

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

До збірника увійшло близько 200 задач з основних роздів електроаналітичної хімії. Кожний параграф містить теоретичні положення та приклади розв'язання типових задач. В додатках наведено таблиці основних констант, що необхідні при розв'язанні задач. / Н.І. Смик – К.: ВПЦ "Київський університет", 2006. – 82 с.

Рецензенти

В.В. Сухан, д.х.н., проф.
О.М. Лисенко, к.х.н., доц.

Збірник задач з електрохімічних методів аналізу

Затверджено вченою радою
хімічного факультету
22 травня 2006 року

Київ 2006

Вступ

Фізико-хімічні методи аналізу є невід'ємною частиною сучасної аналітичної хімії. Серед них електрохімічні методи (ЕХМА) привертають увагу високою чутливістю, точністю, можливостями одночасного визначення окремих складників в сумішах без попереднього розділення, легкої автоматизації та застосування сучасних вимірювальних й обчислювальних приладів. Електроаналітичні методи дозволяють отримати доступ до унікальної інформації про склад та властивості хімічних, біохімічних та фізичних систем. Область застосування цих методів досить широка та включає дослідження твердих речовин, розчинів, емульсій та суспензій, заморожених розчинів, полімерів, мембран, в тому числі на основі полімерів, а також систем рідина/рідина, біологічних систем на основі ферментів або культури бактерій.

ЕХМА (електроаналіз) включає групу методів аналізу та дослідження, що ґрунтуються на явищах, які відбуваються на електродах (провідниках I роду) при їх зануренні в розчини (розплави, провідники II роду) та в міжелектродному просторі. Переваги ЕХМА пояснюються тим, що аналітичний сигнал (функціонально пов'язаний з концентрацією аналіту) виникає за рахунок протікання процесів, пов'язаних з переносом зарядів і визначається одним чи кількома електричними параметрами (опором, електродним потенціалом, потенціалом розкладу, струмом електролізу, ємністю подвійного електричного шару тощо), що може бути правильно вимірний.

За методикою проведення аналізу ЕХМА поділяють на прямі (використовують залежність аналітичного сигналу від концентрації аналіту) та непрямі (аналітичний сигнал вимірюють з метою встановлення кінцевої точки титрування аналіту, тобто, використовують залежність вимірюваного параметру від об'єму титранту). За вимірюваним електричним параметром системи, ЕХМА поділяють на *потенціометрію* (вимірюють E , В при $I=0$ А), *вольтамперометрію* (вимірюють I , А як функцію від накладеного ззовні E , В), *кулонометрію* (вимірюють Q , Кл при $I=\text{const}$ або $E=\text{const}$) та *електрогравиметрію* (вимірюють m , г при $I=\text{const}$ або $E=\text{const}$), *кондуктометрію* (вимірюють κ , $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ при $I\sim (1000 \text{ Гц})$). Згідно останньої класифікації електроаналітичні методи розглядаються в наступних розділах.

1. Електропровідність розчинів електролітів

Як відомо, деякі речовини при розчиненні можуть дисоціювати на *іони* – *катіони* та *аніони*. Дисоціація є рівноважним процесом, глибина її проходження залежить від природи речовини і розчинника. Речовину, яка в розчині практично повністю знаходиться в іонному стані, називають

сильним електролітом, інші речовини – *слабкі електроліти*. В останньому випадку процес розкладу на іони кількісно характеризується величиною *ступеня дисоціації*:

$$\alpha = \frac{C_{\text{дис}}}{C_{\text{недис}}}, \quad (1.1)$$

де α - ступінь дисоціації, безрозмірна величина; $C_{\text{дис}}$, $C_{\text{недис}}$ - концентрації дисоційованої та недисоційованої форми, відповідно, $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$.

Під дією зовнішнього електричного поля рух іонів набуває направленої характеру. Це явище називають *іонною провідністю*, струм, який виникає в результаті – *іонним*, а розчини електролітів – *провідниками другого роду*. Далі розглядатимемо процеси, що відбуваються в *основній масі розчину* – ділянці електрохімічної комірки, що достатньо віддалена від електродів і не зазнає впливу від міжфазних областей поблизу електродів, тобто область комірки, в якій електрохімічні реакції не відбуваються.

Іонна провідність для основної маси розчину визначається його опором:

$$W = \frac{1}{R}, \quad (1.2)$$

де W - іонна провідність, См або Ом^{-1} . Електропровідність залежить від концентрації іонів, їх природи, природи розчинника та величини напруги прикладеного електричного поля. Всі перераховані параметри, крім концентрації, обумовлюють *рухливість* іонів (u). Електропровідність електроліта є адитивною величиною, тобто визначається властивостями всіх іонів, які присутні в розчині. Як електропровідність будь-якого типу, іонна електропровідність залежить від розмірів і форми провідника:

$$W = k \frac{S}{L} \sum_i C_i \cdot u_i = k \sum_i C_i \cdot u_i, \quad (1.3)$$

де k – коефіцієнт пропорційності; S - площа поверхні електродів, м^2 ; L - відстань між електродами, м .

