дослідженнях застосовують комп'ютеризовані системи реєстрації з використанням програмного забезпечення (комплект програм Plotter) або двокоординатного самописця чи осцилографа. Типова форма ЦВА – кривої наведена на рис. 2.6. б.

Отже, циклічна вольтамперна крива складається з двох гілок – верхньої (струм анодного відклику спостерігаємо над віссю абсцис) і зворотної, нижньої гілки. Для дослідження процесів окиснення – навпаки. Якщо вивчають реакції відновлення, то верхня гілка є катодною кривою, а нижня – анодною.

Типовий вигляд циклічної вольтамперограми зображено на рис. 2.7(а,б). З цієї кривої визначаємо потенціали анодного та катодного піків (E_a , E_k), різницю цих потенціалів (потенціал розподілу) $\Delta E_p = E_a - E_k$, оборотний потенціал $E_{об} = (E_a + E_k)/2$, або $E_{об} = E_{к/а} + \Delta E/2$ струми піків I_a , I_k і ступінь оборотності реакції як відношення I_a/I_k .

Важливе значення мають потенціал півхвилі ($E_{1/2}$), півширина максимуму (E_w), нахил ЦВА – кривої на зростаючій ділянці піка (максимуму). Інтегруванням ЦВА – кривої визначають кількість заряду (Q, Кл), затраченого або вивільненого під час анодного (Q_a) та катодного (Q_k) процесів, сумарну кількість заряду ($Q = Q_a + Q_k$), кулонівську ефективність (Q_a/Q_k) процесу заряду – розряду.

Для контролю процесів синтезу та дослідження властивостей електроактивних речовин і плівок, наприклад, електропровідних полімерів, корисною є інформація про залежність струмів анодного (катодного) піків від кількості циклів розгортки потенціалу (N), як зображено на рис. 2.7, б.

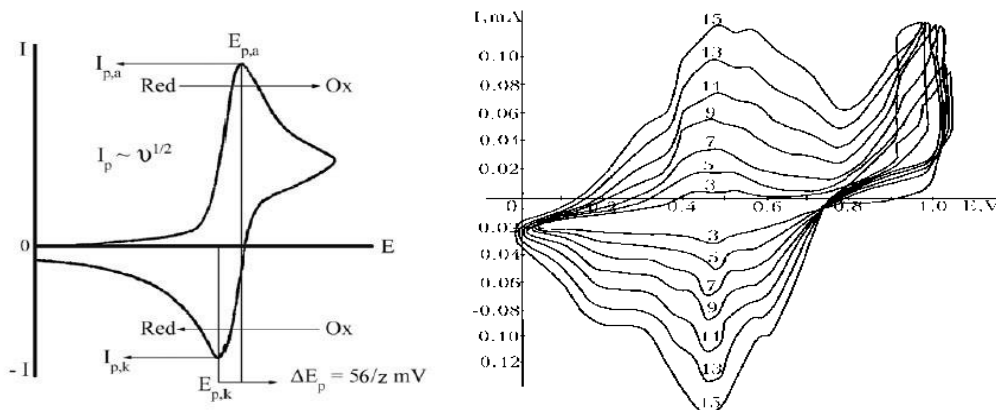


Рис. 2.7 (а) Циклічна вольтамперограма оборотної електрохімічної реакції $A \leftrightarrow B + ne$; (б) циклічна вольтамперограма оборотного електрохімічного процесу у разі багатократного накладання (сканування) потенціалу (кількість циклів $N = 15$)

2.4. Класифікація процесів з перенесенням заряду

Реакції з перенесенням заряду, які вивчають методом ЦВА, можна класифікувати як оборотні (ідеальні або нернстівські), необоротні та квазіоборотні залежно від відношення константи швидкості реакції k_s до швидкості розгортки потенціалу ν .

В оборотному (нернстівському) перенесенні заряду струм контролюється лише потенціалом і швидкістю дифузії. У необоротному процесі струм контролюється потенціалом і швидкістю перенесення електронів, а продукт реакції електрохімічно неактивний у діапазоні потенціалів, де проводять виміри. У квазіоборотному перенесенні заряду струм контролюється як швидкістю дифузії, так і швидкістю перенесення електронів.

2.4.1. Оборотно (нернстівське) перенесення заряду

Якщо розглядати реакцію



для оборотного перенесення заряду струм (швидкість реакції) контролюється тільки потенціалом і швидкістю дифузії, а поверхневі концентрації речовин А і В всіх потенціалів підлягають рівнянню Нернста. Ідеальна нернстівська система підпорядковуються таким умовам.

1. Різниця потенціалів піків ($\Delta E = E_{ок} - E_{відн}$) дорівнює $2 \cdot 1,109 [kT/nF]$ або 57 мВ за $n = 1$ і 298К і не залежить від швидкості розгортки потенціалу ν .
2. Для оборотного процесу струми катодного й анодного піків рівні між собою: $I_{p,k} = I_{p,a}$. ЦВА – крива симетрична (див. рис. 2.5, б, 2.6. б).
3. Відношення струмів піків $I_{ок}/I_{відн} = 1$ і не залежить від ν .
4. Струм піка зростає лінійно зі зростанням $\nu^{1/2}$.

Для оборотної електродної реакції потенціал піка (E_p або $E_{пик}$) і струм піка (I_p) (див. рис. 2.6, б і рис.2.7) визначають виразами, які отримали шляхом чисельного розв'язку рівняння дифузійної кінетики

$$\dot{A}_\delta = \dot{A}_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\sqrt{D_{Red}}}{\sqrt{D_{Ox}}} - 1,1 \frac{RT}{nF}. \quad (2.11)$$

З цього рівняння випливає, що величина потенціалу піка (позначена як E_p або $E_{пик}$) не залежить від швидкості розгортки потенціалу. В експериментальному спостереженні цей результат використовують як критерій оборотності електродної реакції. Фарадеївський дифузійний струм піка описують рівнянням

$$I_p = 0,446 \cdot n^{3/2} \cdot S \cdot F \cdot \left(\frac{F}{RT}\right)^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \cdot D_{Ox}^{1/2} \cdot C_{Ox}^*, \quad (2.12)$$

де I_p – фарадеївський дифузійний струм (А); S – площа електрода (см²); D_{Ox} – коефіцієнт дифузії (см²/с); ν – швидкість розгортки потенціалу (В/с); $C_{ок}^*$ – концентрація електроактивної речовини (аналіту) (моль/см³).

З рівняння (2.12) випливає, що струм піка залежить від швидкості розгортки потенціалу в ступені 1/2, тобто $I_p \sim \sqrt{\nu}$

Величина числового коефіцієнта у наведеному рівнянні залежить від розмірностей величин, який використовують. В рівнянні Рендлса – Шевчика (2.13) значення цього коефіцієнта пропорційності для розчину електроактивної речовини становить $2,69 \cdot 10^5$. Якщо ж речовина перебуває на електроді у нерозчиненому стані, коефіцієнт пропорційності становить $3,26 \cdot 10^4$.

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot S \cdot D^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \cdot C_{Ox}^*. \quad (2.13)$$

Тут D – коефіцієнт дифузії (см²/с); ν – швидкість розгортки потенціалу (В/с); C^* – концентрація електроактивної речовини (моль/см³).

2.4.2. Необоротне перенесення заряду

В необоротному процесі нижня гілка ЦВА– кривої не виявляє відклику струму, а лише обмежує область струму досліджуваної реакції. Отже, продукт реакції електрохімічно неактивний у діапазоні потенціалів зворотної розгортки, де проводять виміри. Також для незворотної системи пік, що відповідає анодному (катодному) процесу, якщо він наявний, може бути зміщеним (різниця потенціалів анодного і катодного піків $\Delta E > 180$ мВ). Типовий вигляд циклічної вольтамперограми необоротного процесу зображений на рис. 2.8. а.

Для необоротної електродної реакції потенціал піка залежить від швидкості розгортки потенціалу ν на електроді

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{an_a F} \left[0,78 + \ln \frac{\sqrt{D_{Ox}}}{k^0} + \ln \frac{(an_a \cdot F \cdot \nu)^{1/2}}{RT} \right]. \quad (2.14)$$

Фарадеївський дифузійний струм піка

$$I_p = 0,496 \cdot n \cdot S \cdot F \cdot \left(\frac{an_a \cdot F}{RT}\right)^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \cdot D_{Ox}^{1/2} \cdot C_{Ox}^*. \quad (2.15)$$

З цих рівнянь випливає, що потенціал піка, і аналітичний сигнал (струм піка), залежать від швидкості розгортки потенціалу $\dot{A}_p \approx \ln(\lg) \nu$ та $I_p \approx \sqrt{\nu}$, відповідно. Водночас струм піка лінійно залежить від концентрації аналіту в розчині C^* , що є основою для кількісного аналізу. Приклад такої залежності зображено на рис. 2.8, б. Як видно з рис. 2.8, б., процес відновлення відбувається в області потенціалів $E = - (0,7-1,2)$ В (х.с.е.), де струм відновлення прямо

пропорційний концентрації МХОК. Таку залежність можна використати для аналітичного визначення речовини в її розчинах.

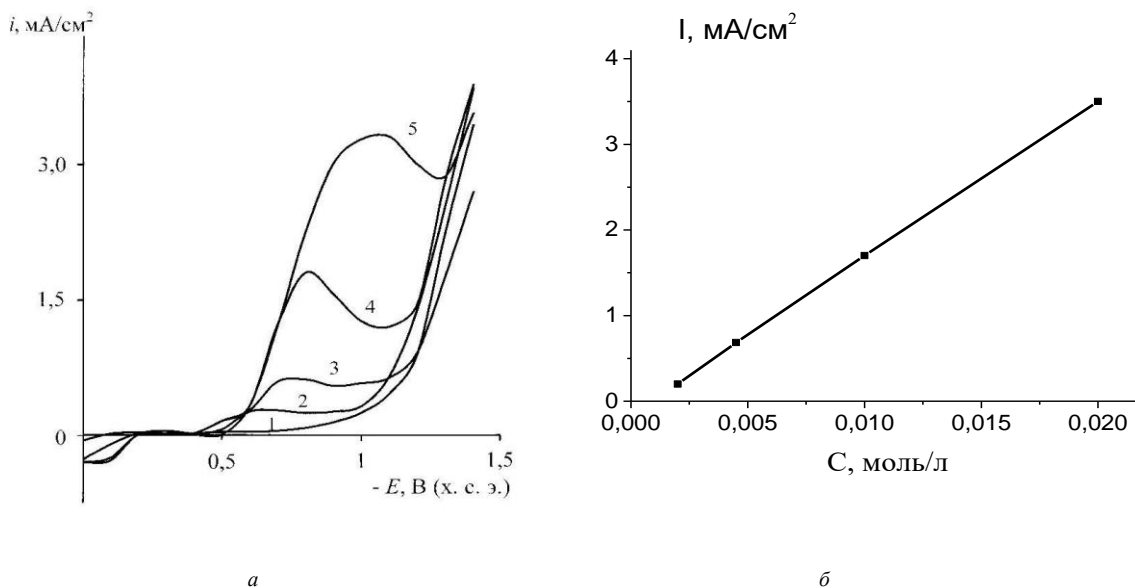


Рис. 2.8. (а) ЦВА відновлення монохлороцтової кислоти (МХОК) на гладкому нікелевому електроді. Концентрація МХУК, М: 1 – 0; 2 – 0,002; 3 – 0,004; 4 – 0,01; 5 – 0,02; (б) залежність струму анодного піка від концентрації МХУК (фоновий розчин 0,5 М LiClO₄); ($\nu=5 \cdot 10^{-2}$ В/с; T 293±1К)

2.4.3. Квазіоборотне перенесення заряду

Критерії, яким відповідають вольтамперограми оборотних процесів, непридатні для квазіоборотних систем. У таких системах різниця потенціалів піків і ширина піків залежать від ν , і струми піків змінюються нелінійно зі зміною $\nu^{1/2}$. Тобто, електрохімічний процес одночасно контролюється швидкістю реакції і дифузією електроактивної речовини. Рівняння, які одночасно відображають кінетику реакцій і дифузію реагентів, неможливо вирішити аналітично. Тому для математичного опису ЦВА-кривих треба використовувати методи числового інтегрування. Найважливіша величина, яку спостерігають експериментально, є потенціал піка, який залежить від константи швидкості при оборотному потенціалі E^o , а також від коефіцієнта перенесення α (рис.2.9).

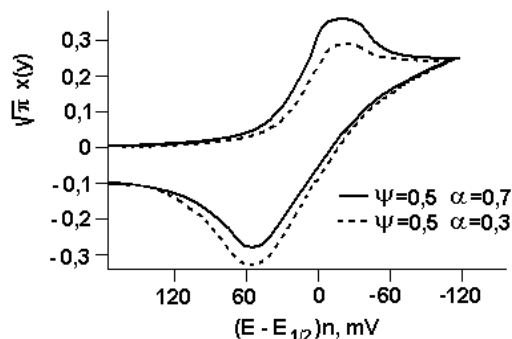


Рис. 2.9. Циклічна вольтамперограма, розрахована для квазіоборотного процесу, яка показує ефект зменшення коефіцієнта перенесення α .

В умовах квазіоборотності на підставі проведених теоретичних розрахунків Р.Ніколсон обґрунтував правомірність використання ЦВА як методу дослідження кінетики гетерогенного

перенесення заряду. Константу швидкості гетерогенного перенесення заряду, k_s , за оборотного потенціалу $E_{об} = E_{к/а} + \Delta E/2$ можна визначити, якщо описати систему у вигляді нормованих констант швидкості

$$\lambda = k_s [D_A \cdot n \cdot F / RT]^{-1/2} \cdot \nu^{-1/2}; \quad (2.15)$$

$$\Psi = \gamma^\alpha \cdot k_s [\pi \cdot D_A \cdot n \cdot F / RT]^{-1/2} \cdot \nu^{-1/2}, \quad (2.16)$$

де D_A – коефіцієнт дифузії речовини, A , n – кількість електронів, F – стала Фарадея, R – універсальна газова стала, T – температура, K , α – коефіцієнт перенесення ($0 < \alpha < 1$), $\gamma = D_{ок} / D_{від}$ ($D_{ок}$, $D_{від}$ – коефіцієнти дифузії окисненої та відновленої форми електроактивної речовини).

Однак розмежування між оборотними, квазіоборотними та необоротними процесами залежить від швидкості розгортки потенціалу і за певних ν оборотний або необоротний процес може стати квазіоборотним. У цьому випадку потенціали анодного та катодного максимумів (потенціал розподілу або ΔE) та ширина піка залежать від швидкості розгортки, проте струми піків не змінюються лінійно з $\nu^{1/2}$.

2.5. Приклади розв'язування типових задач

Приклад 1. Обчислити характеристику капіляра для потенціалу $-0,6$ В стосовно донної ртуті, якщо маса 20 краплин ртуті, які витекли з капіляра за час 38 с, становить 0,2518 г.

Розв'язання.

Визначимо характеристику капіляра за формулою $k = m^{2/3} \cdot t^{1/6}$,

$m = 251,8/38 = 6,62$ мг/с, період крапання ртуті $\tau = 38/20 = 1,9$ с;

$k = 6,62^{2/3} \cdot 1,9^{1/6} = 3,52 \cdot 1,11 = 3,915$.

Відповідь: Характеристика капіляра 3,915.

Приклад 2. Обчислити характеристику капіляра, для якого протягом 90 с витікає 30 крапель ртуті масою 0,0954 г.

Розв'язання. Характеристика капіляра $k = m^{2/3} \cdot t^{1/6}$.

Обчислюємо масу ртуті, що витікає за 1 с: $m = \frac{0,0954}{92} = 0,0011(\bar{a}) = 1,1\bar{a}$.

Обчислюємо період крапання ртуті $t = \frac{90}{30} = 3$ с.

Характеристика капіляра становить $k = 1,1^{2/3} \cdot 3,0^{1/6} = 1,065 \cdot 1,21 = 1,29$.

Відповідь: 1,29.

Приклад 3. Обчислити характеристику капіляра для потенціалу $-0,6$ В стосовно донної ртуті, якщо 100 крапель ртуті мають масу 990 мг, а час утворення 10 крапель становить 45 с.

Розв'язання.

Характеристика капіляра $k = m^{2/3} \cdot t^{1/6}$.

Обчислюємо масу ртуті, що витікає: $m = \frac{990 \cdot 10}{100 \cdot 45} = 2,2 \text{ і} \tilde{n}$.

Визначаємо характеристику капіляра $k = 2,2^{2/3} \cdot 4,5^{1/6} = 1,692 \cdot 1,285 = 2,174$.

Відповідь: 2,174.

Приклад 4. Визначити величину граничного дифузійного струму Tl(I) на фоні 0,1 М розчину калій нітрату, якщо $C = 5,0 \cdot 10^{-4}$ М, $D = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $m = 5,2$ мг/с, $\tau = 2,3$ с.

Розв'язання. Підставляючи наведені дані у рівняння Ільковича, одержимо

$$I_d = 605 \cdot 1 \cdot 5,2^{2/3} \cdot 2,3^{1/6} (1,8 \cdot 10^{-5})^{1/2} \cdot 0,5 \cdot 10^{-4} = 605 \cdot 1 \cdot 2,97 \cdot 1,14 \cdot 0,004 \cdot 0,5 = 4,09 \text{ мкА.}$$

Відповідь: 4,09 мкА.

Приклад 5. Визначити величину граничного дифузійного струму цинку, якщо розчин солі Zn^{2+} має концентрацію $c = 3,0 \cdot 10^{-3}$ М, $D = 0,72 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $m = 3,2$ мг/с, $\tau = 2,3$ с.

Розв'язання. Підставляючи наведені дані у рівняння Ільковича, отримаємо

$$I_d = 605 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 3^{2/3} \cdot 2,3^{1/6} (0,72 \cdot 10^{-5})^{1/2} = 25,4 \text{ мкА.}$$

Відповідь: 25,4 мкА.

Приклад 6. Граничний дифузійний струм на полярограмі $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ розчину солі Cd(II) дорівнює 8,10 мкА. В досліді застосовували капіляр, з якого протягом 1 хв витікає 15 краплин. Маса 25 краплин ртуті – 100 мг. Обчислити коефіцієнт дифузії іона Cd^{2+} в умовах експерименту.

Розв'язання.

Коефіцієнт дифузії D розраховуємо за рівнянням Ільковича (2.6), попередньо визначивши швидкість витікання ртуті з капіляра (m) і час життя однієї краплини (t)

$$I(\tilde{a}\tilde{d}\tilde{a}\tilde{t}) = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C,$$

де n – кількість електронів; D – коефіцієнт дифузії, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; m – швидкість витікання ртуті з капіляра, $\text{мг} \cdot \text{с}^{-1}$; t – час життя краплини, c – концентрація речовин.

Величину $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ називають характеристикою капіляра і використовують для перерахунку $I_{\text{гран}}$ у випадку заміни одного капіляра на інший.

$$m = \frac{100 \text{ і} \tilde{a} \cdot 15 \tilde{e} \tilde{d} \tilde{a} \tilde{t}}{25 \tilde{e} \tilde{d} \tilde{a} \tilde{t}} = \frac{1}{60 \tilde{n}} = 1 \text{ і} \tilde{a} \cdot \tilde{n}^{-1}. \quad t = \frac{60 \text{ с}}{15 \tilde{e} \tilde{d} \tilde{a} \tilde{t}} = 4 \tilde{n}.$$

$$D = \left(\frac{I(\tilde{a}\tilde{d}\tilde{a}\tilde{t})}{605 \cdot n \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C} \right)^2 = \left(\frac{8,10 \text{ і} \tilde{e} \tilde{A}}{605 \cdot 2 \cdot 1^{2/3} (1 \text{ і} \tilde{a} \cdot \tilde{n})^{2/3} \cdot 4^{1/6} \cdot \tilde{n}^{1/6} \cdot 2 \text{ і} \tilde{e} \tilde{t} \cdot \tilde{n}^3} \right)^2 = 7 \cdot 10^{-6} \tilde{n}^2 \cdot \tilde{n}^{-1}.$$

Величина коефіцієнта дифузії не повинна виходити за межі інтервалу значень $n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-5} \text{ с}^2 \cdot \tilde{n}^{-1}$.

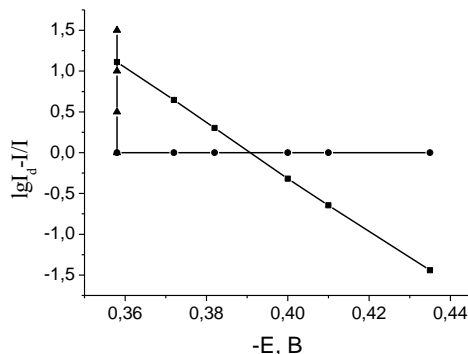
Відповідь: $7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$.

Приклад 7. Методом класичної полярографії одержали такі дані для деякого оборотного процесу:

-E, В (н.к.е.)	0,358	0,372	0,382	0,4	0,410	0,435
I, мкА	0,37	0,95	1,71	3,48	4,20	4,97
lg I _d -I/I	1,111	0,645	0,303	-0,319	-0,645	-1,4411

Граничний дифузійний струм дорівнює 5,15 мкА. Чому дорівнюють потенціал півхвилі та кількість електронів, які беруть участь у процесі відновлення?

Розв'язання. Використовуючи рівняння полярографічної хвилі, можна побудувати графічну залежність $\lg I_d - I/I$ від E . Для цього обчислюємо $\lg I_d - I/I = \lg 5,15 - 0,37 / 0,37 = 1,11$. Будуємо залежність $\lg I_d - I/I$ від E .



З графічної залежності знаходимо $E_{1/2}$, що дорівнює E при $\lg I_d - I/I = 0$, а значення n обчислюємо з рівності $\text{tg} \alpha = 0,059/n$. З графіка $E_{1/2} = -0,391$ В, а $\text{tg} \alpha = 0,029$. $0,029 = 0,059/n$. Звідси $n = 2$ електрони.

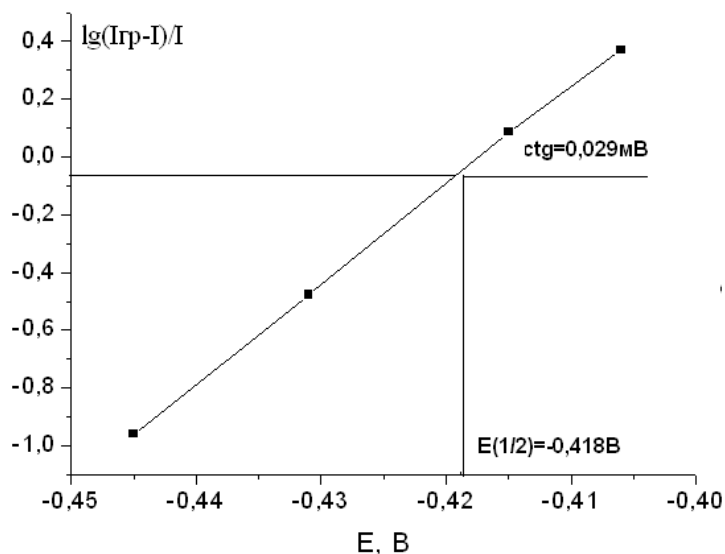
Відповідь: 2 електрони.

Приклад 8. Граничний дифузійний струм (I_{rp}) зворотного відновлення $Ox + ne \leftrightarrow Red$ дорівнює 3,24 мкА. Для висхідної частини полярограми отримано такі експериментальні дані:

$E, \text{В}$	-0,406	-0,415	-0,413	-0,445
$I, \text{мкА}$	0,97	1,46	2,43	2,92
$\lg(I_{rp} - I)/I$	0,36925	0,08607	-0,47712	-0,96023

Обчислити потенціал півхвилі та кількість електронів, які беруть участь в реакції відновлення.

Розв'язання. Оскільки електродний процес зворотний, то значення $E_{1/2}$ та n можна отримати з графічного розв'язку рівняння Ільковича. Для цього побудуємо графік у координатах $\lg I_{rp} - I/I - E$.



За відрізком, який відтинає пряма на осі E , знаходимо, що $E_{1/2} = -0,418$ В. Котангенс кута нахилу прямої дорівнює 0,029 В, що за зворотного відновлення відповідає кількості електронів $n = 2$. Кількість електронів можна також обчислити безпосередньо з рівняння Ільковича, використовуючи крайні точки висхідної частини полярограми (позначимо їх E_1 та E_2 , відповідно)

$$\dot{A}_1 = \dot{A}_{1/2} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{I(\bar{\alpha}\bar{\delta}) - 2_1}{2_1} \quad \dot{A}_2 = \dot{A}_{1/2} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{I(\bar{\alpha}\bar{\delta}) - 2_2}{2_2}.$$

$$\dot{A}_2 - E_1 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{2_1(I(\bar{\alpha}\bar{\delta}) - 2_2)}{2_2((I\bar{\alpha}\bar{\delta}) - 2_1)} = \frac{0,059}{-0,445\text{В} - (-0,406\text{В})} \lg \frac{0,97\text{мкА} (3,24\text{мкА} - 2,92\text{мкА})}{2,92\text{мкА} (3,24\text{мкА} - 0,97\text{мкА})} = 2,01 \approx 2.$$

Відповідь: $E_{1/2} = -0,418$ В, 2 електрони.

Приклад 9. Наважку сталі масою 0,2 г, що містить мідь, розчинили у нітратній кислоті й об'єм розчину розвели водою до 50 мл. У полярографічному дослідженні 5 мл розчину в 20 мл фону висота полярографічної хвилі становила 37 поділок шкали. Обчислити вміст міді (%) у сталі, коли відомо, що у полярографічному дослідженні для $3 \cdot 10^{-5}$ г міді висота хвилі становила 30 поділок.

Розв'язання. Визначаємо вміст міді у (%) за пропорцією

$3 \cdot 10^{-5}$ г Cu – 30 поділок шкали;

x г Cu – 37 поділок шкали;

$$\bar{\delta} = \frac{3 \cdot 10^{-5} \cdot 37}{30} = 3,7 \cdot 10^{-5} \bar{\alpha}$$

Відповідь: $3,7 \cdot 10^{-5}$ г.

Приклад 10. За полярографічними даними для солі Талію на фоні ЕДТА побудуйте полярограму та визначте за її допомогою потенціал півхвилі.

E, В	0,5	0,65	0,7	0,725	0,75	0,775	0,8	0,9
I, мкА	1,1	3,6	6,9	15	26,8	35,8	41	45

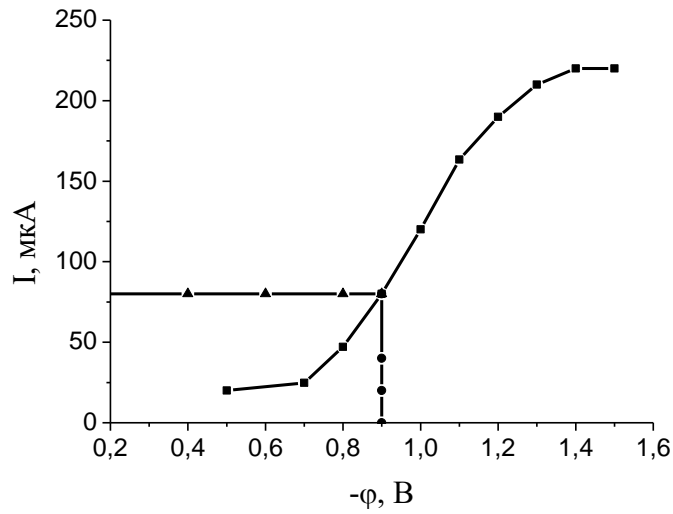
Розв'язання. За наведеними даними будуємо графік, згідно з яким визначаємо $E_{1/2}$. Після побудови полярограми проводимо дотичні до верхньої, нижньої та середньої частини кривої (прямі, проведені через дві перші, дві середні та дві останні точки на кривій). Через точки перетину цих прямих проводимо прямі, паралельні до осі абсцис. Відстань між ними відповідає величині дифузійного струму. Потенціал, за якого сила струму дорівнює $h/2$, є потенціалом на півхвилі $E_{1/2} = -0,74$ В.

Відповідь. $-0,74$ В.

Приклад 11. За результатами полярографічного аналізу розчину, що вміщує йони Галію, побудувати полярограму та визначити потенціал півхвилі за допомогою полярограми та розрахунково-графічним методом за залежністю $\lg I / I_{\text{пр}} - I = f(\varphi)$

$-\varphi$, В	0,50	0,70	0,80	0,90	1,00	1,10	1,20	1,30	1,40	1,50
I, мкА	20	20	50	80	120	170	190	210	220	220

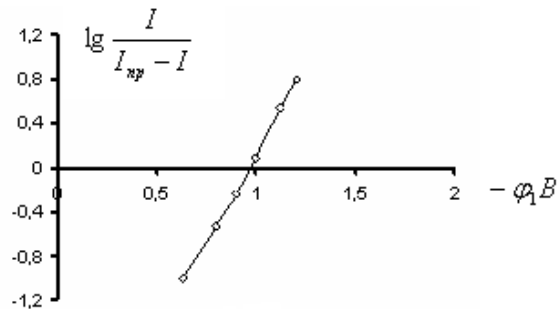
Розв'язання. За експериментальними даними побудуємо полярографічну хвилю (залежність сили дифузійного струму від потенціалу розчину). Потенціал півхвилі – це потенціал середини полярографічної хвилі. Він дорівнює $\varphi_{1/2} = -0,9$ В.



Обчислимо величину $\lg(I/I_{np} - I)$

$\lg(I/I_{np} - I)$	-1	-1	-0,53	-0,24	0,08	0,53	0,8
---------------------	----	----	-------	-------	------	------	-----

Побудуємо залежність $\lg(I/I_{np} - I) - \phi$.



Для визначення потенціалу напівхвилі розрахунково-графічним методом будуємо графік залежності $\lg(I/I_{np} - I) = f(\phi)$. Згідно з залежністю $I = f(\phi)$ точне визначення $\phi_{1/2}$, ускладнено, проте на даній залежності – перетин графіка з віссю абсцис дає точне значення $\phi_{1/2} = -0,9\text{В}$.

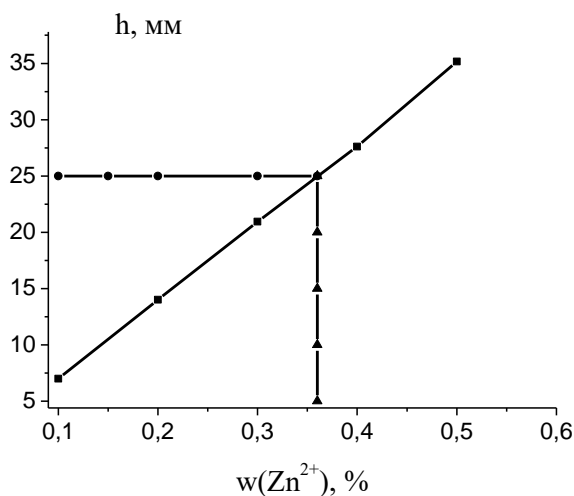
Відповідь: $-0,9\text{ В}$.

Приклад 12. У полярографічному дослідженні стандартних розчинів солі Zn^{2+} отримали такі результати

$W(\text{Zn}^{2+}), \%$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$h, \text{мм}$	8,0	14,0	22,0	28,0	37,0

Обчислити вміст цинку в досліджуваному розчині методом калібрувального графіка, якщо висота полярографічної хвилі (h) розчину становить: 25,0 мм.

Розв'язання. Будуємо графік залежності висоти полярографічної хвилі (h) від вмісту цинку (%).



За графіком знаходимо вміст цинку, який становить 0,36 %.

Відповідь: 0,36 %.

Приклад 13. Визначити концентрацію йонів Cd^{2+} в розчині, якщо під час полярографування 12 мл розчину висота полярографічної хвилі становила 28 мм, а після додавання 4,5 мл стандартного $1,0 \cdot 10^{-3}$ М розчину солі Cd^{2+} висота хвилі збільшилася до 49 мм.

Розв'язання. Використаємо рівняння, яке враховує розбавлення у випадку використання методу додатків $C_x = (1,0 \cdot 10^{-3} \cdot 4,5 \cdot 12) / (49 \cdot (12 + 4,5) - 12 \cdot 28) = 1,1 \cdot 10^{-4}$ М.

Відповідь: $1,1 \cdot 10^{-4}$ М.

Приклад 14. Для аналізу сплаву, який містить домішки сурми, свинцю та індію, наважку 0,3824 г розчинили в кислоті. Після оброблення довели об'єм розчину водою до 100 мл. Під час полярографування 25 мл одержаного розчину на фоні 2 М хлоридної кислоти висота хвилі домішок становила: для сурми – 48 мм, свинцю – 62 мм, індію – 36 мм. Під час полярографування 25 мл стандартного хлоридного розчину, що містив по 0,0001 М йонів зазначених металів, висота хвилі дорівнювала 57, 32, 45 мм, відповідно. Визначити (%) вміст домішки металів у сплаві.

Розв'язання. Використаємо метод порівняння з стандартом $C_x = \frac{h_x \cdot C_{ct}}{h_{ct}}$.

$$w \% (\text{Sb}) = 48 \cdot 0,0001 \cdot 25 \cdot 121,75 \cdot 100 / (57 \cdot 1000 \cdot 0,3824 \cdot 25) = 0,26 \%$$

$$w \% (\text{Pb}) = 62 \cdot 0,0001 \cdot 207,2 \cdot 10 / (32 \cdot 0,3824) = 1,01 \%$$

$$w \% (\text{In}) = 36 \cdot 0,0001 \cdot 114,82 \cdot 10 / (45 \cdot 0,3824) = 0,24 \%$$

Відповідь. 0,26 %, 1,01 %, 0,24 %.

Приклад 15. Наважку сплаву масою 0,5000 г розчинили в 100 мл кислоти. 20 мл цього розчину після відповідної обробки розбавили до 50 мл і зняли полярограму з висотою хвилі – 30 мм. Потім у цей же самий розчин додали 1 мл стандартного розчину, з концентрацією йонів Cd^{2+} 10 мг/мл. Висота полярографічної хвилі у цьому випадку становила 55 мм. Визначте масову частку кадмію в сплаві.

Розв'язання. Масу кадмію обчислюємо за рівнянням

$$m_{\text{Cd}} = \frac{C_{\text{нд.}} \cdot V_{\text{нд.}} \cdot h_x}{h_{x+\text{нд.}} - h_x} = \frac{10 \cdot 1 \cdot 30}{55 - 30} = 15 \text{ мкг} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

Масова частка кадмію становитиме

$$w_{Cd}, \% = \frac{m_{Cd} \cdot V_{\text{е.}} \cdot 100}{m_{\text{іаâ.}} \cdot V_{\text{âе.}}} = \frac{15 \cdot 10^{-3} \cdot 100 \cdot 100}{0,5 \cdot 20} = 15\%.$$

Відповідь: 15 %.

Приклад 16. Обчислити концентрацію кадмію в розчині, якщо в аналізі 15 мл розчину, що містив іони Cd^{2+} , методом добавок висота його полярографічної хвилі становила 20,5 мм, а після додавання 2 мл 0,035 г·екв/моль стандартного розчину кадмій(II) хлориду висота полярографічної хвилі збільшилась до 24,3 мм.

Розв'язання. Використаємо рівняння

$$\tilde{n}(\tilde{\sigma}) = \frac{\tilde{n}(\tilde{\sigma})}{\frac{V(\tilde{\sigma}) + V(\tilde{\sigma})}{V(\tilde{\sigma})}} = \frac{0,053}{\frac{24,3}{20,5} \cdot \frac{2+15}{2} - \frac{15}{2}} = 0,02 \text{ г·екв/моль}.$$

Відповідь: 0,02 г·екв/моль.

Приклад 17. Для визначення вмісту кадмію у фарбі її наважку 10,1294 г розчинили й об'єм розчину довели до 50 мл. У полярографуванні 15,0 мл цього розчину висота хвилі становила 21 мм. Після добавки 2 мл стандартного розчину $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ з концентрацією 0,0430 М висота хвилі збільшилась до 33,5 мм. Визначити масову частку (%) кадмію у фарбі.

Розв'язання. За методом добавок з врахуванням розбавлення стандартного розчину обчислюємо концентрацію йонів Cd^{2+} в досліджуваному розчині

$$\tilde{N}(\tilde{\sigma}) = \frac{\tilde{N}(\tilde{\sigma}) \cdot V(\tilde{N}) \cdot h(\tilde{\sigma})}{h(\tilde{\sigma} + \tilde{\sigma}) \cdot (V\tilde{\sigma} + V\tilde{\sigma}) - h(x) - h(x) \cdot V(x)} = \frac{0,0430 \cdot 2 \cdot 21}{(15 + 2) \cdot 33,5 - 21 \cdot 15} = 0,0071 \text{ М}.$$

Тоді маса кадмію в 50 мл розчину становить

$$m(\text{Cd}) = \frac{C(\text{Cd}) \cdot V(\text{рзч.}) \cdot M(\text{Cd})}{1000} = \frac{0,0071 \cdot 50 \cdot 112}{1000} = 0,0398 \text{ г}.$$

Масова частка кадмію у фарбі відповідно становить

$$\omega(\tilde{N}) = \frac{m(\text{Cd})}{m(\text{іаâ})} 100\% \quad \omega(\text{Cd}) = \frac{0,0398}{10,1294} 100\% = 0,39\%.$$

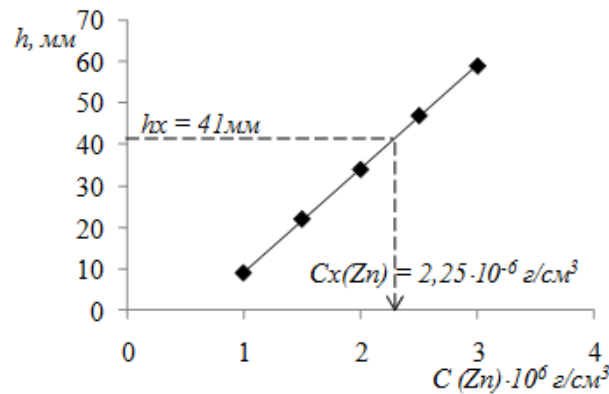
Відповідь: 0,39 %.

Приклад 18. Для визначення домішки цинку у стоматологічному сплаві його наважку масою 0,0785 г розчинили, перенесли у мірну колбу місткістю 500 мл і довели об'єм розчину фоновим електролітом до риски. З одержаного розчину відібрали 5 мл в колбу місткістю 250 мл, знову довели фоновим електролітом до риски та полярографували. Висота хвилі становила 41 мм. Полярографування стандартних розчинів солі цинку дало такі результати:

$C(\text{Zn}) \cdot 10^6$, г/мл	1	1,5	2	2,5	3
h, мм	9	24	36	51	62

Визначити масову частку (%) цинку в аналізованому зразку.

Розв'язання. Будемо калібрувальний графік у координатах $h - C$.



З калібрувального графіка визначаємо вміст цинку в розчині – $2,25 \cdot 10^{-6}$ г/мл і масу цинку у ньому

$$m(\text{Zn}) = \frac{C(\text{Zn}) \cdot V(\text{досліджуваного розчину})}{1000} \cdot \frac{V(\text{розчину з калібрувальним розчином})}{V(\text{розчину з калібрувальним розчином})} = \frac{2,25 \cdot 10^{-6} \cdot 250 \cdot 500}{1000 \cdot 5} = 5,625 \cdot 10^{-5} \text{ г.}$$

Масова частка цинку у стоматологічному сплаві

$$\omega(\text{Zn}) = \frac{5,625 \cdot 10^{-6}}{0,0785} 100\% = 0,072\%.$$

Відповідь: 0,072 %.

Приклад 19. Визначити вміст нікелю у 150 мл досліджуваного розчину в г, якщо для полярографування цього розчину висота хвилі становила 36 мм. Висота хвилі для стандартного розчину, що містить $2,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л солі Ni^{2+} , становила 59 мм.

Розв'язання. Згідно методу стандартів

$$\tilde{C}(\text{Ni}) = \frac{h(x)}{h(\text{ст})} C(\text{ст}) = \frac{36}{59} 2,4 \cdot 10^{-3} = 1,46 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$m(\text{Ni}) = \frac{C(\text{Ni}) \cdot V(\text{досліджуваного розчину}) \cdot M(\text{Ni})}{1000} = \frac{1,46 \cdot 10^{-3} \cdot 150 \cdot 58,7}{1000} = 0,01285 \text{ г.}$$

Відповідь: 0,01285 г.

Приклад 20. Визначаючи солі Pb^{2+} полярографічним методом, наважку досліджуваної речовини, що містить свинець масою $m = 1,0$ г, розчинили в 100 мл води, яка містить фоновий електроліт. Для полярографування 5,0 мл приготовленого розчину одержали полярограму з висотою полярографічної хвилі солі Pb^{2+} , $h = 10$ мм. В аналогічних умовах провели полярографування 5,0 мл стандартного розчину з молярною концентрацією солі Pb^{2+} $C(\text{ст}) = 0,01$ моль/л і отримали полярограму солі Pb^{2+} висотою $h_{\text{ст}} = 20$ мм. Обчислити масову частку свинцю в досліджуваному розчині.

Розв'язання. Масова частка солі Pb^{2+} в досліджуваному зразку масою

$$m \text{ дорівнює: } \omega = \frac{m(\text{Pb})}{m} 100\%, \text{ де } m(\text{Pb}) - \text{ маса свинцю в зразку, г;}$$

$$m(\text{Pb}) = C(\text{Pb}) \cdot M \cdot V;$$

$C(Pb)$ – молярна концентрація солі Pb^{2+} у приготовленому для аналізу розчині, моль л ; V – об'єм приготовленого розчину, мл; M – молярна маса Плюмбуму – 207,2 г/моль.

Молярну концентрацію солі Pb^{2+} в розчині, що полярографується, можна знайти методом стандартних розчинів на підставі рівняння Ільковича

$$h = K \cdot C(Pb), \quad h(st) = K \cdot C(st).$$

$$\frac{h}{h(st)} = \frac{C(Pb)}{C(st)}; \quad C(Pb) = \frac{h}{h(st)} C(st).$$

Підставляючи числові значення h , $h(st)$ і $C(st)$, одержимо

$$C(Pb) = \frac{10}{20} 0,01 = 0,005 \text{ моль / л}.$$

Маса свинцю у досліджуваному розчині дорівнює

$$m(Pb) = 0,005 \cdot 207,2 \cdot 0,1 = 0,1036 \text{ г}.$$

Масова частка свинцю у досліджуваному розчині:

$$\omega(Pb) = \frac{0,136}{1} 100\% = 10,36\%.$$

Відповідь: 10,36 %.

Приклад 21. Для визначення вітаміну B_2 (рибофлавіну) в вітамінному драже готували серію стандартних розчинів у мірних колбах місткістю 50,0 мл, в які вносили 2, 6, 10, 14 і 20 мг вітаміну і доливали до мітки фоном. Одержані розчини полярографували, вимірювали висоти полярографічних хвиль, які, відповідно, становили 22, 70, 98, 150 і 205 мм. Визначити, яка маса (мкг) рибофлавіну міститься в одному драже, якщо висота полярографічної хвилі розчину, що містить 10 драже в 50,00 мл становила 5 мм.

Розв'язання. Будуємо калібрувальний графік (залежність висоти полярографічної хвилі від вмісту рибофлавіну).

Вміст B_2 , мг	2	6	10	14	20
h, мм	22	70	98	150	205

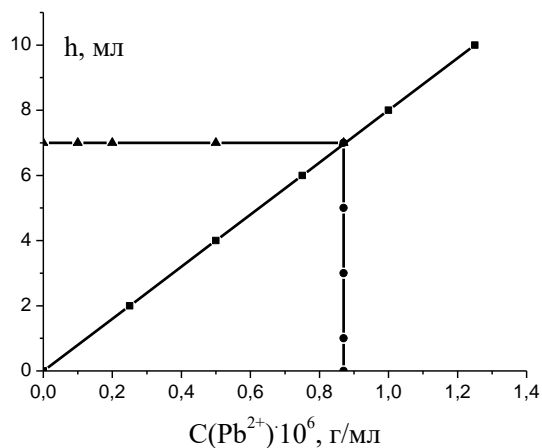
За калібрувальним графіком визначаємо, якому вмісту вітаміну відповідає висота хвилі 51 мм. Це буде 4,5 мг, що відповідає вмісту його в 10 драже. Знаходимо масу рибофлавіну (мкг), яка міститься в 1 драже $4,5:10 = 0,45$ мг або 450 мкг (1 мг = 1000 мкг).

Відповідь: 0,45 мг або 450 мкг

Приклад 22. Полярографічно методом калібрувального графіка визначали вміст свинцю в алюмінієвому сплаві. Для цього наважку алюмінієвого сплаву масою 4,848 г розчинили, розчин довели водою в мірній колбі до 50,00 мл. Для полярографування цього розчину зареєстрували висоту полярографічної хвилі Pb^{2+} $h_x = 7,0$ мм. Обчислити масову частку (%) свинцю у сплаві. Дані для побудови градувального графіка наведені у таблиці:

$C(Pb^{2+}) \cdot 10^6$, г/мл	0,25	0,5	0,75	1,00	1,25
h, мм	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0

Розв'язання. Будуємо калібрувальний графік у координатах $h - C(Pb^{2+})$.



За графіком знаходимо концентрацію солі Pb^{2+} , яка відповідає $h_x = 7,0$ мм. Вона дорівнює $0,87 \cdot 10^{-6}$ г/мл. Обчислюємо масову частку (%) свинцю у сплаві

$$\omega(Pb) = \frac{C_x \cdot V_k \cdot 100}{m(\text{в'язаний})} = \frac{0,87 \cdot 10^{-6} \cdot 50 \cdot 100}{4,848} = 8,97 \cdot 10^{-4} \% .$$

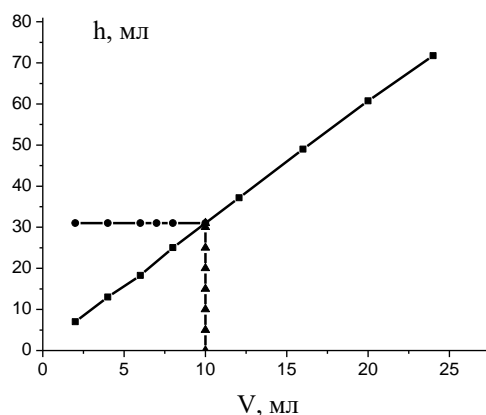
де V_k – об'єм мірної колби, мл;

Відповідь: $8,97 \cdot 10^{-4} \%$.

Приклад 23. Для побудови калібрувального графіка, для визначення солі Zn^{2+} використали $0,045$ моль·еквл $^{-1}$ розчин $ZnCl_2$. В колбу місткістю 50 мл відібрали різні кількості розчину $ZnCl_2$, додали розчин KNO_3 , желатин, Na_2SO_3 і потім розчин полярографували. Отримали такі результати:

V $ZnCl_2$, мл	2	4	6	8	12	16	20	24
h, мм	7	13	18	25	37	49	61	72

Побудувати калібрувальний графік, визначити за якого вмісту в (г) відповідає висота хвилі 31 мм?
Розв'язання. Будуємо калібрувальний графік у координатах $V(ZnCl_2) - h$ і визначаємо об'єм $ZnCl_2$ якщо висота хвилі 31 мм.



За калібрувальним графіком знаходимо $V(ZnCl_2) = 10$ мл.

За формулою $\tilde{N}(i) = \frac{m}{M(\text{в'язаний}) \cdot V}$ визначаємо вміст $ZnCl_2$

$$m = C(i) \cdot \dot{I} \cdot V = 0,045 \cdot 68 \cdot 0,001 = 0,0306 \text{ г.}$$

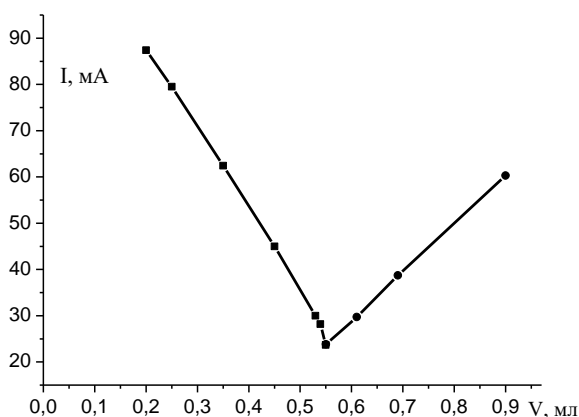
Відповідь: 0,0306 г.

Приклад 24. Для амперометричного титрування ацетальдегіду 2,4-динітрофенілгідразином, при потенціалі $-1,4$ В стосовно донної ртуті, отримали такі дані:

V(2,4-динітрофенілгідразину) мл	0,2	0,25	0,35	0,45	0,53	0,61	0,69	0,9
I, мА	90	78	63	45	30	30	39	60

Знайти точку еквівалентності, визначити вміст ацетальдегіду в полярографічній комірці (г), якщо титр 2,4-динітрофенілгідразину за ацетальдегідом становить $5,6 \cdot 10^{-6}$ г/мл.

Розв'язання. Будуємо калібрувальний графік (залежність сили струму від вмісту ацетальдегіду).



З'ясовано, що точці еквівалентності відповідає 0,55 мл 2,4-динітрофенілгідразину. На підставі цих даних обчислюємо вміст ацетальдегіду в досліджуваному розчині за формулою

$$C = V \cdot T = 0,55 \cdot 5,6 \cdot 10^{-6} = 3,0810^{-6} \text{ г.}$$

Відповідь: $3,0810^{-6}$ г.

Приклад 25. Для полярографічного дослідження 5 мл насиченого розчину плюмбум(II) броміду на амонійно-аміачному фоні висота хвилі Pb^{2+} становила 26 мм. А для полярографічного дослідження 0,01 М стандартного розчину $PbBr_2$ за аналогічних умов становила 20 мм. Обчислити добуток розчинності плюмбум(II) броміду.

Розв'язання.

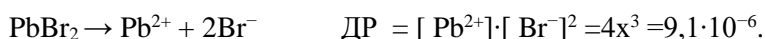
Складаємо пропорцію

0,01 М розчин $PbBr_2$ – 20 мм;

x – 26 мм

$$x = 1,315 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Визначимо добуток розчинності за формулою



Відповідь: $9,1 \cdot 10^{-6}$.

Приклад 26. Визначити вміст у (г) йонів Fe^{2+} в наважці досліджуваної солі, якщо після проведення амперометричного титрування розчином 0,01 моль-екв/л $K_2Cr_2O_7$ с титром за Fe^{2+} – $2,8 \cdot 10^{-4}$ г/мл отримали такі результати:

V($K_2Cr_2O_7$), мл	0	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
I, мкА	120	80	60	40	20	10	10	10

Розв'язання. Знаходимо точку еквівалентності за графіком амперометричного титрування. Об'єм розчину $K_2Cr_2O_7$ в точці еквівалентності 0,55 мл. Обчислимо вміст іонів Fe^{2+} у досліджуваній наважці:

$$m(Fe^{2+}) = V(K_2Cr_2O_7) \cdot T(K_2Cr_2O_7 / Fe^{2+}) = 0,55 \cdot 2,8 \cdot 10^{-4} = 1,54 \cdot 10^{-4} \text{ г.}$$

Відповідь: $1,54 \cdot 10^{-4}$ г.

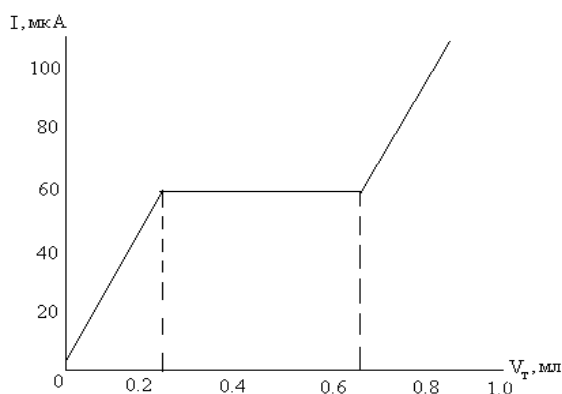
Приклад 27. Наважку іридій-паладієвого сплаву масою 0,1000 г розчинили, після відповідної обробки розбавили до 100 мл. Потім 5 мл цього розчину відтитрували при $\phi = 1\text{В}$ 0,01 моль·еквл⁻¹ розчином тіоксину. Отримали такі дані:

V, мл	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
I, мкА	5	18	38	52	55	55	55	65	80	100

Визначити масову частку іридію та паладію в сплаві, враховуючи, що спочатку з реактивом взаємодіє іридій, а потім паладій.

Розв'язання. За отриманими даними побудуємо графік залежності $I = f(V)$.

За допомогою графіка визначимо об'єм розчину (V_1), який витратили на титрування іридію, і об'єм розчину (V_2), який було витрачено на титрування загальної кількості іридію та паладію. Різниця $V_2 - V_1 = 0,7 - 0,23 = 0,47$ мм – це об'єм тіоксину, витрачений на титрування паладію.



Масові частки іридію та паладію обчислюємо за рівняннями

$$w_{Ir}, \% = \frac{C_{\text{тіокс}} \cdot V_{\text{тіокс}} \cdot \dot{I}_{\text{ір}} \cdot V_{\text{р}} \cdot 100}{m_{\text{ір}} \cdot V_{\text{р}} \cdot 1000} = \frac{0,01 \cdot 0,23 \cdot 192 \cdot 100 \cdot 100}{0,1 \cdot 5 \cdot 1000} = 8,8\%,$$

$$w_{Pd}, \% = \frac{C_{\text{тіокс}} \cdot V_{\text{тіокс}} \cdot \dot{I}_{\text{пд}} \cdot V_{\text{р}} \cdot 100}{m_{\text{ір}} \cdot V_{\text{р}} \cdot 1000} = \frac{0,01 \cdot 0,47 \cdot 106 \cdot 100 \cdot 100}{0,1 \cdot 5 \cdot 1000} = 9,96\%.$$

Відповідь: 8,8 %, 9,96 %.

Приклад 28. Для дослідження якісного складу розчину на фоні 1 М розчину КСІ записали вольтамперну криву, з якої знайшли величину дифузійного струму $I_{\text{диф}} = 46,5$ мкА та залишкового $I_{\text{зал}} = 7,0$ мкА струмів. Частина кривої на ділянці потенціалів, близьких до $E_{1/2}$, описується значеннями:

-E, В	0,96	0,90	1,00	1,02	1,04	1,06	1,08	1,10
I, мкА	4,1	6,2	7,3	30,5	53,3	58,3	59,8	60,2

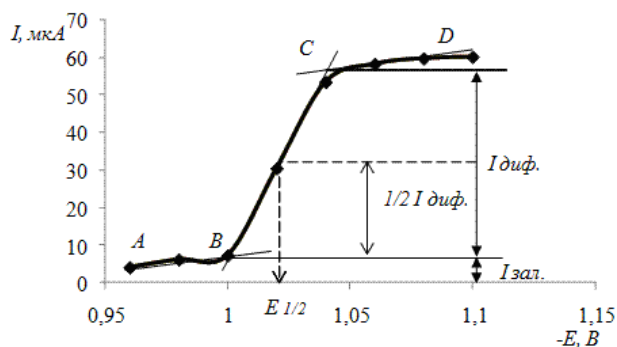
Визначити якісні параметри йона та ідентифікувати їх за табличними значеннями півхвиль деяких елементів у присутності 1М розчину КС1

$$E_{1/2}(\text{Co(II)}) = -1,23 \text{ В}; \quad E_{1/2}(\text{Ni(II)}) = -1,10 \text{ В}; \quad E_{1/2}(\text{Zn(II)}) = -1,02 \text{ В}; \quad E_{1/2}(\text{Cd(II)}) = -0,64 \text{ В}.$$

Розв'язання. Якісним параметром іона є потенціал півхвилі $E_{1/2}$, значення якого можна визначити двома способами.

Перший спосіб – графічне визначення потенціалу півхвилі $E_{1/2}$ із зображення полярографічної хвилі. Для цього за даними полярографування будуємо вольтамперну криву ($I - (-E)$).

З полярограми шляхом проведення дотичних ліній через ділянки АВ, ВС і CD до взаємного перетину, як це зображено на поданому рисунку можна знайти величину залишкового $I_{\text{зал}}$ і дифузійного $I_{\text{диф}}$ струмів. Поділивши значення дифузійного струму на половину $1/2 I_{\text{диф}}$, проводимо пряму, паралельну осі E , до перетину її з полярографічною хвилею. З місця перетину опускаємо перпендикуляр на вісь E і знаходимо значення $E_{1/2} = -1,02 \text{ В}$.



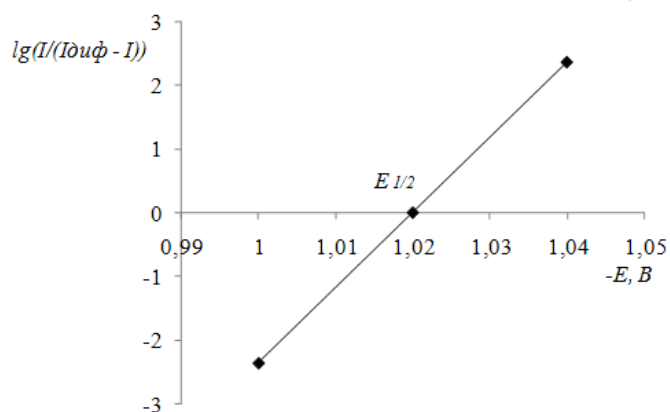
За другим способом використаємо залежність, яка ґрунтується на рівнянні Гейровського-Льковича

$$E = E_{1/2} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \lg \frac{I}{I(\dot{\alpha}\dot{\epsilon}\dot{\delta}) - 2} = \dot{A}_{1/2} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{I}{I(\dot{\alpha}\dot{\epsilon}\dot{\delta}) - 2}.$$

Ця залежність є прямою, що не проходить через початок координат за віссю E . Для цього заповнимо таблицю. Для перших двох значень таблицю заповнювати не потрібно, оскільки значення сили струму для них менше, ніж $I_{\text{диф}} = 7 \text{ мкА}$ і обчислення втрачають сенс, аналогічно для останніх трьох, оскільки для них значення сили струму більше за суму ($I_{\text{диф}} + I_{\text{зал}}$).

$-E, \text{ В}$	I_0	$I = I_0 - I_{\text{зал}}$	$I_{\text{диф}} - I$	$I/I_{\text{диф}} - I$	$\lg (I/I_{\text{диф}} - I)$
0,96	4,1				
0,98	6,2				
1,0	7,2	0,2	46,3	0,004	-2,365
1,02	30,5	23,5	23,0	1,02	0,001
1,04	53,3	46,3	0,2	231,5	2,363
1,06	53,8				
1,05	59,8				
1,19	68,2				

За розрахованими даними будуємо пряму в координатах $\lg(I/(I_{\text{диф}} - I)) / -E$, місце перетину якої з віссю $-E$ дає нам значення $E_{1/2}$. Порівнюючи визначені двома способами значення потенціалів півхвиль з табличними даними, з'ясуємо, що досліджуваним іоном є Zn^{2+} .

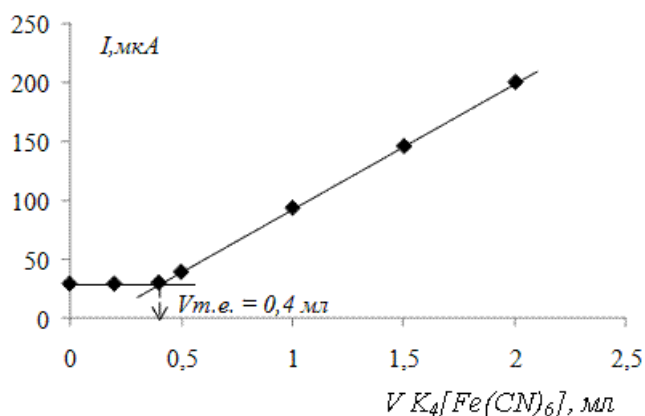


Відповідь: Zn^{2+} .

Приклад 29. Визначити концентрацію солі Zn^{2+} (мг/л), якщо для амперометричного титрування 10,0 мл цього розчину свіжоприготованим розчином $K_4[Fe(CN)_6]$ з титром за цинком $T_{K_4[Fe(CN)_6]/Zn} = 0,00244$ г/мл при $E_{кат} = -1,46$ В одержали такі результати:

V ($K_4Fe(CN)_6$), мл	0,2	0,4	0,5	1,0	1,5	2,0
I, мкА	35	35	35	90	140	195

Розв'язання. Будуємо криву амперометричного титрування в координатах $I - V(K_4[Fe(CN)_6])$.



З кривої титрування визначаємо об'єм титранту в точці еквівалентності $V_{m.e.} = 0,4$ мл. Тоді масу цинку визначають за формулою

$$M(Zn) = T \cdot V_{m.e.} = 0,00244 \cdot 0,4 = 0,000976 \text{ г} = 0,976 \text{ мг}$$

а концентрацію солі цинку Zn^{2+}

$$\tilde{N}(Zn^{2+}) = \frac{M(Zn)}{V} = \frac{0,000976}{10 \cdot 10^{-3}} = 0,0000976 \text{ г/л} = 9,76 \cdot 10^{-5} \text{ г/л}$$

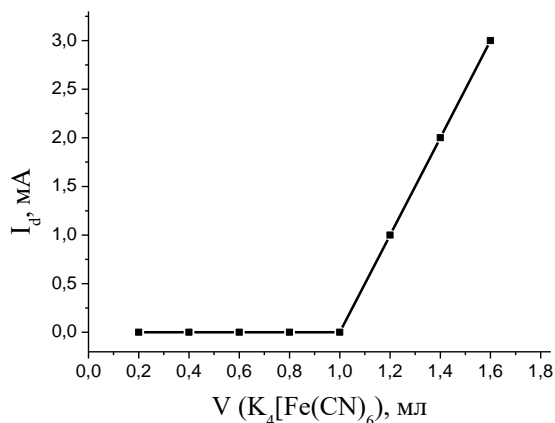
Відповідь: $9,76 \cdot 10^{-5}$ мг/л.

Приклад 30. Для амперометричного титрування 10,00 мл розчину цинку сульфату з $T(ZnSO_4/Zn) = 3,00 \cdot 10^{-4}$ мг/мл помістили у мірну колбу ($V_k = 50,0$ мл) і довели до мітки водою. Аліквоту одержаного розчину ($V_n = 10,0$ мл) відтитрували розчином $K_4[Fe(CN)_6]$. Результати титрування наведені у таблиці. Обчислити титр $T_{K_4[Fe(CN)_6]/Zn}$.

V(K ₄ [Fe(CN) ₆]),мл	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6
I _d , мА	0	0	0	0	0	0	1	2	3

Розв'язання. Будуємо криву амперометричного титрування в координатах I_d – V(K₄[Fe(CN)₆]), знаходимо, що у точці еквівалентності об'єм титранту дорівнює V(K₄[Fe(CN)₆])_{ТЕ} = 1,00 мл. Обчислюємо T K₄[Fe(CN)₆]/Zn

$$\dot{O}(K_4[Fe(CN)_6]/Zn) = \frac{T(ZnSO_4)/V(ZnSO_4) \cdot V(ZnSO_4) \cdot V(i)}{V(K_4[Fe(CN)_6])_{\text{д.д.д.}} \cdot V_{\text{т.т.т.}}} = \frac{3,00 \div 10^{-4} \cdot 10 \cdot 10}{50 \cdot 1,0} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ і} \tilde{a} / \text{і} \tilde{e} .$$



Відповідь: 6,0 · 10⁻⁴ мг/мл.

Приклад 31. Згідно даних полярографії для талію на фоні комплексу III визначити потенціал напівхвилі та кількість електронів, які беруть участь у хімічній реакції

E, В	0,5	0,65	0,675	0,7	0,725	0,75	0,775	0,8	0,9
I, мкА	0	1,1	3,6	6,9	15	26,8	35,8	41	45

Розв'язання. Обчислюємо I/I_{диф} – I, lg(I/I_{диф} – I) будуємо графічну залежність в координатах E – lg(I/I_{диф} – I), вважаючи, що I_(оиф) = 45.

E, В	0,65	0,675	0,7	0,725	0,75	0,8
I/I _{диф} – I	0,025	0,087	0,18	0,50	1,45	10,2
lg(I/I _{диф} – I)	-1,6	-1,16	-0,74	-0,30	0,16	1,02

Будуємо графічну залежність і визначаємо E_{1/2} = 0,74В і стг кута нахилу згідно з обрахунками $\frac{0,8 - 0,65}{1,02 - (-1,6)} = \frac{0,15}{2,62} = 0,057$.

Отже електродний процес відбувається з участю одного електрона.

Відповідь: 1 електрон.

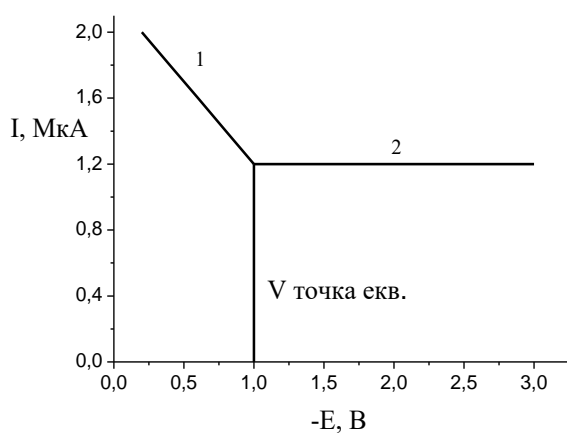
Приклад 32. Побудувати графіки та пояснити форму кривих амперометричного титрування речовини А стандартним розчином титранту В, якщо його вести за E_{кат} = -1,5 В, а потенціали півхвиль цих речовин, відповідно, становлять:

а) E_{1/2} (А) = -1,2 В; E_{1/2} (В) = -2,0 В; б) E_{1/2} (А) = -0,9 В; E_{1/2} (В) = -1,2 В.

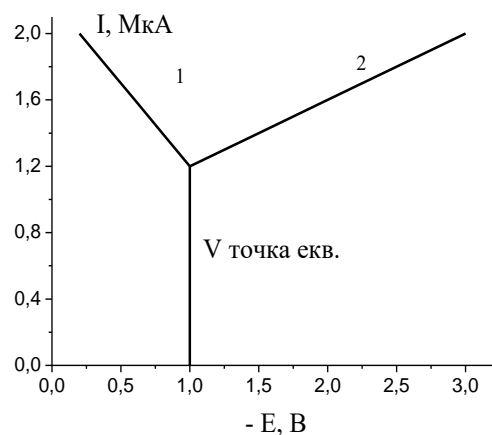
Розв'язання.

а) Якщо потенціал катоду E_{кат} = -1,5 В, то визначувана речовина А буде електроактивною (бо за модулями |-1,2| < |-1,5|), тому на кривій амперометричного титрування спостерігатиметься

спадаюча пряма (лінія 1). Титрант буде неелектроактивним (бо $|-2,0| > |-1,5|$) і на кривій титрування значення сили струму не змінюватиметься (лінія 2):



а



б

б) Якщо потенціал катода $E_{(кат)} = -1,5$ В, то визначувана речовина А буде електроактивною (бо $|-0,9| < |-1,5|$), тому на кривій амперометричного титрування спостерігатиметься спадаюча пряма (лінія 1). Титрант також буде електроактивним (бо $|-1,2| < |-1,5|$) і на кривій титрування буде зростаюча пряма (лінія 2):

Приклад 33. Окиснення о-діанізідину на вугільному електроді площею $2,73 \text{ мм}^2$ за швидкості розгортки $\nu_1 = 0,50 \text{ В/хв}$ є оборотним двоелектродним процесом. Якщо $C^* = 2,27 \text{ ммоль/л}$, то струм піка $I_{(p)}$ дорівнює $8,19 \text{ мкА}$. Визначити коефіцієнт дифузії о-діанізідину. Який буде струм піка, якщо швидкість розгортки $\nu_2 = 100 \text{ мВ/с}$?

Розв'язання. Оскільки електродна реакція оборотна, то струм піка визначається рівнянням

$$I_p = 0,446 \cdot n^{3/2} \cdot S \cdot F \cdot \left(\frac{F}{RT}\right)^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \cdot D_{Ox}^{1/2} \cdot C_{Ox}^*$$

Обчислимо коефіцієнт дифузії при швидкості розгортки ν_1 , враховуючи, що

$$0,50 \text{ В/хв} = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ В/с}. \quad \text{Тоді} \quad D_{Ox} = \left(\frac{I_p}{0,446 \cdot n \cdot F \cdot S \cdot C_{Ox}^*}\right)^2 \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{\nu};$$

$$D_{Ox} = 3,63 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Якщо $\nu_2 = 0,1 \text{ В/с}$, то струм піка дорівнюватиме $I_{p(1)} = I_{p(2)} \cdot (\nu_2/\nu_1)^{1/2} = 28,4 \text{ мкА}$.

Відповідь: $3,63 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, $28,4 \text{ мкА}$.

Приклад 34. Процес анодного розчинення срібла вивчають методом вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу в розчині, що містить $0,1 \text{ М}$ розчин H_2SO_4 . Швидкість розгортки потенціалу становить 100 мВ/с . Коефіцієнт дифузії йонів Ag^+ дорівнює $2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Добуток розчинності (ДР) аргентум(І) сульфату – $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль}^3/\text{л}^3$. Оцінити висоту піка розчинення (густину струму, А/см^2), якщо коефіцієнт пропорційності в рівнянні Рендлса – Шевчика за зазначених розмірностей дорівнює $2,69 \cdot 10^5$.

Розв'язання. Використовуємо рівняння Рендлса-Шевчика для одноелектронного процесу ($n = 1$) за одиничної площі ($S = 1 \text{ см}^2$) робочого електрода

$$i = 2,69 \cdot 10^5 \cdot \nu^{0,5} \cdot D^{0,5} \cdot C$$

де v – швидкість розгортки потенціалу, мВ/с, D – коефіцієнт дифузії, $\text{см}^2/\text{с}$; C^* – концентрація електроактивної речовини, $\text{моль}/\text{см}^3$.

У таких умовах особливістю анодного розчинення є утворення в приелектродному шарі насиченого розчину малорозчинної сполуки – аргентум(I) сульфату. Лімітувальною стадією електрохімічного процесу є дифузія йонів Ag^+ з приповерхневого шару в об'єм розчину. Концентрація катіонів Ag^+ в насиченому розчині аргентум сульфату може бути оцінена на основі добутку розчинності цієї солі. Вважаємо сульфатну кислоту в 0,1 М розчині повністю дисоційованою. Тоді концентрація Ag^+ буде:

$$\tilde{N}_{\text{Ag}^+} = \frac{\sqrt{\tilde{A}D}}{\sqrt{\tilde{N}(\text{SO}_4^{2-})}} = \frac{\sqrt{1,6 \cdot 10^{-5}}}{\sqrt{0,1}} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/\text{см}^3.$$

З урахуванням цього значення густину струму піка для анодного розчинення срібла можна оцінити за рівнянням

$$i = 2,69 \cdot 10^5 \cdot 0,1^{0,5} \cdot (2 \cdot 10^{-5})^{0,5} \cdot 1,26 \cdot 10^{-5} = 0,0048 \text{ А} = 4,8 \text{ мА}.$$

Відповідь: 4,8 мА.

2.6. Задачі для самостійного розв'язання

1. Ртутний крапельний електрод (маса ртуті, що витікає за час 50 с, становить 0,1 г, час життя 10 краплин ртуті – 38 с) застосовували для дослідження відновлення органічної сполуки з коефіцієнтом дифузії $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Для $5,3 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ розчину цієї сполуки дифузійний струм становить 7,3 мкА. Обчислити кількість електронів (n), які беруть участь в реакції.

2. Органічна сполука відновлюється в двоелектронному процесі на крапельному ртутному електроді ($m = 1,89 \text{ мг} \cdot \text{с}^{-1}$, $t = 2,12 \text{ с}$). Граничний дифузійний струм $1,17 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ розчину цієї сполуки становить 9,6 мкА. Обчислити коефіцієнт дифузії (D) органічної сполуки.

3. У процесі відновлення кетону на крапельному ртутному електроді можуть брати участь один або два електрони. Для $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ розчину кетону граничний дифузійний струм – 6,80 мкА ($D = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; $t = 5 \text{ с}$, $m = 2 \text{ мг} \cdot \text{с}^{-1}$). Обчислити кількість електронів, які беруть участь в електродному процесі.

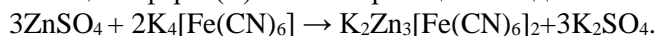
4. Для полярографічного дослідження розчинів стандартних зразків сталі, що містили мідь, отримали результати:

(Cu^{2+}),%	0,1	0,19	0,32	0,41	0,54
h, мм	6	12	20	26	35

Визначити вміст Cu^{2+} у(%), якщо висота полярографічної хвилі стандартного розчину становила 15 мм (0,23 %).

5. Вміст нікелю у розчині визначили полярографічно методом порівнювання стандартних розчинів. Висота полярографічної хвилі $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ стандартного розчину – 56 мм, а висота полярографічної хвилі досліджуваного розчину становить 62 мм. Обчислити концентрацію нікелю у вихідному розчині.

6. Для визначення вмісту ZnSO_4 використали метод амперометричного титрування розчином гексаціаноферат(II) калію за реакцією осадження:



1,0243 г препарату внесли в мірну колбу ($V = 25,00 \text{ мл}$), довели водою до мітки; 5,00 мл одержаного розчину внесли в електролізер, добавили 30,00 мл фонового електроліту, провели амперометричне титрування розчином $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ з молярною концентрацією еквівалента 0,03020 моль/л за потенціалу +0,76 В. Одержані дані наведено в таблиці:

V(K ₄ [Fe(CN) ₆]), мл	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6
I _d , мА	2,0	2,0	2,1	1,9	2,0	2,1	2,0	6,0	12,2	18,0	24,3	30,2	35,0

а) Побудувати криву амперометричного титрування, визначити кінцеву точку титрування;
 б) визначити масову частку цинку сульфату в препараті. Примітка. Розведенням розчину внаслідок додавання титранту знехтувати.

7. Для проведення полярографічного аналізу розчину, що вміщує йони Cd²⁺, на фоні амонійно-аміачного розчину з використанням ртутного крапельного електрода отримали такі дані:

- φ, В	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	1,0
h, мм	2	2	3	3,5	4,5	25	45	46	47

Визначити потенціал півхвилі кадмію графічним методом. Відповідь: - 0,6 В.

8. Знімаючи полярограми розчину галію на фоні Трилону Б, отримали такі результати:

φ, В	0,5	0,65	0,675	0,70	0,725	0,750	0,775	0,800	0,900
I, мкА	0	1,1	3,6	6,9	15,0	26,8	35,8	41,0	45,0

Визначити потенціал півхвилі графічним методом, враховуючи, що граничний дифузійний струм становить 45 мкА. Відповідь: - 0,9 В.

9. Обчислити концентрацію йонів Zn²⁺ у розчині полярографічним методом, якщо m = 2 мг/с; D = 0,42·10⁻⁵ см²/с; τ = 4,4 с; I = 10 мкА. Відповідь: 461 моль/л.

10. Визначаючи домішки свинцю в металевому алюмінії, наважку сплаву масою 2,50 г розчинили, перенесли в мірну колбу на 50 мл і довели об'єм водою до позначки. Висота полярографічної хвилі цього розчину - 10,0 мм. При полярографуванні стандартних розчинів Pb²⁺ отримали такі результати:

Ср _р ·10 ³ , г/мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
h, мм	4,0	8,0	12,0	16,0	20,0

Визначити масову частку свинцю в металевому алюмінії. Відповідь: 2,2 %.

11. Наважку сталі масою 0,1000 г, що вміщує йони Cu²⁺, розчинили і довели об'єм розчину до 25 мл. Аліквоту цього розчину об'ємом 5 мл розбавили фоном до 25 мл, зняли полярограму й отримали висоту хвилі 37,5 мм. Обчислити масову частку металу в сталі, якщо при полярографуванні 5 мл стандартного розчину Cu²⁺ з титром 0,000064 г/мл, після розведення фоном до 25 мл отримали полярограму з висотою хвилі, що дорівнює 30,0 мм. Відповідь: 17%.

12. Для визначення вмісту свинцю в цинковій руді наважку руди масою 1,000 г розчинили і після відповідної обробки об'єм розчину довели до 200 мл. Зняли полярограму 20 мл цього розчину, отримавши висоту полярографічної хвилі 25 мм. Потім у розчин додали 5 мл 0,008 М розчину солі Pb²⁺, отримавши хвилю висотою у 35 мм. Визначити масову частку металу в руді.

Відповідь: 20,7 %.

13. Обчислити концентрацію йонів Zn²⁺ (г/мл) в розчині, який аналізують, якщо для амперометричного титрування 1 мл цього розчину розчином K₄[Fe(CN)₆] з титром за цинком 0,00244 г/мл отримали такі результати:

V K ₄ [Fe(CN) ₆], мл	0,0	0,2	0,4	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
I, мкА	30	29	31	32	32	60	137	220	300

Відповідь: 0,00342 г/мл.

14. Визначити концентрацію йонів Fe³⁺ і Cu²⁺ (г/мл) в розчині, який аналізують, якщо для амперометричного титрування 2 мл цього розчину 0,015М розчином меркаптохіноліту отримали такі дані:

V, мл	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2
I, мкА	15	20	25	30	35	40	50	50	50	55	65	85	100

Під час виконання аналізу спочатку електрохімічну реакцію з реактивом дають йони Fe^{3+} (1:1), а потім меркаптохіноліт взаємодіє з йонами Cu^{2+} (1:2).

Відповідь: 0,00225 г/мл; 0,00014 г/мл.

15. Наважку залізної руди 0,1 г розчинили і після відповідної обробки відтитрували 0,1 н розчином $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Обчислити масову частку заліза в руді за результатами амперометричного титрування:

V ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), мл	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
I, мкА	100	80	60	40	20	10	10	10

Відповідь: 50,4 %.

16. Визначити масову частку йонів Pb^{2+} в руді, якщо після розчинення наважки руди масою 1,0000 г об'єм розчину довели до 100 мл. Потім цього 10 мл розчину відтитрували розчином натрій сульфату з молярною концентрацією еквівалента 0,05 моль/л і отримали такі дані:

V (Na_2SO_4), мл	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
I, мкА	215	163	113	60	40	39	38

Відповідь: 17,6 %.

17. Обчислити характеристику капіляра для потенціалу $-0,6$ В стосовно донної ртуті, якщо маса 20 краплин ртуті, які витекли з капіляра за час 88 с, становить 0,1760 г.

18. Обчислити концентрацію йонів Mg^{2+} в розчині, якщо $D = 0,72 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $m = 1,2$ мг/с, $\tau = 4,4$ с. Сила струму 10 мкА.

19. Визначити величину граничного дифузійного струму цинку, якщо розчин солі Zn^{2+} має концентрацію $c = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $D = 0,76 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $m = 4,2$ мг/с, $\tau = 4,3$ с.

20. Обчислити силу струму, яка проходить крізь полярографічну комірку за потенціалу $-1,0$ В стосовно донної ртуті, якщо характеристика капіляра становить 1,92, концентрація кадмію в розчині $C(\text{Cd}^{2+}) = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, а $D = 0,72 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

21. Наважку сталі масою 0,1, що містить мідь, розчинили в кислоті, після відповідної обробки об'єм розчину довели до 25 мл і розбавили 5 мл розчину фону до 25 мл. При полярографічному визначенні висота хвилі становила 37,5 мм. Обчислити вміст міді в зразку у (%), якщо при полярографії 0,5 мл стандартного розчину, що містить йони Cu^{2+} з титром 0,000064 г/мл в 25 мл фону, отримали хвилю висотою 30 мм.

22. Розбавили 50 мл стічної води, що містить фенол до 250 мл і полярографували. Висота хвилі фенолу за чутливості 1/10 становила 24,5 мм. Визначити концентрацію фенолу у стічній воді (мг/л), якщо під час дослідження стандартного розчину фенолу, що містить 25,6 мг фенолу у 250 мл води, за чутливості приладу 1/100, висота хвилі становила 38,5 мм.

23. Під час полярографування 15 мл розчину солі Zn^{2+} висота хвилі цинку становила 29,5 мм. Після додавання 2 мл стандартного розчину з концентрацією йонів Zn^{2+} 0,000256 моль/л висота хвилі зростає до 41,5 мм. Обчислити концентрацію солі Zn^{2+} в досліджуваному розчині (моль/л).

24. Наважку мінералу, який містить титан масою 0,5650 г, розчинили у воді, після відповідної обробки розчин розбавили водою до 200 мл. Для полярографії 10 мл розчину, що містить Ti(IV) , висота хвилі виявилась 5,5 мм. Після додавання 0,25 мл розчину TiCl_4 з концентрацією $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл}$ висота хвилі зростає до 6,35 мм. Обчислити вміст TiO_2 в мінералі у (%).

25. Для побудови калібрувального графіка, визначаючи йони Zn^{2+} в мірній колбі об'ємом 50 мл, відібрали рівні кількості 0,045 н розчину ZnCl_2 , обробили, довели до мітки водою, а потім полярографували. Отримали такі результати:

V, ZnCl_2 , мл	2	4	6	8	12	16	20	24
h, мм	7	13	18	25	37	42	56	63

Побудувати калібрувальний графік, визначити вміст йонів Zn^{2+} (г), якщо висота хвилі становить: а) 31; б) 17; в) 51 мм.

26. Для побудови калібрувального графіка, визначаючи індій у напівпровідниковому галії, приготували стандартні розчини, виміряли граничний струм (чутливість приладу 1/25):

C(індію), мкг/10мл	0,2	0,4	0,6	1,0
I(гр.) мкА	2,3	4,8	6,3	11,4

Наважку галію масою 0,2 г розчинили, після відповідної обробки розбавили розчин водою до 25 мл. За чутливості приладу 1/10 висота хвилі становила 8,5 мкА. Визначити вміст індію (%) в галії.

27. Для визначення алюмінію в розчині використали метод амперометричного титрування розчину солі Al^{3+} з молярною концентрацією еквівалента 0,01 моль/л розчином калій флуориду. Внаслідок реакції утворився йон AlF_6^{3-} . У цьому випадку отримали такі висоти хвиль солей Fe^{3+} , які використали як індикатор:

V, мл	h, мм	V, мл	h, мм
0	45	4,0	43
0,5	45	4,5	43
1,0	44	5,0	42
1,5	44,5	5,5	40
2,0	44	6,0	20
2,5	44,5	6,5	10
3,0	44	7,0	8
3,5	43,5	7,5	7

Визначити вміст алюмінію в розчині (%) згідно з першим перегином на кривих титрування.

28. Визначаючи вмісту кадмію, наважку сплаву масою 3,746 г розчинили в суміші кислот, розбавили в колбі об'ємом 250 мл. Аліквоту 20,0 мл досліджуваного розчину помістили в електролізер, визначили висоту полярографічної хвилі, яка становила $h_1=18,5$ мм. Після додавання в електролізер 5,0 мл стандартного 0,030 М розчину $CdSO_4$ одержали висоту полярографічної хвилі $h_2=23,5$ мм. Визначити вміст (у %) кадмію в сплаві, якщо за таких умов визначення йони інших компонентів сплаву не заважають визначенню кадмію.

29. Побудувати криву амперометричного титрування та визначити вміст (у мг/л) йонів Pb^{2+} в досліджуваному розчині, якщо для титрування 10,0 мл цього розчину розчином Na_2SO_4 одержали такі дані при $E = 1,0$ В. $T(Na_2SO_4/Pb) = 0,0064$.

$V(Na_2SO_4)$, мл	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
I_d , мкА	105	72	40	30	30	29

30. Коефіцієнт дифузії йонів Cu^{2+} , якщо з ртутного крапельного електрода протягом 1 хв 40 с витікає 25 краплин ртуті, становить $1,98 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s . Маса 100 краплин ртуті – 300 мг. Визначити величину граничного дифузійного струму 0,002 н розчину, що містить йони Cu^{2+} .

31. Працюючи зі ртутним крапельним електродом для 0,001 М розчину, який містить йони Pb^{2+} , дифузійний струм становить 8,7 мкА. Кількість ртуті, яка витікає з капіляра, дорівнює 4,24 мг/с, а період витікання – 5,84 с. Для розчину Pb^{2+} невідомої концентрації спостерігали струм 16,31 мкА для нового капіляра. З'ясували, що для цього капіляра маса ртуті, яка витікає за 120 с, дорівнює 196 мг, а час життя 10 краплин ртуті – 45 с. Обчислити невідому концентрацію йона Pb^{2+} .

32. Потенціал півхвилі йонів Cd^{2+} на фоні 0,24 моль/л KCl становить – 0,6 В (н.к.е.). Визначити струм, який перебігає крізь полярографічну комірку за потенціалу –0,45 В (н.к.е.), якщо концентрація йонів Cd^{2+} становить 120 мг/л, коефіцієнт дифузії – $7,15 \cdot 10^{-6}$ cm^2/s . Період крапання – 3 с, маса 50 крапель – 0,172 г, $T=298$ К.