В аналітичній хімії зручніше користуватися величиною *питомої електропровідності* (κ), яка не залежить від геометричних розмірів провідника і, відповідно, характеризує лише середовище, що проводить струм:

$$\kappa = \frac{W \cdot L}{S} = W \cdot A, \quad (1.4)$$

де $A = \frac{L}{S}$ - стала комірки, визначається експериментально. Одиницею виміру питомої електропровідності в системі одиниць СІ є См м^{-1} або $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

В розбавлених розчинах питома електропровідність змінюється лише в результаті зміни числа носіїв заряду в одиниці об'єму розчину, тобто пропорційно зміні концентрації, та рухливості іонів:

$$\kappa = \sum_i \alpha_i C_i \mu_i . \quad (1.5)$$

Для виключення впливу концентрації на величину електропровідності введено поняття *молярної електропровідності*:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C} . \quad (1.6)$$

Молярна електропровідність - це електропровідність комірки, в якій розчин одного моль речовини вміщено між двома електродами площею 1 м^2 , які знаходяться на відстані 1 м один від одного. Одиницею виміру Λ в системі одиниць СІ є $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Якщо кількість речовини виражають в моль-екв, то величину Λ називають *еквівалентною електропровідністю* і виражають в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль-екв}^{-1}$. Молярна електропровідність збільшується із зменшенням концентрації електроліту і, за нескінченного розбавлення, коли взаємний вплив іонів майже відсутній, вона досягає максимального (граничного) значення:

$$\Lambda = \Lambda^0 + B \cdot \sqrt{C} , \quad (1.7)$$

де Λ^0 - *гранична молярна електропровідність*, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; B - емпіричний коефіцієнт.

Така залежність між Λ та C експериментально встановлена Кольраушем і згодом теоретично підтверджена в рамках теорії Дебая-Хюккеля.

Оскільки в гранично розбавленому розчині іони переносять електричні заряди незалежно один від одного, загальна електропровідність є сумою окремих іонних складових провідностей:

$$\kappa = \sum_i \kappa_i \quad (1.8)$$

$$\Lambda^0 = \sum_i \lambda_i^0 \cdot n_i , \quad (1.9)$$

де κ_i - питома електропровідність i - сорту іонів, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; λ_i^0 - гранична молярна електропровідність i - сорту іонів, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; n_i - кількість моль i - сорту іонів, що утворюються при дисоціації одного моль розчиненої речовини.

Величину λ_i^0 часто називають граничною іонною рухливістю, оскільки вона, як і u в (1.3), відповідає швидкості руху іону i - сорту в однорідному електричному полі при одиничному градієнті потенціалу. Величини граничної молярної електропровідності наводяться в довідниках (див. Додаток, табл.4) у вигляді $\frac{1}{z_i} \lambda_i^0$. Тоді, для перетворення їх в реальні величини рухливості, необхідно помножити її на величину z . Тобто:

$$u = z_i \cdot \lambda_i^0 , \quad (1.10)$$

де z_i - заряд i - сорту іонів.

Залежність електропровідності розчинів електролітів від концентрації та природи заряджених частинок, що їх складають покладено в основу *кондуктометричних методів аналізу*.

Електропровідність вимірюють або як функцію концентрації заряджених частинок в досліджуваному розчині (пряма кондуктометрія), або як функцію об'єму доданого титр анта, який вступає в хімічну взаємодію з компонентами досліджуваного розчину (кондуктометричне титрування).

Увага! При розрахунках в кондуктометрії поряд з одиницями сучасної міжнародної системи СІ застосовують застарілі одиниці виміру. Зокрема, відстань між електродами вимірюють в см, еквівалентну електропровідність – в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ тощо. Тому, під час розв'язування задач, слід ретельно слідкувати за розмірностями всіх величин і за необхідності вводити в розрахункові формули відповідні коефіцієнти.

Приклади розв'язку задач.

Приклад.1

Опір розчину сульфатної кислоти з концентрацією $0,1 \text{ моль-екв л}^{-1}$, виміряний в комірці з площею електродів $5,29 \text{ см}^2$ і відстанню між ними $0,65 \text{ см}$, дорівнює $0,34 \text{ Ом}$. Знайдіть питому та еквівалентну електропровідність досліджуваного розчину.

Розв'язок:

Розмірність величин наведених в умові задачі належить до різних систем одиниць, тому у розрахункові формули необхідно вводити відповідні коефіцієнти.

За визначенням питома електропровідність розраховується за формулою (1.4):

$$\kappa = \frac{W \cdot L}{S} = \frac{L}{R \cdot S} = \frac{0,65 \text{ см}}{0,34 \text{ Ом} \cdot 5,25 \text{ см}^2} = 0,364 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} .$$

Еквівалентну електропровідність можна розрахувати за формулою (1.6):

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C},$$

де C - молярна концентрація електроліту.

$$\text{Отже, } C = \frac{0,1 \text{ моль-екв} \cdot \text{л}^{-1}}{2} = 0,05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Оскільки $1 \text{ л} = 1 \text{ дм}^3 = 1000 \text{ см}^3$, формула для розрахунку еквівалентної електропровідності набуває такого вигляду:

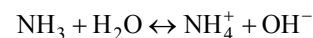
$$\Lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{C} = \frac{1000 \cdot 0,364 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}}{0,05 \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}} = 7280 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Приклад.2

Розрахуйте константу основності амоніаку, якщо відомо, що питома електропровідність його розчину з концентрацією $0,0109 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ дорівнює $1,02 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Розв'язок:

Константа основності амоніаку є константа рівноваги процесу:



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}.$$

Згідно закону розбавлення константа рівноваги дорівнює: $K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$,

де α - ступінь дисоціації слабкого електроліту може бути розрахована як

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0}.$$

Еквівалентну електропровідність розчину можна знайти, якщо відома питома електропровідність розчину з відомою концентрацією за (1.6):

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}}{0,0109 \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}} = 9,358 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Гранична еквівалентна електропровідність, згідно (1.9), є:

$$\Lambda^0 = \lambda_{\text{NH}_4^+}^0 + \lambda_{\text{OH}^-}^0 = 73,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} + 198,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} = 271,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}, \quad \text{а}$$

ступінь дисоціації:

$$\alpha = \frac{9,358 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}}{271,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,03.$$

Отже, константа основності амоніаку:

$$K_b = \frac{(0,03)^2 \cdot 0,0109 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}}{1 - 0,03} = 1,01 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Приклад 3

Розрахуйте питому електропровідність насиченого розчину пльмбуму сульфату.