33. Наважку 0,202 г сталі, що містить мідь, розчинили в кислоті та довели об'єм розчину до 50 мл; 5 мл цього розчину розвели фоном до 25 мл, зняли полярограму. Висота хвилі становить 40,8 мм. Потім у комірку додали 1 мл розчину, що містить 0,012 г/л йонів Cu^{2+} . Висота хвилі збільшилась до 56 мм. Визначити вміст міді в сталі.

34. У розчині, який містить $12,24 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ та 1,0 моль/л KNO_3 граничний струм дорівнює 50,0 мкА. Частота падіння крапель ртуті становить 18 крапель у 1хв., 10 крапель ртуті важать 0,0382 г. Обчислити коефіцієнт дифузії йонів Pb^{2+} .

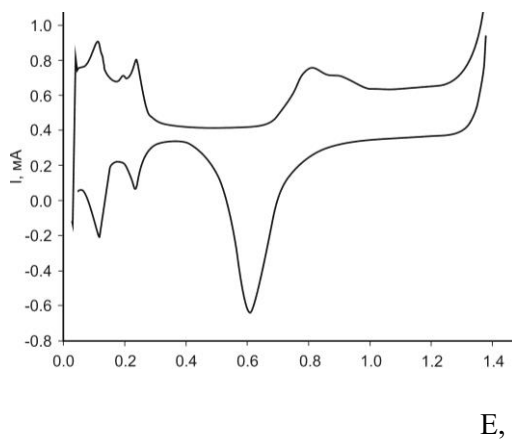
35. Обчислити граничну дифузійну густину струму в 0,085 моль/л розчині CdSO_4 з урахуванням і без урахування міграції, якщо відомо, що коефіцієнт дифузії йонів Cd^{2+} в цьому електроліті становить $8,0 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s , товщина дифузійного шару – 0,02 см, число перенесення $t_{\text{Cd}^{2+}} = 0,35$.

36. Оборотної реакції одноелектронного відновлення А досліджують на мікроелектроді методом вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу. Яка має бути швидкість розгортки потенціалу, щоб похибка визначення струму піка завдяки нефарадеївському струму була не більше 5 %? $D = 10^{-5}$ cm^2/s , $C^* = 10^{-3}$ моль/л, $\text{Cd} = 20$ мкФ/ cm^2 . (Відповідь: $\leq 4,5$ В/с).

37. Досліджуючи реакції одноелектронного відновлення Ox в Red , методом ЦВА знайшли, що при $v > 1$ В/с тангенс кута нахилу залежності $E_{p,k}$ від $\lg v$ дорівнює 80 мВ. За менших швидкостей розгортки потенціалу $v < 1$ В/с величина струму піка $E_{p,k}$ не залежить від $\lg v$. Визначити коефіцієнт перенесення α і порядок величини стандартної гетерогенної константи швидкості перенесення заряду. (Відповідь: 0,37; 0,01 см/с).

38. Методом ЦВА для електродної реакції $\text{Ox} + ne \rightarrow \text{Red}$ знайдено, що $(E_{p,c} - E_{p,\lambda}) = 28,5 \text{ mV}$. Якщо $v < 0,1$ В/с, то різниця між потенціалами катодного й анодного піків не залежить від швидкості розгортки потенціалу. Яку інформацію можна отримати з цих даних? (Оборотний процес, $n = 2$).

39. На рис. зображена циклічна вольтамперна крива для платиного електрода, зануреного в 0,1 М розчин H_2SO_4 . Пояснити форму ЦВА і природу спостережуваних піків. Швидкість розгортки потенціалу 0,1 В/с.



40. Процес анодного розчинення срібла вивчають методом вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу в розчині, що містить 0,1 М H_2SO_4 . Оцінити висоту піка розчинення (густину струму, А/ cm^2) за рівнянням Рендлса–Шевчика, якщо коефіцієнт пропорційності в рівнянні за таких розмірностей становить $2,69 \cdot 10^5$. Коефіцієнт дифузії – $2 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s , швидкість розгортки потенціалу – 100 мВ/с. Добуток розчинності аргентум(I) сульфату – $1,6 \cdot 10^{-5}$.

41. Досліджуючи реакції окиснення фероцену в ацетонітрильному розчині літій перхлорату, отримали циклічну вольтамперну криву з анодним піком висотою 12 мкА. Якою буде висота катодного піка відновлення катіона фероцену, якщо фероцен у розчині окиснити на 50 %? Коефіцієнти дифузії фероцену і катіона фероценія дорівнюють $2 \cdot 10^{-6}$ cm^2/s та $1,5 \cdot 10^{-6}$ cm^2/s , відповідно.

42. Для кислого розчину солей ферум(II)/ферум(III) записана циклічна вольтамперна крива, на якій з'явилися рівні за висотою анодний і катодний піки. Якою буде висота катодного піка (I_k) на вольтамперограмі, яку отримали в тих же самих умовах, якщо солі ферум(II) повністю окиснити до солей ферум(III)? Коефіцієнти дифузії солей ферум(II) і ферум(III) дорівнюють $0,71 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s та $0,6 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s , відповідно.

43. Методом циклічної вольтамперометрії вивчають процеси відновлення комплексів золота AuCl_4^- ($2 \cdot 10^{-4}$ М) на золотому електроді. Як фоновий електроліт використовують 0,01 М HCl і 1 М

KCl, якщо $pH = 2$. Відомо, що $E_0' = 1,0$ В і потенціал нульового заряду Au-електрода у вивчених умовах становить 0,4 В. Зобразити графічно поляризаційні криві залежно від складу електроліту. Як залежить вимірюваний струм від швидкості розгортки потенціалу?

44. Процес анодного розчинення свинцю вивчають методом лінійної вольтамперометрії в розчині, який містить 0,1 М KNO_3 і 0,1 М HCl . Оцінити висоту піка розчинення (густину струму, A/cm^2) за рівнянням Рендлса–Шевчика, якщо коефіцієнт пропорційності в рівнянні у зазначених розмірностях становить $2,69 \cdot 10^5$. Коефіцієнт дифузії йонів Pb^{2+} дорівнює 10^{-5} cm^2/s , добуток розчинності плюмбум(II) хлориду – $1,6 \cdot 10^{-5}$, швидкість розгортки потенціалу –100 мВ/с. Відповідь: 1,22 mA/cm^2 .

2.7. Теоретичні запитання

1. У чому полягає сутність вольтамперометричного методу аналізу?
2. Пояснити будову твердих електродів, які використовують у вольтамперометрії.
3. Що називають вольтамперною кривою?
4. Який параметр вольтамперної кривої характеризує природу деполіаризатора, його концентрацію?
5. Полярографія як різновид вольтамперометричних методів, її особливість.
6. Електроди в полярографії та явища, які на них відбуваються.
7. Полярограма та її характеристики. Схема приладу для зняття полярограм.
8. Умови, за якими знімають полярограми.
7. Який показник використовується як аналітичний сигнал в полярографії для визначення природи речовини?
8. Якісний і кількісний полярографічний аналіз.
9. Який показник використовують як кількісну характеристику в полярографії?
10. Які вимоги ставлять до електродів у полярографії?
11. У чому полягають переваги та недоліки використання ртутного краплинного електрода?
12. У чому полягають переваги та недоліки твердих електродів?
13. Чим зумовлена форма класичної, осцилографічної, зміннострумової полярограми?
14. Написати рівняння полярографічної хвилі (рівняння Гейровського-Ільковича).
15. Що називають полярографічним фоном і для чого його використовують?
16. Що спричиняє аномалії на полярограмах. Як їх можна усунути?
17. Пояснити природу граничного дифузійного струму.
18. Як можна підвищити чутливість визначення в полярографії?
19. Які особливості полярографічного аналізу в середовищі органічних розчинників?
20. Назвати чинники, які визначають величину дифузійного струму.
21. Пояснити будову ртутного крапельного електрода.
22. Що таке концентраційна поляризація електрода?
23. Що таке дифузійний або граничний струм у полярографії? Яку інформацію дає величина такого струму?
24. У чому полягають переваги полярографічного методу аналізу над іншими методами?
25. Яку інформацію для дослідника дає полярографічна хвиля?
27. Який параметр полярографічної хвилі використовують для ідентифікації досліджуваної речовини?
28. Які електроди застосовують у полярографах?
29. Що таке полярографічний фон і для чого його використовують?
30. Які вимоги мають задовольняти індиферентні електроліти, які застосовують в полярографії?
31. В яких галузях застосовують полярографічний аналіз?
32. У чому полягає суть амперометричного титрування?
33. Які електроди застосовують у методах амперометричного титрування?
34. Методи визначення точки еквівалентності для амперометричного титрування.

35. Форми кривих амперометричного титрування.
36. Практичне використання методу амперометричного титрування.
37. У чому полягає суть амперометричного титрування з використанням ртутного крапельного електрода. В якому інтервалі потенціалів працює цей електрод?
38. Які тверді електроди використовують в амперометричному титруванні? Які їхні переваги?
39. Як визначають кінцеву точку амперометричного титрування?
40. Як обирають потенціал індикаторного електрода для амперометричного титрування?
41. У чому полягають переваги амперометричного титрування над полярографією?
42. Чи можна, знаючи значення потенціалів катодного й анодного піків циклічної вольтамперограми, зробити висновок про оборотність чи необоротність реакції? (Пояснити чому?)
43. Під час реєстрації вольтамперограм з постійною швидкістю розгортки потенціалу з'ясували, що висота (струм) піка прямо пропорційна кореню квадратному зі швидкості розгортки. Чи можна стверджувати, що реакція відбувається оборотно?

2.8. Завдання для самостійного опрацювання

1. Різновиди полярографічних методів.
2. Практичне використання полярографії.
3. Інверсійна вольтамперометрія.
4. Електрохімічне концентрування визначуваного елемента.
5. Вольтамперометрія з обертовими дисковими електродами.
6. Аналіз органічних сполук методом вольтамперометрії
7. Основи тензаметрії.
8. Аналіз іонів металів у суміші..
9. Застосування полярографії в аналітичній хімії.

2.9. Запитання для самоконтролю

1. Полярографічна хвиля, її характеристики.
2. Дифузійний струм, явище концентраційної поляризації.
3. Полярографічна хвиля. Її природа і характеристика.
4. Що лежить в основі сучасної вольтамперометрії?
5. Що таке полярограма або вольтамперна крива?
6. Які характерні особливості електролітичної комірки для вольтамперометричних вимірювань.
8. У якому випадку доцільно використовувати терміи вольтамперометрія і полярографія
9. Роль фону в полярографії
10. Вольтамперометрія і полярографія. Якісний та кількісний аналіз
11. Типи електродів, які застосовують у вольтамперометрії.
12. Які параметри полярографічної хвилі дають якісну характеристику речовини, а які кількісну?
13. Який вигляд мають криві вольтамперометричного титрування?
14. Циклічна вольтамперометрія.
15. Вольтамперометрія за лінійної розгортки потенціалу.
16. Інверсійна вольтамперометрія.
17. Що таке метод порівняння зі стандартними розчинами.
18. Амперометричне титрування. Типи кривих амперометричного титрування.
19. Полярограма розчину, який містить декілька речовин.
20. Яких умов необхідно дотримуватися при проведенні амперометричного титрування?

2.10. Тестові завдання з теми "Вольтамперометрія".

1. У класичній полярографії розгортка потенціалу відбувається лінійно із швидкістю:

- а) 2 – 8 кВ/с;
- б) 2 – 5 В/с;
- в) 5 – 10 мВ/хв;
- г) 0,1– 0,4 В/хв.

2. Роздільну здатність класичної полярографії характеризує:

- а) $\Delta A_{1/2}$;
- б) $\Delta I_{гр}$;
- в) $\Delta E_{т.екв}$;
- г) $\Delta E_{(кін)}$.

3. У методі класичної полярографії як робочий електрод використовують:

- а) золотий дисковий;
- б) ртутно-плівковий;
- в) вугільно-пастовий;
- г) ртутно-крапельний.

4. Головне призначення допоміжного електрода в класичній полярографії:

- а) стабілізувати потенціал робочого електрода;
- б) зумовити протікання струму крізь електролітичну чарунку
- в) зменшення концентраційної поляризації;
- г) збільшення перенапруги.

5. На величину дифузійного струму в полярографії впливають:

- а) характеристика капіляра, склад фону, концентрація та коефіцієнт дифузії речовини;
- б) рН розчину, склад фону, концентрація речовини, перебіг конкуруючих реакцій;
- в) характеристика капіляра, в'язкість досліджуваного розчину, перебіг конкуруючих реакцій;
- г) концентрація речовини, склад фону, характеристика капіляра;
- д) концентрація речовини, коефіцієнт дифузії речовини, характеристика капіляра.

6. Амперометричне титрування використовують для аналізу деяких фармацевтичних препаратів. Метод амперометричного титрування заснований на:

- а) визначенні точки еквівалентності за різкою зміною дифузійного струму в процесі титрування;
- б) вимірюванні різниці потенціалів між електродами у процесі титрування;
- в) вимірюванні напруги у комірці під час титрування;
- г) йонному обміні між розчином, який аналізують, і катіонітом;
- д) йонному обміні між аніонітом і розчином, який аналізують.

7. Визначити методи, які пов'язані з перебігом електрохімічної реакції на електродах електролітичної комірки під дією струму:

- а) високочастотна кондуктометрія;
- б) потенціометрія;
- в) вольтамперометрія;
- г) кондуктометрія.

8. Поляризаційна крива описує залежність:

- а) електрорушійної сили електрохімічного ланцюга від активності; досліджуваного йона;
- б) електропровідності розчину електроліту від його концентрації;
- в) сили струму від прикладеної напруги;
- г) сили струму від часу проведення електролізу.

9. Залежність граничного дифузійного струму від концентрації речовини для ртутного крапельного електрода описується:

- а) рівнянням Нернста;
- б) рівнянням Ільковича;

в) законом Фарадея.

10. Потенціал напівхвилі $E_{1/2}$ речовини, яка бере участь в електродному процесі, визначають методом:

- а) кондуктометричного титрування;
- б) амперометричного титрування;
- в) потенціометричного титрування;
- г) кулонометричного титрування.

11. Робочим поляризованим електродом електролітичної комірки в полярографічному методі є:

- а) хлорсрібний електрод;
- б) ртутний крапельний електрод;
- в) платиновий електрод.

12. Проводячи якісний полярографічний аналіз за величиною потенціалу напівхвилі $E_{1/2}$, визначають:

- а) концентрацію досліджуваної речовини у розчині;
- б) активність йонів досліджуваної речовини;
- в) виявляють йони, які містяться в досліджуваному розчині;
- г) висоту полярографічної хвилі.

13. Амперометричне титрування засноване на визначенні точки еквівалентності за зміною:

- а) електрорушійної сили потенціометричної комірки в процесі титрування;
- б) дифузійного струму в процесі титрування;
- в) електропровідності розчину електроліту в процесі титрування.

14. Серед електрохімічних методів аналізу для кількісного визначення лікарських речовин широко застосовують полярографічний аналіз. Концентрацію речовини в досліджуваному препараті під час полярографічного аналізу визначають за:

- а) висотою полярографічної хвилі;
- б) величиною напруги;
- в) величиною електрорушійної сили;
- г) величиною потенціалу виділення;
- д) шириною полярографічної хвилі.

15. Полярографічним методом користуються для аналізу неорганічних катіонів і аніонів. Процес електровідновлення досліджуваних йонів у класичній полярографії відбувається на:

- а) ртутному крапельному електроді;
- б) платиновому електроді;
- в) сурм'яному електроді;
- г) каломельному електроді;
- д) срібному електроді.

16. Ідентифікацію речовин у методі полярографії проводять за величиною:

- а) залишкового струму;
- б) висоти хвилі;
- в) висоти напівхвилі;
- г) потенціалу хвилі;
- д) потенціалу напівхвилі.

17. Амперометричне титрування використовують для аналізу деяких фармацевтичних препаратів. Метод амперометричного титрування ґрунтується на:

- а) визначенні точки еквівалентності за різкою зміною дифузійного струму в процесі титрування;
- б) вимірюванні різниці потенціалів між електродами у процесі титрування;
- в) вимірюванні напруги у комірці під час титрування;
- г) йонному обміну між розчином, який досліджується і катіонітом;
- д) йонному обміну між аніонітом і розчином, який досліджують.

18. Електрохімічні методи аналізу побудовані на залежності:

- а) електрохімічних параметрів від концентрації розчину ;
- б) хімічних властивостей досліджуваної речовини від тиску;
- в) електричного струму від концентрації розчину;
- г) хімічних властивостей речовин від температури.

19. Одним із електрохімічних методів аналізу є полярографія. Під час полярографічного аналізу досліджувану речовину ідентифікують

- а) потенціалом напівхвилі;
- б) величиною електрорушійної сили;
- в) потенціалом розкладання;
- г) положенням полярографічної хвилі;
- д) шириною полярографічної хвилі.

20. Для ідентифікації лікарських препаратів полярографічним методом визначають:

- а) потенціал напівхвилі;
- б) потенціал виділення;
- в) потенціал розкладання;
- г) граничний дифузійний струм;
- д) залишковий струм.

21. Концентрація речовини в досліджуваному препараті за допомогою полярографічного аналізу визначають:

- а) висотою полярографічної хвилі;
- б) величиною сили струму;
- в) величиною електрорушійної сили;
- г) величиною потенціалу виділення;
- д) шириною полярографічної хвилі.

22. Кількість речовини у досліджуваній системі під час полярографічного аналізу визначають за:

- а) висотою полярографічної хвилі;
- б) величиною електрорушійної сили;
- в) силою струму;
- г) положенням полярографічної хвилі;
- д) шириною полярографічної хвилі.

23. Полярографічним методом активно користуються для аналізу неорганічних катіонів і аніонів. Процес електровідновлення досліджуваних іонів відбувається на:

- а) ртутному крапельному електроді;
- б) платиновому електроді;
- в) сурм'яному електроді;
- г) каломельному електроді;
- д) срібному електроді.

24. Амперометричне титрування використовують для аналізу деяких фармацевтичних препаратів. На якому явищі ґрунтується амперометричне титрування?

- а) на визначенні точки еквівалентності за різкою зміною дифузійного струму в процесі титрування;
- б) на вимірюванні різниці потенціалів між електродами у процесі титрування;
- в) на вимірюванні напруги у комірниці під час титрування;
- г) на йонному обміні між розчином, який досліджують і катіонітом;
- д) на йонному обміні між аніонітом і розчином, який досліджують.

25. Полярографічний аналіз виконують на спеціальних приладах, які називаються:

- а) полярографами;
- б) поляриметрами;
- в) кондуктометрами;

- г) потенціометрами;
- д) рефрактометрами.

26. Від чого залежить висота полярографічної хвилі:

- а) концентрації відновлюваного йона;
- б) складу електроліту;
- в) характеристики капіляра;
- г) радіуса капіляра;
- д) довжини капіляра.

27. Полярографія – одночасно якісний і кількісний метод аналізу. Що є якісною характеристикою цього методу?

- а) величина електрорушійної сили;
- б) електродний потенціал;
- в) величина граничного дифузійного струму;
- г) опір розчину;
- д) потенціал півхвилі.

28. У контрольно-аналітичній лабораторії провізор проводить ідентифікацію лікарської речовини методом полярографії. Якісною характеристикою речовини в цьому методі є:

- а) потенціал півхвилі;
- б) величина електрорушійної сили;
- в) висота полярографічної хвилі;
- г) положення полярографічної хвилі;
- д) ширина полярографічної хвилі.

29. Назвати електрод, який оберє провізор як робочий для полярографічного аналізу:

- а) платиновий;
- б) хлорсрібний;
- в) ртутний крапельний;
- г) скляний;
- д) кальцієвий мембранний.

30. У контрольно-аналітичній лабораторії проводиться якісний аналіз суміші лікарських речовин методом полярографії. Для якісного визначення декількох речовин у суміші треба, щоб їхні потенціали півхвиль відрізнялися не менше, ніж на:

- а) 0,2 В;
- б) 2 В;
- в) 20 В;
- г) 0,02 В;
- д) 0,002 В.

31. Амперометричне титрування побудоване на визначенні точки еквівалентності за різкою зміною в процесі титрування величини:

- а) дифузійного струму;
- б) електрорушійної сили;
- в) електропровідності розчину;
- г) напруги;
- д) потенціалу півхвилі.

32. Провізор проводить визначення концентрації іонів Zn^{2+} за допомогою амперометричного титрування. Спеціаліст реєструє дифузійний струм, який проходить через електрохімічну комірку, та будує графік залежності дифузійного струму від:

- а) концентрації титранту;
- б) маси титранту;
- в) об'єму титранту;
- г) напруги;

д) потенціалу півхвилі.

33. Обрати електрод, який провізор може використати як індикаторний для амперметричного титрування:

- а) каломельний;
- б) хлорсрібний;
- в) платиновий;
- г) водневий;
- д) скляний.

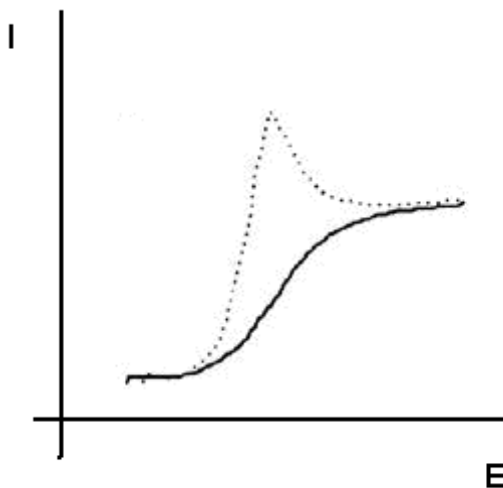
34. Амперметричне титрування використовують для аналізу деяких фармацевтичних препаратів. Метод амперметричного титрування ґрунтується на:

- а) визначенні точки еквівалентності за різкою зміною дифузійного струму в процесі титрування;
- б) вимірюванні різниці потенціалів між електродами у процесі титрування;
- в) вимірюванні напруги у комірці під час титрування;
- г) йонному обміні між розчином, який аналізують, і катіонітом;
- д) йонному обміні між аніонітом і розчином, який аналізують.

35. З'ясовано, що струм максимуму на вольтамперограмі лінійно залежить від концентрації C_{Ox}^0 та швидкості розгортки потенціалу $v^{1/2}$. В цьому випадку:

- а) реакція контролюється дифузією аналіту до поверхні електрода;
- б) реакція контролюється стадією розкладання;
- в) в умовах сповільненої дифузії окиснена та відновлена форма адсорбується на електроді;
- г) відповіді – а – в неточні.

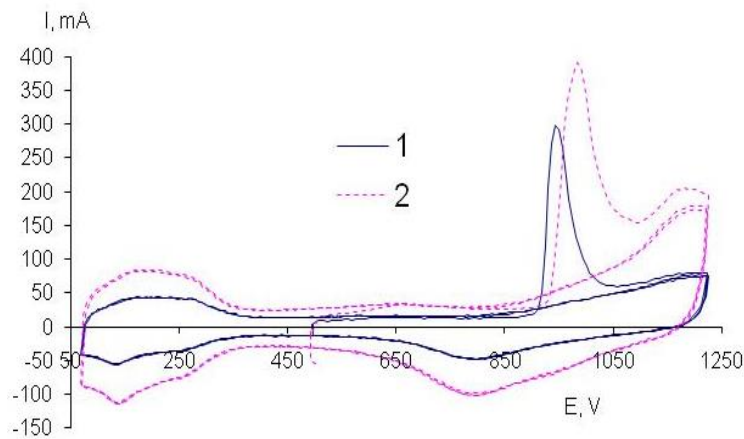
36. Максимум якого роду зображений на даній циклічній вольтамперометрії



- а) першого роду;
- б) другого роду;
- в) третього роду.

37. Вказати правильне твердження

- а) При циклічній вольтамперометрії на електрод накладають повторювальні імпульси напруги трикутної форми.
- б) При циклічній вольтамперометрії на електрод накладають неповторювальні імпульси сили струму трикутної форми.
- в) Речовини, які утворюються на висхідній ділянці циклічної вольтамперограми пропорційні концентрація окисненої форми



38. На рисунку зображено циклічні вольтамперограми двох Pt/C наноструктурних каталізаторів, які отримали в атмосфері аргону після пропускання CO (видно піки електроокиснення CO). Обрати правильні твердження (їх може бути декілька):

- а) електрохімічно активна площа поверхні (S_{ex}) більша для першого каталізатора;
- б) CO легше окиснюється на першому каталізаторі;
- в) S_{ex} більше для другого каталізатора;
- г) електроокиснення CO на другому каталізаторі полегшено;
- д) порівняння величин S_{ex} двох каталізаторів за водневою областю по ЦВА і за піком десорбції CO дає якісно подібні результати.

39. В електролізі з тонкого приповерхневого шару (область дифузії обмеженого розміру) збільшується швидкість розгортки потенціалу втричі й одночасно зменшується концентрація окисненої форми вдвічі. Це зумовлює:

- а) збільшення струму піка катодної частини ЦВА втричі;
- б) збільшення струму піка катодної частини ЦВА в 1,73 раза;
- в) збільшення струму піка катодної частини ЦВА в 1,5 рази;
- г) зменшення струму піка катодної частини ЦВА до 0,87 від початкового значення.

Відповіді: 1– г; 2– а; 3– г; 4– б; 5 – а; 6– а; 7– б; 8– в; 9– б; 10– б; 11– б; 12– г; 13 – б; 14– а; 15– а; 16– д; 17 – а; 18 – а; 19– а; 20– а; 21 – а; 22– а; 23– а; 24– а; 25– а; 26– а; 27– д; 28– а; 29– в; 30– а; 31– а; 32– д; 33– в; 34– а; 35– а; 36– а; 37– а; 38 – д; 39 – в.

2.11. Довгострокові завдання з теми "Вольтамперометрія"

1. Як за вольтамперометричною кривою можна обчислити потенціал напівхвилі $E_{1/2}$?
2. Що називається залишковим струмом і від яких чинників залежить його величина?
3. Чому під час проведення вольтамперометричного аналізу сила струму досягає граничного значення? Навести чинники, від яких залежить величина граничного дифузійного струму.
4. Схематично зобразити та пояснити принцип роботи ртутного крапельного електрода. Які інші електроди можна використовувати для проведення вольтамперометричного аналізу?
5. Від чого залежить форма амперометричних кривих? Навести приклади.
6. Побудувати криву амперометричного титрування та визначити вміст (мг/мл) нікелю в досліджуваному розчині, якщо для титрування 20,0 мл цього розчину спиртовим розчином диметилгліоксиму (ДМГО) при $E = -1,76$ В одержали такі дані $T(\text{ДМГО}/\text{Ni}) = 0,00203$:

V, ДМГО мл	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
I_d , мкА	160	115	65	46	65	85	104	122	140

7. Визначити величину граничного дифузійного струму розчину, який містить йони Zn^{2+} з концентрацією $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, якщо коефіцієнт дифузії йонів $\text{Zn}^{2+} = 0,72 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s , а ртуть витікає з капіляра зі швидкістю 3 мг/с впродовж 4 с.

8. Обчислити величину граничного дифузійного струму для йонів Cd^{2+} за наступними даними: маса 100 крапель складає 200 мг, час утворення 25 крапель 75 с., $K_d = 0,72 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $C = 0,002$ моль/л.

9. Визначити силу струму, що проходить через полярографічну чарунку за потенціалу $-0,8$ В відносно донної ртуті, якщо характеристика капіляру 1,82; концентрація кадмію в розчині становить $1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $K_d = 0,62 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

10. Ртутний крапельний електрод застосовували для відновлення органічної сполуки. Коефіцієнт дифузії цієї сполуки, якщо з ртутного крапельного електрода протягом 38 с витікає 10 краплин ртуті – дорівнює $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$. Маса ртуті, яка витікає за 50 с становить 100 мг. Для $5,3 \cdot 10^{-4}$ М розчину цієї сполуки дифузійний струм становить 7,3 мкА. Визначити кількість електронів n , які беруть участь в реакції.

11. Після відповідної обробки наважки біологічної речовини масою 20,0 мг одержали 20,0 мл лужного розчину, який містить білірубін ($M(\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{N}_4) = 584,67$ г/моль). Дифузійний струм катодного відновлення одержаного розчину білірубину становить $I_{d1} = 0,40$ мкА. Визначити вміст (у мг/л) білірубину в наважці, якщо після додавання 5,0 мл стандартного розчину білірубину з концентрацією $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, значення дифузійного струму збільшилось до $I_{d2} = 0,93$ мкА.

12. В 0,1 М розчині KCl ($\text{pH} = 7$) потенціали напівхвилі $E_{1/2}$ D-рибофлавіну $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_6$, тіаміну $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_5\text{S} \cdot \text{HCl}$ та нікотинової кислоти $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$, відповідно дорівнюють: $-0,35$; $-1,25$; $-1,17$ В. Для полярографічного визначення сили дифузійного струму I_d стандартних розчинів при відповідних потенціалах ($-0,6$; $-1,5$; $-1,8$ В) одержали такі дані:

C(р-ни), моль/л		$0,4 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
D-рибофлавін	$I_d(1)$, мкА	2,4	3,6	4,8	6,0
Тіамін	$I_d(2)$, мкА	3,6	5,4	7,2	9,0
Нікотинова кислота	$I_d(3)$, мкА	2,2	3,3	4,4	5,5

Побудувати калібрувальний графік, визначити вміст (у мг/мл) D-рибофлавіну, тіаміну та нікотинової кислоти в досліджуваному розчині, якщо дифузійні струми речовин, відповідно, дорівнюють: $I_{dx(1)} = 5,20$; $I_{dx(2)} = 3,80$; $I_{dx(3)} = 4,80$ мкА.

13. Вміст йонів Cd^{2+} у розчині аналізували полярографічно методом добавок: 20,00 мл вихідного розчину помістили у полярографічну комірку і при полярографуванні визначили величину дифузійного струму, що дорівнює 1,86 мкА. Після введення у ту саму комірку 5,00 мл добавки $2,15 \cdot 10^{-3}$ моль/л стандартного розчину солі Cd^{2+} , дифузійний струм становив 5,27 мкА. Обчислити концентрацію йонів Cd^{2+} у вихідному розчині.

14. Вміст йонів Ni^{2+} у розчині визначали методом полярографії порівняння з стандартним розчином. Висота полярографічної хвилі $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л стандартного розчину дорівнює 56 мм, а висота полярографічної хвилі досліджуваного розчину дорівнює 62 мм. Розрахувати концентрацію нікелю у вихідному розчині.

15. Вміст кадмію у розчині аналізували полярографічно методом добавок. 20,00 мл вихідного розчину помістили у полярографічну комірку і при полярографуванні визначили величину дифузійного струму, що дорівнює 1,86 мкА. Після введення у ту ж комірку 5,00 мл добавки $2,15 \cdot 10^{-3}$ моль/л стандартного розчину кадмію, дифузійний струм став рівним 5,27 мкА. Розрахувати концентрацію кадмію у вихідному розчині.

16. Вміст нікелю у розчині визначали полярографічно методом порівняння із стандартним розчином. Висота полярографічної хвилі $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л стандартного розчину дорівнює 56 мм, а висота полярографічної хвилі досліджуваного розчину дорівнює 62 мм. Розрахувати концентрацію нікелю у вихідному розчині.

17. Маса ртуті, що витікає з ртутного крапельного електрода за 60 с, становить 0,1020 г. Час життя 10 крапель – 44,6 с. Розрахувати характеристику капіляра.

18. При потенціалі, що становить 0,8 В відносно насиченого каломельного електрода $5 \cdot 10^{-3}$ М розчину CdCl_2 на фоні 0,1 М KCl відповідає дифузійний струм 50 мкА. Ртуть витікає зі швидкістю 18 крапель за хв., маса 10 крапель ртуті становить 0,0382 г. Розрахувати коефіцієнт дифузії йонів Cd^{2+} .

РОЗДІЛ 3. КУЛОНОМЕТРІЯ

3.1. Основи кулонометрії

Кулонометрія – електрохімічний метод аналізу, який ґрунтується на вимірюванні кількості електрики (Q , Кл), що витрачається на електролітичне відновлення або окиснення речовини. У кулонометричному методі аналізу досліджуваний розчин піддають електролізу, вимірюючи кількість електрики, яка витрачається на електрохімічне окиснення чи відновлення визначуваних йонів чи елементів. Масу речовини обчислюють за законом Фарадея

$$m = (A / Fn) \cdot It = (A / Fn)Q \quad (3.1)$$

де m – маса досліджуваного іона чи елемента, г; F – число Фарадея (96500 К); A – відносна атомна маса елемента; N – число електронів, що беруть участь в електрохімічному перетворенні; I – сила струму, А; t – час електролізу; Q – кількість електрики.

Обчислюючи вміст речовини, яку визначають, дуже часто вираховують вихід речовини за струмом (η)

$$m = \frac{I \cdot \tau \cdot M(\text{r\`e\`e}) \cdot \eta}{n \cdot F} \quad (3.2)$$

η – вихід речовини за струмом, яку розраховують за рівнянням

$$\eta = \frac{q_i}{\Sigma q_i}, \quad (3.3)$$

де q_i – кількість електрики, що витрачена на цю реакцію; Σq_i – загальна кількість електрики, яка пройшла через розчин.

Проводячи будь-яке кулонометричне визначення, треба створити такі умови електролізу, щоб струм витрачався тільки на потрібну електрохімічну реакцію; були виключені побічні процеси, які проходять з витратою електрики. Окрім того, треба точно визначити момент, коли електрохімічна реакція практично повністю закінчиться.

Який би вид кулонометрії не використовували, завжди має виконуватися умова: електрохімічному відновленню або окисненню має піддаватися тільки речовина зі 100% виходом за струмом. За рівнянням 3.3. легко оцінити чутливість кулонометричного методу. Гальванометри придатні для вимірювання слабких струмів (10^{-7} – 10^{-8} А), тому кулонометричним методом можна визначати ультрамікрокількості речовин – соті та тисячні частки мікрограма. У цьому виявляється головна відмінність кулонометричного аналізу від звичайного електрогравіметричного. Прикладена зовнішня напруга має забезпечувати електроліз досліджуваної речовини і водночас бути недостатньою для виникнення побічних хімічних реакцій, які порушують 100% вихід за струмом. Треба повністю усунути можливість електролітичного розкладання води.

3.2. Методи кулонометрії

Розрізняють **прямі** та **непрямі** методи **кулонометрії**. У прямій кулонометрії (первинній) в електродній реакції бере участь тільки та речовина, яку досліджують (електрохімічно активна до кінця електролізу), і непряма кулонометрія (кулонометричне титрування), коли використовують електрохімічно активний допоміжний реагент, продукт перетворення якого (кулонометричний титрант) хімічно взаємодіє з компонентом, який визначають. Кулонометрію широко застосовують для аналізу технологічних розчинів, газових сумішей, руд, мінералів тощо.

3.2.1. Пряма кулонометрія

Методи прямої кулонометрії вирізняються тим, що досліджувану речовину піддають електрохімічному окисненню безпосередньо на одному з електродів, а побічні хімічні реакції в розчині не відбуваються. В цьому методі можна використовувати значно більшу кількість електрохімічних реакцій, порівняно з електрогравіметричним методом аналізу. В методі прямої кулонометрії можливі такі реакції:

1. Відновлення катіонів металів і виділення металів у вільному стані. Таким способом визначають Cu, Pb, Cd, Bi та інші метали. Як катод використовують ртуть, оскільки утворення амальгам полегшує електролітичне виділення багатьох металів. З іншого боку на металевій ртуті майже не виділяється водень, тому легко уникнути розкладання води електричним струмом. Цим методом аналізують суміш катіонів кількох металів, виділяючи з розчину електролізом спочатку більш електропозитивні, а потім більш електронегативні елементи.

2. Анодне окиснення металів, попередньо виділених електролізом з розчину. Ці визначення ґрунтуються на вимірюванні кількості електрики, витраченої на анодне розчинення металів. Можна визначити 10^{-8} – 10^{-10} г срібла і деяких інших важких металів.

3. Електролітичне окиснення або відновлення йонів у розчині. Пряму кулонометрію можна виконати в такому режимі:

- за постійного потенціалу робочого електрода протягом усього часу електролізу (режим потенціостатичний);
- за постійної сили струму протягом усього часу електролізу (режим амперостатичний або гальваностатичний).

У методі **прямої кулонометрії у потенціостатичному режимі** сила струму протягом усього часу електролізу безперервно зменшується, оскільки відбувається зменшення концентрації досліджуваної речовини. Електроліз закінчують у випадку зменшення сили струму практично до нуля. Кількість електрики, яку витрачають на аналіз, вимірюють за допомогою кулонометрів, або графічно за допомогою калібрувального графіка в координатах: час електролізу – сила струму. **Кулонометрія за постійного потенціалу** ґрунтується на контролі за потенціалом робочого електрода і на підтримці стабільного значення цього потенціалу протягом електролізу. Різницю потенціалів між робочим і стандартним електродами вимірюють потенціометром. Під час електролізу цю різницю потенціалів, а відповідно, потенціал електрода підтримують постійно. Для цього рухомий контакт реохорда пересувають час від часу в певний бік. У процесі електролізу записують через певні проміжки часу показання амперметра. За цими записами будують графік залежності сили струму від часу електролізу, за яким визначають нахил прямої. Кількість електрики визначають за формулою

$$Q = i_0 / (2,3 \operatorname{tg} \alpha), \quad (3.4)$$

де i_0 – сила струму на початку електролізу; $\operatorname{tg} \alpha$ – тангенс кута нахилу прямої, визначений за графіком.

Відомі прилади з автоматичним регулюванням потенціалу і з автоматичним записом кривих потенціалу та сили струму. В методі кулонометрії за постійного потенціалу кількість електрики вимірюють також кулонометрами. У цьому випадку електроліз ведуть доти, доки сила струму не зменшиться практично до нуля. У потенціостатичній кулонометрії сила струму через електроліт змінюється за експоненціальним законом

$$I = I_0 e^{-kt}. \quad (3.5)$$

Тут I, I_0 – сили струму у моменти часу t і $t_0 = 0$, відповідно; k – константа.

Спадання струму відбувається внаслідок зменшення концентрації речовини, яку визначають. Загальний електричний заряд, витрачений на повне окиснення або відновлення досліджуваного йону, дорівнює величині площі під графіком $I = f(t)$, яку можна знайти методом графічного інтегрування.

Кулонометричний аналіз **в амперостатичному режимі** ($I = \text{const}$) виконують протягом усього часу електролізу, тривалість якого вимірюють секундоміром. Цей режим експресивніший,

порівняно з потенціостатичним. Метод застосовують лише тоді, коли можна встановити момент закінчення процесу електролізу досліджуваної речовини. Методом прямої кулонометрії визначають іони металів Cu^{2+} , P^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} . Метод також застосовують для аналізу органічних сполук, лікарських препаратів: аскорбінової кислоти, новокаїну, пікринової кислоти, оксихіноліну. Метод прямої кулонометрії дуже чутливий, ним можна визначити до 10^{-9} г речовини у пробі. Помилка визначень не перевищує 0,02%. За амперостатичної кулонометрії електричний заряд Q визначається тривалістю електролізу (хронометричний метод)

$$Q = I t. \quad (3.6)$$

Тут I – сила струму, А; t – час, с.

Сталі значення потенціалів і струмів підтримують за допомогою потенціостатів та гальваностатів. Кількість електричного заряду вимірюють за допомогою кулонометрів. **Кулонометр** (рис. 3.1. а, б) – це прилад з електролітичною коміркою, в якій відбувається відома електрохімічна реакція.

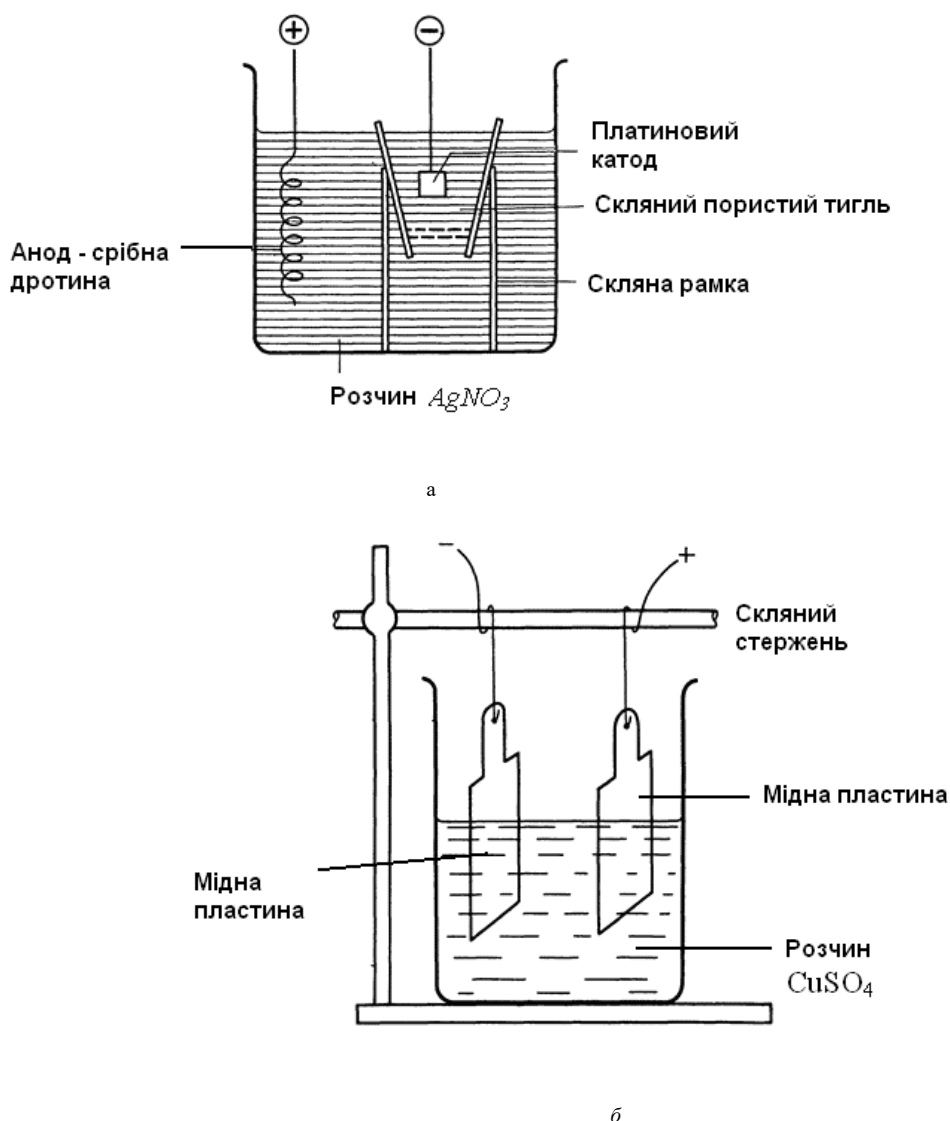


Рис. 3.1. Схема срібного (а); мідного (б) кулонометрів

Цей прилад увімкнений послідовно у коло зі струмом, який проходить через досліджуваний електроліт, і отже, виміряна кількість речовини, яка виділилась у кулонометрі, дає змогу визначити кількість електрики, яка пройшла через нього. Оскільки сила струму через кулонометр і досліджуваний електроліт однакова (з'єднання послідовне) й однаковий час аналізу,

то підрахований електричний заряд відповідає електричному заряду, який пройшов через електроліт, що підлягає аналізу. Отримана інформація щодо електричного заряду допомагає, користуючись рівнянням (3.1), визначити масу речовини, яка виділилась із досліджуваного електроліту.

Непряма кулонометрія. Кулонометричний метод використовують і для опосередкованого визначення речовин – кулонометричного титрування. У цьому разі паралельно з електрохімічною реакцією, спричиненою проходженням струму через електроліт, у розчині відбувається також хімічна реакція між досліджуваною речовиною та продуктом електрохімічної реакції. Отже, на відміну від звичайного титрування, титранти генеруються у процесі електролізу і немає потреби готувати робочі розчини та визначати їхню точну концентрацію.

3.2.2. Кулонометричне титрування

Суть методу полягає в тому, що паралельно з електрохімічною реакцією, яка відбувається в розчині під дією електричного струму, в розчині проходять хімічні реакції між визначуваною речовиною та продуктом електрохімічної реакції. Електроліз виконують в розчині, що містить великий надлишок сторонніх іонів, які також здатні до електрохімічного перетворення; нівелюються небажані побічні реакції, головна з яких – електроліз води.

Кулонометричне титрування – це електрохімічне отримання титранту (електрогенерації титранту) з подальшою реакцією його з речовиною, яку аналізують. Якщо титрант генерується безпосередньо в розчині речовини, яку аналізують, то таке титрування називають **кулонометричним з внутрішньою генерацією**. Якщо титрант одержують електрогенерацією в окремій комірці, а потім подають його в розчин, який аналізують, то таке титрування називають **кулонометричним із зовнішньою генерацією**. Цей вид титрування використовують дуже рідко. Кулонометричне титрування завжди проводять в амперостатичному режимі. В цьому випадку застосовують великі струми для електролізу, що дає змогу виконувати кулонометричне титрування експресно. Кількість електрики на генерацію титранту буде еквівалентна вмісту речовини в пробі, яку аналізують. Кулонометричне титрування має суттєву перевагу перед звичайним титруванням. Його застосування виключає потребу приготування та стандартизації титранту, стає можливим застосування нестійких титрантів, які містять солі Ag^+ , Sn^{2+} , Cu^{2+} , Ti^{3+} . Кулонометрично може бути виконаний будь-який вид титрування: кислотно-основне, осаджувальне, комплексно-метричне, окисно-відновне. Метод кулонометричного титрування за точністю та чутливістю перевершує інші методи титрування. Цей метод придатний для титрування дуже розбавлених розчинів, а похибка визначень не перевищує 0,1–0,05 %.

Кулонометричне титрування має значні переваги перед звичайним титруванням. Не потрібно заздалегідь готувати робочі розчини та визначати їхню точну концентрацію. Як генеруючі речовини, які титрують, можна застосовувати речовини, мало стійкі в звичайних умовах і тому непридатні для приготування робочих розчинів. Підбираючи відповідні індикаторні системи для визначення кінця електролізу, можна також визначати два чи більше окисники чи відновники у суміші, якщо їхні потенціали відновлення різні. Відомі, наприклад, методи кулонометричного титрування урану та ванадію, хрому і ванадію, заліза і ванадію, заліза і титану в суміші. Кулонометричний метод можна автоматизувати та керувати ним на відстані, що має важливе значення для визначення, наприклад, різних радіоактивних елементів. Кулонометричне титрування застосовують і для визначення різних речовин за методами кислотно-основного титрування, осадження та комплексоутворення. Точку еквівалентності, момент повного електрохімічного перетворення досліджуваної речовини встановлюють методами, описаними нижче.

Метод кольорових індикаторів

У методі кольорових індикаторів можна ввести в досліджуваний розчин реагент, який утворить забарвлену (кольорову) сполуку з досліджуваною речовиною. Закінчення електролізу буде відзначено зникненням характерного забарвлення розчину. Визначаючи ванадати, використовують як окисно-відновний індикатор фенілантранілову кислоту, окиснена форма якої

забарвлена у фіолетовий колір. Після повного відновлення ванадату фіолетове фарбування зникає. Для титрування кислот чи основ можна застосовувати звичайні кольорові індикатори – метиловий оранжевий і ін.

Потенціометричний метод

У розчин занурюють електрод, потенціал якого залежить від концентрації одного з реагуючих компонентів. Під час електролізу вимірюють потенціал цього електрода, включеного в окремий ланцюг. Наприкінці електролізу потенціал індикаторного електрода звичайно різко змінюється.

Амперометричний метод

У розчин занурюють капіляр із ртуттю, що капає, чи твердий катод з іншого матеріалу, вимірюють полярографічний струм. Сила струму пропорційна концентрації речовини в розчині. Коли електроліз закінчиться і вся досліджувана речовина витратиться на електрохімічне перетворення, полярографічний граничний струм зменшиться практично до нуля. Електроліз припиняють тоді, коли I_{np} стане мізерно малим, тобто в точці перетинання прямої з віссю абсцис.

3.3. Електроліз. Процеси на катодах і анодах. Закони електролізу

В основі кулонометричних методів аналізу лежать закони електролізу (закони Фарадея). **Електролізом** називають сукупність окисно-відновних реакцій, які відбуваються на електродах у розчинах і розплавах електролітів, під час протікання через них електричного струму. По-іншому, **електроліз** – це розкладання електролітів під дією електричного струму. У разі проведення електролізу на електроди накладається зовнішнє електричне поле, під дією якого відбуваються реакції. На катоді відбувається процес передачі електронів катіонам з розчину або розплаву, тому **катод є відновником**. На **аноді** відбувається віддача електронів аніонами, тому **анод є окисником**. Електроліз проводять у електролізерах (рис. 3.2)

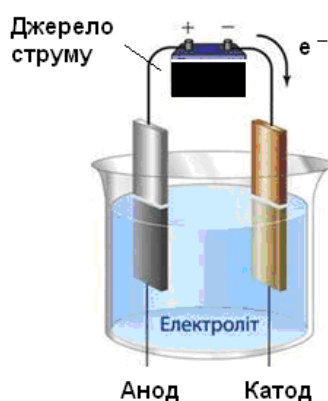


Рис 3.2. Загальна схема електролізера

Залежно від хімічного складу матеріалу аноди поділяють на дві групи:

– інертні, нерозчинні аноди (графіт, Au, Pt, Ir, Ta), які не піддаються окисненню під час електролізу. Інертні аноди не беруть участі в електрохімічних процесах завдяки хімічній стійкості щодо розчину електроліту та продуктів електролізу, тому їх найчастіше використовують для електролізу солей активних металів. Проводячи електроліз з використанням інертного (який не витрачається) електрода (наприклад, графіту або платини), зазвичай у розчинах конкуруючими є

два окисних і два відновних процеси: на аноді – окиснення аніонів і гідроксид-іонів, а на катоді – відновлення катіонів солей та іонів H^+ ;

– активні, розчинні аноди, що окиснюються у ході електролізу. Під час проведення електролізу з використанням активних (що витрачаються) електродів процеси ускладнюються: на аноді відбувається, крім окиснення аніонів та гідроксидних йонів, також окиснення матеріалу анода (анодне розчинення); на катоді, окрім відновлення катіонів солей та іонів H^+ , відбувається відновлення катіонів металу, які утворилися під час розчинення анода. Як правило розчинні аноди виготовляють з металів Cu, Ag, Zn, Co, Ni, Fe та ін.). Для запобігання забрудненню електроліту сторонніми йонами при електролізі з розчинним анодом використовують розчин з однойменним катіоном, наприклад, для срібного анода застосовують розчин $AgNO_3$.

Розчинні аноди використовуються у випадку очищення металів (рафінування міді), або нанесенні гальванічного покриття (рис.3.3).

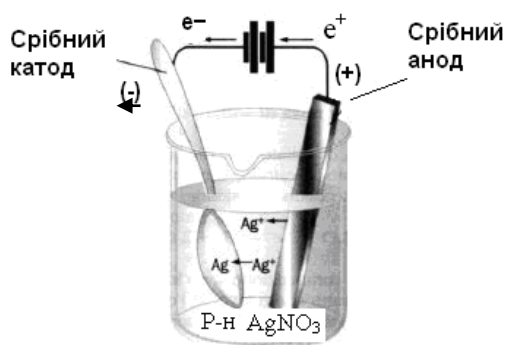


Рисунок 3.3 Схема електролізу з розчинним анодом

Для того, щоб вибрати найбільш імовірний процес, треба враховувати тезу, що відбувається та реакція, яка потребує найменшої затрати енергії. Це означає, що відновлюються найактивніші окисники, а окиснюються найактивніші відновники.

3.3.1. Електроліз розплавів солей

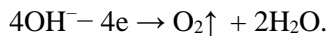
Електроліз розплавів використовують для добування високоактивних металів, які неможливо отримати за допомогою електролізу розчинів. При електролізі розплавів в процесі беруть участь тільки іони речовини, яка піддається електролізу. Наприклад, якщо піддати електролізу розплав кухонної солі ($NaCl$), то на аноді буде виділятися газ – хлор, а на катоді буде відновлюватися чистий метал – натрій. Саме таким способом у промисловості отримують металевий натрій і інші лужні і лужноземельні метали. Таким же чином отримують інші лужні метали (калій, літій, кальцій), проводячи струм через розплави їхніх солей. Особливо важливим для промисловості є електролітичний спосіб добування алюмінію.

3.3.2. Електроліз розчинів електролітів

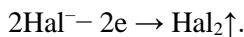
Електроліз розплавів енергетично менш вигідний, ніж електроліз розчинів, тому що більшість електролітів топляться за дуже високих температур. Тому частіше використовують електроліз розчинів.

В електролізі розчинів, на відміну від електролізу розплавів, може відбуватися велика кількість конкуруючих реакцій, тому для електролізу розчинів електролітів з інертним електродом дотримуються таких правил:

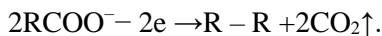
1. В процесі електролізу розчинів, які містять аніони F^- ; SO_4^{2-} ; NO_3^- ; PO_4^{3-} відбувається окиснення гідроксид-іонів, які завжди в певній кількості є у воді



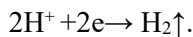
2. При окисненні галогенід-іонів утворюються вільні галогени



3. При окисненні аніонів органічних кислот відбувається процес

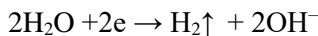


Катодні (відновні) процеси. На катоді відбувається відновлення катіонів металів і Гідрогену або молекул води. Для розчинів кислот на катоді іде процес виділення водню



Для розчину солей і лугів – відновлення води або катіонів металу Me^{n+} . Характер відновного процесу залежить від значення стандартного електродного потенціалу металу.

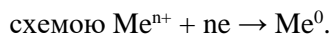
1. Катіони металів (Li, Cs, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al) не відновлюються, а на катоді відновлюватимуться молекули води за схемою:



2. Катіони металів (Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Pb) відновлюються одночасно з молекулами води, тому на катоді виділяється водень і метал



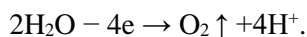
3. Катіони металів (Bi, Cu, Ag, Hg, Pt, Au) легко і повністю відновлюються на катоді за



Анодні (окисні) процеси. В електролізі розчинів використовують розчинні та нерозчинні аноди. Нерозчинні аноди виготовляють з вуглецю, платини, а розчинні – з цинку, міді, нікелю та інших металів. На нерозчинних анодах відбувається окиснення аніонів або молекул води.

1. У випадку безоксигенового кислотного залишку (Cl^- , Br^- , S^{2-} , CN^-) відбувається процес окиснення аніонів (крім F^-).

2. Аніони кислот, які містять атоми Оксигену в кислотному залишку не окиснюватимуться, а замість них окиснюватимуться молекули води.



В результаті електролізу на електродах виділяються речовини в кількостях, пропорційних кількості пропущеного струму. Електроліз застосовується для одержання багатьох речовин (металів, водню, хлору та ін.), при гальваностегії (нанесенні металічних покриттів), гальванопластиці (відтворенні форми предметів), а також у хімічному аналізі.

3.3.3. Закони Фарадея

Кількісна характеристика процесів електролізу пов'язана з законами, відкритими Фарадеєм. Згідно з **першим законом Фарадея** маса речовини, що виділяється на електроді під час електролізу, пропорційна кількості електрики, яка пройшла крізь розчин електроліту. За **другим законом Фарадея** однакові кількості електрики, які проходять крізь розчини різних електролітів, під час електролізу виділяють еквівалентні кількості речовини. Закон Фарадея виражається таким рівнянням

$$m = \frac{M(\text{екв}) \cdot I \cdot t}{F} \quad (3.6)$$

m – маса речовини, яка утворилась або піддалась перетворенню, г; $M(\text{екв})$ – молярна маса еквівалентів речовини, г/моль; I – сила струму, А; t – час, с; F – стала Фарадея (96 500 Кл/моль або 26,8 А·год), тобто кількість електрики, яка потрібна для здійснення перетворення одного еквівалента речовини.

$$\text{Кількість електрики (А·с) виражається так: } Q = I \cdot t. \quad (3.7)$$

Обрахунки об'ємів газів, які виділяються згідно закону Фарадея в такій формі:

$$V = \frac{V(\text{екв}) \cdot I \cdot t}{F} \quad (3.8)$$

де V – об'єм газу, що виділився, л; $V(\text{екв})$ – молярний об'єм еквівалентів цього газу, л /моль; $V(\text{екв}) (H_2) = 11,2$ л /моль (н.у.); $V(\text{екв}) (O_2) = 11,2$ л /моль (н.у.).

У багатьох випадках на практиці внаслідок побічних процесів на катоді осаджується металу менше, ніж це зображено у формулі (3.6). Тому вводиться поняття “вихід за струмом”. Вихід за струмом визначають за формулою

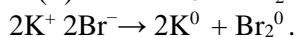
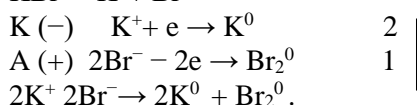
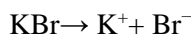
$$\eta = \frac{m(\text{іщ})}{m(\text{дâіđ})} 100\% ; \quad \eta = \frac{m(\text{іщ}) \cdot 96500}{F \cdot t \cdot I} 100\% . \quad (3.9)$$

m_1 – маса металу (г), яку фактично отримали електрокристалізацією (процесом електрохімічного осадження металу на катоді), m_2 – маса того самого металу (г),

3.4. Приклади розв'язування типових задач

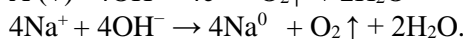
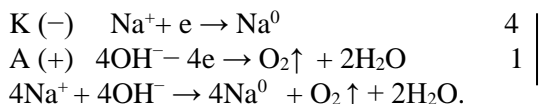
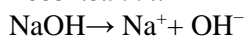
Приклад 1. Написати електронні рівняння електролізу розплаву KBr.

Розв'язання.



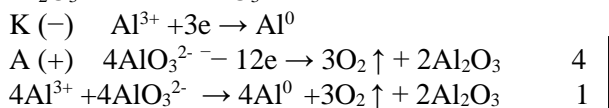
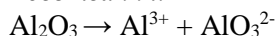
Приклад 2. Написати рівняння електролізу розплаву NaOH.

Розв'язання.



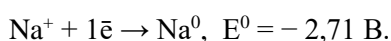
Приклад 3. Електроліз розплаву Al_2O_3 .

Розв'язання.

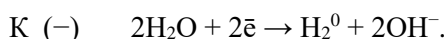


Приклад 4. Написати схему електролізу водного розчину NaF.

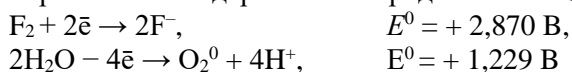
Розв'язання. Спочатку розглянемо катодні процеси, які проходять при електролізі системи NaF – H_2O , і порівняємо електродні потенціали відповідних окисно-відновних систем



Оскільки потенціал відновлення води має менш негативне значення, ніж потенціал відновлення катіонів Na^+ , то відповідно до правил розряджання на катоді відновлюватиметься вода і виділятиметься вільний H_2 (рис. 3.2). Катодний процес

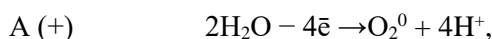


Внаслідок відновлення води у катодному просторі накопичуються гідроксильні йони OH^- і катіони Na^+ , які не піддаються відновленню, тобто фактично поблизу катода утворюється NaOH . З порівняння стандартних електродних потенціалів відповідних окисно-відновних систем



і з урахуванням правил розрядження видно, що на аноді виділяється вільний кисень (рис. 3.4.) згідно з електронним рівнянням

Анодний процес



а у прианодному просторі завдяки накопиченню йонів H^+ і F^- утворюється HF . Сумарне рівняння реакції, яка відбувається при електролізі

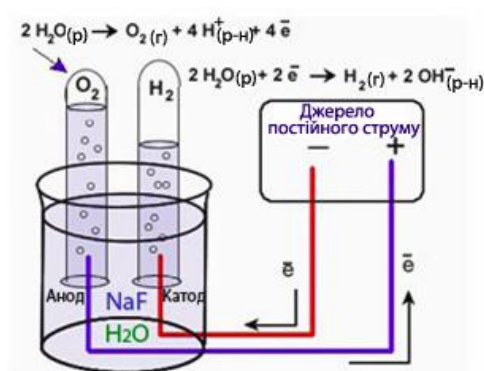
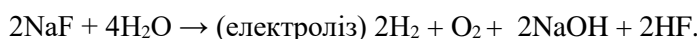


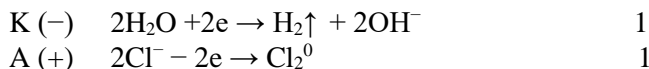
Рис. 3.4 – Схема електролізу водного розчину NaF

Практично при електролізі водного розчину NaF відбувається розрядження молекул води, тому їхня кількість протягом електролізу зменшується. Після припинення електролізу відбувається змішування NaOH , що накопичувався навколо катода, і HF , що накопичувався поблизу анода $\text{NaOH} + \text{HF} \rightarrow \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$.

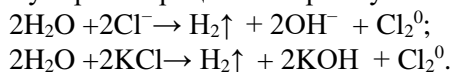
Отож, внаслідок електролізу водного розчину NaF концентрація солі в електролізері зростає.

Приклад 5. Електроліз розчину KCl .

Розв'язання. $\text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$

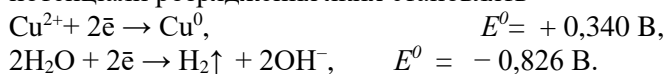


Сумарний процес електролізу



Приклад 6. Скласти електронні рівняння електродних процесів, які відбуваються при електролізі розчину солі CuCl_2 .

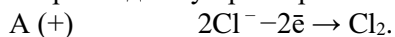
Розв'язання. У розчині солі CuCl_2 наявні катіони Cu^{2+} , аніони Cl^- і вода. Щоб з'ясувати, які частинки будуть розряджатися на кожному електроді, треба порівняти величини стандартних електродних потенціалів. До катода (рис. 3.5) будуть підходити катіони Cu^{2+} і молекули H_2O , потенціали розрядження яких становлять



Як впливає з правил розрядження, на катоді найперше відновлюються ті частинки, які мають більш позитивні значення електродного потенціалу, тому катодний процес буде таким:



У прианодному просторі накопичуватиметься хлор за рівнянням



До анода у розчині солі CuCl_2 переміщуються аніони Cl^- і вода, що мають такі значення стандартних електродних потенціалів:

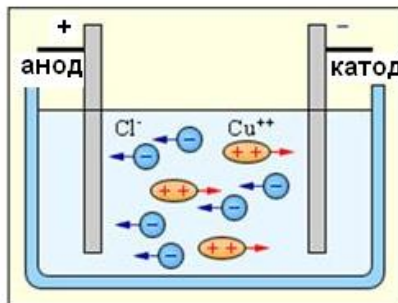
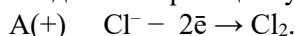
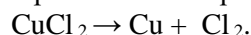


Рис. 3.5. Схема електролізу водного розчину солі CuCl_2

Незважаючи на те, що стандартний електродний потенціал розрядження для аніонів Cl^- вищий, ніж для молекул H_2O , деякі особливості кінетики зумовлюють переважне окиснення йонів Cl^- (це пов'язано з явищем поляризації – перенапруги виділення O_2). Крім того, за правилами розрядження на аноді спочатку окиснюються аніони безоксигенових кислот (за винятком F^-), тому анодна напівреакція буде такою:

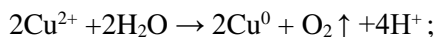
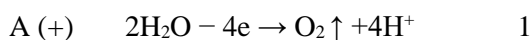
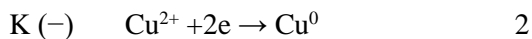


Загальне рівняння електролізу водного розчину солі купрум(II) хлориду набуває вигляду



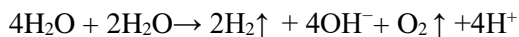
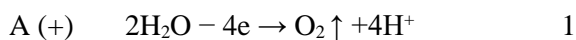
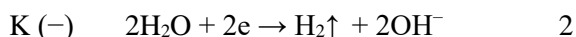
Приклад 7. Електроліз розчину CuSO_4 .

Розв'язання. $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$



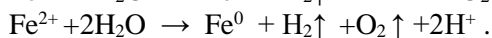
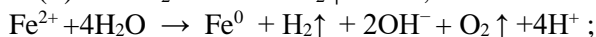
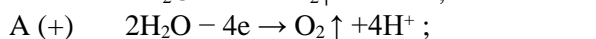
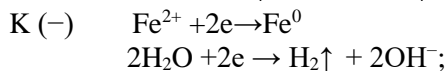
Приклад 8. Електроліз розчину Na_2SO_4 .

Розв'язання. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$



Приклад 9. Електроліз розчину FeSO_4 .

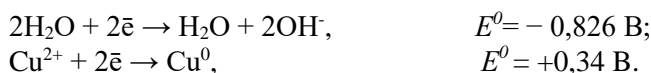
Розв'язання. $\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$



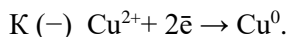
Розчинний анод під час електролізу сам піддається окисненню, тобто надсилає електрони у зовнішнє коло. Під час віддавання електронів зміщується рівновага між електродом і розчином, електрод розчиняється.

Приклад 10. Які процеси відбуватимуться на електродах під час електролізу водного розчину купрум(II) сульфату на інертному і на мідному анодах?

Розв'язання. Для визначення катодного процесу під час електролізу розчину CuSO_4 з інертними електродами, треба порівняти стандартні електродні потенціали окисно-відновних систем, які містяться у цьому водному розчині



Стандартний електродний потенціал системи $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ має більш позитивне значення, тому на катоді відновлюватимуться катіони купруму(II)



На інертному аноді відбувається окиснення тієї системи, яка має, навпаки, найменше значення стандартного електродного потенціалу



тобто молекули води А(+)

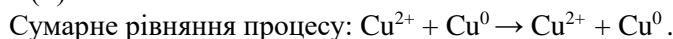
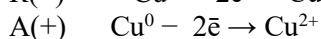
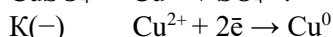
$$2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+.$$


Отже, під час електролізу розчину CuSO_4 з інертним анодом на катоді виділяється чиста мідь, на аноді – кисень, а у розчині залишається сульфатна кислота.

Тепер розглянемо електроліз того самого розчину CuSO_4 з використанням розчинного анода – у цьому випадку мідного. Щоб визначити, який процес відбувається на мідному аноді під час електролізу розчину CuSO_4 , треба порівняти значення електродних потенціалів відповідних електрохімічних систем

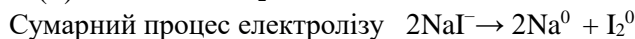
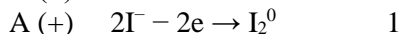
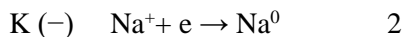
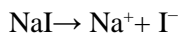


Окисненню міді відповідає найменше значення електродного потенціалу, тому відбуватиметься саме цей процес. Тому електроліз розчину CuSO_4 з мідним анодом зводиться до анодного розчинення металу, переміщення катіонів купруму(II), які у цьому випадку утворилися, до катода та їхнього відновлення на ньому до чистої міді



Приклад 11. Натрій йодид розплавляли та піддали електролізу з інертними електродами. На катоді утворився натрій масою 13,8 г. Обчислити масу речовини, яка виділилась на аноді.

Розв'язання. Рівняння електролізу NaI



$$\nu(\text{Na}) = \frac{m}{M} = \frac{13,8}{23} = 0,6\bar{y}\bar{y}\bar{y} \quad ; \quad \nu(\text{I}_2) = 1/2\nu(\text{Na}) = 0,3\bar{y}\bar{y}\bar{y} \quad ;$$

$$m(\text{I}_2) = \nu(\text{I}_2) \cdot M(\text{I}_2) = 0,3 \cdot 127 \cdot 2 = 76,2\bar{a}.$$

Відповідь: 76,2 г.

Приклад 12. Обчислити масу газу, який виділювався на аноді під час електролізу розчину сульфатної кислоти, який відбувався протягом 10 хв. зі силою струму 1,5 А.

Розв'язання.

Електроліз розчину сульфатної кислоти зводиться до електролізу води: $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2\downarrow + 2\text{H}_2\uparrow$;

на аноді виділяється кисень: $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$,

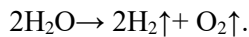
Отже, $n = 4$

$$m(O_2) = \frac{M(O_2) \cdot I \cdot t}{n \cdot F} = \frac{32 \text{ г/моль} \cdot 1,5 \text{ А} \cdot 600 \text{ с}}{4 \cdot 96500 \text{ Кл/моль}} = 0,075 \text{ г}.$$

Відповідь: $m(O_2) = 0,075 \text{ г}$

Приклад 13. Струм силою 6 А пропустили через водний розчин H_2SO_4 протягом 1,5 год. Обчислити масу води, що розклалася, й об'єми кисню та водню, які виділилися (н. у.).

Розв'язання. Внаслідок електролізу сульфатної кислоти на катоді й аноді відновлюватиметься і окиснюватиметься вода. Загальний процес електролізу:



Масу води, яка розклалася, знаходимо з закону Фарадея, враховуючи, що 1,5 год. = 5400 с і $M_{\text{екв}}H_2O = 9 \text{ г/моль}$;

$$m = \frac{M_{\text{екв}} \cdot I \cdot t}{F} = \frac{9 \cdot 5400 \cdot 6}{96500} = 3,02 \text{ г}.$$

Для обчислення об'ємів водню та кисню, які виділилися, враховуємо, що за н.у. молярний еквівалентний об'єм водню становить 11,2 л/моль, а кисню – 5,6 л/моль

$$V(H_2) = \frac{V_{\text{екв}} \cdot I \cdot t}{F} = \frac{11,2 \cdot 6 \cdot 5400}{96500} = 3,76 \text{ л};$$

$$V(O_2) = \frac{V_{\text{екв}} \cdot I \cdot t}{F} = \frac{5,6 \cdot 6 \cdot 5400}{96500} = 1,88 \text{ л}.$$

Відповідь: 3,02 г; 3,76 л і 1,88 л.

Приклад 14. Під час електролізу на катоді за 10 хв. виділилося 0,316 г міді. Амперметр зафіксував силу струму 1,5 А. Чи правильними покази амперметра?

Розв'язання. На підставі закону Фарадея

$$m(\text{міді}) = \frac{M(\text{міді}) \cdot I \cdot t}{F \cdot n}; \quad I = \frac{m(\text{міді}) \cdot F \cdot n}{M(\text{міді}) \cdot t} = \frac{0,316 \cdot 96500 \cdot 2}{64 \cdot 600} = 1,59 \text{ А}.$$

Відповідь: Покази амперметра неправильні.

Приклад 15. У процесі електролізу водного розчину хром(III) сульфату струмом силою 2 А маса катода збільшилась на 8,0 г. Протягом якого часу проводили електроліз?

Розв'язання.

$$t = \frac{m(\text{хром}) \cdot F \cdot n}{M(\text{хром}) \cdot I} = \frac{8 \cdot 96500 \cdot 3}{52 \cdot 2} = 22269 \text{ с} = 6,186 \text{ год}.$$

Відповідь: 6,186 год.

Приклад 16. Яка маса міді виділиться на катоді за 1 год. електролізу розчину $CuSO_4$ силою струму 4 А?

Розв'язання. Згідно з законом Фарадея

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{nF} = \frac{64 \cdot 4 \cdot 3600}{2 \cdot 96500} = 4,74 \text{ г}.$$

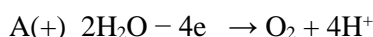
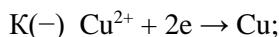
Відповідь: 474 г.

Приклад 17. Електроліз підкисленого розчину купрум(II) сульфату проводили в електролітичній комірці без рідинного з'єднання за постійного струму 0,800 А. Обчислити масу (г) та об'єм (для газів за н.у.) кожного з продуктів, які утворилися протягом 15,2 хв. електролізу.

Розв'язання. Кількість електрики, яка пройшла через комірку під час електролізу, обчислюємо за рівнянням $Q = I \cdot t$.

$$Q = 0,800 \text{ А} \cdot 15,2 \cdot 60 = 729,6 \text{ А} \cdot \text{с} = 729,6 \text{ Кл.}$$

Під час електролізу на електродах відбуваються електрохімічні реакції



маси виділених продуктів розраховуємо за формулою $m = \nu \cdot M = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F}$;

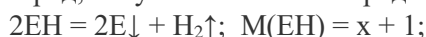
$$m_{\text{Cu}} = \frac{729,6 \cdot 64}{96500 \cdot 2} = 0,24 \text{ г}; \quad m_{\text{O}_2} = \frac{729,6 \cdot 32}{96500 \cdot 4} = 0,061 \text{ г}.$$

Для газоватих продуктів (O_2) обчислюємо об'єм $V(\text{O}_2) = \frac{729,6 \cdot 22,4}{96500 \cdot 4} = 0,042 \text{ л}.$

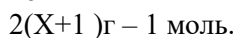
Відповідь: 0,061 г, 0,042 л.

Приклад 18. Під час електролізу 16 г розплаву деякої сполуки водню з одновалентним елементом на аноді виділилось 1 моль водню. Яка речовина піддалась електролізу?

Розв'язання. За умовою задачі на аноді виділяється водень, а отже, його йони мають негативний заряд, а шуканий елемент заряджений позитивно. Отже невідома сполука гідрид.



$$16\text{г} - 1\text{моль} \quad 2(x+1) = 16 \quad X+1 = 8 \quad x = 7$$



Відповідь: Елемент Li.

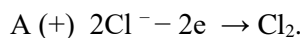
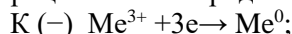
Приклад 19. За дії постійного струму силою 6,4 А на розплав солі тривалентного металу на катоді протягом 30 хв. виділилося 1,07 г металу, а аноді – 1344 мл газу (н. у.), відносна густина пари якого за гелієм становить 17,75. Визначити склад солі, розплав якої піддали електролізу.

Розв'язання.

1. Визначимо молярну масу газу, яка виділилася $M(\text{газу}) = D_{\text{газу}} / \rho_{\text{He}} \cdot M(\text{He})$

$M(\text{газу}) = 17,75 \cdot 4 \text{ г/моль} = 71 \text{ г/моль}$. Отже, газ, що виділився це хлор.

Процеси на електродах



2. За формулою об'єднаного закону електролізу

$$\dot{m} \text{ (г/с)} = \frac{m(\text{Me}) \cdot F \cdot n}{I \cdot t} = \frac{1,07 \text{ г} \cdot 3 \cdot 96500 \text{ А} \cdot \text{с} / \text{с}}{6,4 \text{ А} \cdot 1800 \text{ с}} = 27 \text{ г/моль};$$

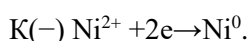
$M(\text{Al}) = 27 \text{ г/моль}$.

Відповідь: сіль – алюміній хлорид.

Приклад 20. У разі проходження через розчин нікель(II) сульфату струму силою 2 А маса катода збільшилася на 2,4 г. Обчислити час електролізу, якщо вихід за струмом становить 0,8.

Розв'язання.

1. За умовою, маса катода збільшилася, отже, на катоді відновився нікель масою 2,4 г



Обчислимо масу нікелю теоретичну за формулою $\eta = \frac{m(\text{ід})}{m(\text{аіід})} 100\%$

$$m(\text{дод}) = m(\text{дод})100\% / \eta = 2,4 \cdot 100 / 80 = 3,0 \text{ г.}$$

2. За формулою об'єднаного закону електролізу

$$t = \frac{m(\text{дод}) \cdot F \cdot n}{M(\text{дод}) \cdot I} = \frac{3 \cdot 96500 \cdot 2}{59 \cdot 2} = 4907 \text{ с} = 81 \text{ хв } 47 \text{ с.}$$

Відповідь: 4907 с.

Приклад 21. Електричний струм пропустили через три кулонометри, з яких один був мідним, а два інші – з невідомих металів. У процесі електролізу маса катода мідного кулонометра збільшилась на 0,96 г, а катода другого і третього кулонометрів збільшились, відповідно, на 1,68 і 3,24 г. Визначити, з яких металів були виготовлені електроди в другому і третьому кулонометрах.

Розв'язання. За законами Фарадея для виділення 0,96 г міді через кулонометр має пройти електричного струму

$$Q = \frac{F \cdot m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})} = \frac{96500 \cdot 0,96}{32} = 2895 \text{ А} \cdot \text{год.}$$

Оскільки через усі кулонометри пройшло 2895 А·год. електричного струму, то молярна маса еквівалента металу другого кулонометра становить

$$I(\text{дод}) = \frac{F \cdot m(\text{Me})}{Q} = \frac{96500 \cdot 1,68}{2895} = 56 \text{ г/моль.}$$

Молярна маса еквівалента третього кулонометра дорівнює

$$I(\text{дод}) = \frac{F \cdot m(\text{Me})}{Q} = \frac{96500 \cdot 3,24}{2895} = 108 \text{ г/моль.}$$

Відповідь: другий кулонометр – кадмієвий, третій – срібний.

Приклад 22. Крізь розчину FeSO_4 пропускали 1 А·с електрики. На катоді виділилось 624,6 мг заліза. Скільки теоретично має виділитись заліза? Чому дорівнює вихід за струмом?

Розв'язання. 1 А·год. = 3600 А·с = 3600 Кл; $M(\text{екв}) \text{ Fe} = 56 \text{ г} / 2 = 28 \text{ г/моль};$

$$m(\text{Fe}) = \frac{Q \cdot M(\text{дод})}{F} = \frac{28 \cdot 3600}{96500} = 1034,2 \text{ мг};$$

$m(\text{Fe})_{\text{практ}} = 624,2 \text{ мг}; m(\text{Fe})_{\text{теорет}} = 1034,2 \text{ мг};$

$$\eta(\text{Fe}) = \frac{m(\text{дод})}{m(\text{дод})} 100\% \quad \eta = \frac{624,2 \text{ мг}}{1034,2 \text{ мг}} 100\% = 60,4\%.$$

Відповідь: заліза має виділитись 1034,2 мг, а вихід за струмом – 60,4 %.

Приклад 23. Скільки часу треба для повного виділення Cu, якщо проводити електроліз 10 мл розчину, що містить 220 мг $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, сила струму – 1,2 А, а вихід за струмом становить 85 %?

Розв'язання. Вихід за струмом дорівнює

$$\eta = \frac{m(\text{дод})}{m(\text{дод})} 100\%; \quad m(\text{дод})_{\text{Cu}} = \frac{m(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) \cdot M(\text{Cu})}{M(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)}.$$

Згідно з законом Фарадея $m(\text{дод})_{\text{Cu}} = \frac{I \cdot t \cdot M(\text{Cu})}{F \cdot n}$, тому

$$\eta = \frac{n \cdot F \cdot m(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)}{I \cdot M(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)} 100\%; \quad \eta = \frac{2 \cdot 96500 \cdot 0,22}{1,2 \cdot 188 \cdot 85} 100\% = 222 \text{ с} = 3 \text{ хв } 42 \text{ с.}$$

Відповідь: 3 хв 42 с.

Приклад 24. Пропускаючи електричний струм силою 0,402 А протягом 4 год. через 200 мл розчину купрум(II) і аргентум(I) нітратів, на катоді виділилося 3,44 г металів. Визначити молярну концентрацію купрум(II) і аргентум(I) нітратів у розчині.

Розв'язання. Якщо кількість срібла, яке виділилась на катоді, позначити через x г, а кількість електричного струму, потрібного для виділення x г срібла, через y А·год., то міді на катоді виділилося $(3,44 - x)$ г і для цього витрачено $(1,608 - y)$ А·год. електричного струму. Враховуючи, що для виділення 1 г екв металу витрачається 26,8 А·год. електричного струму, можна скласти дві пропорції, з яких утворюється система двох рівнянь з двома невідомими:

для виділення 108 г Ag потрібно 26,8 А·год.;

для виділення x г Ag потрібно y А·год.;

$$108 y = 26,8 \cdot x;$$

для виділення 32 г Cu потрібно 26,8 А·год.;

для виділення $(3,44 - x)$ г Cu потрібно $(1,608 - y)$ А·год.;

$$32(1,608 - y) = 26,8(3,44 - x);$$

$$y = 26,8x/108$$

$$32(1,608 - 26,8x/108) = 26,8(3,44 - x);$$

$$32(173,664 - 26,8x) = 9956,736 - 2894,4x;$$

$$5557,248 - 857,6x = 9956,736 - 2894,4x;$$

$$2036,8x = 4399,488;$$

$$x = 2,16.$$

На катоді виділилося 2,16г або $2,16/108 = 0,02$ моль Ag, що утворилося з 0,02 моль AgNO_3 , і 1,28г ($3,44 - 2,16 = 1,28$), або $1,28/64 = 0,02$ моль Cu, що утворилася з 0,02 моль $\text{Cu(NO}_3)_2$. Оскільки об'єм розчину становив 0,2 л, то він містить 0,1М розчин аргентум(I) нітрату і 0,1М розчин купрум(II) нітрату.

Відповідь: 0,1 М розчин AgNO_3 і 0,1 М розчин $\text{Cu(NO}_3)_2$.

Приклад 25. Через електролізер, що містить розчин калій гідроксиду об'ємом 300 мл з масовою часткою речовини 22,4 % (густина 1,2 г/мл), пропустили електричний струм. Обчислити масову частку калій гідроксиду в розчині після відключення струму, якщо відомо, що на катоді виділився газ об'ємом 89,6 л (н. у.)

Розв'язання.

1. $\omega_{\text{(кінц.)}}(\text{KOH})$ – масова частка лугу в розчині після реакції електролізу, яка залежить від вмісту калій гідроксиду у вихідному розчині (вона не змінюється під час електролізу) і маси води, яка піддалася електролізу

$$\omega(\text{KOH})_{\text{кінц.}} = \frac{m(\text{KOH})_{\text{вих.}}}{m(\text{KOH})_{\text{вих.}} + m(\text{H}_2\text{O})} \cdot 100\% ;$$

$$m_{\text{(кінц.)}}(\text{KOH}) = m_{\text{(вих.)}}(\text{KOH}) - m_1(\text{H}_2\text{O});$$

$$V(\text{H}_2) = \frac{89,6}{22,4} = 4 \text{ л} ; \quad m(\text{H}_2\text{O}) = 4 \cdot 18 = 72 \text{ г};$$

$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{вип.}} = V \cdot \rho = 4 \cdot 1,2 \text{ г/мл} = 4,8 \text{ г};$$

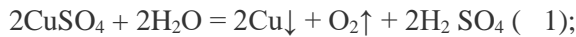
$$m(\text{KOH})_{\text{кінц.}} = m(\text{KOH})_{\text{вих.}} - m(\text{H}_2\text{O})_{\text{вип.}} = 360 - 4,8 = 355,2 \text{ г};$$

$$\omega(\text{KOH})_{\text{кінц.}} = \frac{355,2}{360 - 72} \cdot 100\% = 28\% .$$

Відповідь: 28 %.

Приклад 26. Електроліз 400 мл 6 % розчину купрум(II) сульфату з густиною 1,02 г/мл продовжували доти, доки маса розчину не зменшилась на 10 г. Обчислити масові частки розчинів, які залишились після електролізу і маси продуктів, які виділилися на інертних електродах.

Розв'язання.



$m(\text{р-ну CuSO}_4)$ до реакції = $400 \cdot 1,02 = 408$ г;

$m(\text{CuSO}_4)$ до реакції = $408 \cdot 0,06 = 24,48$ г;

$\nu(\text{CuSO}_4) = 24,48/160 = 0,153$ моль.

Згідно з умовою задачі електроліз відбувається доти, доки маса розчину не зменшиться на 10 г, тобто на електродах мало б виділитися 10г речовини (міді та газоподібного кисню).

Згідно з рівнянням електролізу $\nu(\text{Cu})$: $\nu(\text{O}_2) = 2: 1$.

Нехай 1 частина продуктів (Cu и O₂) містить x моль речовини, тоді

$\nu(\text{O}_2) = x$ моль, $\nu(\text{Cu}) = 2x$ моль; $m(\text{O}_2) = 32x$ (г); $m(\text{O}_2) + m(\text{Cu}) = 10$ (г);

$$32x + 64 \cdot 2x = 10 \quad 160x = 10 \quad x = 0,0625$$

Отже, $m(\text{O}_2) = 32$ г/моль $\cdot 0,0625 = 2$ г;

$m(\text{Cu}) = 64$ г/моль $\cdot 2 \cdot 0,0625$ моль = 8 г;

$m_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = \nu(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)$;

$\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = \nu(\text{Cu}) = 20 \cdot 0,0625$ моль = 0,125 моль;

$m_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,125$ моль $\cdot 98$ г/моль = 12,25 г;

$m(\text{зар})(\text{CuSO}_4) = m(\text{р-ну}) \cdot \text{CuSO}_4 \cdot \omega(\text{CuSO}_4) = 408 \cdot 0,06 = 24,48$ г;

$m_1(\text{CuSO}_4) = \nu(\text{CuSO}_4) \cdot M(\text{CuSO}_4)$;

$\nu(\text{CuSO}_4) = \nu(\text{Cu}) = 2 \cdot 0,0625$ моль = 0,125 моль;

$m_1(\text{CuSO}_4) = 0,125$ моль $\cdot 160$ г/моль = 20 г;

$m(\text{надл})(\text{CuSO}_4) = 24,48 - 20 = 4,48$ г;

$m(\text{р-ну після реакції}) = m(\text{р-ну до реакції}) - m(\text{Cu; O}_2) = 408 - 10 = 398$ г.

$$\omega(\text{CuSO}_4) = \frac{4,48}{398} 100\% = 0,0112 = 1,12\% . \text{ CuSO}_4 \text{ в надлишковому розчині}$$

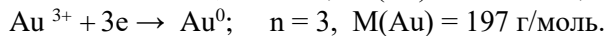
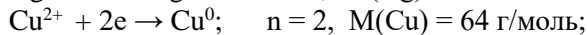
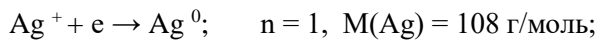
$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{12,25}{398} 100\% = 0,0308 = 3,08\% .$$

Відповідь: на електродах виділилось 8 г міді; масова частка CuSO₄ в розчині, що залишився, становить 1,12 %, в розчині, що був в надлишку – 3,08 %.