Розв'язок:

Пльмбуму сульфат – малорозчинна у воді сполука ($DP = 2 \cdot 10^{-8} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}$), отже розчинність (або концентрація) його у насиченому розчині дорівнює:

$$s = DP^{\frac{1}{2}} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Розчин такої концентрації є розбавленим, тому вважатимемо що:

$$\Lambda \cong \Lambda^0 = \lambda_{\text{Pb}^{2+}}^0 + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^0 = 139,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} + 160,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} = 299 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

Тоді, згідно (1.6) питома електропровідність пльмбуму сульфату дорівнює:

$$\kappa = \frac{1,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 299 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}}{1000 \text{ см}^3 \cdot \text{л}^{-1}} = 4,19 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Для отримання більш точного значення величини питомої електропровідності розчину пльмбуму сульфату до розрахованої величини необхідно додати значення електропровідності чистої води.

Приклад 4.

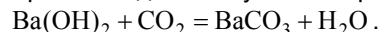
Об'єм кондуктометричної комірки $25,0 \text{ мл}$. Опір комірки, заповненої $0,10 \text{ моль-екв} \cdot \text{л}^{-1}$ розчином KCl при 25°C , складав $24,2 \text{ Ом}$. Опір цієї ж комірки, заповненої розбавленим розчином $\text{Ba}(\text{OH})_2$, становив $3,32 \text{ Ом}$. Після пропускання крізь комірку $0,5 \text{ л}$ повітря опір комірки збільшився до $4,36 \text{ Ом}$. Розрахуйте вміст CO_2 в повітрі у відсотках, якщо молярна електропровідність $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в досліджуваному інтервалі концентрацій дорівнює $410 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

Розв'язок:

Користуючись результатами вимірювання опору $0,10 \text{ моль-екв} \cdot \text{л}^{-1}$ розчину KCl та даними таблиці 2 Додатку за рівняннями (1.4) та (1.2), розрахуємо сталу комірки:

$$A = \kappa \cdot R = 1,29 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{л} \cdot 24,2 \text{ Ом} = 0,312 \text{ л}^{-1}$$

Опір розчину $\text{Ba}(\text{OH})_2$ збільшується після пропускання крізь нього повітря внаслідок зв'язування заряджених часточок за реакцією:



Видно, що кількість моль вуглекислого газу, що містилася в 0,5 л повітря еквівалентна кількості зв'язаного $\text{Ba}(\text{OH})_2$ і може бути розрахована за зменшенням концентрації $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в кондуктометричній комірці.

Початкову ($C^{\text{поч}}$) та кінцеву ($C^{\text{кін}}$) концентрації $\text{Ba}(\text{OH})_2$ розрахуємо за рівняннями (1.2), (1.4) та (1.6):

$$C = \frac{\kappa}{\Lambda} = \frac{A}{R \cdot \Lambda};$$

$$C^{\text{поч}} = \frac{0,312 \text{ м}^{-1} \cdot 10^{-1} \text{ л} \cdot \text{ м}^{-1}}{3,32 \text{ Ом} \cdot 410 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ моль}^{-1} \cdot \text{ см}^2 \cdot 100 \text{ л}^2 \cdot \text{ см}^{-2}} = 2,29 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{ л}^{-1};$$

$$C^{\text{кін}} = \frac{0,312 \text{ м}^{-1} \cdot 10^{-1} \text{ л} \cdot \text{ м}^{-1}}{4,36 \text{ Ом} \cdot 410 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ моль}^{-1} \cdot \text{ см}^2 \cdot 100 \text{ л}^2 \cdot \text{ см}^{-2}} = 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{ л}^{-1}.$$

$$\nu(\text{CO}_2) = \nu(\text{витраченого Ba}(\text{OH})_2) =$$

$$2,29 - 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{ л}^{-1} \cdot \frac{25,0 \text{ мл}}{1000 \text{ мл} \cdot \text{ л}^{-1}} = 1,36 \cdot 10^{-5} \text{ моль}.$$

Об'єм (V_{CO_2}) та об'ємну частку ($w, \%$) CO_2 в повітрі розрахуємо за відомими формулами:

$$V_{\text{CO}_2} = \nu(\text{CO}_2) \cdot V_m = 1,36 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л} \cdot \text{ моль}^{-1} = 3,04 \cdot 10^{-4} \text{ л}$$

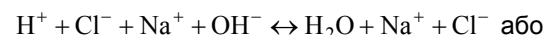
$$w, \% = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{повітря}}} \cdot 100\% = \frac{3,04 \cdot 10^{-4} \text{ л}}{0,5} \cdot 100\% = 6,08 \cdot 10^{-2}\%.$$

Приклад 5.

Схематично зобразіть криві кондуктометричного титрування 0,1 моль-екв·л⁻¹ розчину хлороводневої кислоти 0,1 моль-екв·л⁻¹ розчином NH_3 та 0,1 моль-екв·л⁻¹ розчином NaOH ?

Розв'язок:

Під час титрування в розчині відбуваються реакції нейтралізації згідно схем:



Внаслідок їх протікання змінюється іонний склад розчину та, відповідно, його електропровідність.