Приклад 27. Через послідовно включені в ланцюг постійного струму розчини аргентум(I) нітрату, купрум(II) сульфату і аурум(III) хлориду пропускали струм силою протягом 20 хв. Розрахуйте маси металів, які осіли на катоді.

Розв'язання.

Усі метали, катіонами яких утворені ці солі, розташовані в ряду стандартних електродних потенціалів металів "після водню". Отже, на катодах відбуватиметься реакція відновлення тільки металів:



За формулою об'єднаного закону електролізу

$$m(\text{р-ну}) = \frac{I \cdot t \cdot \omega}{F \cdot n}$$

обчислюємо маси металів:

$$m(\text{Ag}) = \frac{108 \cdot 0,06 \cdot 5 \cdot 1200}{1 \cdot 96500} = 6,7 \text{ г};$$

$$m(\text{Cu}) = \frac{64 \cdot 0,06 \cdot 5 \cdot 1200}{2 \cdot 96500} = 1,99 \text{ г};$$

$$m(\text{Au}) = \frac{197 \cdot 0,06 \cdot 5 \cdot 1200}{3 \cdot 96500} = 4,083 \text{ г} = 4 \text{ г}.$$

Відповідь: $m(\text{Cu}) = 2$ г, $m(\text{Ag}) = 6,7$ г, $m(\text{Au}) = 4$ г.

Приклад 28. Визначити масу срібла, яка виділилася на катоді під час електролізу аргентум(I) нітрату за 1 год., якщо до ванни підведено напругу 1,2В, а опір ванни 5Ом.

Розв'язання. За законом Ома

$$I = \frac{U}{R} = \frac{1,2}{5} = 0,24 \text{ А}.$$

За формулою визначаємо масу срібла, яка виділилась на електроді

$$m(\text{Ag}) = \frac{I \cdot t \cdot M(\text{Ag})}{F \cdot n}; \quad m(\text{Ag}) = \frac{108 \cdot 0,24 \cdot 3600}{96500} = 0,966 \text{ г}.$$

Відповідь: 0,966г.

Приклад 29. Скільки часу треба пропускати струм силою 2А через електроліт, щоб покрити кубок 49 г золота?

Розв'язання.

$$t = \frac{m(\text{Au}) \cdot F \cdot n}{M(\text{Au}) \cdot I} = \frac{49 \cdot 96500 \cdot 3}{197 \cdot 2} = 36000 \text{ с} = 10 \text{ год}.$$

Відповідь: 10 год.

Приклад 30. У двох окремих посудинах електролітичним способом наносять мідь і срібло. Сила струму однакова. Яка маса мідного покриття, якщо маса срібного становить 40,24г?

Розв'язання. $k_1 = 1,12 \cdot 10^{-6}$ кг/Кл; $k_2 = 0,33 \cdot 10^{-6}$ кг/Кл;

$$m_1 = k_1 I t; \quad m_2 = k_2 I t; \quad m_1 / m_2 = k_1 / k_2$$

$$m_2 = \frac{m_1 \cdot k_2}{k_1} = \frac{40,24 \cdot 10^{-3} \cdot 0,33 \cdot 10^{-6}}{1,12 \cdot 10^{-6}} = 11,86 \cdot 10^{-3} \text{ г}.$$

Відповідь: $11,86 \cdot 10^{-3}$ кг.

Приклад 31. Знайти молярну масу еквівалентів металу, якщо для електролізу розчину його хлориду затрачено 3880 Кл струму, а на катоді виділилося 11,742г металу.

Розв'язання. За першим законом Фарадея $Q = I \cdot t$;
за другим законом Фарадея

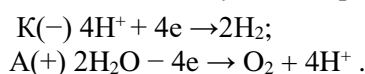
$$m(\text{Me}) = \frac{M(\text{Me}) \cdot Q}{F};$$

$$\text{Звідки } M(\text{Me}) = \frac{m(\text{Me}) \cdot F}{Q} = \frac{11,742 \cdot 96500}{3880} = 29,35 \text{ г/моль}.$$

Відповідь: 29,35г/моль.

Приклад 32. Кількість іонів Fe^{3+} у розчині визначали відновленням їх до Fe^{2+} на платиновому електроді. Після припинення пропускання струму в кулонометрі, який було ввімкнено паралельно з робочою коміркою, утворилось 36,5 мл H_2 і O_2 . Обчислити масу $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ у розчині, якщо вихід за струмом становить 87%.

Розв'язання. В кулонометрі відбуваються такі реакції:



Згідно реакцій, 4 моль електронів зумовлюють утворення 3 моль газової суміші, отже, утворення 1 моль газової суміші потребує проходження через комірку $4/3$ моль електронів. Кількість електрики, що пішла на відновлення йонів Fe^{3+} обчислюємо за рівнянням

$$V = \frac{Q \cdot V_m}{n \cdot F};$$

$$Q = \frac{96500 \text{ Кл} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 36,5}{22400 \cdot 3/4} = 209,66 \text{ Кл} \cdot \text{л}.$$

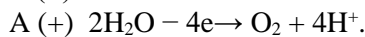
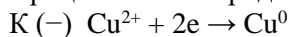
Реакція відновлення, що відбувається на платиновому катоді $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Теоретично масу $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, що могла б електроперетворитися під час пропускання струму, розраховуємо за рівнянням

$$m(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{Q \cdot M}{F \cdot n} = \frac{209,66 \text{ Кл} \cdot 400 \text{ г} / \text{л} \cdot \text{л}^{-1}}{96500 \text{ Кл} \cdot \text{л}^{-1}} = 0,435 \text{ г}.$$

Практично, в розчині була менша кількість $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, оскільки частина електрики була витрачена на проходження побічних процесів. Реальну масу $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ можна визначити, врахувавши вихід за струмом η

$$\eta = \frac{\delta_{\text{дод}}}{\delta_{\text{теор}}} \cdot 100\% \quad 85\% = \frac{\delta}{0,435} \cdot 100\% \quad \delta = 0,369 \text{ г}.$$

Процеси на електродах



Маси виділених продуктів обчислюємо за рівнянням

$$m(\text{Cu}) = \frac{729,6 \text{ г} \cdot 64 \text{ г} / \text{л} \cdot \text{л}^{-1}}{96500 \text{ Кл} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 2} = 0,24 \text{ г};$$

$$m(\text{O}_2) = \frac{729,6 \text{ г} \cdot 32 \text{ г} / \text{л} \cdot \text{л}^{-1}}{96500 \text{ Кл} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 4} = 0,061 \text{ г}.$$

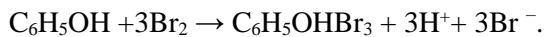
$$\text{Об'єм кисню визначаємо за рівнянням} \quad V = \frac{m}{M} \cdot 22,4 = \frac{0,061}{32} \cdot 22,4 = 0,042 \text{ л}.$$

Відповідь: 0,042 л.

Приклад 33. Вміст фенолу в забруднених водах визначали методом кулонометричним титруванням. Для цього 100,0 мл досліджуваного розчину підкислили до $\text{pH} = 4,0$, додали надлишок KBr та відтитрували бромфенолом, який генерували на аноді протягом 7 хв. 35 с. за постійною силою струму 0,0515 А. Обчислити вміст фенолу в $\text{мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$. Вважати, що густина стічної води становить $1 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$.

Розв'язання. Бром генерується на платиновому аноді $2\text{Br}^- - 2e \leftrightarrow \text{Br}_2^0$.

Взаємодія фенолу з бромом відбувається за реакцією



Отже, для бромовання 1 моль фенолу треба пропустити через комірку 6 моль електронів (для генерування 3 моль бром). Масу фенолу в зразку обчислюємо за рівнянням

$$m(\delta - i\epsilon) = \frac{I (\delta - i\epsilon) \cdot t}{F \cdot n};$$

$$m(\delta - i\epsilon) = \frac{0,0515 \text{ А} \cdot 455 \text{ с} \cdot 94 \text{ г} / \text{л} \cdot \text{л}^{-1}}{6 \cdot 96500 \text{ Кл} \cdot \text{л}^{-1}} = 0,0038 \text{ г}.$$

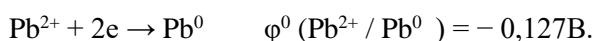
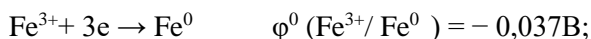
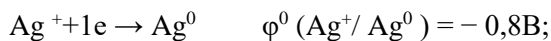
Концентрація фенолу у стічній воді становить:

$$\tilde{N} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,0038}{94 \cdot 0,1} = 4,04 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

Відповідь: $4,04 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Приклад 34. Які продукти і в якій послідовності утворюються на катоді під час електролізу водного розчину, що містить суміші солей: NaNO_3 , AgNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Розв'язання. Порівнюючи стандартні електродні потенціали відповідних систем, можна визначити послідовність розрядки катіонів



Після виділення перелічених металів, розчин який і спочатку мав кисле середовище внаслідок гідролізу солей став ще кислішим, тому наступним процесом буде відновлення йонів H^+ згідно зі схемою $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2^0$ $\varphi^0 (2\text{H}^+ / \text{H}_2^0) = -0,413\text{В}$.

Приклад 35. Наважку сполуки $0,6200 \text{ г}$, яка містить церій(IV), розчинили у мірній колбі об'ємом $50,0 \text{ мл}$. З неї відібрали пробу об'ємом 10 мл і церій(IV) кулонометрично відтитрували до церію(III) за силою струму 50 мА протягом $3 \text{ хв } 45 \text{ с}$. Визначити масову частку (%) церію в досліджуваній сполуці.

Розв'язання. Відновлення церію (IV) на катоді відбувається за схемою



Масу церію в 10 мл розчину визначають за законом Фарадея

де $3 \text{ хв. } 45 \text{ с.} = 225 \text{ с}$;

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M(\tilde{a})}{F \cdot n} = \frac{0,150 \cdot 225 \cdot 140}{96500 \cdot 1} = 0,049 \tilde{a}.$$

Тоді в 50 мл розчину було $\delta(\tilde{a}) = 0,049 \frac{50}{10} = 0,245 \tilde{a}$

масова частка церію у сполуці становить $\omega(\tilde{a}) = \frac{0,245}{0,6200} 100\% = 39,52\%$.

Відповідь: $39,52\%$.

3.5. Задачі для самостійного розв'язання

1. Запропонувати продукти електролізу водних розчинів солей: (інертні електроди): а) KCl ; б) CuCl_2 ; в) KNO_3 ; г) CuSO_4 .
2. Запропонувати продукти електролізу розплавів солей (інертні електроди): а) KCl ; б) PbBr_2 .
3. Скласти схеми електролізу водних розчинів H_2SO_4 , NaOH , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ з платиновими електродами.
4. Написати рівняння електродних процесів, які відбуваються під час електролізу водних розчинів BaCl_2 і $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ з вугільними електродами.
5. Написати рівняння електродних процесів, які відбуваються під час електролізу водних розчинів FeCl_3 і $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ з інертним анодом.
6. Скласти схеми електролізу водного розчину цинк хлориду, якщо: а) анод цинковий; б) анод вугільний.
7. Написати рівняння електродних процесів, які відбуваються під час електролізу водних розчинів купрум(II) сульфату, якщо: а) анод мідний; б) анод вугільний.
8. Який процес відбувається під час електролізу водного розчину SnCl_2 на олов'яному аноді:
а) $\text{Sn}^0 - 2\text{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$; б) $2\text{Cl}^- - 2\text{e} \rightarrow \text{Cl}_2^0$; в) $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$.
9. Під час електролізу водного розчину нікол(II) сульфату на аноді відбувається процес $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$. З якого матеріалу виготовлений анод: а) нікель; б) мідь; в) золото?

10. Написати рівняння електролізу та розплаву таких речовин:

- | | |
|---|--|
| а) KCl ; $Cd(NO_3)_2$; $AgNO_3$; | б) Na_2SO_4 ; $FeSO_4$; $CuSO_4$; |
| в) $NaNO_3$; $FeCl_2$; $HgSO_4$; | г) $MgCl_2$; $ZnSO_4$; $Cu(NO_3)_2$; |
| ґ) $LiNO_3$; $ZnCl_2$; $HgCl_2$; | д) $AlCl_3$; $MnSO_4$; $AgNO_3$; |
| е) $Ca(NO_3)_2$; $CdCl_2$; $AuCl_3$; | е) Na_2SO_4 ; $Ni(NO_3)_2$; $CuCl_2$; |
| ж) $LiCl$; $NiSO_4$; $AuCl_3$; | з) $MgSO_4$; $FeSO_4$; $Cu(CH_3COO)_2$; |
| и) $AlCl_3$; $Ni(NO_3)_2$; $AgNO_3$; | і) K_2SO_4 ; $Pb(NO_3)_2$; $Hg(NO_3)_2$; |
| ї) $CuCl_2$; $SnSO_4$; $AgNO_3$; | й) Li_2SO_4 ; $MnSO_4$; $AuCl_3$; |
| к) $MgCl_2$; $Pb(NO_3)_2$; $Cu(NO_3)_2$; | л) $LiNO_3$; $SnCl_2$; $Hg(NO_3)_2$; |
| м) KNO_3 ; $MnSO_4$; $AuCl_3$; | н) $NaNO_3$; $NiSO_4$; $AgNO_3$; |

11. Під час електролізу водного розчину аргентум(I) нітрату з графітовими електродами на аноді виділився кисень масою 6 г. Визначити масу срібла, що утворилась внаслідок електролізу. (Відповідь: 81 г).

12. Під час електролізу розчину купрум(II) сульфату на аноді виділилося 168 мл газу (н.у.). Скласти рівняння електродних процесів, які відбуваються на інертних електродах. Обчислити, яка маса міді виділиться на катоді. Відповідь: 0,953 г.

13. Внаслідок електролізу розплаву натрій хлориду на катоді утворилось 4,6г натрію. Обчислити об'єм хлору (н. у.), що виділився на аноді. Відповідь: 2,24 л.

14. Під час електролізу водного розчину натрій броміду на аноді виділилось 8 г бромю. Обчислити об'єм газу (н. у.), який виділиться на катоді. Відповідь: 1,12 л.

15. Під час електролізу водного розчину $SnCl_2$ на аноді виділилось 4,48 л хлору (н. у.). Знайти масу олова, що виділилась на катоді. Відповідь: 23,8 г.

16. Яка маса кальцію виділиться на катоді, внаслідок електролізу розплаву кальцій хлориду, якщо на аноді виділилось 896 л хлору за н. у.?

17. Під час електролізу водного розчину калій гідроксиду з інертними електродами на катоді виділився молекулярний водень об'ємом 11,2 л за н.у. Який об'єм кисню виділився за таких самих умов на аноді?

18. Написати рівняння електролізу розчину натрій сульфату. Обчислити масу речовини, яка виділиться на катоді, якщо на аноді виділяється 1,12 л газу за н.у.? Яка маса сульфатної кислоти утворюється поблизу анода? (Відповідь: 0,2 г; 9,8 г).

19. Під час електролізу 400 г 25% розчину купрум(II) нітрату на катоді виділилась мідь. Обчислити об'єм газу, що виділився на аноді за н.у.

20. Внаслідок повного електролізу розчинів магній сульфату і цинк хлориду, сполучених послідовно з джерелом струму, на одному з катодів виділилося 0,25 г водню за н.у. Яка маса речовини виділиться на другому катоді та анодах? Відповідь: 8,17 г; 2,0 г; 8,86 г.

21. Під час електролізу 1 л розчину купрум(II) хлориду на катоді виділилась мідь масою 12,7 г. Обчислити: а) об'єм газу (н. у.), що виділився на аноді, якщо густина розчину 1 г/ мл; б) масову частку солі (%) у вихідному розчині. Відповідь: 4,44 л.

22. За повного електролізу солі, що містилась в 1 л водного розчину купрум(II) нітрату з густиною 1,0 г/мл, на аноді виділилось 3,36 л газу за н. у. Обчислити: а) масу металу, яка виділась на катоді; б) масову частку солі у вихідному розчині у (%).

23. Пропускаючи електричний струм крізь 300 г 20 % розчину натрій сульфату, на катоді виділось 50 л газу за н. у. Визначити: а) об'єм газу, що виділився на аноді; б) масову частку натрій сульфату в одержаному розчині?

24. Який об'єм газу виділиться на аноді за н.у., якщо пропускати електричний струм крізь 300 г 20 % розчину натрій сульфату?

25. У воді масою 400 г розчинили 46,8 г натрій хлориду. В розчин помістили інертні електроди та пропустили постійний електричний струм, зібравши хлор, об'єм якого за н. у. становив 2,24 л. Обчислити масову частку натрій хлориду в розчині після електролізу. Відповідь: 0,08.

26. В 200 г 11,9 % розчину калій броміду помістили інертні електроди. Через деякий час одержали 1,6 г бромю. Вважаючи, що бром повністю видалений з розчину визначити масову частку калій броміду в розчині. Відповідь: 10,8 %

27. Внаслідок повного електролізу 800г розчину аргентум(I) нітрату одержали 44 г металу. Визначити: а) об'єм газу (н. у.), що виділився на аноді; б) масову частку солі (%) у вихідному розчині. Відповідь: 2,24 л, 8,5 % .
28. За повного електролізу солі, що містилась у розчині натрій хлориду з масовою часткою солі 14,6% ($\rho = 1,12\text{г/мл}$), одержали 125г натрій гідроксиду. Який об'єм розчину натрій хлориду використали. Відповідь: 1,118 л.
29. Струм проходить послідовно через два електролізери, які містять, відповідно, 750 мл 0,12 М розчину аргентум(I) нітрату, розчин цинк сульфату. Яка маса цинку виділиться на катоді за час, який потрібний для хімічного перетворення даної кількості аргентум(I) нітрату? Відповідь: 2,94 г.
30. Електричний струм пропустили через два з'єднані послідовно електролізери, які містили розчини купрум(II) сульфату та калій іодиду. На катоді першого електролізера виділилось 6,25 г міді. Визначте масу йоду, який за цей час виділився з розчину калій іодиду. Відповідь: 12,4 г.
31. Електричний стум пропустили через мідний кулонометр і два електролізери. Внаслідок електролізу маса катода кулонометра збільшилась на 1,28 г, а на анодах електролізерів виділилося, відповідно, 0,32 і 1,42 г газів. Визначити, які гази виділилися на анодах електролізерів. Відповідь: кисень і хлор.
32. Пропускаючи електричний струм через з'єднані послідовно мідний кулонометр і електролізер з розчином калій хлориду маса катода кулонометра збільшилась на 2 г. Обчислити: а) масу калій гідроксиду, яка утворюється в розчині; б) об'єм хлору, що виділився на аноді за н. у.?
33. Внаслідок електролізу 10 л 5М розчину сульфатної кислоти, густина якого 1,3 г /мл на катоді виділилось 560 л водню (н. у.). Визначити масову частку сульфатної кислоти після електролізу. Відповідь: 3,9 %.
34. Під час електролізу розплаву хлориду металу утворилось 0,896 л хлору (н. у.) і 3,12 г металу. Визначити, хлорид якого металу піддавали електролізу. Відповідь: KCl.
35. Під час електролізу розчину хлориду двовалентного металу на аноді виділилося 560 мл газу (н. у.), а на катоді за цей самий час – 1,6 г металу. Вказати метал. Відповідь: Cu.
36. Внаслідок електролізу розплаву гідроксиду невідомого металу утворилось 8,75 г металу і виділилось 28 л кисню (н. у.). Визначити невідомий метал. Відповідь: Літій.
37. Внаслідок електролізу розплаву хлориду лужного металу виділилось 5,6 л хлору (н.у.) і 19,5 г металу. Визначити метал. Відповідь: Калій.
38. Внаслідок електролізі розплаву хлориду невідомого металу утворилось 0,448 л хлору (н. у.) і виділилось 1,56 г металу. Вказати порядковий номер металу в Періодичній системі. Відповідь: 39.
39. Під час електролізу водного розчину аргентум(I) нітрату на аноді виділилося 13,44 л кисню (н. у.). Визначити масу срібла, яка виділась на катоді, якщо вихід срібла – 90 % від теоретично можливого, а вихід кисню – кількісний. Відповідь: 233,3 г.
40. Внаслідок повного електролізу водного розчину нікель(II) сульфату на катоді виділився нікель масою 177 г з виходом 75 %. Який об'єм кисню виділився на аноді?
41. Під час повного електролізу водного розчину цинк хлориду на аноді виділився хлор об'ємом 26,88 л, а на катоді – цинк масою 62,4 г. Вважаючи вихід хлору кількісним визначити вихід цинку.
42. Під час електролізу водного розчину цинк хлориду на катоді виділилось 68,25 г цинку, а на аноді – 28,22 л хлору (н. у.). Визначити вихід цинку, якщо вихід хлору – 90 % від теоретично можливого. Відповідь: 75 %.
43. Визначити масу мідного купоросу, поміщеного в електролізер, якщо під час електролізу його водного розчину виділився кисень об'ємом 5,71 (н. у.), вихід якого становив 85 % від теоретично можливого. Відповідь: 150 г.
44. Протягом якого часу треба проводити електроліз 250 мл 6 % розчину меркурій(II) хлориду, ($\rho = 1,05\text{ г/мл}$)? Сила струму 5,8 А.
45. Пропускаючи електричний струм через мідний кулонометр і розчин натрій хлориду, на катоді кулонометра одержали 1,28 г міді, а в розчині утворилось 1,56 г натрій гідроксиду. Який вихід натрій гідроксиду у (%) за струмом? Відповідь: 97,5 %.
46. Під час електролізу водного розчину цинк хлориду на катоді виділилось 68,75 г цинку, а на аноді – 28,22 л хлору(н.у.). Визначити вихід цинку, якщо вихід хлору – 90 % від теоретично можливого.

47. Яка кількість електричного струму потрібна для виділення із розчину: а) 2 г водню; б) 2 г кисню? а) $1,93 \cdot 10^5$ Кл; б) $2,45 \cdot 10^4$ Кл.
48. Струм, проходячи крізь розчин кислоти, виділяє за 6 хв. під тиском 98910 Па 120 мл водню. Обчислити об'єм водню, який виділиться за силою струму 1,7 А.
49. Скільки часу потрібно пропускати струм силою 2 А, щоб виділити з розчину КОН 300 мл гримучого газу за 10^5 Па і температурі $1,0^\circ\text{C}$.
50. Який об'єм водню виділиться на катоді, під час електролізу розчину K_2SO_4 протягом 2,5 год. з силою струму 1,2 А? Об'єм газу виміряно за 27°C і 764 мм. рт. ст. Відповідь: 1,37 л.
51. Струм проходить крізь розчин кислоти, виділяє за 6 хв. під тиском 98910 Па 120 мл водню. Обчислити об'єм водню, який виділиться зі силою струму 1,7 А.
52. Через розчин KI протягом 1 год. пропускали постійний струм. На титрування йоду, який виділився витратили 20 мл 0,05 М розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Визначити силу струму
53. Скільки часу треба пропускати струм силою 1 А, щоб відновити йони Fe^{3+} до Fe^{2+} , які міститимуться в 80 мл 0,1 М розчину солі FeCl_3 .
54. Обчислити масу газу, що виділилась на аноді під час електролізу розчину сульфатної кислоти (рівняння електролізу води), який тривав протягом 10 хв. зі силою струму 1,5 А.
55. Визначити масу срібла, яка виділилась на катоді під час електролізу аргентум(I) нітрату за 1 год., якщо до ванни підведено напругу 1,2 В, а опір ванни – 5 Ом.
56. Яка маса срібла виділиться у разі проходження струму силою 6 А через розчин аргентум(I) нітрату протягом 30 хв.? Відповідь: 12 г.
57. Яка маса міді виділиться на катоді під час електролізу розчину CuSO_4 протягом 40 хв. силою струму 1,2 А? Відповідь: 0,948 г.
58. Якою силою струму можна протягом 15 хв. виділити усю мідь з 120 мл 0,2 М розчину купрум(II) нітрату? Відповідь: 2,57 А.
59. Електроліз розчину калій сульфату проводили силою струму 5 А протягом 3 год. Скласти електронні рівняння процесів, які відбуваються на електродах. Яка маса води розкладалась? Чому дорівнює об'єм газів (н. у.), які виділилися на катоді й аноді? (Відповідь: 5,036 г; 6,266 л; 3,133 л).
60. Електроліз розчину натрій йодиду проводили силою струму 6 А протягом 2,5 год. Обчислити маси речовин, які виділяться на катоді й аноді. Відповідь: 0,56 г H_2 ; 71,06 г I_2 .
61. Який об'єм газу (н. у.) виділиться на аноді, під час електролізу розплаву NaCl , якщо електроліз проводили протягом 30 хв. силою струму 0,5 А?
62. Скільки часу потрібно для повного розкладу 2 моль води струмом силою 2 А? Відповідь: 53,6 год.
63. Через розчин магній хлориду пропускали протягом 2 год. електричний струм силою 3,2 А. Які процеси відбуватимуться на електродах? Які продукти і в якій кількості виділились?
64. Електроліз розчину цинк сульфату проводили протягом 5 год. Внаслідок чого виділилося 6 л кисню (н. у.). Визначити силу струму. Відповідь: 5,74 А.
65. Під час електролізу водного розчину хром(III) сульфату струмом силою 2 А маса катода збільшилась на 8 г. Протягом якого часу проводили електроліз? Відповідь: 6,186 год.
66. Визначити кількість кадмію, який виділиться на катоді, якщо через розчин кадмій сульфату пропускати $3,35 \text{ A} \cdot \text{год}$. електричного струму. (Відповідь: 7 г).
67. Скласти рівняння електродних процесів, які відбуваються на графітових електродах у результаті електролізу водного розчину КОН. Який об'єм газу (н. у.) виділиться на аноді під час електролізу розчину КОН, якщо електроліз проводили протягом 30 хв. силою струму 0,5 А?
68. Який об'єм кисню (н. у.) виділиться у разі пропускання струму силою 6 А протягом 30 хв. через водний розчин NaOH ? Відповідь: 0,627 л.
69. Написати рівняння електролізу розчину КОН. Чому дорівнює сила струму, якщо протягом 1 год. 15 хв. 20 с. на аноді виділилось 6,4 г газу? Який об'єм цього газу (н. у.) виділився на катоді? Відповідь: 17,08 А; 8,96 л.
70. Написати рівняння електролізу розчину та розплаву NaCl і КОН. Який об'єм газу (н. у.) виділиться на аноді під час електролізу розчину КОН, якщо електроліз проводили протягом 30 хв. силою струму 0,5 А?

71. Струм силою 10 А проходить через електролізер з 0,2 л 4,5 % розчину натрій гідроксиду, густиною 1,05 г/см³. Через який час концентрація натрій гідроксиду у розчині досягне 10 %? Відповідь: 86 год.
72. Електроліз розчину солі нікелю тривав протягом 30 хв. Яка маса нікелю виділилася на катоді, якщо сила струму протягом процесу електролізу становила 1,5 А?
73. Який об'єм водню за (н. у.) виділиться у разі проходження струму силою 3 А протягом 1 год. через водний розчин сульфатної кислоти? Відповідь: 1,25 л.
74. Обчислити масу срібла, яка виділилася на катоді під час пропускання струму силою 6 А через розчин AgNO₃ протягом 30 хв. Відповідь: 12,1 г.
75. Визначити час, потрібний для покриття сталеві деталі з площею поверхні шаром хрому завтовшки 36 мкм. Електроліз відбувається проходить за силою струму 16 А. Відповідь: 474 г.
76. Скласти електронні рівняння процесів, які відбуваються на графітових електродах під час електролізу розчину аргентум(I) нітрату. Якщо електроліз проводити з срібним анодом, то його маса зменшиться на 5,4г. Визначити кількість електрики, яку витратили у цьому випадку. Відповідь: ≈4830 Кл.
77. Під час електролізу сталеву деталь площею 500 см² було вкрили шаром нікелю товщиною 50 мкм. Скільки часу тривав процес, якщо сила струму становила 10 А?
78. Для сріблення ложок струм силою 1А протягом 10 годин пропускали через розчин солі срібла. Катодом були 20 ложок, кожна з яких має площу поверхні 25см². Визначити товщину шару срібла на ложках.
79. Під час рафінуванні міді до електродів підведена напруга 10 В. Опір електроліту – 0,5 Ом. Яка маса міді виділилася на катоді за 10 годин?
80. Знайти об'єм водню (н. у.), який виділиться під час пропускання струму силою 3 А протягом 1 год. через водний розчин сульфатної кислоти. Відповідь: 1,25 л.
81. Під час електролізу розчину солі кадмію виділилося 2 г кадмію. Яка кількість електричного струму затрачена, якщо $M_{(екв.)Cd} = 56,25$ г/моль. Відповідь: 3430 Кл.
82. Під час електролізу водного розчину ферум(II) нітрату струмом силою 2,5 А маса катода збільшилась на 1,6 г. Протягом якого часу проводили електроліз?
83. У разі проходження струму силою 3,0 А через розчин солі тривалентного металу протягом 30 хв. на катоді виділилося 2,142 г металу. Визначити молярну масу металу. Відповідь: 114,82 г/моль.
84. Під час електролізу солі тривалентного металу силою струму 1,5 А протягом 30 хв на катоді виділилося 1,071 г металу. Обчислити молярну масу металу. Відповідь: 114,82 г/моль.
85. З досліджуваного розчину, який містив іони металу(III), електролізом зі силою струму 1,0 А за час t виділили на катоді m (г) металу. Йони якого металу були в розчині, якщо вихід за струмом 100 %?

Варіант	1	2	3	4	5
t , хв	35	15,0	20,0	19,5	21,2
m , г	0,3772	0,6497	0,5047	0,1091	0,5044

Відповідь: 1 – Cr; 2 – Bi; 3 – Sb; 4 – Al; 5 – In.

86. Під час розчинення кристалогідрату CuSO₄·5H₂O у воді утворилось 500 г розчину. Для виділення всієї міді з 100 г цього розчину пропускали струм силою 0,536 А протягом 4 год. Яку масу кристалогідрату і води було взято для приготування розчину?
87. Електроліз розчину купрум(II) сульфату проводили з мідним анодом протягом 15 хв. силою струму 2,5 А, при цьому виділилося 0,72 г міді. Скласти електронні рівняння реакцій, які відбуваються на електродах, якщо анод: а) мідний; б) графітовий. Обчислити вихід міді за струмом. Відповідь: 97,3 %.
88. Визначити витрату електроенергії на одержання 1 кг хлору. Напруга на електродах 3,6 В, вихід хлору за струмом становить 96 %.
89. Обчислити вихід за струмом, якщо під час електролізу розчину ZnCl₂ на катоді виділилося 343,5 мг цинку. Електроліз проводили протягом 10 хв. зі силою струму 2 А. Відповідь: 85 %.

90. Скільки часу треба для повного виділення цинку, якщо проводити електроліз 50 мл $2 \cdot 10^{-2}$ М розчину $ZnSO_4$ зі силою струму 1 А, а вихід за струмом становить 80 %? Відповідь: 4 хв.
91. Скільки часу потрібно для повного виділення на катоді кадмію з 40,0 мл 0,0466 М розчину кадмію сульфату зі силою струму 0,1 А, якщо вихід за струмом становить 80 % ? Відповідь: 75 хв.
92. Пропускаючи через розчин аргентум(I) нітрату струм силою 0,804 А протягом 2 год. на катоді виділилось 6,156 г срібла. Визначити вихід срібла за струмом. Відповідь: 95% .
93. Пропускаючи через розчин натрій сульфату електричний струм силою 1,34 А протягом 20 год. виділилось 10,64 л водню (н. у.). Визначити вихід водню за струмом.
94. Під час електролізу водного розчину аргентум(I) нітрату на аноді виділилося 13,44 л кисню (н. у.). Яка маса срібла виділилась на катоді, якщо вихід срібла становить 90 % від теоретично можливого, а вихід кисню – кількісний. Відповідь: 233,3 г.
95. Через електролізер, у катодному просторі якого містилося 10 л 4 М розчину KCl , пропустили електричний струм силою 20,1 А протягом 40 год. Визначити молярну концентрацію KCl і KOH в розчині, що утворився, якщо вихід калій гідроксиду за струмом становить 90 % і об'єм розчину в процесі електролізу не змінюється. Відповідь: 2,7М KOH , 1,3М KCl .
96. Визначити концентрацію аргентум(I) нітрату, якщо для виділення всього срібла з 80 мл цього розчину потрібно пропускати струм силою 0,8 А протягом 20 хв.? Відповідь: 0,124 М.
97. Визначити молярну концентрацію купрум(II) сульфату в розчині, якщо для виділення всієї міді з 180 мл цього розчину треба пропускати струм силою 0,5 А протягом 50 хв.?
98. Електричний струм пропустили крізь 200 г 40 % розчину натрій хлориду. За час електролізу на аноді виділилось 10 л газу (н. у.). Які масові частки речовин міститимуться в утвореному розчині?
99. Сплав міді з сурмою, що містить 47% сурми, анодно розчинили протягом 1 год. за силою струму 0,02 А. Яка кількість міді та сурми перейшла в розчин, коли на катоді відбуваються лише процеси йонізації міді та сурми згідно з поданими схемами: $Cu^0 - 2e \rightarrow Cu^{2+}$; $Sb^0 - 3e \rightarrow Sb^{3+}$.
100. За 10 хв. з розчину платинової солі струм силою 5А виділив 1,517 г платини. Визначити молярну масу еквівалента платини. Відповідь: 48,8 г/моль.
101. Для виділення 1,75г деякого металу з розчину його солі потрібно пропустити струм силою 1,8А протягом 1,5 год. Обчислити молярну масу еквівалента металу. Відповідь: 17,37 г/моль.
102. Чому дорівнює молярна маса еквівалента кадмію, якщо для виділення 1 г кадмію із розчину його солі треба пропустити через розчин 1717 Кл струму? Відповідь: 56,2 г/моль.
103. Електроліз розчину сульфату деякого металу проводили силою струму 6 А протягом 45 хв. На катоді виділилося 5,49 г металу. Обчислити молярну масу еквівалента металу. Відповідь: 32,7г/моль.
104. У разі проходження через розчин солі тривалентного металу струму силою 1,5 А протягом 30 хв. на катоді виділилось 1,071 г металу. Обчислити молярну масу металу. Відповідь: 114,8г/моль.
105. Під час проведення лабораторної роботи з визначення електрохімічного еквівалента міді учень протягом 18 хв. пропускав електричний струм 10 А через водний розчин купрум(II) сульфату. За час досліду маса катода збільшилася від 40 г до 43,2 г. Яке значення молярної маси еквівалента одержав учень?
106. У 200 мл води розчинили 20 г солі, що містить кадмій сульфат. Яка масова частка кадмій сульфату в солі, якщо для повного виділення кадмію пропускали струм силою 1,072 А протягом 4 год. Відповідь: 83,2 %.
107. Наважку сплаву розчинили і через одержаний розчин впродовж 20 хв. пропускали струм силою 0,20 А, внаслідок чого на катоді повністю виділилась мідь. Визначити масову частку міді в сплаві (у %), якщо наважка сплаву 0,6578 г, а вихід за струмом 60 %. Відповідь: 7,26 %.
108. Наважку сплаву масою 1,1000 г розчинили й одержали аміачний розчин, з якого електролізом на платиновому катоді за 10 хв. повністю виділили нікель з постійною силою струму 0,50 А. Обчислити масову частку нікелю в сплаві (у %). Відповідь: 8,34 %.
109. Наважку мідного купоросу розчинили в нітратній кислоті. Для повного виділення міді проводили електроліз протягом t с і зі силою струму 0,5 А. Визначити масову частку індиферентних домішок у зразках мідного купоросу.
Відповідь: 1) 11,2%; 2) 17,5%; 3) 2,1%; 4) 1,2%; 5) 4,9%

Варіант	1	2	3	4	5
Наважка, г	0,2502	0,2511	0,1852	0,3505	0,4102
t, с	1350	1260	1102	2105	2371

110. Наважку сплаву m г розчинили. Для електрогравіметричного визначення йонів Zn^{2+} витратили Q Кл електрики. Який вміст йонів Zn^{2+} у сплаві?

Варіант	1	2	3	4	5
m , г	3,0380	3,5022	1,0558	2,7851	2,8500
Q , Кл	2734	2540	525	1050	925

Відповідь: 1) 30,3 %; 2) 24,5 %; 3) 16,7 %; 4) 12,8 %; 5) 9,4 %.

111. Скільки електроенергії витрачається на алюмінієвому заводі на одержання кожної тонни алюмінію? Електроліз відбувається за напруги 850 В, а ККД установки становить 80 %.

3.6. Теоретичні запитання

1. У чому полягає суть методу кулонометрії?
2. Які закони стали основою методу кулонометрії?
3. В чому виявляється різниця між методом прямої кулонометрії та кулонометричного титрування?
4. Яка принципова схема установки для кулонометричного титрування?
5. Згідно з яким законом змінюється сила струму під час прямого кулонометричного визначення? Навести приклади прямих кулонометричних визначень.
- 6 Назвати найвідоміші способи фіксування точки еквівалентності в кулонометричному титруванні.
6. Назвати переваги та недоліки кулонометричного методу аналізу.
7. Назвати теоретичні основи та класифікацію методів кулонометрії.
8. У чому виявляється відмінність між електролітичними комітками в методах кулонометрії та потенціометрії?
9. Чому в прямих і непрямих кулонометричних методах аналізу треба забезпечити 100% вихід за струмом?
10. Як можна визначити кількість електрики в кулонометричному титруванні?
11. Які переваги та недоліки методу прямої кулонометрії?
12. Які причини обмеження можливостей використання методу прямої кулонометрії?
13. Прямая кулонометрія, класифікація методів.
14. Головні положення самочинного електролізу.
15. Які переваги має метод кулонометричного титрування порівняно з іншими титриметричними методами аналізу?
16. Які головні умови треба забезпечити для вимірювання аналітичного сигналу методами кулонометрії?

3.7. Завдання для самостійного опрацювання

1. Кулонометрія за постійного струму.
2. Кулонометрія за постійного потенціалу.
3. Перенапруга. Вплив на потенціал розкладання.
4. Як обирають потенціал для виконання потенціостатичної кулонометрії?

5. Як обирають силу струму для виконання гальваностатичної кулонометрії?
6. Вимірювання кількості електрики у кулонометрії.
7. Які методи та речовини використовують для одержання електрогенерованих титрантів?
8. Способи електролітичного розділення кількох металів.
9. Титранти, які найчастіше використовують у методах протолітометричного та осаджувального титрування. Методи їх одержання.
10. Які електрогенеровані кулонометричні титранти найчастіше використовують у методах окисно-відновного титрування? Як їх одержують?
11. Методи встановлення точки еквівалентності в кулонометричному титруванні.
12. Пряма кулонометрія та кулонометричне титрування. Загальні умови проведення.
13. Типи кулонометрів та принцип їх дії.

3.8. Запитання для самоконтролю

1. Поняття про електроліз. Рівняння катодного й анодного процесів, сумарного рівняння хімічної реакції електролізу.
2. Сформулювати закони електролізу Фарадея.
3. Що таке електроліз з розчинним анодом?
4. Методи визначення кількості електрики.
5. Вплив фізичних та хімічних умов проведення електролізу на якість отриманого осаду.
6. Який чинник визначає правильність вибору катодного, анодного процесів?
7. Які особливості має електроліз водневих розчинів?
8. Кулонометрія. Принцип методу. Переваги та недоліки.
9. Вказати закон, який лежить в основі кулонометричного аналізу? Дати математичне вираження цього закону.
10. Що таке електрохімічний еквівалент? Навести приклади його обчислення.
11. Які можливі випадки відхилень від законів Фарадея? Що таке “вихід речовини за струмом”?
12. Що таке метод внутрішнього електролізу?
13. Як можна визначити момент завершення електродної реакції у кулонометричному титруванні?
14. Які типи хімічних реакцій застосовують в методі кулонометричного титрування? Приклади.
15. Чому методи прямої гальваностатичної кулонометрії мають обмежене використання в аналітичній практиці?
16. Який параметр процесу в кулонометричному аналізі слід строго дотримувати?
17. Якими методами визначають момент кількісного завершення електрохімічної реакції в кулонометричному аналізі?
18. Особливості кулонометричного титрування за постійного потенціалу робочого електрода, і за постійної сили струму.
19. Який найбільш важливий показник суттєво відрізняє кулонометричний аналіз від інших методів аналізу?
20. Чи завжди необхідно чітко дотримуватись певного значення потенціалу робочого електрода при одержанні електрогенерованого титранту? Відповідь мотивуйте.
21. Який чинник визначає правильність вибору катодного, анодного процесів? Які особливості має електроліз водневих розчинів?
22. Що таке напруга розкладення під час електролізу? Як її обчислюють?
24. Сформулювати закони електролізу Фарадея.
25. Що таке електроліз з розчинним анодом?
26. Що таке напруга розкладу під час електролізу? Як її обчислюють?

3.9. Тестові завдання з теми “Кулонометрія”

1. У методі кулонометричного титрування вимірюють:

- а) масу речовини, які виділились на електродах;
- б) кількість електрики;
- в) час електролізу;
- г) електродний потенціал.

2. Методи кулонометрії ґрунтуються на законах:

- а) Вольта;
- б) Фарадея;
- в) сталості складу речовин;
- г) Ома.

3. Під час електролізу водного розчину натрій хлориду на катоді виділяється:

- а) Cl_2 ;
- б) тільки Na;
- в) Na і H_2 ;
- г) H_2 .

4. Кулонометрія побудована на вимірюванні кількості електрики, яка витрачається на електродну реакцію. Який закон став основою кулонометричного визначення речовин:

- а) Фарадея;
- б) Ома;
- в) Бугера-Ламберта-Бера;
- г) Стокса-Ломмеля;
- д) Архімеда.

5. Назвати метод кількісного аналізу, який заснований на вимірюванні кількості електрики, витраченої на проведення електрохімічної реакції:

- а) кулонометрія;
- б) амперометрія;
- в) полярографія;
- г) кондуктометрія;
- д) потенціометрія.