До початку титрування електропровідність обумовлена наявністю в розчині іонів H^+ та Cl^- , утворених за рахунок дисоціації хлороводневої

кислоти. При додаванні титранту, до точки еквівалентності зменшується концентрація H^+ , внаслідок їх зв'язування з OH^- . Після досягнення точки еквівалентності (т.е.) в розчині збільшується кількість титранту. Оскільки у першому випадку це сильний електроліт, то після т.е. в суміші помітно збільшується концентрація високорухливих гідроксид-іонів і, відповідно, збільшується електропровідність (рис.1.1, крива.1). В другому випадку титрант – слабка основа (малодисоційована речовина), отже сумарна концентрація іонів і електропровідність після т.е. практично не змінюється (рис.1.1, крива 2).

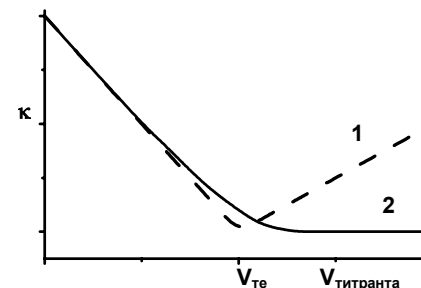


Рис.1.1. Криві кондуктометричного титрування HCl розчином NaOH (1) та NH_3 (2).

Приклад 6.

Як сила кислоти впливає на криву її кондуктометричного титрування лугом? Наведіть формули для розрахунку електропровідності в точці еквівалентності при титруванні $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ розчинів одноосновних кислот різної сили стандартним $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ розчином NaOH .

Розв'язок:

Сила кислоти впливатиме лише на форму тієї гілки кривої титрування, що розташована до т.е., оскільки після т.е. величина електропровідності і, відповідно, форма кривої визначатиметься концентрацією лугу, зокрема концентрацією OH^- -іонів.

При титруванні сильної кислоти електропровідність до т.е. визначається, в основному, концентрацією H^+ , оскільки рухливість усіх інших присутніх у розчині іонів набагато нижча (Табл. 4 Додатку). При додаванні NaOH концентрація H^+ лінійно зменшується і електропровідність зменшується так само (рис.1.2, крива 1).

Із зменшенням сили кислоти ($\text{pK} \leq 5$) зменшується ступінь її дисоціації, тому зменшується кількість заряджених частинок в розчині і, відповідно, зменшується електропровідність. Крива до т.е. стає більш пологою (рис.1.2, крива 2).

При подальшому зменшенні сили кислоти ($pK \approx 5-9$) на кривій титрування до т.е. (рис.1.2, крива 3) з'являється мінімум, що не має аналітичного значення і обумовлений пригніченням процесу дисоціації слабкої кислоти внаслідок появи в розчині її власних аніонів, утворених з добре дисоційованої солі:



Для кислот з $pK > 9$ помітним стає вплив гідролізу утвореної солі, внаслідок чого крива поблизу т.е. заокруглюється (рис.1.2, крива 4).

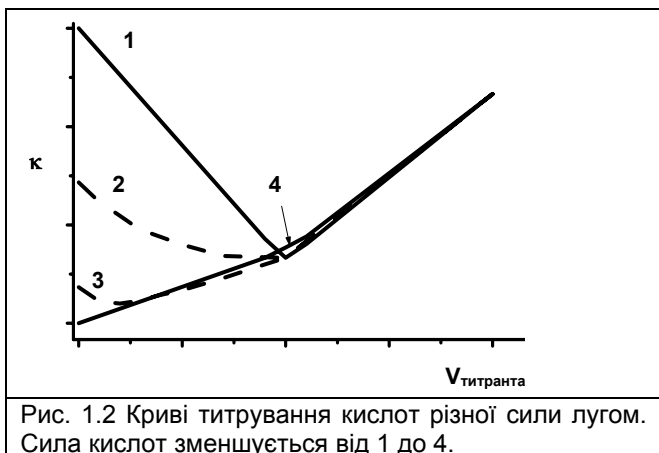


Рис. 1.2 Криві титрування кислот різної сили лугом. Сила кислот зменшується від 1 до 4.

Електропровідність розчину в точці еквівалентності можна розрахувати за рівнянням (1.5), за умови використання розбавлених розчинів ($C \leq 10^{-2}$ моль·л⁻¹) одноосновних кислот та NaOH воно матиме вигляд:

$$\kappa = \lambda_0^{Na^+} \cdot C^{Na^+} + \lambda_0^A \cdot C^A + \lambda_0^{H^+} \cdot C^{H^+} + \lambda_0^{OH^-} \cdot C^{OH^-}.$$

Де А – аніон кислоти.

Для сильної кислоти в точці еквівалентності $C^{H^+} = C^{OH^-} = 1,0 \cdot 10^{-7}$ моль·л⁻¹, а $C^{Na^+} = C^A = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹, значення граничних молярних електропровідностей наведені в табл.4 Додатку. Отже, для хлорводневої кислоти:

$$\kappa = 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{см}^{-2} \cdot 10 \text{ л} \cdot \text{м}^{-1} (50,12 \cdot 5,0 \cdot 10^{-4} + 76,39 \cdot 5,0 \cdot 10^{-4} + 1,0 \cdot 10^{-7} (349,99 + 198,40)) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} = 6,33 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$$

Для кислот середньої сили та слабких за умов проведення титрування ($C_{HA}^{вих} = C_{NaOH}^{вих} = C_0$) в точці еквівалентності $C^{Na^+} = C^A = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹,

$$C^{OH^-} = \sqrt{\frac{K_W \cdot C_0}{K_{HA}^a}}, \quad C^{H^+} = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_{HA}^a}{C_0}}, \quad \text{де } K_W \text{ та } K_{HA}^a. \text{ Константи}$$

автопротолізу води та дисоціації кислоти, відповідно. Наприклад, для оцтової кислоти:

$$C^{OH^-} = \sqrt{\frac{K_W \cdot C_0}{K_{HA}^a \cdot 2}} = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-14} \cdot 1,0 \cdot 10^{-3}}{1,74 \cdot 10^{-5}}} = 7,58 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1};$$

$$C^{H^+} = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_{HA}^a \cdot 2}{C_0}} = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-14} \cdot 1,74 \cdot 10^{-5}}{1,0 \cdot 10^{-3}}} = 1,32 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1};$$

$$\begin{aligned} \kappa &= 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{см}^{-2} \cdot 10 \text{ л} \cdot \text{м}^{-1} (50,12 \cdot 5,0 \cdot 10^{-4} + 40,92 \cdot 5,0 \cdot 10^{-4} + \\ &+ 349,99 \cdot 1,32 \cdot 10^{-8} + 198,40 \cdot 7,58 \cdot 10^{-7}) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} = \\ &= 2,76 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} \end{aligned}$$

Задачі для самостійного розв'язування.

1. Питомий опір насиченого розчину CaF₂ при 18°C становить $1,027 \cdot 10^6$ Ом⁻¹·см⁻¹. Розрахуйте молярну розчинність та ДР осаду, якщо питомий опір води - $1,21 \cdot 10^6$ Ом⁻¹·см⁻¹.

2. Опір 1,0% розчину сульфатної кислоти ($\rho = 1,005$ г·см⁻³) дорівнює 0,34 Ом. Знайдіть його питому та еквівалентну електропровідність, якщо площа електродів складає 5,25 см², а відстань між ними 0,65 см.

3. Опір насиченого водного розчину AgCl дорівнює 47,2 Ом. Опір води при такій температурі – 100,8 Ом. Константа комірки, що була визначена в окремому експерименті, становила 0,01 м⁻¹. Розрахуйте ДР осаду. Порівняйте отриманий результат з табличним значенням ДР_{AgCl}. Якщо є розходження, поясніть причини їх виникнення.

4. Електропровідність розчину сульфатної кислоти становить 0,04376 См. Розрахуйте рН цього розчину, якщо відомо, що константа комірки дорівнює 0,0093 м⁻¹.

5. Кондуктометричне титрування 10 мл 0,01 М розчину SrCl₂ проводили стандартним 0,02 М розчином сульфатної кислоти. Розрахуйте питому електропровідність розчину а) перед початком титрування, б) в точці еквівалентності, в) після додавання до розчину вдвічі більшої, порівняно зі стехіометричною, кількості титранту. Чи доцільно, на Вашу думку, застосовувати такий спосіб для визначення Sr²⁺?

6. Для визначення сталої комірки її заповнили 0,1000 M розчином KCl ($T=20^{\circ}\text{C}$). Вимірний опір становив 324,2 Ом. Після цього комірку заповнили 0,050 N розчином сульфатної кислоти і виміряли опір. Він становив 1305,5 Ом. Визначте еквівалентну електропровідність розчину кислоти.

7. Питома електропровідність води при 18°C дорівнює $4,00 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а водного насиченого розчину AgCl - $1,37 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Розрахуйте розчинність осаду.

8. Розрахуйте еквівалентну електропровідність розчину AgI_3 при нескінченному розбавленні, якщо еквівалентні електропровідності для водних розчинів сполук, $\text{См}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$: $\text{NaIO}_3 - 90,1$, $\text{CH}_3\text{COONa} - 91,0$, $\text{CH}_3\text{COOAg} - 103,0$.

9. Питома електропровідність водного розчину етиламіну $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, отриманого розчиненням 1 моль сполуки в 16 л води, становить $1,312 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Визначте константу основності етиламіну.

10. Питома електропровідність морської води при 25°C підлягає емпіричному рівнянню $\kappa = 1,82 \cdot 10^{-3}c - 1,63 \cdot 10^{-5}c^2 + 3,80 \cdot 10^{-5}$, де c – сумарна концентрація солей, г/кг. Встановлено, що питома електропровідність чистої морської води (з максимально можливим вмістом солей) дорівнює $4,62 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а питома електропровідність морської води на відстані 500 м від устя річки дорівнює $4,36 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Встановіть у якому співвідношенні змішуються річкова та морська вода. Вважайте, що річкова вода зовсім не містить солей.

11. Питома електропровідність морської води при 25°C підлягає емпіричному рівнянню $\kappa = 1,82 \cdot 10^{-3}c - 1,28 \cdot 10^{-5}c^2$, де c – сумарна концентрація солей, г/кг. Встановлено, що питома електропровідність морської води з максимально можливим вмістом солей дорівнює $4,16 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а питома електропровідність чистої річкової води (з мінімальним вмістом солей) – $7,73 \cdot 10^{-8} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Розрахуйте питому електропровідність води поблизу устя річки, якщо відомо, що морська та річкова вода змішується у співвідношенні 1:5.

12. Розчинили 10,0 мг NaCl в 25,00 мл бідистильованої води. Опір отриманого розчину в комірниці з електродами $L = 0,65 \text{ см}$ та $S = 4,00 \text{ см}^2$ склав 1920 Ом. Визначте чи є в препараті NaCl домішки сторонніх солей?

13. Як розчинність осаду, що утворюється в результаті перебігу реакції осадження між досліджуваною речовиною та титрантом впливає на форму кривої кондуктометричного титрування? Наведіть формули для розрахунку електропровідності в точці еквівалентності.

14. Як стійкість комплексу, що утворюється в результаті перебігу реакції комплексоутворення між досліджуваною речовиною та титрантом впливає на форму кривої кондуктометричного титрування? Наведіть формули для розрахунку електропровідності в точці еквівалентності.

15. Зобразіть криву кондуктометричного титрування 0,1 моль-еквл $^{-1}$ водного розчину NaAc стандартним 0,1 моль-еквл $^{-1}$ розчином HNO_3 . Чи зміниться форма кривої, якщо титрування проводити сульфатною чи хлороводневою кислотами? Поясніть причину таких змін.