6. Кулонометричні методи засновані на:

- а) залежності електропровідності розчинів електролітів від їхньої концентрації;
- б) залежності електрорушійної сили електролітичної комірки від концентрації речовини, яку аналізують;
- в) залежності кількості електрики, яку витрачено на проведення електрохімічної реакції з досліджуваною речовиною, від її концентрації у розчині;
- г) використанні явища поляризації мікроелектрода й одержання кривих, які описують залежність сили струму від прикладеної напруги.

7. Методи, які відбуваються з перебігом електрохімічної реакції на електродах електрохімічної комірки під дією струму, це:

- а) високочастотна кондуктометрія;
- б) кулонометрія;
- в) низькочастотна кондуктометрія;
- г) потенціометрія.

8. Кулонометрична крива описує залежність:

- а) електрорушійної сили електрохімічного ланцюга від активності досліджуваного йона;
- б) електропровідності розчину електроліту від його концентрації;
- в) сили струму від прикладеної напруги;
- г) сили струму від часу проведення електролізу.

- 9.** Кулонометричне титрування проводять за:
- а) постійної сили струму;
 - в) постійної електропровідності розчину;
 - г) постійного потенціалу робочого електрода та постійної сили струму.
- 10.** Залежність кількості електричного струму, яку витрачено на електрохімічне окиснення (відновлення) йонів або елементів, описується:
- а) рівнянням Нернста;
 - б) законом Фарадея;
 - в) рівнянням Льковича;
 - г) рівнянням Кольрауша.
- 11.** Електроліз на ртутному крапельному електроді проводять для:
- а) підвищення швидкості проведення аналізу;
 - б) розділення металів, які утворюють і не утворюють амальгами;
 - в) розділення металів, які мають близькі значення електродних потенціалів;
 - г) виділення металів у зручнішій ваговій формі.
- 12.** Перевагою кулонометричного титрування за постійної сили струму є:
- а) титрування проводиться швидше, ніж інші методи аналізу;
 - б) для титрування можна використовувати нестійкі реагенти, а результати аналізу є більш точніші;
 - в) особливих переваг цей метод не має;
 - г) цим методом можна визначати нестійкі сполуки, які швидко окиснюються на повітрі.
- 13.** Провізор проводить кількісне визначення йонів Cu^{2+} методом прямої кулонометрії. Який прилад може використати спеціаліст для проведення вимірювань?
- а) кулонометр;
 - б) кондуктометр;
 - в) йономір;
 - г) рН-метр;
 - д) термостат.
- 14.** У процесі кулонометричного титрування визначається речовина реагує з титрантом, який одержують внаслідок електрохімічної реакції на електроді. Такий титрант називають:
- а) первинним;
 - б) вторинним;
 - в) електричним;
 - г) електрогенерованим;
 - д) електроноактивним.
- 15.** У лабораторії проводиться кулонометричне титрування. Регенерація титранту в електрохімічній комірці має відбуватися за умови:
- а) постійної сили струму;
 - б) постійної напруги;
 - в) змінної сили струму;
 - г) сталої електропровідності;
 - д) постійного опору.
- 16.** Спеціаліст контрольно-аналітичної лабораторії проводить визначення лікарської речовини за допомогою кулонометричного титрування з використанням реакції нейтралізації. Яким приладом треба скористатися для визначення кінцевої точки титрування в цьому випадку?
- а) амперметром;
 - б) поляриметром;
 - в) рефрактометром;
 - г) кондуктометром;
 - д) рН-метром.

17. Фахівець проводить визначення шкідливої домішки кадмію у лікарській сировині методом прямої кулонометрії. Таке визначення проводять за умови:

- а) постійного потенціалу робочого електрода;
- б) змінного потенціалу робочого електрода;
- в) постійної сили струму;
- г) постійного опору;
- д) сталої електропровідності.

18. В основу методу кулонометрії покладено закони:

- а) Фарадея;
- б) Ома;
- в) Ампера;
- г) Вольта;
- д) Кулона.

19. Назвати параметр, який став основою вимірювання в методі кулонометрії:

- а) сила струму;
- б) кількість електрики;
- в) потенціал електрода;
- г) опір;
- д) електропровідність.

20. Кількість електрики за сталої сили струму обчислюють за формулою:

- а) $Q = It$;
- б) $Q = I/t$;
- в) $Q = t/I$;
- г) $Q = \lg It$.

21. Вказати формулу, яка стала основою об'єднаного закону Фарадея:

- а) $m = QM/nF$;
- б) $m = Qn/MF$;
- в) $m = QF/nM$;
- г) $m = nF/QM$;
- д) $m = MF/nQ$.

22. У кулонометричному титруванні замість об'єму титранту використовують:

- а) силу струму;
- б) потенціал генеруючого електрода,
- в) час генерування титранту;
- г) потенціал допоміжного електрода;
- д) швидкість перемішування розчину.

23. Назвати продукти, які утворюються внаслідок електролізу розплаву натрій гідроксиду:

- а) на аноді утворюється водень;
- б) на катоді окиснюються гідроксильні групи;
- в) на аноді відновлюється натрій;
- г) на катоді відновлюється натрій.

24. Як називається позитивно заряджений електрод в електролізі:

- а) анод;
- б) аніон;
- в) катод;
- г) катіон.

25. Під час електролізу розчинів на катоді в першу чергу відновлюються...

- а) метали, в яких $E^0 < 0,41\text{В}$;
- б) метали, в яких $E^0 > 0,41\text{В}$;
- в) водень;

г) кисень.

26. У гальванічному елементі катодом є метал, у якого електродний потенціал...

- а) негативніший;
- в) завжди негативний;
- б) позитивніший;
- г) завжди позитивний.

27. Маса електроліту, який піддали перетворенню під час електролізу, а також маси речовин, що утворюються на електродах, прямо пропорційні ...

- а) кількості електрики;
- б) молярним масам еквівалентів відповідних речовин;
- в) електродному потенціалу металу;
- г) концентрації.

28. Який метал утворить гальванічний елемент з максимальною ЕРС у парі з ванадієм:

- а) Al;
- б) Mg;
- в) Ag;
- г) Li?

29. Окисно-відновний процес, який відбувається під дією сталого електричного струму, називається:

- а) гальванічний;
- в) електролітична дисоціація;
- б) гідроліз;
- г) електроліз.

30. Анодом у гальванічному елементі з мідним катодом може бути:

- а) срібло;
- б) золото;
- в) залізо;
- г) платина.

31. Вибрати правильні твердження щодо процесу електролізу. Під час електролізу:

- а) анод заряджений позитивно;
- б) на катоді катіони віддають електрони і відновлюються;
- в) на аноді аніони приймають електрони й відновлюються;
- г) на аноді відбувається процес окиснення;
- д) на катоді катіони приймають електрони й відновлюються.

32. Проаналізувати твердження. Чи є серед них правильні?

I. Електроліз, зазвичай проводять під дією змінного електричного струму.

II. Під час електролізу розплаву алюміній оксиду на катоді відновлюється алюміній.

- а) обидва правильні;
- б) немає правильних;
- в) правильне тільки I;
- г) правильне тільки II.

Відповіді: 1–а; 2–а; 3–г; 4–а; 5–а; 6–в; 7–б; 8–г; 9–а; 10–б; 11–г; 12–г; 13–а; 14–г; 15–а; 16–а; 17–а; 18–а; 19–б; 20–а; 21–а; 22–а; 23–г; 24–а; 25–б; 26–б; 27–б; 28–в; 29–г; 30–в; 31–а, г, д; 32–г.

3.10. Довгострокові завдання з теми “Кулонометрія”

1. Які закони стали основою електрогравіметрії та кулонометрії?
2. Що таке електрохімічний еквівалент? Навести приклади.

3. Які можливі випадки відхилень від законів Фарадея? Дати визначення "вихід речовини за струмом".
4. Особливості кулонометричного титрування за постійного потенціалу робочого електрода і постійної сили струму.
5. Назвати методи визначення кінцевої точки кулонометричного титрування.
6. З розчину, який містить іони тривалентного металу, під час електролізу впродовж 3,5 хв. і сили струму 3,0 А на катоді виділилось 0,2752 г металу з виходом за струмом 100%. Визначити, який це метал. Обчислити його молярну масу еквівалента.
7. Яка маса у (г) речовини виділиться на катоді під час електролізу впродовж 1,42 хв. і сили струму 1,8 А, якщо електрохімічний еквівалент речовини становить 1,97 мг/Кл.?
8. Визначити масу у (г) двовалентного металу, яка виділиться на катоді під час електролізу впродовж 3,5 хв. і сили струму 3,0 А, якщо його електрохімічний еквівалент – 0,3054 мг/Кл.
9. Визначити за який час піл час електролізу розчину FeCl_3 з платиновими електродами виділиться 0,1 г заліза, якщо сила струму становить 4,0 А. Які продукти та в якій кількості виділяться за цей час на аноді?
10. Які продукти і якої маси виділяються на електродах у разі повного розкладання 300 г NaI , який перебуває: а) у розплавленому стані; б) у водному розчині.
11. Під час електролізу розчину, який містить йони одновалентного металу, впродовж 2,35 хв. і сили струму 0,35 А на катоді виділилось 0,1037 г металу з виходом за струмом 100%. Визначити, який це метал. Обчислити його молярну масу еквівалента.
12. Протягом якого часу потрібно пропускати струм силою 0,5 А через розчин аргентум(I) нітрату, щоб виділити 0,27 г срібла? Відповідь: 8 хв.
13. Піридин у розчині визначали кулонометричним титруванням за допомогою йонів H^+ , які електролітично генерувалися під час електролізу води. Визначити масу піридину (у мг), якщо електроліз проводили впродовж 6,5 хв при силі струму 125,0 мА.
14. За час повного відновлення йонів Zn^{2+} в газовому кулонометрі виділилося 35,4 мл суміші водню і кисню. Обчислити концентрацію (у моль/л) цинку, якщо об'єм досліджуваного розчину становить 20 мл.
15. Який час (с) потрібний для проведення електролізу розчину ферум(III) хлориду зі силою струму 4 А, щоб на катоді виділилося 0,1 г заліза? Який об'єм хлору (у мл) виділиться за цей час на аноді?
16. Обчисліть масу та молярну концентрацію йонів Fe^{3+} у розчині, якщо при прямій кулонометрії на повне відновлення 20 мл розчину ферум (III) хлориду пішло 18 хвилин за сили струму 300 мА.
17. Кулонометричне йод-йодидне титрування натрій тіосульфату кількістю речовини $1,2 \cdot 10^{-5}$ моль проводили 5 хв. 12 с. Обчисліть силу струму та кількість електрики.
18. Наважку сплаву, що містить кадмій масою 0,7863 г розчинили і через розчин протягом 40,0 хв. пропускали струм силою 0,12 А, внаслідок чого на катоді повністю виділився кадмій мідь. Обчисліть масову частку металу в сплаві, якщо вихід за струмом становив 78,0 %
19. Скільки часу потрібно для повного виділення міді, якщо проводити електроліз 10 мл розчину, що містить 220 мг $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, зі силою струму 1,2 А, а вихід за струмом становить 85%? ($222\text{с} = 3\text{ хв } 42\text{ с}$).
20. Залізний предмет загальною площиною $0,08\text{ м}^2$ занурили, як катод, у розчин солі нікелю. Через систему пропускали струм силою 3,15 А протягом 42 хв. Яка товщина шару нікелю, що виділився за цих умов? Густина нікелю – 8900 кг/м^3 .
21. Скласти електронні рівняння процесів, які відбуваються на графітових електродах під час електролізу розчину аргентум(I) нітрату. Якщо електроліз проводити з срібним анодом, то його маса зменшиться на 5,4 г. Визначити витрати електричного струму. Яку кількість електрики треба витратити для електрогравіметричного осадження m г срібла?
22. Скільки електроенергії було витрачено для отримання 7 г алюмінію, якщо електроліз відбувався за напруги 15 В?
23. Під час електролізу розчину сульфатної кислоти потужність струму становила 37 Вт. Знайти опір електроліту, якщо за 50 хв. на електроді виділилося 0,3 г H_2 .

24. На скільки зменшиться маса срібного анода, якщо електроліз розчину аргентум нітрату проводити силою струму 2 А протягом 30 хв. 20 с.? Скласти електронні рівняння процесів, які відбуваються на графітових електродах. Відповідь: 5,148г.
25. Кулонометрично титрується 4 мл хлоридної кислоти електролітично генерованими в розчині йонами OH^- зі силою струму 0,50 А. Точка еквівалентності досягається через 5 хв 15 с. Обчислити титр досліджуваного розчину КОН.
26. Крізь електролізер, який містив 2 л 15% розчину NaOH, пропускали струм силою 5 А протягом трьох діб. Визначити масову частку розчину лугу, якщо густина 15% його розчину становить 1,1665 г/мл.
27. Яку масу аніліну можна одержати в результаті катодного відновлення нітробензену згідно з рівнянням $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Напруга між електродами становить 1 В і використовується 10 квт·год електроенергії. Вихід за струмом – 90 %.
29. У два послідовно з'єднані кулонометри опущено платинові електроди. В першому кулонометрі міститься розчин нітрату невідомого металу, в другому – розведена сульфатна кислота. Під час пропускання струму в першому кулонометрі виділилось 0,675 г металу, у другому – 73,1 мл газу за 10^5 Па. Обчислити молярну масу еквівалента невідомого металу.
29. На позитивному електроді свинцевого акумулятора у разі розрядження відбувається реакція $\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e} = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. На скільки зміниться маса даного електрода, якщо акумулятор розряджали за допомогою струму силою 200 А протягом 5 с.?
30. Під час кулонометричного титрування 10 мл розчину KMnO_4 електролітично генеруються в розчині йони Fe^{2+} . Відновлення йонів MnO_4^- відбувалося протягом 28 хв. зі силою струму 100 мА. Визначити титр розчину KMnO_4 .

Варіант	1	2	3	4	5
m, г	0,0750	0,0855	0,6374	0,1565	0,3752

(Відповідь: 1) 67,0 Кл; 2) 76,4 Кл; 3) 569,5 Кл; 4) 139,8 Кл; 5) 335,2 Кл.

31. Слідові кількості аніліну було визначено реакцією з надлишком електролітично генерованого Br_2 : $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 3\text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{NH}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{Br}^-$. Полярність робочого електрода потім змінили і надлишок броду визначили кулонометричним титруванням з генерацією Cu(I) : $\text{Br}_2 + 2\text{Cu}^+ \leftrightarrow 2\text{Br}^- + 2\text{Cu}^{2+}$. Відповідні кількості KBr і купрум(II) сульфату було додано в 25,0 мм зразку, що містить анілін. Визначте масу (у мкг) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ у зразку, якщо до зміни полярності електроліз проводили впродовж 3,67 хв за сили струму 1 А, а після зміни полярності – впродовж 0,27 хв за сили струму 1 А.
32. Для титрування йонів I^- використали йони MnO_4^- , які електролітично генерувалися в анодному просторі кулонометричної комірки у кислому середовищі. Визначте масу (у мг) йодид-іонів в розчині, якщо титрування проводили впродовж 240 с за сили струму 16,0 мА.
33. При кулонометричному визначенні кобальта в зразку сплаву масою 1,5 г кількість електрики визначали гравіметричним кулонометром. За час повного електролізу на катоді срібного кулонометра виділилось 0,0755 г срібла. Визначте вміст кобальту (у %) в зразку.
34. За час повного відновлення йонів Zn^{2+} в газовому кулонометрі виділилося 35,4 мл суміші водню і кисню за н.у. Розрахуйте концентрацію (у моль/л) цинку, якщо об'єм досліджуваного розчину 20 мм.
35. Який час (у с) необхідний для проведення електролізу розчину ферум(III) хлориду за сили струму 4 А, щоб на катоді виділилося 0,1 г феруму? Скільки хлору (у мл) за н.у. виділиться за цей час на аноді?
36. Визначте масову частку алюмінію в зразку вольфрамової присадки масою 4,7 г, якщо кулонометричне біамперометричне бром-бромідне титрування алюмінію у вигляді оксихінолітату проводили за сили струму 9 мА протягом 20 хв. 15 с. Вихід за струмом дорівнює 100 %.

РОЗДІЛ 4. КОНДУКТОМЕТРІЯ

4.1. Основи кондуктометрії

Кондуктометрія – сукупність електрохімічних методів аналізу, заснованих на вимірюванні електропровідності розчинів. Кондуктометрію застосовують для швидкого визначення концентрації розчинів солей, кислот, основ, для контролю складу деяких промислових розчинів і розплавів, йонних рідин. За цим методом з високою точністю визначають розчинність важкорозчинних сполук і константи йонних рівноваг. Кондуктометрія належить до найпоширеніших методів дослідження розчинів і рідких систем взагалі.

4.2. Класифікація кондуктометричних методів аналізу

Метод поділяється на **пряму кондуктометрію** та **кондуктометричне титрування**. Пряма кондуктометрія пов'язана з безпосереднім вимірюванням електропровідності досліджуваного розчину індивідуальної речовини. Для цього використовують підготовлений градувальний графік залежності питомої електричної провідності аналізованого розчину електроліту від концентрації. Для побудови графіка використовують стандартні розчини даного електроліту. Вимірювання питомої електричної провідності електроліту з невідомою концентрацією проводять в тих же умовах, що і під час побудови градувального графіка. Приклад такого графіка наведений на рис.4.1.

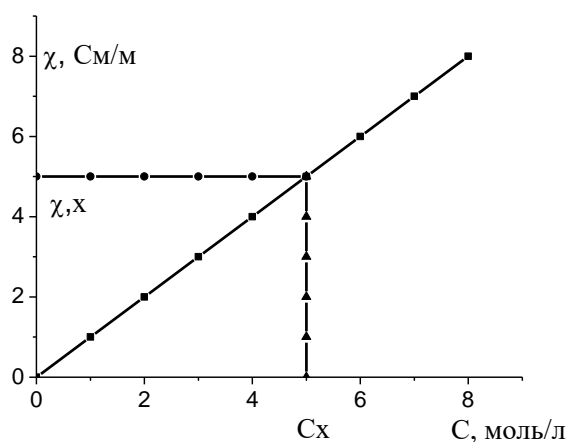


Рис. 4.1. Градувальний графік для кондуктометричного визначення концентрації розчину

В методі кондуктометричного титрування вимірювання електропровідності використовують для визначення кінцевої точки титрування. Метод ґрунтується на вимірюванні електропровідності досліджуваного розчину, що змінюється в процесі взаємодії титранту з визначуваною речовиною під час титрування. Про вміст речовини говорять за зломом кривої, яку будують в координатах: питома електропровідність – кількість доданого електроліту, моль/л.

Хронокондуктометричне титрування побудовано на визначенні вмісту речовини за часом титрування, який автоматично реєструється на діаграмному папері реєстратора кривої титрування.

Залежно від типу реакції в кондуктометрії розрізняють методи аналізу:

- кисотно-основні (нейтралізація);
- осадження;
- комплексоутворення;
- окиснення-відновлення.

4.3. Електропровідність розчинів електролітів

Електропровідністю називають здатність речовини проводити електричний струм під дією зовнішнього електричного поля. Електропровідність розчинів електролітів забезпечується перенесенням йонів – катіонів й аніонів. Щоб уникнути ускладнень, пов'язаних з дифузією, та щоб при переміщенні йонів не виникав градієнт хімічного потенціалу і не відбувався електроліз для вимірювання електропровідності розчинів використовують змінний струм.

Електропровідність залежить від природи речовини, розчинника та концентрації. Електропровідність розчинів визначають за допомогою кондуктометрів різних конструкцій, вимірюючи електричний опір шару рідини, яка міститься між двома електродами, зануреними в досліджуваній розчин. Для вимірювань застосовують різні за конструкцією електрохімічні чарунки (Рис.4.2).

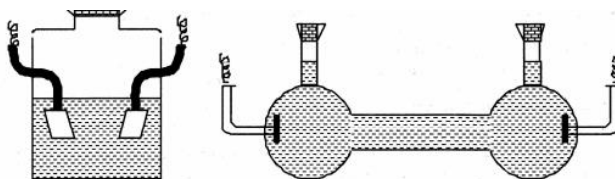


Рис.4.2. Конструкції електрохімічних чарунок (комірок) для кондуктометрії

Як і всі провідники, розчини електролітів мають певні **опори**. Величина, обернена до цього опору, є **електропровідністю**

$$W = \frac{1}{R}, \quad (4.1)$$

де R – опір розчину, Ом; W – електропровідність розчину, Ом⁻¹.

Опір розчину електроліту прямо пропорційний відстані між зануреними в нього електродами й обернено пропорційний до їхньої площі S

$$R = \rho \frac{l}{S}. \quad (4.2)$$

Тут ρ – питомий опір.

Якщо $l = 1$ см, $S = 1$ см², то $R = \rho$. Для таких умов питомий опір дорівнює опору стовпа рідини довжиною 1см з поперечним перерізом 1 см², тобто опору 1 см³ розчину.

Питому електропровідність (χ) – визначають як величину, обернену до питомого опору

$$\chi = \frac{1}{\rho}. \quad (4.3)$$

$$\chi = \frac{l}{RS} \text{ [Ом}^{-1}\text{·м}^{-1}\text{] або (См/м, См/см)}. \quad (4.4)$$

На практиці використовують **питому й еквівалентну електропровідність**. Величина питомої електропровідності прямо пропорційна кількості йонів в одиниці об'єму (концентрації), швидкості їхнього переміщення та зарядом, який переносить кожний іон.

За провідністю речовини поділяють на

1. Умовно провідні з $\chi \sim 10^{-7}$ Ом⁻¹ · см⁻¹ і вище;
2. Помірно провідні з $\chi = 10^{-7} - 10^{-11}$ Ом⁻¹ · м⁻¹;
3. Непровідні з χ нижче 10^{-11} Ом⁻¹ · м⁻¹.

4.4. Методи вимірювання електропровідності розчинів

Зазвичай електропровідність вимірюють за допомогою моста змінного струму (рис.4.3), порівнюючи опір електрохімічної чарунки R_x з опором магазину опорів R_m . Якщо міст перебуває у стані балансу (про що свідчить відсутність змінної напруги на клеммах осцилографа O), то виконується співвідношення

$$R_x/R_M = R_1/R_2, \quad (4.5)$$

з якого за відомих R_1 , R_2 і R_M легко визначається опір R_x .

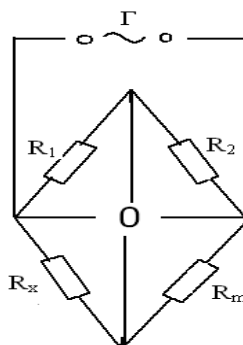


Рис.4.3. Схема моста змінного струму для вимірювання електропровідності. Γ – генератор змінного струму, O – осцилограф, R_1 , R_2 , R_M і R_x – опори.

4.5. Кондуктометричне титрування

У методі кондуктометричного титрування точку еквівалентності визначають за різкою зміною питомої електричної провідності розчину. Цей метод застосовують тільки за умови, що електрична провідність розчину, який титрують, значно відрізняється від електричної провідності титранту або продуктів реакції.

Так кондуктометричне визначення точки еквівалентності використовують для кислотно-основного, комплексиметричного, осаджувального титрування. Але в основному воно застосовується в кислотно-основному і осаджувальному титруванні.

При виконанні кондуктометричного титрування титрант додають невеликими порціями, бажано однаковими, після кожного додавання вимірюють питому електричну провідність χ . За одержаними даними будують криву титрування в координатах: $\chi - V$ титранту. Точку еквівалентності визначають в місці перетину прямих ліній, що відповідають зміні питомої електричної провідності розчину до і після точки еквівалентності. Типові криві кондуктометричного титрування наведені на рис. 4.4.

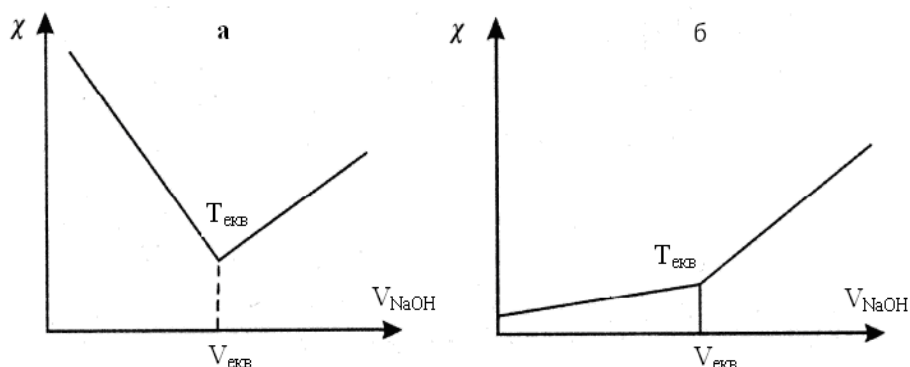


Рис.4.4. Криві кондуктометричного титрування: *a* – титрування сильної кислоти; *b* – титрування слабкої кислоти

При титруванні сумішей, наприклад, суміші сильної і слабкої кислот, на кривій титрування буде два злами: перший відповідає точці еквівалентності сильної кислоти, а другий – слабкої кислоти

Кондуктометричне титрування має ряд переваг перед методом прямої кондуктометрії: висока селективність, можливість диференційованого титрування сумішей кислот або основ, можливість титрування мутних і забарвлених розчинів.

4.6. Молярна і еквівалентна електропровідність

Проте виявити найпростіші закономірності залежності питомої електропровідності від концентрації розчину не завжди вдається. Електропровідність зручно відносити до кількості моль розчиненої речовини, тому ввели поняття молярна (λ_m) або еквівалентна електропровідність ($\lambda_{екв}$).

Молярна електропровідність розчину (λ_m) – міра електропровідності всіх йонів, які утворюються під час дисоціації 1 моль електроліту за даної концентрації. Або це провідність розчину такого об'єму, в якому міститься 1 моль електроліту і розчин поміщений між плоскими паралельними електродами на відстані 1 см. Вона кількісно дорівнює електричній провідності одиниці об'єму розчину, що міститься на відстані 1 м, де кожен електрод має таку площу, щоб у ньому містився 1 моль розчиненої речовини. Між питомою і молярною електропровідностями існує співвідношення

$$\lambda = \chi V = \frac{\chi}{c}, \quad (4.6)$$

де λ – молярна електропровідність, См/моль (Ом·м²/моль); V – розведення розчину (м³/моль); c – концентрація розчину (моль/л).

Якщо концентрація розчину виражена в моль/л, то молярна електропровідність становить

$$\lambda = \frac{10^3 \chi}{c}. \quad (4.7)$$

Це зв'язок еквівалентної і питомої електропровідності. Молярна електропровідність для розплавів

$$\lambda = \frac{\chi \cdot \dot{I}}{\rho}. \quad (4.8)$$

Виконуючи обчислення λ_m , важливо знати молярну концентрацію частинок, які розглядають. Часто зазначають молярну концентрацію еквівалента речовини, тому використовують еквівалентну електропровідність.

Еквівалентна електропровідність ($\lambda_{екв}$) – це електропровідність розчину, який містить 1 моль-еквівалент речовини і перебуває між двома паралельними електродами, відстань між якими – 1 см. Вимірюється молярна електропровідність у См·см²/моль, а еквівалентна – у См·см²/моль·екв. Між питомою та молярною (еквівалентною) електропровідністю існує взаємозв'язок

$$\lambda = 1000 \chi / C, \quad (4.9)$$

Тут C – молярна (еквівалентна) концентрація електроліту.

Для електроліту з молярною концентрацією 1 моль/л, якщо ступінь дисоціації становить α , абсолютні швидкості руху катіонів й аніонів у разі падіння потенціалу в 1В на 1см позначають як V^+ і V^- . Якщо різниця потенціалів між електродами E , а відстань між ними l , то швидкості руху катіонів й аніонів мають значення $V + E/l$ і $V - E/l$. Сила струму, який проходить через розчин, залежить від кількості йонів обох знаків, які переміщуються в протилежних напрямках. Через поперечний переріз S між електродами в 1 см пройдуть всі катіони й аніони, які містяться в об'ємі $(V + E/l)S$ і $(V - E/l)S$. Сила струму (кількість електрики в Кл, перенесена йонами в 1 с), становить

$$I = \frac{\alpha \cdot C \cdot E}{1000 \cdot l} S \cdot F (V^+ + V^-), \quad (4.10)$$

де F – число Фарадея, дорівнює 96500 Кл.

Згідно з законом Ома $W = I/E$, тому

$$W = \frac{\alpha \cdot C}{1000 \cdot l} S \cdot F(V^+ + V^-), \quad (4.11)$$

Якщо $S = 1 \text{ см}^2$, $l = 1 \text{ см}$, то $W = \chi$

$$\chi = \frac{\alpha \cdot C}{1000 \cdot l} F(V^+ + V^-). \quad (4.12)$$

Оскільки еквівалентна електропровідність становить $\lambda = \chi V$, а $V = 1000/c$, то отримаємо

$$\lambda = \alpha \cdot F(V^+ + V^-). \quad (4.13)$$

Абсолютні швидкості руху йонів дуже малі, тому користуються величинами в F разів більшими, які називаються рухливостями йонів. Рухливості йонів – це еквівалентні електропровідності йонів, які позначають λ^+ і λ^- . Звідси значення питомої та еквівалентної електропровідності можуть бути виражені

$$\chi = \frac{\alpha \cdot C}{1000} (\lambda^+ + \lambda^-); \quad \lambda = \alpha (\lambda^+ + \lambda^-). \quad (4.14)$$

У нескінченно великому розведенні $\alpha = 1$ еквівалентна електропровідність прямує до найбільшого значення

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0. \quad (4.15)$$

Отже, гранична еквівалентна електропровідність дорівнює сумі граничних еквівалентних електропровідностей йонів або сумі рухливостей йонів у нескінченному розведенні.

Таблиця 1. Гранична еквівалентна електропровідність іонів

Йон	λ^0 , См·см ² /моль·екв.	Йон	λ^0 , См·см ² /моль·екв.
H ⁺	349,8	1/2SO ₄ ²⁻	80,0
ОН	198,3	Ag ⁺	61,9
NH ₄ ⁺	73,6	I ⁻	78,8
Li ⁺	38,7	NO ₃ ⁻	71,5
F ⁻	55,4	C ₆ H ₅ COO ⁻	32,4

4.7. Вплив температури і концентрації на електропровідність розчинів електролітів

Значення питомої електропровідності залежить від концентрації і заряду йонів, а також швидкості їхнього руху.

В розбавлених розчинах сильних електролітів ріст електропровідності з підвищенням концентрації зумовлений збільшенням кількості йонів, які переносять електрику. В концентрованих розчинах підвищення концентрації супроводжується збільшенням в'язкості розчину та зростанням міжйонної взаємодії, що знижує швидкість руху йонів та їхню електропровідність. Крім того в концентрованих розчинах слабких електролітів помітно знижується ступінь дисоціації.

Зростання електропровідності з підвищенням температури пов'язано з зростанням ступеня дисоціації. Крім того, збільшується інтенсивність безладного руху молекул, внаслідок чого зменшуються гідратні оболонки йонів, а це полегшує переміщення їх у розчині. З іншого боку, збільшення інтенсивності безладного руху молекул утруднює рух іонів у напрямі електричного поля і може призвести до зменшення ступеня дисоціації. Тому у деяких випадках з підвищенням

температури електропровідність може навіть зменшуватися. Особливо це характерне для водних розчинів за температур 200–300°C.

Молярна електропровідність зменшується з підвищенням концентрації електроліту. У розчинах сильних електролітів це пов'язано з тим, що зі збільшенням концентрації підсилюються міжйонні взаємодії і швидкість руху йонів зменшується. Кількість йонів у розбавлених розчинах не змінюється, тому що для визначення молярної електропровідності беруть об'єм розчину, в якому міститься 1 моль електроліту. За великих концентрацій можлива йонна асоціація, яка призводить до зменшення кількості електропровідних частинок, а отже, до зменшення електропровідності.

Еквівалентна електропровідність розчину електроліту залежить від концентрації: чим вища концентрація, тим нижча електропровідність. Зменшення еквівалентної електропровідності пояснюється міжйонними взаємодіями, які приводять до гальмування руху йонів. Згідно з теорією Дебая і Гюккеля, кожен йон в розчині оточений йонною атмосферою, несе заряд, який дорівнює заряду центрального йона, але протилежний за знаком. Під дією електричного поля йон і його йонна атмосфера рухаються в протилежних напрямках. У цьому випадку виникає додаткова сила тертя, яка зумовлює зменшення швидкості руху йонів. Цей ефект називають катофоретичним.

Існує й інша причина, яка зумовлює гальмування руху йонів. Коли йон рухається, його йонна атмосфера руйнується і формується нова. Для побудови нової йонної атмосфери потрібен деякий час, який називається **часом релаксації**. Йон, який рухається, несиметрично розміщений у своїй йонній атмосфері. Частка зарядів протилежного знака йонної атмосфери більша позаду йона, що зумовлює додаткове гальмування. Цей ефект називають **релаксаційним**. Тільки в нескінченно розведеному розчині йони настільки далеко розміщені один від одного, що їхня атмосфера не утворюється. За цієї умови еквівалентна електропровідність має гранично високе значення і є постійною величиною. Для оцінки міжйонних взаємодій використовують йонну силу розчину.

Йонна сила розчину збільшується із збільшенням концентрації і підвищенням заряду йонів. Залежність еквівалентної електропровідності сильного електроліту, який дисоціює всього на два види йонів, від концентрації виражається рівнянням Онзагера

$$\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{\mu}. \quad (4.16)$$

Питома електропровідність розчину також залежить від його концентрації. Чим вища концентрація розчину, тим вища його питома електропровідність. Однак за дуже високих концентрацій спостерігається максимум електропровідності, після якого зі збільшенням концентрації електропровідність знижується (рис.4.5). Це теоретично пояснюється асоціацією йонів в йонні двійники, які не проводять струм, зменшенням швидкості руху йонів внаслідок міжйонних взаємодій, а для слабких електролітів також зменшенням ступеня їхньої дисоціації. В розведених розчинах сильних і слабких електролітів питома електропровідність розчину може бути розрахована, якщо відомі концентрації йонів і їхні еквівалентні електропровідності

$$\chi = \frac{1}{1000} \sum \tilde{N}_s \cdot \lambda_s. \quad (4.17)$$

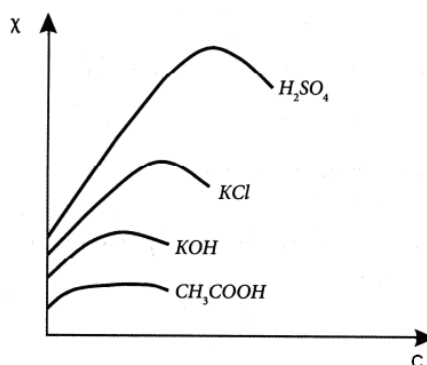


Рис. 4.5. Залежність питомої електричної провідності χ від концентрації розчину c .

4.8. Приклади розв'язання типових задач

Приклад 1. Опір розчину NaCl з концентрацією 0,1 моль·екв·л⁻¹ в кондуктометричній комірці з електродами площею 1,5 см² на відстані 0,75 см дорівнює 46,8 Ом. Визначити питому та молярну еквівалентну електропровідності NaCl.

Розв'язання. Питому електропровідність розчину натрій хлориду обчислюємо за формулою

$$\chi = \frac{1}{\rho}$$

Питомий опір визначимо за формулою

$$\chi = \frac{l}{R \cdot S} = \frac{0,75}{46,8 \cdot 1,5} = 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ Сі} / \tilde{\text{н}} \cdot \hat{\text{л}}.$$

Тоді, молярну еквівалентну електропровідність визначають згідно з формулою

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \chi}{\tilde{N}};$$

$$\lambda = \frac{1,02 \cdot 10^{-2} \cdot 1000}{0,1} = 102 \tilde{\text{н}} \cdot \hat{\text{л}}^{-2} / \tilde{\text{н}} \cdot \hat{\text{л}}.$$

Відповідь: 102 См·см²/моль·екв.

Приклад 2. Опір розчину H₂SO₄ з концентрацією 0,1 моль·екв/л, виміряний в комірці з площею електродів 5,29 см² і відстанню між ними 0,65 см, становить 0,34 Ом. Знайти питому й еквівалентну електропровідність досліджуваного розчину.

Розв'язання. Розмірність величин наведених в умові задачі належить до різних систем одиниць, тому у розрахункові формули треба вводити відповідні коефіцієнти.

Питому електропровідність розраховують за рівнянням

$$\rho = \frac{W \cdot l}{S} = \frac{1 \cdot l}{R \cdot S} = \frac{0,65 \tilde{\text{н}}}{0,34 \hat{\text{л}} \cdot 5,25 \tilde{\text{н}}^2} = 0,364 \hat{\text{л}}^{-1} \tilde{\text{н}}^{-1}$$

Еквівалентну електропровідність можна обчислити за формулою

$$\lambda = \frac{10^3 \chi}{c}$$

У випадку двоосновної кислоти, коли $f_{(\text{екв})} = 1/2$ $C = 0,1$ моль·екв·л⁻¹/2 = 0,05 моль/л, де С – молярна концентрація електроліту.

Отже, 1л = 1дм³ = 1000см³, формула для обчислення еквівалентної електропровідності набуває такого вигляду:

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \chi}{\tilde{N}} = \frac{1000 \cdot 0,364 \hat{\text{л}}^{-1} \cdot \tilde{\text{н}}^{-1}}{0,05 \tilde{\text{н}} \cdot \hat{\text{л}}^{-3}} = 7280 \hat{\text{л}}^{-1} \cdot \tilde{\text{н}}^{-1} \cdot \tilde{\text{н}} \cdot \hat{\text{л}}^3.$$

Відповідь: 7280 Ом⁻¹·см⁻¹·моль⁻¹

Приклад 3. Опір розчину електроліту, який вимірювали електродами з поверхнею 0,5 см², які перебували на відстані 1 см, становив 500 Ом. Знайти питомий опір розчину, його питому й еквівалентну електропровідності при розбавленні розчину об'ємом 100 мл.

Розв'язання. Знаходимо питомий опір за формулою

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l} = \frac{500 \cdot 0,5}{1} = 250 \frac{\text{Ом} \cdot \tilde{\text{н}}^2}{\tilde{\text{н}}} = 250 \hat{\text{л}} \cdot \tilde{\text{н}}.$$

Обчислюємо питому електропровідність. Питомою електропровідність (χ) – величина, обернена питомому опору

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{250} = 0,004 \hat{\text{л}}^{-1} \cdot \tilde{\text{н}}^{-1} = 0,004 \tilde{\text{н}} \cdot \hat{\text{л}}.$$

Тоді еквівалентна електропровідність становитиме

$$\lambda = \frac{10^3 \chi}{c} = \frac{1000 \cdot 0,004 \hat{\text{л}}^{-1} \cdot \tilde{\text{н}}^{-1}}{0,01 \tilde{\text{н}} \hat{\text{л}} / \ddot{\text{є}}} = 400 \hat{\text{л}}^{-1} \cdot \tilde{\text{н}}^{-1} / \tilde{\text{н}} \hat{\text{л}} \cdot \ddot{\text{є}}.$$

Відповідь: $400 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} / \text{моль} \cdot \text{л}.$

Приклад 4. Визначаючи ізопои Урану, наважку солі U^{4+} масою 0,0321 г кулонометрично відтитрували до U^{6+} за сили струму 100 мА протягом 4 хв. 20 с. Визначити молярну масу еквівалента ізопоу Урану.

Розв'язання. Переводимо час в с: 4 хв 20 с = 260 с.

Титрування відбувається за схемою $\text{U}^{4+} - 2\text{e} \rightarrow \text{U}^{6+}$.

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M_{\text{екв}}(U)}{F \cdot n}; \quad M_{\text{екв}}(U) = \frac{m \cdot F \cdot n}{I \cdot t} = \frac{0,0321 \cdot 96500 \cdot 2}{100 \cdot 260} = 238 \tilde{\text{г}} / \tilde{\text{н}} \hat{\text{л}}.$$

Відповідь: 238г/моль.

Приклад 5. Для розчину КСІ з концентрацією 0,01 моль·екв/л питомий опір (ρ) – 709,22 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Обчислити питому та еквівалентну електропровідності.

Розв'язання. Питому електропровідність обчислюємо за рівнянням

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{709,22} = 1,41 \cdot 10^{-3} \hat{\text{л}}^{-1} \cdot \tilde{\text{н}}^{-1} = 0,141 \hat{\text{л}}^{-1} \cdot \tilde{\text{н}}^{-1}.$$

Еквівалентна електропровідність виражається рівнянням

$$\lambda = \frac{10^3 \chi}{c} = \frac{1000 \cdot 0,141 \hat{\text{л}}^{-1} \cdot \tilde{\text{н}}^{-1}}{0,01 \tilde{\text{н}} \hat{\text{л}} / \ddot{\text{є}}} = 0,0141 \hat{\text{л}}^{-1} \cdot \tilde{\text{н}}^{-1} / \tilde{\text{н}} \hat{\text{л}} \cdot \ddot{\text{є}}.$$

Відповідь: $0,141 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} / \text{моль} \cdot \text{л}.$

Приклад 6. Опір розчину калій сульфату з концентрацією 0,05 моль·екв/л в комірці з електродами площею 2,54 см^2 і відстанню між ними 0,65 см становить 5,61 Ом. Визначити еквівалентну електропровідність розчину K_2SO_4 в системі одиниць СІ.

Розв'язання.

1. Обчислюємо питому електропровідність 0,05н розчину K_2SO_4

$$\chi = \frac{W \cdot l}{S} = \frac{1 \cdot l}{R \cdot S} = \frac{0,65 \tilde{\text{н}}}{5,61 \hat{\text{л}} \cdot 2,54 \tilde{\text{н}}^2} = 4,56 \hat{\text{л}}^{-1} \tilde{\text{н}}^{-1}.$$

2. Обчислюємо еквівалентну електропровідність розчину

$$\lambda = \frac{\chi}{1000 \cdot \tilde{\text{н}}} = \frac{4,56 \hat{\text{л}}^{-1} \cdot \tilde{\text{н}}^{-1}}{1000 \cdot 0,05 \tilde{\text{н}} \hat{\text{л}} \cdot \hat{\text{л}} \hat{\text{л}}} = 0,0912 \hat{\text{л}}^{-1} \cdot \hat{\text{л}}^2 / \tilde{\text{н}} \hat{\text{л}} \cdot \hat{\text{л}} \hat{\text{л}}$$

Відповідь: $0,0912 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 / \text{моль} \cdot \text{екв}.$

Приклад 7. Питоме електропровідність розчину NH_4OH з концентрацією 0,0109 моль·екв/л становить $1,02 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Визначити ступінь та константу дисоціації розчину NH_4OH .