16. Схематично зобразіть криві кондуктометричного титрування 0,1 моль-еквл $^{-1}$ розчину оцтової кислоти 0,1 моль-еквл $^{-1}$ розчином NH_3 та 0,1 моль-еквл $^{-1}$ розчином NaOH? Як і чому форма кривих може змінитися при розбавленні досліджуваного розчину в 100 разів?

17. При кондуктометричному визначенні вмісту щавлевої кислоти її титрують 0,1 моль-еквл $^{-1}$ розчином AgNO_3 . Схематично зобразіть криву титрування. Як і чому її форма може змінитися при розбавленні досліджуваного розчину в 100 разів?

18. Зобразіть схематично криві кондуктометричного титрування 0,01 моль-еквл $^{-1}$ розчину NiCl_2 0,01 моль-еквл $^{-1}$ стандартним розчином комплексону III в чистой воді та в ацетатному буферному розчині з рН 4. Чи будуть вони відрізнятися? Якщо так, то поясніть причину.

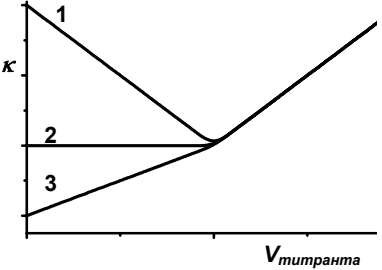
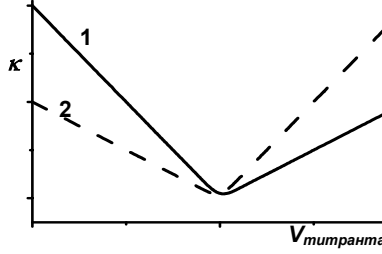
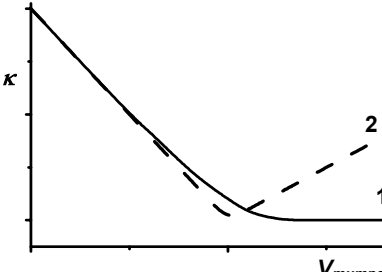
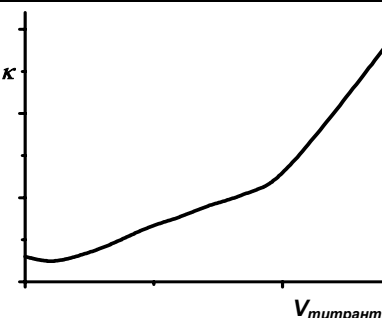
19. Зобразіть схематично криві кондуктометричного титрування 0,1 моль-еквл $^{-1}$ водних розчинів NaSCN, NaCl та NaBr стандартним 0,1 моль-еквл $^{-1}$ розчином AgNO_3 . Чи будуть вони відрізнятися, якщо так, то чому?

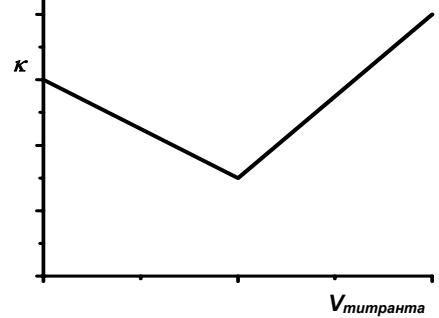
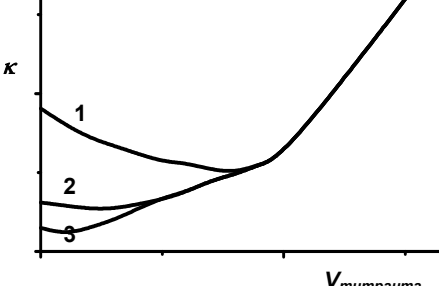
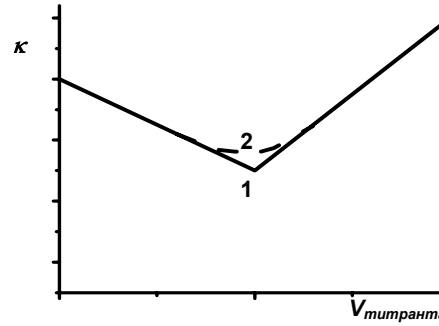
20. На одному рисунку схематично зобразіть криві кондуктометричного титрування стандартним 0,1 моль-еквл $^{-1}$ розчином луку 0,1 моль-еквл $^{-1}$ розчинів таких кислот: HNO_3 , CH_3COOH , H_2CO_3 . Поясніть розбіжності на кривих.

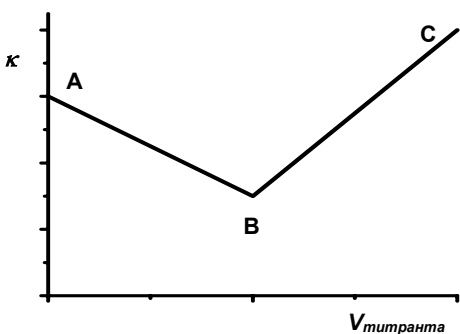
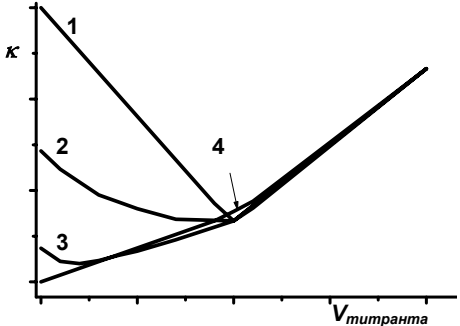
21. Схематично зобразіть криві титрування 1,0; 0,1 та 0,01 моль-еквл $^{-1}$ розчинів оцтової кислоти лугом. Поясніть різницю у формах кривих.