Розв'язання.

1. Обчислимо еквівалентну електропровідність розчину

$$\lambda = \frac{\chi}{1000 \cdot \tilde{\text{н}}} = \frac{1,02 \cdot 10^{-1} \cdot 1000}{0,0109} = 9,36 \hat{\text{л}}^{-1} \cdot \tilde{\text{н}}^2 / \tilde{\text{н}} \hat{\text{л}} \cdot \hat{\text{л}} \hat{\text{л}}$$

2. Обчислимо граничну еквівалентну електропровідність λ_0 розчину за умови безмежного розведення як суму граничних рухливостей іонів NH_4^+ та OH^- згідно з даними табл.б (див. додатки) $\lambda_0 = \lambda_0^+(\text{NH}_4^+) + \lambda_0^-(\text{OH}^-)$.

Для йона NH_4^+ $\lambda_0^+(\text{NH}_4^+) = 76 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Для йона OH^- $\lambda_0^-(\text{OH}^-) = 205 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Отже, $\lambda_0 = 76 + 205 = 281 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

3. Обчислимо ступінь дисоціації NH_4OH за рівнянням

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{9,36}{281} = 0,033.$$

4. Обчислимо константу дисоціації NH_4OH за рівнянням $K = C \cdot \alpha^2$,

де C – молярна концентрація NH_4OH у розчині, моль/л.

Оскільки $f_{\text{екв}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1$, то молярна концентрація дорівнює молярній концентрації еквівалента.

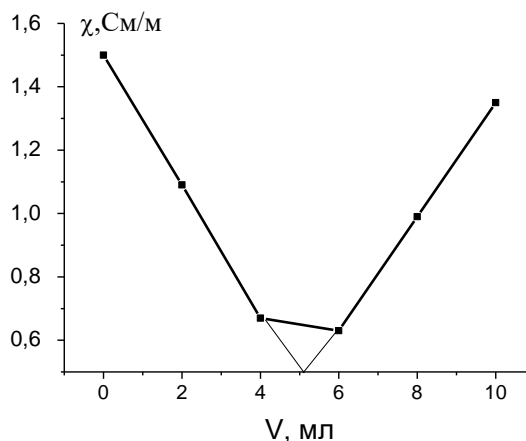
Отже, $K_{(\text{дис})} = 0,0109 \cdot (0,033)^2 = 1,2 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: $1,2 \cdot 10^{-5}$.

Приклад 8. Під час кондуктометричного титрування 50 мл розчину хлоридної кислоти з концентрацією 0,01 моль·екв/л натрій гідроксидом отримали такі результати. Обчислити концентрацію HCl за даними кондуктометричного титрування.

V(NaOH), мл	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
χ См·м ⁻¹	1,5	1,09	0,67	0,63	0,99	1,35

Розв'язання. Будуємо кондуктометричну криву титрування в координатах $\chi - V$ (питома електропровідність – об'єм розчину титранту) і визначаємо за графіком точку еквівалентності, яка становить 5,0 мл розчину NaOH.



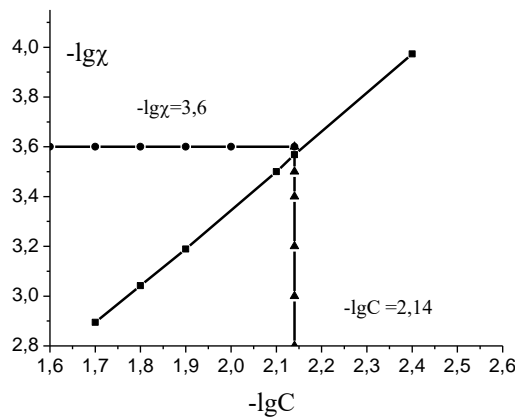
Обчислюємо молярну концентрацію еквівалента розчину HCl за співвідношенням $C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$;

$$C(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) / V(\text{HCl}) = 0,01 \cdot 5,0 / 50 = 0,001 \text{ моль·екв/л.}$$

Відповідь: 0,001 моль·екв/л.

Приклад 9. Суміш об'ємом 50 мл, що містить NaOH та NH_4OH , кондуктометрично відтитрували 0,010 М розчином HCl та одержали такі дані

V(HCl), мл	0,00	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00
χ , См/см	6,60	5,98	5,30	4,68	4,05	3,49	4,45	5,70	7,80	12,02	16,20



З калібрувального графіка визначаємо концентрацію ціанідної кислоти

$$-\lg \chi = -\lg(2,5 \cdot 10^{-4}) = 3,6.$$

Якщо $\lg C_x = -2,14$, то концентрація ціанідної кислоти в розчині становить

$$C(\text{HCN}) = 10^{-2,14} = 7,24 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Відповідь: $7,24 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Приклад 11. Визначити питому електропровідність насиченого розчину плюмбум(II) сульфату, якщо його добуток розчинності становить $DP = \text{PbSO}_4 = 2 \cdot 10^{-8}$.

Розв'язання. PbSO_4 – малорозчинна у воді сполука, отже, розчинність (або концентрація) її у насиченому розчині становить: $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

$$S = \sqrt{\overline{AD}(\text{PbSO}_4)} = \sqrt{2 \cdot 10^{-8}} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Розчин такої концентрації розбавлений, тому: $\lambda \cong \lambda^0 = \lambda_{\text{Pb}^{2+}}^0 + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^0$.

За табличними даними граничні еквівалентні електропровідності йонів

$$\lambda^0(\text{Pb}^{2+}) = 139,0 \tilde{N}_i \cdot \tilde{n}_i^2 / \tilde{\nu}\tilde{e}\tilde{u} ; \quad \lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) = 160,0 \tilde{N}_i \cdot \tilde{n}_i^2 / \tilde{\nu}\tilde{e}\tilde{u} ,$$

тоді гранична еквівалентна електропровідність розчину PbSO_4 становить $\lambda^0 = 139,0 + 160,0 = 299,0 \tilde{N}_i \cdot \tilde{n}_i^2 / \tilde{\nu}\tilde{e}\tilde{u}$.

Питома електропровідність PbSO_4 дорівнює

$$\chi = \frac{\lambda \cdot C}{1000} = \frac{299,0 \cdot 1,4 \cdot 10^{-4}}{1000} = 4,19 \cdot 10^{-5} \text{ См/см.}$$

Для одержання точнішого значення величини питомої електропровідності розчину плюмбум(II) сульфату до розрахованої величини треба додати значення електропровідності чистої води (за табличними даними питомої електропровідності чистої води)

$$\chi_{i_{2j}}^{180} = 4,4 \cdot 10^{-8} \tilde{N}_i / \tilde{n}_i ; \quad \chi_{i_{2j}}^{250} = 66,2 \cdot 10^{-8} \tilde{N}_i / \tilde{n}_i .$$

Відповідь: $4,19 \cdot 10^{-5}$ См/см.

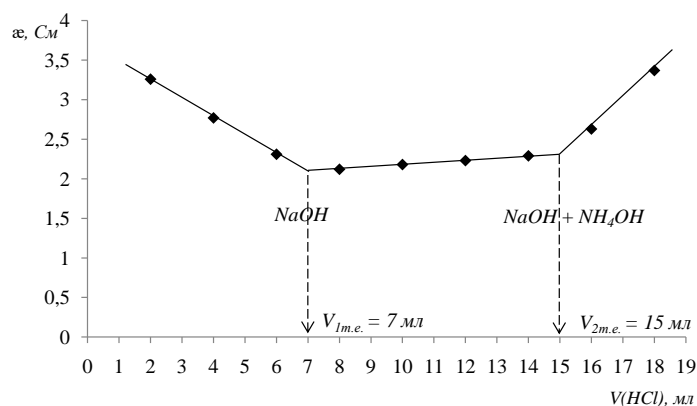
Приклад 12. Аналізовану суміш NaOH і NH_4OH помістили у мірну колбу об'ємом 250 мл і довели водою до риски. Для кондуктометричного титрування 50,0 мл цього розчину 0,0200 М розчином HCl отримали дані:

V(HCl), мл	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0	18,0
w, См	3,26	2,77	2,31	2,12	2,18	2,23	2,29	2,63	3,37

Побудувати криву титрування, встановити точки еквівалентності та обчислити масу (г) NaOH і NH₄OH у вихідній суміші.

Розв'язання. У суміші сильної та слабкої основи до початку титрування концентрація гідроксид іонів OH⁻ фактично дорівнює концентрації сильної основи, тому що дисоціація слабкої основи практично повністю пригнічена. Тому спочатку титрант буде реагувати з сильною основою, а кількість (моль) титранту в першій точці еквівалентності дорівнюватиме кількості моль сильної основи v_1 (кислоти) = v (сильної основи). Продовження титрування після першої точки еквівалентності призведе до титрування слабкої основи, а кількість (моль) титранту, який витрачається між першою і другою точками еквівалентності, дорівнює кількості (моль) слабкої основи

$$v_1 \text{ (кислоти)} - v_2 \text{ (кислоти)} = v \text{ (слабкої основи)}.$$



У точці еквівалентності ($V_{1т.е.}$) = 7,0мл, ($V_{2т.е.}$) = 15,0 мл. Тоді масу NaOH визначають за формулою

$$m(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V_{1m.e.} \cdot M(\text{NaOH}) \cdot V_k}{1000 \cdot V_n} = \frac{0,0200 \cdot 7,0 \cdot 40 \cdot 250}{1000 \cdot 50} = 0,028 \text{ г},$$

а маса NH₄OH, відповідно

$$m(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot (V_{2m.e.} - V_{1m.e.}) \cdot M(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot V_k}{1000 \cdot V_n} = \frac{0,0200 \cdot (15,0 - 7,0) \cdot 35 \cdot 250}{1000 \cdot 50} = 0,028 \text{ г}.$$

Відповідь: 0,028 г.

Приклад 13. Питома електропровідність 0,1М розчину ацетатної кислоти (CH₃COOH) становить 0,00047 Ом⁻¹·см⁻¹, а гранична еквівалентна електропровідність –389 Ом⁻¹·см²·г⁻¹·екв⁻¹. Обчислити константу дисоціації й уявний ступінь дисоціації.

Розв'язання. Обчислюємо еквівалентну електропровідність за формулою

$$\lambda = \frac{\chi}{\tilde{n}} 1000,$$

де 0,1 М розчин CH₃COOH у перерахунку на молярну концентрацію еквівалента становить 0,1г/екв розчин $f_{\text{екв}} = 1$.

$$\text{Тоді } \lambda = \frac{0,00047}{0,1} 1000 = 4,7 (\hat{\Lambda}^{-1} \cdot \tilde{n}^2 \cdot \tilde{a} \cdot \hat{a} \hat{e} \hat{a}^{-1}).$$

$$\text{Обчислюємо уявний ступінь дисоціації } \alpha = \frac{\lambda_{\hat{a}\hat{a}\hat{a}}}{\lambda_{\hat{a}\hat{a}}} = \frac{4,7}{389} = 0,01208.$$

Обчислюємо ступінь дисоціації ацетатної кислоти

$$\hat{E} = \frac{\alpha^2 \cdot \tilde{N}}{1 - \alpha} = \frac{(0,012208)^2 \cdot 0,1}{1 - 0,012208} = 1,47 \cdot 10^{-5}.$$

Відповідь: $1,47 \cdot 10^{-5}$.

Приклад 14. Визначити константу дисоціації розчину амоній гідроксиду (NH_4OH), якщо питома електропровідність $0,0109 \text{ М}$ його розчину становить $1,02 \cdot 10^{-4} \text{ См/см}$.

Розв'язання. Константа дисоціації процесу $\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

$$\hat{E}(\text{амоній}) = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Згідно з законом розведення Оствальда константа дисоціації становить

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha},$$

де, α – ступінь дисоціації слабкого електроліту, який обчислюють за формулою

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}.$$

Якщо відома питома електропровідність розчину з відомою концентрацією, то еквівалентну електропровідність розчину визначають за рівнянням

$$\lambda_{\text{екв}} = \frac{1,02 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{0,0109} = 9,358 \tilde{N} \cdot \tilde{n}^2 / \tilde{\nu} \cdot \hat{e} \hat{a}.$$

За табличними даними обчислюємо граничну еквівалентну електропровідність

$$\lambda^0 = \lambda_{\text{NH}_4}^0 + \lambda_{\text{OH}}^0 = 73,58 + 198,40 = 271,98 \tilde{N} \cdot \tilde{n}^2 / \tilde{\nu} \cdot \hat{e} \hat{a}.$$

Тоді ступінь дисоціації: $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0} = \frac{9,358}{271,98} = 3,44 \cdot 10^{-2} \approx 0,03$.

Отже, константа рівноваги

$$\hat{E}_{\text{амоній}} = \frac{\alpha^2 \cdot \tilde{N}}{1 - \alpha} = \frac{(0,03)^2 \cdot 0,0109}{1 - 0,03} = 1,01 \cdot 10^{-5} \tilde{N} \cdot \tilde{n}^2 / \tilde{\nu} \cdot \hat{e} \hat{a}.$$

Відповідь: $1,01 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль} \cdot \text{екв}$.

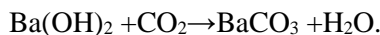
Приклад 15. Об'єм кондуктометричної комірки $25,0 \text{ мл}$. Опір комірки, заповненої $0,10 \text{ моль} \cdot \text{екв/л}$ розчином KCl за 25°C , становив $24,2 \text{ Ом}$. Опір цієї ж комірки, заповненої розбавленим розчином $\text{Ba}(\text{OH})_2$, становив $3,32 \text{ Ом}$. Після пропускання крізь комірку $0,5 \text{ л}$ повітря опір комірки збільшився до $4,36 \text{ Ом}$. Обчислити вміст CO_2 в повітрі (%), якщо молярна електропровідність $\text{Ba}(\text{OH})_2$ у досліджуваному інтервалі концентрацій – $410 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

Розв'язання. Користуючись результатами вимірювання опору $0,10 \text{ моль} \cdot \text{екв} \cdot \text{л}^{-1}$ розчину KCl

$$\hat{A} = \hat{e} \cdot R = 1,29 \cdot 10^{-2} \hat{n}^{-1} \cdot \hat{i}^{-1} \cdot 24,2 \hat{n}^{-1} = 0,312 \hat{i}^{-1}.$$

Значення κ (за таблицею) при концентрації $0,1 \text{ моль} \cdot \text{екв/л}$ – $1,29 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$.

Опір розчину $\text{Ba}(\text{OH})_2$ збільшується після пропускання крізь нього повітря внаслідок зв'язування заряджених часточок за реакцією



Згідно з рівнянням реакції – кількість вуглекислого газу, що містилася в $0,5 \text{ л}$ повітря, еквівалентна кількості зв'язаного $\text{Ba}(\text{OH})_2$ і може бути розрахована за зменшенням концентрації $\text{Ba}(\text{OH})_2$ у кондуктометричній комірці. Початкову концентрацію $C_{(\text{поч})}$ і кінцеву $C_{(\text{кінц})}$ обчислюють за рівнянням

$$W = \frac{1}{R}$$

W – іонна провідність (См або Ом⁻¹).

В аналітичній хімії зручніше користуватися величиною питомої електропровідності (χ), яка не залежить від геометричних розмірів провідника і, відповідно, характеризує лише середовище, яке проводить струм

$$\chi = \frac{W \cdot l}{S} = W \cdot A,$$

де A – стала комірки і визначається експериментально

$$A = \frac{l}{S}.$$

Питома електропровідність має розмірність – См/м або Ом⁻¹·м⁻¹.

У розбавлених розчинах питома електропровідність змінюється лише внаслідок зміни кількості носіїв заряду в одиниці об'єму розчину, тобто пропорційно до зміни концентрації та рухливості йонів $\chi = \sum_i a_i \cdot C_i \cdot \mu_i$.

Для виключення впливу концентрації на величину електропровідності введено поняття молярної

$$\text{електропровідності } \lambda = \frac{\chi}{C}.$$

Розмірність молярної електропровідності – Ом⁻¹·м²·моль⁻¹.

Початкову концентрацію визначають за формулою $\tilde{N} = \frac{\chi}{\lambda} = \frac{\tilde{A}}{R \cdot \lambda}$;

$$C_{\tilde{N}} = \frac{0,312 \cdot 10^{-1} \cdot \tilde{e} \cdot \tilde{i}^{-1}}{3,32 \hat{h}^{-1} \cdot 410 \hat{h}^{-1} \cdot \tilde{y} \tilde{e} \tilde{u}^{-1} \cdot \tilde{n} \tilde{i}^{-2} \cdot 100 \tilde{e}^2 \cdot \tilde{n} \tilde{i}^{-2}} = 2,29 \cdot 10^{-3} \tilde{y} \tilde{e} \tilde{u} \cdot \tilde{e}^{-1};$$

$$\tilde{N}_{\tilde{e} \tilde{u}} = \frac{0,312 \cdot 10^{-1} \cdot \tilde{e} \cdot \tilde{i}^{-1}}{4,36 \hat{h}^{-1} \cdot 410 \hat{h}^{-1} \cdot \tilde{y} \tilde{e} \tilde{u}^{-1} \cdot \tilde{n} \tilde{i}^{-2} \cdot 100 \tilde{e}^2 \cdot \tilde{n} \tilde{i}^{-2}} = 1,75 \cdot 10^{-3} \tilde{y} \tilde{e} \tilde{u} \cdot \tilde{e}^{-1};$$

$$\nu(\tilde{N}_2) = \nu_{\tilde{a} \tilde{e} \tilde{o} \tilde{d}} \hat{A} \hat{i} (\tilde{I})_2 = (2,29 - 1,75) \cdot 10^{-3} \tilde{y} \tilde{e} \tilde{u} \cdot \tilde{e}^{-1} \cdot \frac{25,0 \tilde{i} \tilde{e}}{1000 \tilde{i} \tilde{e} \cdot \tilde{e}^{-1}} = 1,36 \cdot 10^{-5} \tilde{y} \tilde{e} \tilde{u}$$

Обчислюємо об'єм $V(\text{CO}_2)$ та об'ємну частку (%) CO_2 в повітрі обчислюємо за відомими формулами

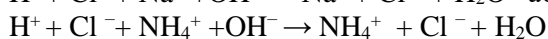
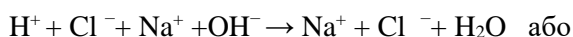
$$V_{\text{CO}_2} = \nu(\text{CO}_2) \cdot V_m = 1,36 \cdot 10^{-5} \tilde{y} \tilde{e} \tilde{u} \cdot 22,4 \tilde{e} \cdot \tilde{y} \tilde{e} \tilde{u}^{-1} = 3,04 \cdot 10^{-4} \tilde{e};$$

$$\varphi, \% = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{\tilde{a} \tilde{a} \tilde{d} \tilde{o} \tilde{y}}} \cdot 100\% = \frac{3,04 \cdot 10^{-4} \tilde{e}}{0,5} \cdot 100\% = 6,08 \cdot 10^{-2} \%$$

Відповідь: $6,02 \cdot 10^{-2} \%$.

Приклад 16. Схематично зобразити криві кондуктометричного титрування 0,1 моль·екв/л розчину HCl 0,1 моль·екв/л розчином NH_4OH та 0,1 моль·екв/л розчином NaOH .

Розв'язання. Під час титрування в розчині відбуваються реакції нейтралізації згідно зі схемами



Внаслідок їхнього перебігу змінюється йонний склад розчину та, відповідно, його електропровідність. До початку титрування електропровідність зумовлена наявністю в розчині йонів H^+ та Cl^- , утворених завдяки дисоціації хлоридної кислоти. Додаючи титрант до точки еквівалентності спостерігається зменшення концентрації йонів H^+ , внаслідок їхнього зв'язування з йонами OH^- . Після досягнення точки еквівалентності (т.е.) в розчині збільшується кількість титранту. Оскільки у першому випадку це сильний електроліт, то після точки еквівалентності в суміші помітно збільшується концентрація високорухливих йонів OH^- і, відповідно, збільшується електропровідність (рис.4.1, крива 1). В другому випадку титрант – слабка основа (малодисоційована речовина). Отже сумарна концентрація йонів і електропровідність після т.е. практично не змінюється (рис.4.1, крива 2).

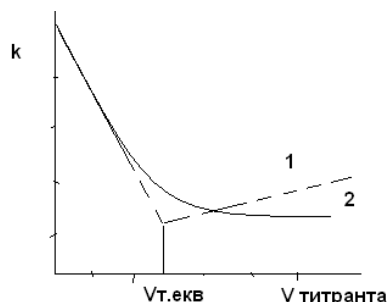


Рис.4.1. Криві кондуктометричного титрування HCl розчином NaOH (1) та NH_3 (2).

Приклад 17. Як сила кислоти впливає на криву її кондуктометричного титрування лугом? Написати формули для обчислення електропровідності в точці еквівалентності для титрування $1,0 \cdot 10^{-3} M$ розчинів одноосновних кислот різної сили стандартним $1,0 \cdot 10^{-3} M$ розчином NaOH.

Розв'язання. Сила кислоти впливатиме лише на форму тієї гілки кривої титрування, що розташована до точки еквівалентності, оскільки після точки еквівалентності величина електропровідності і, відповідно, форма кривої визначатиметься концентрацією лугу, зокрема концентрацією йонів OH^- . Під час титрування сильної кислоти електропровідність до точки еквівалентності визначається концентрацією йонів H^+ , оскільки рухливість усіх інших наявних у розчині йонів набагато нижча. Під час додавання NaOH концентрація йонів H^+ лінійно зменшується і електропровідність зменшується так само (рис.4.1, крива 1). Зі зменшенням сили кислоти ($pK \leq 5$) зменшується ступінь її дисоціації, тому зменшується кількість заряджених частинок в розчині і, відповідно, зменшується електропровідність. Крива до т.е. стає більш пологою (рис.4.1, крива 2).

$$\tilde{N}(H^+) = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_0}{K_{HA}^a}}, \quad C(I^+) = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{HA}^a}{C_0}}, \quad \text{де } K_w \text{ та } K_{HA}^a.$$

Константи автопротолізу води та дисоціації кислоти, відповідно. Наприклад, для оцтової кислоти

$$\tilde{N}(H^+) = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_0}{K_{HA}^a \cdot 2}} = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-14} \cdot 1,0 \cdot 10^{-3}}{1,74 \cdot 10^{-5}}} = 7,85 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1};$$

$$\tilde{N}(I^+) = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{HA}^a \cdot 2}{C_0}} = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-14} \cdot 1,74 \cdot 10^{-5}}{1,0 \cdot 10^{-3}}} = 1,32 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1};$$

$$K = 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{см}^{-2} \cdot 10 \text{ л} \cdot \text{м}^{-1} \cdot (50,12 \cdot 5,0 \cdot 10^{-4} + 40,92 \cdot 5,0 \cdot 10^{-4} + 349,99 \cdot 1,32 \cdot 10^{-8} + 198,40 \cdot 7,58 \cdot 10^{-7})$$

$$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль} / \text{л} = 2,76 \cdot 10^{-5} \text{ 1/Ом} \cdot \text{м}.$$

Відповідь: $= 2,76 \cdot 10^{-5} \text{ 1/Ом} \cdot \text{м}.$

Приклад 18. За 18⁰С питома електропровідність 5% розчину Mg(NO₃)₂ становить 4,38·10⁻² Ом⁻¹·см⁻¹. Густина розчину – 1,038г/мл. Обчислити уявний ступінь дисоціації солі у цьому розчині.

Розв'язання. Обчислюємо молярну масу еквівалентів 5 % розчину Mg(NO₃)₂

$$\tilde{N} = \frac{m \cdot \rho \cdot 1000}{100 \cdot M_{\text{екв}}(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)} = \frac{5 \cdot 1,038 \cdot 1000}{100 \cdot 74} = 0,6997 \text{ моль/л}$$

Обчислюємо еквівалентну електропровідність розчину

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{\tilde{N}} = \frac{4,38 \cdot 10^{-2} \cdot 1000}{0,6997} = 62,61 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Граничну еквівалентну електропровідність обчислюємо за формулою

$$\lambda_{\infty} = \lambda(\text{Mg}^{2+}) + \lambda(\text{NO}_3^-)$$

Знаходимо за таблицею I (Mg²⁺) = 44,6; I (NO₃⁻) = 62,6

$$\lambda_{\infty} = \lambda(\text{Mg}^{2+}) + \lambda(\text{NO}_3^-) = 44,6 + 62,6 = 107,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Уявний ступінь дисоціації обчислюємо за формулою

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{62,61}{107,2} \cdot 100\% \quad \alpha = 58,4\%$$

Відповідь: 58,4%.

Приклад 19. Під час кондуктометричного титрування 100,0 мл розчину HCl розчином NaOH з концентрацією 4,5012 М одержали такі результати:

VNaOH, мл	0,32	0,60	0,92	1,56	2,0	2,34
χ, См/см	3,2	2,56	1,84	1,64	2,38	2,96

Обчислити молярність розчину HCl.

Розв'язання. Будуємо криву кондуктометричного титрування. Як видно з кривої, точку еквівалентності досягнули за об'єму NaOH, який дорівнює 1,25мл. Обчислюємо молярність розчину HCl.

Відповідь: 0,0563М.

Приклад 20. Еквівалентна електропровідність розчину калій хлориду – 740 См·см²/моль·екв. Обчислити опір комірки, заповненої С, М розчином калій хлориду з площею електродів S см² та відстанню між ними l см

Варіант	1	2	3	4
С, М	0,01	0,01	0,15	0,35
S, см ²	0,95	2,0	2,4	1,62
l, см	2	2,2	1,5	0,8

Відповідь: 1) 284,5 Ом; 2) 14,9 Ом; 3) 5,6 Ом; 4) 1,9 Ом.

Приклад 21. Еквівалентна електропровідність розчину електроліту BaCl₂ – 125 См·см²/моль·екв. Обчислити опір комірки, яка заповнена 0,0050 М розчином BaCl₂, якщо площа електродів становить 0,976 см² і відстань між ними – 0,244 см.

Розв'язання. Опір комірки обчислюють за формулою $R = \frac{\rho \cdot l}{S}$.

Питомий опір ρ пов'язаний з питомою електропровідністю χ співвідношенням

$$\chi = \frac{\lambda \cdot \tilde{N}}{1000} R = \frac{1000 \cdot 1}{\lambda \cdot C \cdot S} = \frac{1000 \cdot 0,244}{124 \cdot 0,0050 \cdot 0,976} = 400 \text{ Ом} \cdot \text{см}.$$

Відповідь: 400 Ом.

4.9. Задачі для самостійного розв'язання

1. Еквівалентна електропровідність розчину барій хлориду $-123,94 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}\text{екв}^{-1}$. Визначити опір у комірці, заповненій 0,01 М розчином барій хлориду, якщо площа електродів $0,865 \text{ см}^2$, а відстань між ними $0,258 \text{ см}$.

2. Під час титрування 100 мл розчину ацетатної кислоти 0,5 М розчином натрій гідроксиду отримали такі результати:

V 0,5 М р-н NaOH, мл	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	15,0	17,0
Опір, Ом	75,0	68,1	62,3	57,0	53,2	50,8	51,5	52,1

Визначити молярну концентрацію та масову частку CH_3COOH в розчині. Густина розчину становить $1,03 \text{ г/мл}$.

3. Опір 10% розчину H_2SO_4 в кондуктометричній комірці $0,342 \text{ Ом}$. Обчислити питому й еквівалентну електропровідність цього розчину, якщо площа електродів $5,25 \text{ см}^2$, а відстань між ними $0,65 \text{ см}$. Густина розчину $1,0198 \text{ г/мл}$.

4. Під час титрування 50мл хлоридної кислоти 2М розчином КОН отримали отримані такі результати:

Об'єм 2М розчину КОН, мл	3,2	6,0	9,2	15,6	20,0	23,5
$\chi 10^{-2}, \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$	3,2	2,56	1,86	1,64	2,38	2,96

Визначити молярну концентрацію й масову частку хлоридної кислоти в утвореному розчині. Густина розчину хлоридної кислоти $1,079 \text{ г/см}^3$.

5. Питомий опір насиченого розчину CaF_2 за 18°C $-1,027 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Обчислити молярну концентрацію розчину й ДР (добуток розчинності) осаду, якщо питомий опір води становить $1,21 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

6. На одному рисунку схематично зобразити криві кондуктометричного титрування $0,1 \text{ моль} \cdot \text{екв} \cdot \text{л}^{-1}$ розчину HNO_3 $0,1 \text{ моль} \cdot \text{екв} \cdot \text{л}^{-1}$ розчинами NaOH та LiOH. Пояснити різницю у формах кривих.

7. Опір насиченого водного розчину AgCl – $47,2 \text{ Ом}$. Опір води за такої самої температури – $100,8 \text{ Ом}$. Константа комірки, яку визначали в окремому експерименті, становила $0,01 \text{ м}^{-1}$. Обчислити ДР осаду. Порівняти отриманий результат з табличним значенням ДР AgCl . Якщо є розходження, то пояснити причини їхнього виникнення.

8. Електропровідність розчину сульфатної кислоти – $0,04376 \text{ См}$. Обчислити рН цього розчину, якщо відомо, що константа комірки – $0,0093 \text{ м}^{-1}$.

9. Для визначення сталої комірки її заповнили за температури ($T = 20^\circ\text{C}$) $0,1000 \text{ М}$ розчином KCl. Вимірний опір становив $324,2 \text{ Ом}$. Після цього комірку заповнили $0,050 \text{ Н}$ розчином сульфатної кислоти і виміряли опір. Він становив $1305,5 \text{ Ом}$. Визначити еквівалентну електропровідність розчину кислоти.

10. Питома електропровідність води за 18°C – $4,00 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, а водного насиченого розчину AgCl – $1,37 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Обчислити розчинність осаду.

11. Визначити еквівалентну електропровідність розчину AgIO_3 у разі нескінченного розбавлення, якщо еквівалентні електропровідності для водних розчинів сполук, $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$: NaIO_3 – $90,1$, CH_3COONa – $91,0$; CH_3COOAg – $103,0$.

12. Питома електропровідність водного розчину етиламіну ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$), отриманого розчиненням

1 моль сполуки в 16л води $-1,312 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Визначити константу основності етиламіну.

13. Розчинили 10,0 мг NaCl в 25,00 мл бідистильованої води. Опір отриманого розчину в комірці з електродами $l = 0,65 \text{ см}$ та $S = 4,00 \text{ см}^2$ становив 1920 Ом. Визначити ϵ в препараті NaCl домішки сторонніх солей?

14. Схематично зобразити криві кондуктометричного титрування 0,1 моль·екв·л⁻¹ розчину CH₃COOH 0,1 моль·екв·л⁻¹ розчином NH₃ та 0,1 моль·екв·л⁻¹ розчином NaOH? Як і чому форма кривих може змінитися у разі розбавлення досліджуваного розчину в 100 разів?

15. Для кондуктометричного визначення вмісту щавлевої кислоти її титрують 0,1 моль·екв·л⁻¹ розчином AgNO₃. Схематично зобразити криву титрування. Як і чому її форма може змінитися у разі розбавленні досліджуваного розчину в 100 разів?

16. Схематично зобразити криві кондуктометричного титрування 0,01 моль·екв·л⁻¹ розчину NiCl₂ 0,01 моль·екв·л⁻¹ стандартним розчином комплексону III в чистій воді та в ацетатному буферному розчині з pH = 4. Чи будуть вони відрізнятися? Якщо так, то пояснити причину.

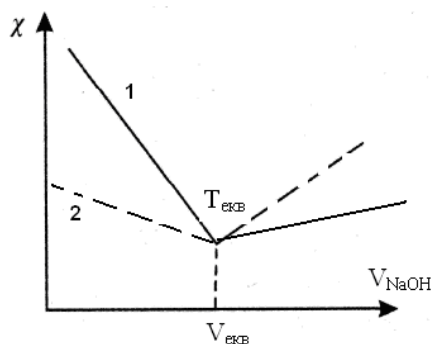
17. Схематично зобразити криві кондуктометричного титрування 0,1 моль·екв·л⁻¹ водних розчинів NaSCN, NaCl та NaBr стандартним 0,1 моль·екв·л⁻¹ розчином AgNO₃. Чи будуть вони відрізнятися? Якщо так, то чому?

18. На одному рисунку схематично зобразити криві кондуктометричного титрування стандартним 0,1 моль·екв·л⁻¹ розчином лугу 0,1 моль·екв·л⁻¹ розчинів таких кислот: HNO₃, CH₃COOH, H₂CO₃. Пояснити розбіжності.

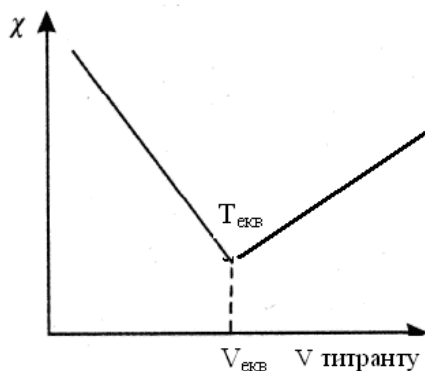
19. Схематично зобразити криві титрування 1,0 М; 0,1 М та 0,01 М розчинів оцтової кислоти лугом. Пояснити різницю у формах кривих.

20. На одному рисунку схематично зобразити криві кондуктометричного титрування 0,1 моль·екв·л⁻¹ розчину HNO₃ 0,1 моль·екв·л⁻¹ розчинами NaOH та NH₃ у воді. Пояснити розбіжності.

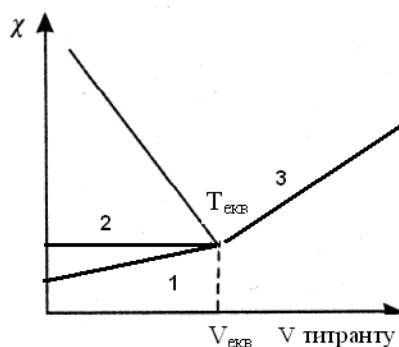
21. Яка з кривих, зображених на рисунку, відповідає кондуктометричному титруванню хлоридної кислоти лугом, а яка – лугу кислотою? Пояснити відповідь.



22. Навести приклади реакцій, на підставі яких кондуктометричним титруванням була б отримана крива, подібна до зображеної на рисунку.



23. На рисунку зображено криві кондуктометричного титрування 0,1 моль·екв·л⁻¹ розчину натрій сульфату стандартними 0,1 моль·екв·л⁻¹ розчинами барій нітрату, ацетату та гідроксиду. Яка крива відображає який процес? Пояснити відповідь



24. В яких розчинах: а) $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$; б) $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$; в) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$; г) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ можна визначити вміст обох компонентів методом кондуктометричного титрування розчином NaOH ? Схематично зобразити наведені криві кондуктометричного титрування.

25. Навести приклади кривих кондуктометричного титрування у реакціях: а) нейтралізації; б) осадження; в) комплексоутворення; г) окиснення- відновлення.

4.10. Теоретичні запитання

1. Суть кондуктометричного методу аналізу.
2. Класифікація кондуктометричних методів аналізу: пряма кондуктометрія, кондуктометричне титрування.
3. Питома електрична провідність розчину, залежність її від концентрації.
4. Молярна електрична провідність розчину.
5. Зв'язок молярної та питомої електричної провідностей.
6. Типи реакцій, які відбуваються під час кондуктометричного титрування.
7. На чому ґрунтується кондуктометричний метод аналізу? Вимірювання якого показника є в основі даного методу? Які його одиниці вимірювання?
8. Які величини в кондуктометрії позначають за допомогою символів χ і λ ?
9. Як практично в кондуктометрії визначають концентрацію невідомої речовини? Чому найчастіше використовують графічний метод визначення?
10. Чому електричну провідність вимірюють використовуючи струм змінної частоти?
11. У чому полягає суть прямої кондуктометрії? Які можливості цього методу?
12. У чому полягає суть кондуктометричного титрування? Які типи хімічних реакцій використовують у кондуктометричному титруванні?
13. Які чинники впливають на електричну провідність розчину?
14. Чи залежить електрична провідність від концентрації розчину?
15. Який зв'язок між молярною та електричною провідністю?
16. Який вигляд мають криві кондуктометричного титрування: однієї речовини, суміші речовин?
17. Які особливості високочастотного титрування? Чи має метод високочастотного титрування переваги над методом низькочастотного титрування?
18. Чому визначення добутоків розчинності малорозчинних електролітів вимірювання електричної провідності треба виконувати в термостатах?
19. Чи можна визначити концентрацію хлоридної та оцтової кислот у суміші методом кондуктометричного титрування?
20. Які з перелічених переваг можна зачислити до методу кондуктометричного титрування: а) висока точність; б) висока чутливість; в) можливість титрувати мутні та забарвлені розчини;

г) можливість аналізувати суміш двох речовин без попереднього розділення; д) можливість титрувати в присутності інших електролітів.

21. Які визначення можна виконувати методом прямої кондуктометрії: а) визначення якості дистильованої води; б) визначення вмісту натрію і калію в морській воді; в) визначення вмісту домішок у технічній сульфатній кислоті; г) визначення загального вмісту солей у мінеральних водах.

22. Які види кондуктометрії використовуються для аналізу невідомих речовин?

4.11. Завдання для самостійного опрацювання

1. Пряма кондуктометрія, кондуктометричне титрування: їхні можливості та застосування.
2. Чинники, які впливають на електричну провідність розчину.
3. Можливості використання реакцій різного типу під час кондуктометричного титрування.
4. Визначення точки еквівалентності за даними кондуктометричного титрування.
5. Прилади для виконання кондуктометричних вимірювань: кондуктометричні комірки у низько- та високочастотному титруванні, кондуктометр, термостат.
6. Криві кондуктометричного титрування.
7. Високочастотне титрування.
8. Низькочастотне титрування.
9. Комірка для кондуктометричних вимірювань.
10. Стала кондуктометрична комірка.
11. Високочастотне титрування. Комірка для високочастотного титрування.

4.12. Запитання для самоконтролю

1. Зобразити криві кондуктометричного титрування сильної кислоти сильним лугом і слабкої кислоти сильним лугом.
2. Вказати тип реакції, яка відбувається у кондуктометричному титруванні розчину AgNO_3 розчином HCl або розчином BaCl_2 . Зобразити криві титрування AgNO_3 різними титрантами: HCl або BaCl_2 . Зробити висновок про те, якому титранту варто надати перевагу.
3. Обґрунтувати, в яких випадках у методі кондуктометричного титрування можливе використання реакції окиснення-відновлення.
4. Пояснити хід кривої кондуктометричного титрування суміші сильної та слабкої кислот лугом (на будь-якому конкретному прикладі). Як визначити об'єм лугу, який витратили на титрування будь-якого з компонентів.
5. Як визначити точку еквівалентності, якщо на кривій титрування немає чіткого зламу.
6. Опір $0,1$ моль-екв·л⁻¹ розчину натрій хлориду в комірці з електродами площею $1,5 \cdot 10^{-4}$ м² і відстанню між ними $0,0075$ м становить $46,8$ Ом. Визначити питому й еквівалентну електропровідність розчину хлориду натрію.

4.13. Тестові завдання з теми “Кондуктометрія”

1. Пряму кондуктометрію успішно використовують для оцінки чистоти розчинників. Вона заснована на вимірюванні питомої електричної провідності розчинників у спеціальних кондуктометричних комірках, основним елементом яких є:

- а) два платинових електроди;

- б) хлорсрібний електрод;
- в) хінгідронний електрод – сурм'яний електрод;
- г) срібний електрод – платиновий електрод;
- д) срібний електрод.

2. Які фізико-хімічні величини можна визначити кондуктометричним методом?

- а) усі наведені величини;
- б) ступінь і константу дисоціації;
- в) концентрацію розчину;
- г) йонний добуток води;
- д) добуток розчинності малорозчинного електроліту.

3) Недоліки кондуктометричного методу аналізу:

- а) обмеженість об'єктів дослідження;
- б) недоступність вимірювальних приладів;
- в) низька селективність;
- г) повільність вимірювань.

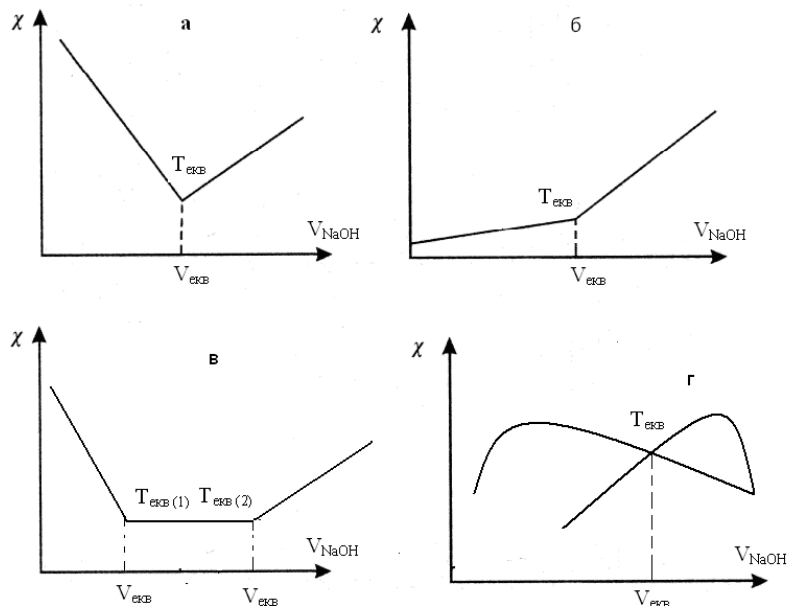
4. Кондуктометричним методом визначають:

- а) вміст токсичних елементів;
- б) загальну кислотність розчину;
- в) кількість мікроелементів
- г) контроль стічних і технічних вод;
- д) рН продуктів.

5. При кондуктометричному титруванні сильної кислоти сильною основою питома електропровідність:

- а) спочатку падає, потім зростає;
- б) зростає;
- в) спочатку зростає, потім падає;
- г) не змінюється.

6. Вкажіть графік кондуктометричного титрування сильної кислоти розчином лугу:



7. Перевагами високочастотного кондуктометричного титрування не є:

- а) можливість вимірювання в агресивних середовищах;
- б) висока чутливість;

- в) доступність апаратури;
- г) висока точність.

8. Назвати фізико-хімічний метод аналізу, який заснований на вимірюванні електропровідності досліджуваного розчину:

- а) кулонометрія;
- б) кондуктометрія;
- в) потенціометрія;
- г) полярографія;
- д) амперметрія.

9. У низькочастотному кондуктометричному титруванні суміші сульфатної та ацетатної кислот одержали криву кондуктометричного титрування. Крива кондуктометричного титрування – це:

- а) графік залежності електричної провідності розчину від об'єму доданого титранту;
- б) графік залежності сили струму від об'єму доданого титранту;
- в) графік залежності дифузійного струму від об'єму доданого титранту;
- г) графік залежності електричної провідності від концентрації досліджуваної речовини;
- д) графік залежності питомої електричної провідності розчинів електролітів від концентрації електролітів.

10. Кондуктометричне титрування – інструментальний метод аналізу, який використовується для дослідження деяких фармацевтичних препаратів. На якому явищі ґрунтується кондуктометричне титрування?

- а) кондуктометричне титрування ґрунтується на залежності електричної провідності водних, неводних і змішаних розчинів електролітів від їхньої концентрації;
- б) кондуктометричне титрування базується на вимірюванні різниці потенціалів між електродами у процесі титрування;
- в) кондуктометричне титрування ґрунтується на вимірюванні напруги у комірці під час титрування;
- г) кондуктометричне титрування ґрунтується на йонному обміні між розчином, який аналізують і катіонітом;
- д) кондуктометричне титрування ґрунтується на йонному обміні між аніонітом і розчином, який аналізують.

11. Назвати фізико-хімічний метод аналізу, який ґрунтується на вимірюванні електропровідності досліджуваних речовин, яка змінюється внаслідок хімічної реакції:

- а) кондуктометрія;
- б) кулонометрія;
- в) потенціометрія;
- г) полярографія;
- д) амперометрія.

12. Назвати, який параметр вимірюють під час кондуктометричного титрування розчинів електролітів:

- а) електропровідність;
- б) електрорушійна сила;
- в) в'язкість розчину;
- г) кислотність середовища;
- д) концентрація розчину.

13. Кондуктометрія – метод електрохімічного аналізу. Кондуктометричне титрування не може бути використане для визначення вмісту у досліджуваному розчині:

- а) неелектролітів;
- б) сильних і слабких електролітів;
- в) комплексних сполук речовин;
- г) речовин, які мають окисно-відновні властивості;

д) речовин, які утворюють нерозчинні сполуки.

14. Пряму кондуктометрію успішно використовують для оцінювання чистоти розчинників. Вона ґрунтується на вимірюванні питомої електричної провідності розчинників у спеціальних кондуктометричних комірках, де основним елементом є:

- а) два платинових електроди;
- б) хлорсрібний електрод;
- в) хінгідронний електрод – сурм'яний електрод;
- г) срібний електрод – платиновий електрод;
- д) срібний електрод.

15. Кондуктометричне титрування полягає у вимірюванні:

- а) електропровідності;
- б) електрорушійної сили;
- в) в'язкості розчину;
- г) кислотності середовища;
- д) концентрації розчину.

16. У кондуктометричному титруванні суміші кислот HCl і CH_3COOH 0,1М розчином NaOH вимірюють:

- а) електропровідність розчину;
- б) рН середовища;
- в) різницю потенціалів;
- г) кут обертання площини поляризованого світла;
- д) показник заломлення.

17. Кондуктометричне титрування застосовують для аналізу:

- а) суміші сильної та слабкої кислоти;
- б) суміші солей;
- в) суміші двох сильних основ;
- г) суміші двох сильних кислот;
- д) окисників і відновників.

18. Назвати одиницю вимірювання еквівалентної електропровідності розчину лікарської субстанції методом прямої кондуктометрії:

- а) $\text{См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$;
- б) $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$;
- в) $\text{См} \cdot \text{моль}^{-1}$;
- г) $\text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$;
- д) $\text{Ом} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

19. Хімік проводить оцінку якості дистильованої води за допомогою методу аналізу, який заснований на вимірюванні електропровідності. Який метод використав хімік?

- а) кулонометрія;
- б) потенціометричне титрування;
- в) пряма кондуктометрія;
- г) кондуктометричне титрування;
- д) пряма потенціометрія.

20. Вимірювання електропровідності або електричного опору досліджуваного розчину проводять в електрохімічній комірці, в яку вмонтовані:

- а) платинові електроди;
- б) хлорсрібні електроди;
- в) спіралі з дроту;
- г) електрична "мішалка";
- д) скляні електроди.

21. Вказати, яку інформацію можна отримати, вимірюючи електричну провідність стічної води:

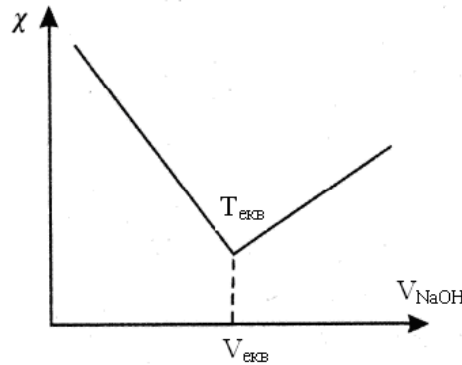
- а) про наявність та концентрацію катіонів;
- б) про наявність і концентрацію аніонів;
- в) про загальну сольову концентрацію.

22. Як змінюється молярна електропровідність розчину слабого електроліту у разі його розведення:

- а) повільно знижується;
- б) не змінюється;
- в) швидко знижується;
- д) повільно зростає;
- г) швидко зростає і досягає максимуму.

23. Задана крива кондуктометричного титрування відповідає:

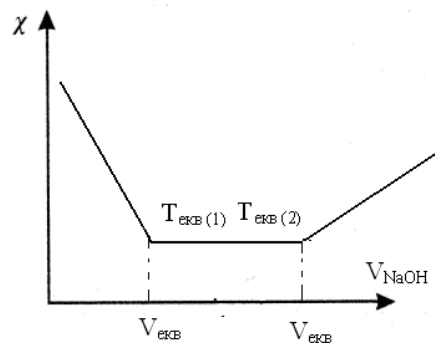
- а) титрування розчину слабкої кислоти розчином лугу;
- б) титрування розчину сильної кислоти розчином лугу;
- в) титрування суміші розчинів сильної й слабкої снов розчином сильної кислоти;
- г) титрування суміші розчинів сильної й слабкої кислоти розчином лугу;
- д) титрування розчину лугу розчином слабкої кислоти



24. Для визначення ступеня дисоціації слабого електроліту методом кондуктометрії, експериментально вимірюють:

- а) в'язкість розчину;
- б) опір розчину;
- в) показник заломлення;
- г) поверхневий натяг;
- д) електрорушійну силу.

25. Цей графік кондуктометричного титрування відповідає:



- а) титрування розчину сильної кислоти розчином лугу;

- б) титрування розчину слабкої кислоти розчином лугу;
- в) титрування розчину слабкої кислоти розчином лугу;
- г) титрування розчину лугу розчином слабкої кислоти;
- д) титрування суміші розчинів сильної й слабкої кислоти розчином лугу.

26. Згідно з кондуктометричним методом дослідження біологічних рідин (кров, сеча, шлунковий сік) вимірюється величина:

- а) опору;
- б) в'язкості;
- в) буферної ємності;
- г) йонної сили розчину;
- д) осмотичного тиску.

27. Кондуктометричне титрування ґрунтується на вимірюванні:

- а) питомої електропровідності;
- б) константи йонізації досліджуваного розчину;
- в) йонної електропровідності досліджуваного аніона;
- г) ЕРС;
- д) йонної електропровідності досліджуваного катіона.

28. Кондуктометрія – метод кількісного визначення груп катіонів. Вказати ряд катіонів, електропровідність яких зменшується:

- а) Li^+ , K^+ , H^+ ;
- б) Na^+ , H^+ , Li^+ ;
- в) K^+ , Na^+ , H^+ ;
- г) H^+ , Li^+ , Na^+ ;
- д) Na^+ ; Li^+ , H^+ .

29. Метод кондуктометрії, який ґрунтується на вимірюванні електропровідності розчинів, активно використовують у експериментальній практиці. Як впливає розведення розчинів на величину питомої електропровідності розчину сильної кислоти?

- а) питома електропровідність спочатку збільшується, а потім зменшується;
- б) питома електропровідність увесь час збільшується,
- в) питома електропровідність збільшується і досягає граничного значення;
- г) питома електропровідність не змінюється;
- д) питома електропровідність спочатку зменшується, а потім збільшується

30. При розведенні розчину ацетатної кислоти, ступінь дисоціації збільшується від 0,05 до 0,2. Як зміниться молярна електропровідність ацетатної кислоти у результаті нескінченного розведення:

- а) збільшиться у 4 рази;
- б) збільшиться вдвічі;
- в) зменшиться у 4 рази;
- г) зменшиться вдвічі;
- д) залишиться незмінною.

Відповіді 1–а; 2–а; 3–а; 4–г; 5–а; 6–а; 7–а; 8 – б; 9–а; 10–а; 11–а; 12–а; 13–а; 14–а; 15–а; 16–а; 17–а; 18–а; 19–в; 20–а; 21–в; 22–г; 23–б; 24–д; 25–д; 26–г; 27–а; 28–в; 29–в; 30–д;

4.14. Довгострокові завдання з теми “ Кондуктометрія“

1. Обчислити константу розчинності та розчинність кальцій оксалату, якщо питомий опір його насиченого становить дорівнює $1,04 \cdot 10^5$ Ом·см, а питомий опір води – $1,21 \cdot 10^6$ Ом ·см. Відповідь: $4,18 \cdot 10^{-9}$; $6,46 \cdot 10^{-9}$ М.

2. Питома електропровідність насиченого розчину AgBr – $1,05 \cdot 10^{-7}$ См/см. Обчислити константу розчинності та розчинність AgBr. Відповідь: $5,2 \cdot 10^{-13}$; $7,24 \cdot 10^{-7}$ М.

3. Насичений розчин BaSO_4 за 298K має питому електропровідність та еквівалентну електропровідність, яка становить $4,31 \cdot 10^{-6} \text{ См/см}$ і $143,5 \text{ см}^2 \cdot \text{См/моль} \cdot \text{екв.}$ відповідно. Питома електропровідність води за 298 K $-1,5 \cdot 10^{-6} \text{ См/см}$. Обчислити розчинність і константу розчинності барій сульфату. Відповідь: $1,96 \cdot 10^{-5}$; $3,8 \cdot 10^{-10}$.

4. Електричний опір розчину KCl з титром $T = 0,0232 \text{ г/мл}$ дорівнює 35 Ом. Площа електродів – $2,1 \text{ см}^2$, а відстань між ними становить 1,7см. Обчислити питому й еквівалентну електропровідність розчину. Відповідь: $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$; $73,9 \text{ см}^2 \cdot \text{См/моль} \cdot \text{екв.}$

5. Рухливості йонів NH_4^+ та OH^- дорівнюють 73,7 та 200 $\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль} \cdot \text{екв.}$, відповідно. Обчислити питому й еквівалентну електропровідність, концентрацію розчину NH_3 , за якої ступінь протолізу становить 0,01. Відповідь: $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ См/см}$; $2,737 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль} \cdot \text{екв.}$; 0,1743М.

6. Еквівалентна електропровідність ацетатної кислоти (CH_3COOH) у розведенні 500 л/моль становить $24,4 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль} \cdot \text{екв.}$ За якої концентрації цієї кислоти у розчині ступінь протолізу становитиме 0,25? Електропровідність розчину бензойної кислоти при безмежному розведенні – $269,9 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль} \cdot \text{екв.}$

7. У комірку для кондуктометричного титрування вносять наважку масою 0,5082 г забрудненого MgSO_4 , додають 50,00мл води і відтитровують 0,1008М розчином BaCl_2 . Дані титрування наведено у таблиці:

V (BaCl_2),мл	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Покази приладу	80	81	79,3	80,4	81,2	80	71,3	58,2	43,2	29,1

Побудувати криву титрування, визначити масову частку MgSO_4 , у наважці.

8. Електричний опір кондуктометричної комірки з 0,1000 М розчином KCl становить 14,86 Ом. Визначити постійну цієї кондуктометричної комірки.

9. У комірку для кондуктометричного титрування помістили 20,00 мл розчину, який містить суміш натрію гідроксиду й аніліну. Потім виконали кондуктометричне титрування 0,1012 М розчином HCl . Дані титрування наведено у таблиці:

V(HCl), мл	χ , См/см	V(HCl), мл	χ , См/см
10	6,64	20	4,68
11	5,97	17	4,06
12	5,21	19	4,5
13	4,48	21	5,3
14	3,71	22	5,95
15	3,68	23	6,63
16	3,82	24	7,28

Побудувати криву кондуктометричного титрування, визначити концентрації компонентів розчину.

10. Розчин, одержаний з наважки NiSO_4 масою 0,5389 г, довели до мітки в колбі на 50,00мл. У високочастотному титруванні 10,00 мл одержаного розчину 0,1000 моль·екв/л трилоном Б (ЕДТА) одержали такі результати:

V(ЕДТА),мл	2	4	6	8	10	12
Покази приладу	61	51	42	32	31,5	40

Побудувати криву титрування, визначити масову частку нікель(II) сульфату у наважці.

11. Під час кондуктометричного титрування 50 мл розчину HCl розчином NaOH з концентрацією 0,01 моль·екв/л отримали результати:

V(NaOH), мл	0	2	4	6	8	10
χ , $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$	1,5	1,09	0,67	0,63	0,99	1,35

Встановити концентрацію HCl згідно даних кондуктометричного титрування.

12. Визначте фактори які впливають на рухомість іона у розчині: а) концентрація іона; б) природа іона; в) температура; г) наявність фонового електроліта; д) швидкість перемішування розчину.

13. Як впливають природа речовини, концентрація йонів та їх швидкість руху, температура та тиск на електропровідність електролітів?

14. Для визначення концентрації HF використовують залежність питомої електропровідності κ від вмісту кислоти в розчині:

C(HF), моль/л	0,004	0,007	0,015	0,030	0,060	0,121
$\kappa \cdot 10^4$, Ом ⁻¹ · см ⁻¹	2,5	3,8	5,0	8,0	12,3	21,0

Побудувати калібрувальний графік в координатах $\lg \kappa - \lg C_{(HF)}$ і визначити концентрацію фтороводневої кислоти, якщо її питома електропровідність дорівнює $9,2 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹ · см⁻¹.

15. В яких розчинах: а) NaOH + NH₄OH; б) NaOH + KOH; в) NaOH + NaCl можна визначити вміст обох компонентів методом кондуктометричного титрування розчином HCl? Схематично зобразіть наведені криві кондуктометричного титрування.

16. Наважку органічної речовини масою 0,9982 мг спалили в кисні. Карбон(IV) оксид, що утворився, пропустили в електрохімічній комірці крізь розчин Ba(OH)₂. В тих самих умовах обробили стандартні зразки, що містили від 200 до 1000 мкг Карбону, і одержали такі значення опору розчинів:

Вміст Карбону, мкг	200	400	600	800	1000
$\Delta R \cdot 10^{-6}$, Ом	80	150	220	285	355

Побудувати калібрувальний графік та визначити вміст (y %) Карбону в наважці органічної речовини, якщо опір досліджуваного розчину $\Delta R_x = 115 \cdot 10^{-6}$ Ом.

17. Суміш HCl і CH₃COOH, що аналізується, вмістили у мірну колбу місткістю 50,00 мл і довели водою до мітки. При кондуктометричному титруванні 10,00 мл розчину розчином з молярною концентрацією NaOH 0,1 моль/л (стала посудини $k = 1,104$) отримали результати:

V(NaOH), мл	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
χ , См · м ⁻¹	2,5	2,2	1,9	1,93	1,96	2,0	2,2	2,5	2,85	3,2

Побудувати криву титрування і визначте масу HCl і CH₃COOH у вихідному розчині.

18. Вказати тип реакції, яка відбувається при кондуктометричному титруванні розчину AgNO₃ розчином HCl або BaCl₂. Навести криві титрування розчину AgNO₃ різними титрантами: HCl або BaCl₂. Якому титранту слід надати перевагу?

19. При високочастотному титруванні розчину AgNO₃ можна використовувати як титранти розчини HCl, KCl, NH₄Cl, NaCl, CaCl₂, LiCl. У якому випадку буде максимальна точність? Відповідь обґрунтуйте.

20. У яких випадках у методі кондуктометричного титрування можливе використання реакції окиснення – відновлення?

21. Який об'єм розчину BaCl₂ з питомим опором 14 Ом · м і молярною електропровідністю 0,045 См · м² · моль⁻¹ необхідно використати для осадження йонів SO₄²⁻, які містяться в 50мл розчину K₂SO₄ з концентрацією 0,001 моль·екв/л?

22. Після обробки наважки масою, що складається з суміші – AgBr, NaF, NaCl і NaI, осад відділили фільтруванням, фільтрат зібрали в колбу місткістю 100мл. 20 мл фільтрату від титрували спочатку 14 мл розчином кальцій ацетату з концентрацією 0,1 AgNO₃ моль·екв/л, що дає осад CaF₂, а потім розчином AgNO₃ з концентрацією 0,1 моль·екв/л, який утворює осад з іонами Cl⁻ і I⁻. В результаті титрування були отримані два значення еквівалентних об'ємів AgNO₃, які становлять 10 і 14 мл відповідно. Відповідь: 9,4% NaI, 1,46% NaCl, 37% NaF, 52,14% AgBr.

23. Обчислити молярну концентрацію та масову частку KCl в розчині, якщо опір електрохімічної чарунки становить 64,7 Ом, стала чарунки k дорівнює 1,96 м⁻¹, молярна електропровідність розчину $-0,0065$ См · м² · моль⁻¹.

24. Розчин, який містить сульфат-іони, має дуже мале значення рН. Чи можна виконувати високочастотне титрування розчину барій ацетатом? Як підвищити точність знаходження кінця титрування?

Додатки

Таблиця 1. Стандартні електродні потенціали деяких реакцій

Електрод	електродна реакція	E°, В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e = Li	-3,045
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e = Ca	-2,866
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e = Na	-2,714
La ³⁺ /La	La ³⁺ + 3e = La	-2,522
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e = Mg	-2,363
Be ²⁺ /Be	Be ²⁺ + 2e = Be	-1,847
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e = Al	-1,662
Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ + 2e = Ti	-1,628
Zr ⁴⁺ /Zr	Zr ⁴⁺ + 4e = Zr	-1,529
V ²⁺ /V	V ²⁺ + 2e = V	-1,186
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e = Mn	-1,180
WO ₄ ²⁻ / W	WO ₄ ²⁻ + 4H ₂ O + 6e = W + 8OH ⁻	-1,05
Se ²⁻ /Se	Se + 2e = Se ²⁻	-0,77
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e = Zn	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e = Cr	-0,744
Ga ³⁺ /Ga	Ga ³⁺ + 3e = Ga	-0,529
S ²⁻ /S	S + 2e = S ²⁻	-0,51
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e = Fe	-0,440
Cr ³⁺ , Cr ²⁺ /Pt	Cr ³⁺ + e = Cr ²⁺	-0,408
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e = Cd	-0,403
Ti ³⁺ , Ti ²⁺ /Pt	Ti ³⁺ + e = Ti ²⁺	-0,369
Tl ⁺ /Tl	Tl ⁺ + e = Tl	-0,3363
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e = Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e = Ni	-0,250
Mo ³⁺ /Mo	Mo ³⁺ + 3e = Mo	-0,20
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e = Sn	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e = Pb	-0,126
Ti ⁴⁺ , Ti ³⁺ /Pt	Ti ⁴⁺ + e = Ti ³⁺	-0,04
D ⁺ /D ₂ , Pt	D ⁺ + e = 1/2 D ₂	-0,034
H ⁺ /H ₂ , Pt	H ⁺ + e = 1/2 H ₂	0,000
Ge ²⁺ /Ge	Ge ²⁺ + 2e = Ge	+0,01
Br ⁻ /AgBr/Ag	AgBr + e = Ag + Br ⁻	+0,0732
Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ /Pt	Sn ⁴⁺ + 2e = Sn ²⁺	+0,15
Cu ²⁺ , Cu ⁺ /Pt	Cu ²⁺ + e = Cu ⁺	+0,153
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e = Cu	+0,337
Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻ /Pt	Fe(CN) ₆ ³⁻ + e = Fe(CN) ₆ ⁴⁻	+0,36
OH ⁻ /O ₂ , Pt	1/2 O ₂ + H ₂ O + 2e = 2OH ⁻	+0,401
Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + e = Cu	+0,521
J ⁻ /J ₂ , Pt	J ₂ + 2e = 2J ⁻	+0,5355
Te ⁴⁺ /Te	Te ⁴⁺ + 4e = Te	+0,56
MnO ₄ ⁻ , MnO ₄ ²⁻ /Pt	MnO ₄ ⁻ + e = MnO ₄ ²⁻	+0,564
Rh ²⁺ /Rh	Rh ²⁺ /Rh	+0,60
Fe ³⁺ , Fe ²⁺ /Pt	Fe ³⁺ + e = Fe ²⁺	+0,771
Hg ₂ ²⁺ /Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e = 2Hg	+0,788
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e = Ag	+0,7991
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e = Hg	+0,854
Hg ²⁺ , Hg ⁺ /Pt	Hg ²⁺ + e = Hg ⁺	+0,91

Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ + 2e = Pd	+0,987
Br ⁻ /Br ₂ , Pt	Br ₂ + 2e = 2Br ⁻	+1,0652
Pt ²⁺ /Pt	Pt ₂ + 2e = Pt	+1,2
Mn ²⁺ , H ⁺ /MnO ₂ , Pt	MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e = Mn ²⁺ + 2H ₂ O	+1,23
Cr ³⁺ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , H ⁺ /Pt	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e = 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1,33
Tl ³⁺ , Tl ⁺ /Pt	Tl ³⁺ + 2e = Tl ⁺	+1,25
Cl ⁻ , /Cl ₂ , Pt	Cl ₂ + 2e = 2Cl ⁻ ,	+1,3595
Pb ²⁺ , H ⁺ /PbO ₂ , Pt	PbO ₂ + 4H ⁺ + 2e = Pb ²⁺ + 2H ₂ O	+1,455
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e = Au	+1,498
MnO ₄ ⁻ , H ⁺ /MnO ₂ , Pt	MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺ + 3e = MnO ₂ + 2H ₂ O	+1,695
Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺ /Pt	Ce ⁴⁺ + e = Ce ³⁺	+1,61
SO ₄ ²⁻ , H ⁺ /PbSO ₄ , PbO ₂ , Pb	PbO ₂ + SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ + 2e = PbSO ₄ + 2H ₂ O	+1,682
Au ⁺ /Au	Au ⁺ + e = Au	+1,691
H ⁻ /H ₂ , Pt	H ₂ + 2e = 2H ⁻	+2,2
F ⁻ /F ₂ , Pt	F ₂ + 2e = 2F ⁻	+2,87

Таблиця 2 Коефіцієнти активності іонів при різних значеннях йонної сили розчину

μ	$\gamma(I^{+})$	$\gamma(I^{2+})$	$\gamma(I^{3+})$
0,001	0,965	0,866	0,724
0,002	0,951	0,819	0,638
0,003	0,941	0,785	0,580
0,004	0,933	0,758	0,536
0,005	0,926	0,736	0,501
0,006	0,920	0,716	0,472
0,007	0,914	0,699	0,447
0,008	0,909	0,684	0,425
0,009	0,905	0,670	0,406
0,01	0,900	0,675	0,389
0,02	0,868	0,512	0,222
0,03	0,846	0,512	0,222
0,04	0,829	0,473	0,185
0,05	0,816	0,422	0,160
0,06	0,804	0,418	0,140
0,07	0,794	0,398	0,126
0,08	0,785	0,381	0,114
0,09	0,778	0,366	0,104
0,1	0,771	0,353	0,096
0,2	0,727	0,280	0,057
0,3	0,706	0,248	0,044
0,4	0,694	0,225	0,038
0,5	0,689	0,225	0,035
0,6	0,686	0,222	0,034

Таблиця 3 Константи йонізації кислот і основ

Назва речовини	Формула	K_a	pK_a
Адипінова K_1	HOOC(CH ₂) ₄ COOH	$3,9 \cdot 10^{-5}$	4,41
K_2		$3,9 \cdot 10^{-5}$	4,41
Нітритна	HNO ₂	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Акрилова	CH ₂ =CHCOOH	$5,5 \cdot 10^{-5}$	4,26
Бензойна	C ₆ H ₅ COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,2
Борна K_1	H ₃ BO ₃	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
K_2		$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
K_3		$1,6 \cdot 10^{-14}$	13,8
Дихромова K_2	H ₂ Cr ₂ O ₇	$2,3 \cdot 10^{-2}$	1,64
Роданистоводнева	HCNS	10	0,1
Селенистоводнева K_1	H ₂ Se	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
K_2		$1,01 \cdot 10^{-11}$	11
Сульфатна K_2	H ₂ SO ₄	$1,15 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сульфітна K_1	H ₂ SO ₃	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,2
Сульфідна K_1	H ₂ S	$1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
K_2		$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Синильна	HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Карбонатна K_1	H ₂ CO ₃	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
K_2		$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Оцтова	CH ₃ COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фенол	C ₆ H ₅ COOH	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,0
Фосфориста K_1	H ₃ PO ₃	$3,1 \cdot 10^{-2}$	1,51
K_2		$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,79
Ортофосфорна K_1	H ₃ PO ₄	$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
K_3		$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,30
Аміак	NH ₄ OH	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,76
Барій гідроксид	Ba(OH) ₂	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Кальцій гідроксид K_2	Ca(OH) ₂	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,4
Літій гідроксид		$6,8 \cdot 10^{-1}$	0,17
Плюмбум(II) гідроксид K_1	LiOH		
K_2	Pb(OH) ₂	$9,55 \cdot 10^{-4}$	3,02
		$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52
Аргентум гідроксид	AgOH	$5,0 \cdot 10^{-13}$	2,3

Таблиця 4 Константи дисоціації комплексних йонів у водних розчинах за 293-303К

Комплексний іон	К дис.	Комплексний іон	К дис.
[Ag(CN) ₂] ²⁻	1,1*10 ⁻²²	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	1,0*10 ⁻³⁷
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	9,3*10 ⁻⁸	[Fe(CN) ₆] ³⁻	1,0*10 ⁻⁴⁵
[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻	7,1*10 ⁻¹⁵	[Fe(CNS) ₄] ⁻	1,4*10 ⁻⁴
[Au(CN) ₂] ⁻	5,0*10 ⁻³⁹	[FeF ₆] ³⁻	8,0*10 ⁻¹⁷
[Cd(NH ₃) ₄] ²⁺	2,8*10 ⁻⁷	[HgBr ₄] ²⁻	1,0*10 ⁻²¹
[Cd(NH ₃) ₆] ²⁺	2,8*10 ⁻⁵	[HgI ₄] ²⁻	1,5*10 ⁻³⁰
[Co(NH ₃) ₆] ²⁺	4,1*10 ⁻⁵	[Hg(CN) ₄] ²⁻	1,2*10 ⁻³⁹
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	6,2*10 ⁻³⁶	[Zn(CN) ₄] ²⁻	2,4*10 ⁻²⁰
[Cu(CN) ₂] ⁻	1,0*10 ⁻²⁴	[Zn(NH ₃) ₄] ²⁻	2,0*10 ⁻⁹
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	2,1*10 ⁻¹³	[Zn(OH) ₄] ²⁻	2,0*10 ⁻¹⁸

Таблиця 5 Добутки розчинності деяких малорозчинних речовин за 298К

Речовина	ДР	Речовина	ДР
AgCl	1,8·10 ⁻¹⁰	CuS	6,0·10 ⁻³⁶
AgBr	5,3·10 ⁻¹³	Fe(OH) ₃	1,0·10 ⁻¹⁵
AgI	8,3·10 ⁻¹⁷	Fe(OH) ₂	3,8·10 ⁻³⁸
Ag ₂ S	6,0·10 ⁻⁵⁰	FeS	5,01·10 ⁻¹⁵
BaCrO ₄	1,6·10 ⁻¹⁰	HdS	1,6·10 ⁻⁵²
BaSO ₄	1,1·10 ⁻¹⁰	Mg(OH) ₂	6,0·10 ⁻¹⁰
BaCO ₃	4,0·10 ⁻¹⁰	Mg ₃ (PO ₄) ₂	1,0·10 ⁻¹³
CaCO ₃	5,0·10 ⁻⁹	MnS	2,5·10 ⁻¹⁰
CaC ₂ O ₄	2,0·10 ⁻⁹	PbCrO ₄	1,8·10 ⁻¹⁴
CaSO ₄	1,3·10 ⁻⁴	PbI ₂	8,0·10 ⁻⁹
Ca ₃ (PO ₄) ₂	1,0·10 ⁻²⁹	PbS	2,5·10 ⁻²⁷
CaF ₂	4,0·10 ⁻¹¹	PbSO ₄	1,6·10 ⁻⁸
CdS	1,6·10 ⁻²⁸	ZnS	1,6·10 ⁻²⁴
Cu(OH) ₂	2,2·10 ⁻²⁰	Zn(OH) ₂	1,2·10 ⁻¹⁷

Таблиця 6 Гранична молярна електропровідність деяких іонів у водних розчинах за 25⁰С, СМ·М²/МОЛЬ

Катіон	λ ⁺ ·10 ³	Аніон	λ ⁻ ·10 ³
H ⁺	34,981	OH ⁻	19,830
Li ⁺	3,868	F ⁻	5,540
Na ⁺	5,010	Cl ⁻	7,635
K ⁺	7,350	Br ⁻	7,814
Ag ⁺	6,190	I ⁻	7,688
NH ₄ ⁺	7,350	NO ₃ ⁻	7,146
1/2SO ₄ ²⁻	8,000	CH ₃ COO ⁻	4,090

СПИСОК ЛІТЕРАТУРА

ОСНОВНА ЛІТЕРАТУРА

1. Гейровский Я. Основы полярографии. / Я. Гейровский, Я Кута. – Москва: Мир, 1965. – 560с.
2. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа / Ю.С. Ляликов. – Ленинград: Химия, 1974. – 536с.
3. Скуг Д. Основы аналитической химии / Д. Скуг, Д Уст. – Москва: Мир, 1979. – Ч. 1–2. – 438с.
4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – Москва: Химия, 1984.– 321с.
5. Скоробагатий Я.П. Фізико-хімічні методи аналізу /Я.П. Скоробагатий. – Львів: Каменяр, 1993. – 164с.
6. Основы аналитической химии / Под. ред. Золотова Ю.А. Методы химического анализа. – Москва: Высш. шк., 2002. – Кн.2. – 413с.
7. Будников Г.К. Основы современного электрохимического анализа / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко. – Москва: Мир, 2003. – 592с.
8. Васильев В.П. Аналитическая химия. / В.П. Васильев, Л.А. Кочергина, Т.Д. Орлова. – Москва: Дрофа, 2003. – Ч. 2 – 3. – 243с.
9. Байрачний Б.І. Технічна електрохімія. Ч. II. Хімічні джерела струму / Б.І Байрачний . – Харків: НТУ “ХПР”, 2003. — 174с.
10. Шольц Ф. Электроаналитические методы. Теория и практика / Ф. Шольц – Москва: Бинوم. Лаборатория знаний, 2006. – 326с.
11. Дамаскин Б. Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цилина – 2-изд., испр. и перераб. – Москва: Химия; Колос С, 2006. – 672с.
12. Ковальчук Є.П., Решетняк О.В. Фізична хімія / Є.П. Ковальчук, О.В. Решетняк – Львів: ЛНУ ім. Івана Франка, 2007. – 800с
13. Зінчук В. К Фізико-хімічні методи аналізу : Навч. посіб. / В. К. Зінчук., Г. Д. Левицька, Л. О. Дубенська. – Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2008. – 362с.
14. Цветкова Л.Б. Фізична хімія: теорії і задачі: Навч. посібник / Л.Б. Цветкова. – Львів: «Магнолія 2006», 2008. – 415с.
15. Фізична та колоїдна хімія. Навч. пос. /А.І. Костржицький, О.Ю. Калінков, В.М. Тіщенко, О.М. Берегова. – К.: Центр учбової літератури, 2008. – 496с.
16. Дрозд А.В. Теоретичні основи та лабораторний спеціальний практикум – Фізико-хімічні методи аналізу / А.В. Дрозд, О.Є. Васюков, В.В. Мельник; – Харків: ХНУ ім. В.Н.Каразіна, 2010. – 177с.
17. Теоретичні основи та лабораторний спеціальний практикум – Фізико-хімічні методи аналізу / За редакцією А.В.Дрозда. – Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2010. – 177с.
18. Аналітична хімія: Навч. -метод. посібник для студентів університетів напряму підготовки «Хімія» / М.В. Шевряков, М.В. Повстяний, Б.В. Яковенко, Т.А. Попович; – Херсон: Айлант, 2011. – 404 с.
19. Левицька Г.Д. Електрохімічні методи аналізу / Г.Д. Левицька, Л.О. Дубенська. – Львів: ЛНУ ім. Івана Франка, 2011. – 273с.
20. Аналітична хімія.: Підручник для ВНЗ / Н.К. Федущак, В.О. Калібабчук [і інші]. Вінниця: Нова Книга, 2012-640с
21. Хенце Г. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика / Г. Хенце. – Москва: Бинум. Лаборатория знаний, 2014. – 284с.
22. Г.А. Коваленко. Неравновесные электрохимические системы. Сборник задач / Г.А. Коваленко, П.С. Галкин, В.В. Коковкин. – Новосибирский государственный университет, 2014 –88с.
23. Семенишин Д. І. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу [навч. посіб.] / Д. І. Семенишин, М. М. Ларук; Нац. ун-т ”Львів. Політехніка”. – Львів : Вид-во Львів. політехніки, 2015. – 147с.

24. Технічна електрохімія. Ч. V. Сучасні хімічні джерела струму, електроліз розплавів, електросинтез хімічних речовин / Б.І. Байрачний, Г.Г. Тульський, В.В. Штефан [і інші]. – Харків: НТУ “ХП”, 2016. – 272 с.

ДОДАТКОВА ЛІТЕРАТУРА

1. Лопатин Б А Теоретические основы электрохимических методов анализа М : Высш шк., 1975 – 295с.
2. Худяков Т.А. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа / Т.А. Худяков, А.П. Крешков, А П. – Москва: Химия, 1976. – 304 с.
3. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии / А.М. Бонд – М.: Химия, 1983. – 328с.
4. Брайнина Х.З. Твердофазные реакции в электроаналитической химии / Х.З. Брайнина, Е.Л Нейман – Москва: Химия, 1983. –328с.
5. Органическая электрохимия: В двух книгах / (под ред. М.Бейзера и Х.Лунда. – пер.с англ.; под ред. В.А. Петросяна и Л.Г. Феоктистова. –Москва; Химия, 1988.–
6. Агасян П.К. Основы электрохимических методов анализа (потенциометрический метод). / П.К. Агасян, Николаева Е.Р. – Москва: Изд-во МГУ, 1988 –196с.
7. Физико-химические методы анализа / под ред. В.Б. Алесковского. – Ленинград: Химия, 1988. – 146с.
8. Кальвода Р. Электрохимические аналитические методы в контроле окружающей среды / Р. Кальвода, Я Зика, К. Штулик [и друг.]. –М: Химия, 1990, – 304с.
9. Harvey D. Modern Analytical Chemistry. – USA: McGraw-Hill Higher Education, 2000.
10. Monk P.M.S. Fundamentals of Electroanalytical Chemistry. – UK: Wiley –VCH, 2001.
11. Лебедева М.І. Аналітична хімія та фізико-хімічні методи аналізу / М.І. Лебедева. – Тамбов: Вид-во Тамбов. держ. техн. ун-ту, 2005. –216с.
12. Шольц Ф. Электроаналитические методы. Теория и практика / Ф. Шульц. – Москва: Бином. Лаборатория знаний, 2006. –
13. Отто М. Современные методы аналитической химии / М Отто. – М.: Техносфера, 2006. –288с.
14. Wang J. Analytical Electrochemistry. – UK: Wiley –VCH, 2006.
15. Электрохимия / Ф. Миомандр, С, Садки, П Одебер, Р Меалле-Рено. – Москва: Техносфера, 2008. –260с.

Предметний показчик

- Амперометрія 94
- Амперометричне титрування 94
- Анод 13, 172
- Вольтамперометричні методи аналізу 89
- Вольтамперометрія 88
 - лінійна 97
 - циклічна 98, 100
- Вольтамперограми 88
- Вольтамперна крива 99
- Висота полярографічної хвилі 91, 92
- Гальванічний елемент 10, 13, 44
- Дифузійний струм 91
- Електрод 6
 - II -го роду 17
 - електронообмінний 19
 - індикаторний або робочий 15, 19, 88
 - інертний 6, 18, 19
 - каломельний 17
 - мембранний 17, 18
 - окисно-відновний 6, 17
 - I-го роду 16, 17
 - платиновий 7
 - порівняння 15, 88
 - редокс 6
 - стандартний водневий 7
 - скляний 19
 - III-го роду 17
 - хлорсрібний 17
- Електродний потенціал 1, 7, 9
- Електроліз 172
- Електроліт 10
- Електропровідність 233
 - еквівалентна 235, 236
 - молярна 236, 237
 - питома 235, 236
- Електрорушійна сила 8
- Електрохімічна комірка 9
- Ефект
 - катофоретичний 239
 - релаксаційний 239
- Закони Фарадея 188
- Іонна сила розчину 240
- Корозія 64
- Катод 13, 172
- Квазіоборотний перенос заряду
- Кондуктометрія 233
 - пряма 234
 - титрування 234
 - хронокондуктометричне титрування 234
- Кулонометрія 165
 - пряма 166, 167

- титрування 166, 170
- Лінійна розгортка потенціалу 97
- Метод
 - амперометричний 173
 - додатків 93
 - кольорових індикаторів 171
 - порівняння 92
 - потенціометричний 172
- Напівелемент 9
- Подвійний електричний шар 5
- Поляризація 11, 88
- Поляризаційна крива 90
- Поляризаційна хвиля 90
- Полярограма 90
- Полярографія 89
- Полярографічна хвиля 90
- Полярографічний спектр 92
- Потенціал
 - дифузійний 14,
 - електродний 5, 9
 - мембранний 18
 - напівхвилі 91
 - стандартний електродний 9
- Потенціометричні методи аналізу 20
- Потенціометрія 5
 - пряма 20
 - потенціометричне титрування 20, 21
- Рівняння
 - Нернста 12, 15
 - Рендлса – Шевчика 103
- Рухливість іонів 238
- Ряд стандартних електродних потенціалів 9
- Сіменс 233
- Солевий місток 14

ЗМІСТ

Від авторів	3
ВСТУП	4
Розділ 1. ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	5
1.1. Електроди	5
1.2. Визначення величини електродного потенціалу	8
1.3. Гальванічний елемент	9
1.4. Класифікація електродів	12
1.4.1. Типи електродів для потенціометрії	14
1.5. Потенціометричні методи аналізу	15
1.5.1. Потенціометричне титрування.....	15
1.5.2. Визначення точки еквівалентності	16
1.6. Гальванічні елементи	17
1.7. Електрохімічна корозія металів і сплавів.....	18
1.8. Приклади розв'язування типових задач	19
1.9. Задачі для самостійного розв'язання	43
1.10. Теоретичні запитання.....	45
1.11. Завдання для самостійного опрацювання.....	46
1.12. Запитання для самоконтролю.....	47
1.13. Тестові завдання з теми "Потенціометричні методи аналізу".....	47
1.14. Довгострокове завдання з теми "Потенціометричні методи аналізу".....	52
РОЗДІЛ 2. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ.....	54
2.1. Загальна характеристика методу вольтамперометрії.....	54
2.2. Амперометрія й амперометричне титрування.....	57
2.3. Лінійна та циклічна вольтамперометрія на твердих електродах.....	59
2.4. Класифікація процесів з перенесенням заряду.....	61
2.4.1. Оборотно (нернстівське) перенесення заряду.....	61
2.4.2. Необоротне перенесення заряду.....	62
2.4.3. Квазіоборотне перенесення заряду.....	63
2.5. Приклади розв'язування типових задач.....	64
2.6. Задачі для самостійного розв'язання.....	80
2.7. Теоретичні запитання	85
2.8. Завдання для самостійного опрацювання.....	86
2.9. Запитання для самоконтролю.....	86
2.10. Тестові завдання з теми "Вольтамперометрія".....	87
2.11. Довгострокові завдання з теми "Вольтамперометрія".....	92
РОЗДІЛ 3. КУЛОНОМЕТРІЯ.....	94
3.1. Основи кулонометрії.....	94
3.2. Методи кулонометрії.....	94
3.2.1. Пряма кулонометрія.....	95
3.2.2. Кулонометричне титрування.....	97
3.3. Електроліз. Процеси на катодах і анодах. Закони електролізу.....	98
3.3.1. Електроліз розплавів солей.....	99
3.3.2. Електроліз розчинів електролітів.....	99
3.3.3. Закони Фарадея.....	100
3.4. Приклади розв'язування типових задач.....	101
3.5. Задачі для самостійного розв'язання.....	112
3.6. Теоретичні запитання.....	118
3.7. Завдання для самостійного опрацювання.....	119
3.8. Запитання для самоконтролю.....	119

3.9. Тестові завдання з теми “ Кулонометрія”	120
3.10. Довгострокові завдання з теми “ Кулонометрія”	124
РОЗДІЛ4. КОНДУКТОМЕТРІЯ	126
4.1. Основи кондуктометрії	126
4.2. Класифікація кондуктометричних методів аналізу	126
4.3. Електропровідність розчинів електролітів	127
4.4. Методи вимірювання електропровідності розчинів	127
4.5. Кондуктометричне титрування	128
4.6. Молярна і еквівалентна електропровідність	129
4.7. Вплив температури і концентрації на електропровідність розчинів електролітів	130
4.8. Приклади розв’язання типових задач	132
4.9. Задачі для самостійного розв’язання	142
4.10. Теоретичні запитання	144
4.11. Завдання для самостійного опрацювання	145
4.12. Запитання для самоконтролю	145
4.13. Тестові завдання з теми “Кондуктометрія”	146
4.14. Довгострокові завдання з теми “Кондуктометрія”	151
Додатки	153
Таблиця 1. Стандартні електродні потенціали деяких реакцій	153
Таблиця 2 Коефіцієнти активності іонів при різних значеннях йонної сили розчину	154
Таблиця 3 Константи йонізації кислот і основ	155
Таблиця 4 Константи дисоціації комплексних йонів у водних розчинах за 293-303К	156
Таблиця 5 Добутки розчинності деяких малорозчинних речовин за 298К	156
Таблиця 6 Гранична молярна електропровідність деяких іонів у водних розчинах	156
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	157
Предметний показчик	159

Навчальне видання

Аксіментьєва Олена Ігорівна

Мартинюк Галина Валентинівна

Мартинюк Ірина Валентинівна

Нерівноважні електрохімічні процеси. Теоретичний практикум

Редактор Н.Й. Плиса

Технічний редактор С.З. Сенік

Комп'ютерне верстання

Формат 70x100/16. Умовн. друк. Арк.. Зам.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

ул. Університетська, 1, м.Львів, 79000

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції.

Серія ДК №3059 від. 12.2007р.