22. На одному рисунку схематично зобразіть криві кондуктометричного титрування 0,1 моль-еквл $^{-1}$ розчину HNO_3 0,1 моль-еквл $^{-1}$ розчинами NaOH та NH_3 у воді. Поясніть розбіжності.

23. На одному рисунку схематично зобразіть криві кондуктометричного титрування 0,1 моль-еквл $^{-1}$ розчину HNO_3 0,1 моль-еквл $^{-1}$ розчинами NaOH та LiOH. Поясніть різницю у формах кривих.

<p>24. На рисунку наведено криві кондуктометричного титрування 0,1 моль-екв·л⁻¹ розчину Na₂SO₄ стандартними 0,1 моль-екв·л⁻¹ розчинами нітрату, ацетату та гідроксиду барію. Яка крива відображає який процес? Поясніть відповідь.</p>	
<p>25. Яка з кривих, наведених на рисунку, відповідає кондуктометричному титруванню хлороводневої кислоти лугом, а яка – лугу кислотою? Поясніть відповідь.</p>	
<p>26. Яка з кривих, що наведені на рисунку, відповідає кондуктометричному титруванню хлороводневої кислоти слабкою основою, а яка – сильною? Поясніть відповідь.</p>	
<p>27. На рисунку зображено криву кондуктометричного титрування за реакцією нейтралізації. Що Ви можете сказати про силу використаних кислоти (одноосновна) та основи. Позначте на кривій точку еквівалентності. Чому на кривій утворюється два перегини?</p>	

<p>28. Наведіть приклади реакцій, на підставі яких кондуктометричним титруванням була б отримана крива, подібна до наведеної на рисунку.</p>	
<p>29. На рисунку схематично зображено криві титрування оцтової кислоти лугом. Поясніть чому вони мають різну форму.</p>	
<p>30. На рисунку наведено криві кондуктометричного титрування за реакцією осадження. Що Ви можете сказати про відносну розчинність продуктів реакцій у випадку 1 та 2?</p>	

<p>31. На рисунку наведено криву кондуктометричного титрування за реакцією осадження. Що Ви можете сказати про розчинність продуктів реакції? Наведіть формули для розрахунку електропровідності в точках А, В, С.</p>	
<p>32. На рисунку наведено криві титрування кислот різної сили лугом. Визначте яка крива відповідає титруванню кислоти якої сили. Поясніть свої висновки.</p>	

2. Потенціометрія

В основі потенціометричних методів аналізу лежить залежність рівноважного потенціалу електрода від активності (концентрації) досліджуваного іону. Для реєстрації потенціалу необхідно скласти гальванічний елемент (ГЕ) з підходящого індикаторного електрода та електрода порівняння (потенціал якого не залежить від складу досліджуваного розчину). Електрорушійну силу (ЕРС) утвореного ГЕ необхідно вимірювати в умовах, близьких до термодинамічних, тобто, без помітного відбору струму від ГЕ при замиканні ланцюгу. ЕРС гальванічного елемента визначається рівнянням

$$ЕРС = E_k - E_a \quad (2.1)$$

де E_k – потенціал катода (позитивний електрод ГЕ, на якому відбуваються процеси відновлення); E_a – потенціал анода (негативний електрод ГЕ, на якому відбуваються процеси окиснення).

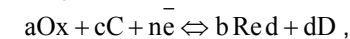
Схематично ГЕ, як і будь-яку електрохімічну комірку, записують наступним чином:



де A, K – матеріал, з якого виготовлено анод та катод, відповідно (якщо складається з кількох компонентів, кожен перераховується через кому); *розчин A* – склад розчину в який занурено відповідний електрод (компоненти перераховуються через кому, активність (концентрація) кожного вказується в дужках); знак $||$ застосовують якщо катодний і анодний простори розділені повністю (дифузійний потенціал елімінований за допомогою сольового містка), знак $|$ застосовують у випадку розділення катодного і анодного просторів напівпроникною мембраною.

В потенціометрії застосовують *мембранні (іонселективні)* та *металічні* індикаторні електроди.

Потенціал металічного електрода (активного - I, II та III роду та інертного – red/ox) виникає внаслідок проходження на його поверхні зворотної електрохімічної реакції:



де Red та Ox – відновлена та окиснена форми речовини (спряжена пара), відповідно; C та D – учасники реакції, що безпосередньо не окиснюються (відновлюються). Залежність величини рівноважного потенціалу від активностей учасників напівреакції описується *рівнянням Нернста*

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{Ox}^a \cdot a_C^c}{a_{Red}^b \cdot a_D^d} , \quad (2.2)$$

або при 25°C:

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{Ox}^a \cdot a_C^c}{a_{Red}^b \cdot a_D^d} , \quad (2.3)$$

де E – рівноважний потенціал, В; n – кількість електронів, які беруть участь у напівреакції; E^0 – стандартний потенціал – рівноважний потенціал Red/Ox системи, виміряний за умови, що активності усіх учасників напівреакції дорівнюють 1 моль·л⁻¹. В більшості визначень можна вважати, що для розбавлених розчинів $a \approx c$ (моль·л⁻¹), для газоподібних речовин $a \approx p$ (атм), для твердих речовин $a = 1$ моль·л⁻¹.

Залежність потенціалу іонселективного електрода (ІСЕ) від якісного та кількісного складу розчину аналіту описується модифікованим рівнянням Нернста (*рівняння Нікольського*):

$$E = K + s \cdot \lg(a_A + k_{A,B} a_B^{z_A/z_B} + \dots) , \quad (2.4)$$

де K, s – константи, які залежать від властивостей (типу) мембрани електрода, причому теоретичне значення кутового нахилу градувального графіку (крутизна градувального графіку)

$$s = \frac{\Delta E}{\Delta pA} = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{z_A \cdot F}, \text{ тобто } s = 59 \text{ мВ на одиницю рА якщо } A -$$

однозарядний іон; z_A – число, за знаком і величиною рівне заряду визначуваного іона А; $k_{A,B}$ – потенціометричний коефіцієнт селективності, який характеризує здатність електрода розрізняти визначуваний іон А та сторонній іон В; a_A, a_B – активності визначуваного та стороннього іону, відповідно.

Зв'язок *активності* (термодинамічна концентрація) та загальної аналітичної концентрації виражається рівнянням:

$$a = \gamma \cdot C, \quad (2.5)$$

де γ - коефіцієнт активності, величина якого залежить від іонної сили розчину I :

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i C_i \cdot z_i^2, \quad (2.6)$$

де C_i, z_i - концентрація (моль·л⁻¹) та заряд кожного іону, що входять до складу розчину.

В рамках теорії Дебая-Хюккеля коефіцієнт активності окремого іона обчислюють за формулами:

$$\text{Для } I \leq 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \quad -\lg \gamma = A \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}, \quad (2.7)$$

де A - стала, що залежить від температури та діелектричної проникненості розчинника; для водних розчинів при 25 °С $A=0,509$;

$$\text{для } 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} < I < 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}: -\lg \gamma = A \cdot z^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}}, \quad (2.8)$$

де B - стала, що залежить від температури та діелектричної проникненості розчинника; для водних розчинів при 25 °С $B = 0,3310^8$; a

- ефективний діаметр іону, в середньому $a = (3-4) \cdot 10^{-8}$; отже $B \cdot a \approx 1$;

для $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} < I \leq 3,0 \cdot 10^{-1} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$:

$$-\lg \gamma = A \cdot z^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}} + b \cdot I, \quad (2.9)$$

де b - виправний коефіцієнт, для багатьох 1-1 та 1-2 зарядних електролітів $b=2 \cdot 10^{-1}$.

В більшості практичних досліджень для підтримання сталої іонної сили розчину до аналізу додають розчин *індиферентного електроліту*.

Як електроди порівняння в потенціометрії найчастіше застосовують металічні електроди II роду – каломельні та хлоридсрібні. Склад та їх скорочені позначення наведено в табл. 6 Додатку.

З використанням наведених рівнянь можна:

1. розрахувати потенціал індикаторного електрода в розчині заданого складу;

2. розрахувати при заданому потенціалі співвідношення активностей (концентрацій) окисленої та відновленої форм в розчині, що аналізують;

3. розрахувати концентрацію окисленої та відновленої форм;

4. оцінити величину потенціометричного коефіцієнту селективності;

5. оцінити похибку визначення концентрації іона за допомогою ІСЕ в присутності сторонніх іонів;

6. оцінити величини констант хімічних рівноваг, зокрема, констант розчинності K_S та добутоків розчинності DP осадів, констант кислотності й основності протолітів K_A й K_B , констант стійкості комплексів β .

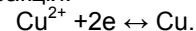
Приклади розв'язку задач.

Приклад 1.

Розрахуйте потенціал мідного електрода в розчині, що містить 0,01 моль·л⁻¹ купруму (II) нітрату та 0,01 моль·л⁻¹ купруму (II) сульфату. Оцініть помилку, що буде внесено в розрахунки, якщо не враховувати іонну силу розчину.

Розв'язок:

Індикаторний електрод – металічний, I роду, потенціалутворюючою є реакція:



Потенціал електрода розраховуємо за рівнянням Нернста:

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg a_{\text{Cu}^{2+}},$$

З Додатка (табл.5) маємо $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,337 \text{ В}$.

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

$$E = 0,337 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg(0,01 + 0,01) = 0,287 \text{ В}.$$

З урахуванням іонної сили розчину:

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

Оскільки $I \leq 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, то $\gamma_{\text{Cu}^{2+}}$ розраховуємо за формулою (2.8):

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

$$\gamma_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-0,42504} = 0,37580;$$

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = \gamma_{\text{Cu}^{2+}} \cdot C = 0,37580 \cdot 0,02 = 0,00752 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1};$$

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

Помилка, що вноситься в розрахунок без урахування іонної сили розчину: $0,287 - 0,274 = 0,013 \text{ В}$

$$\text{або } \frac{0,013}{0,274} \cdot 100\% = 4,74\%.$$

Приклад 2.

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

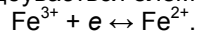
Розв'язок:

Оскільки $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771 \text{ В}$ (табл. 5), а $E_{\text{НКЕ}} = 0,241 \text{ В}$ (табл. 6), то в

даній комірці індикаторний платиновий електрод є катодом, а НКЕ – анодом.

$$\text{За (2.1) } E_k = E + E_a = 0,558 + 0,241 = 0,799 \text{ В}.$$

На поверхні платинового електрода (металічний, інертний) відбувається електрохімічна реакція:



Залежність потенціалу катода від співвідношення $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ визначається рівнянням Нернста (2.3):

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

отже

$$\lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{E_k - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0}{0,059} = \frac{0,799 - 0,771}{0,059} = 0,475;$$

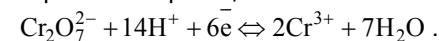
$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 10^{0,475} = 2,98.$$

Приклад 3.

Виведіть залежність від рН формального потенціалу електрохімічної системи $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ та оцініть придатність біхромат-іону як окисника.

Розв'язок:

Потенціал наведеної системи виникає внаслідок протікання електрохімічної реакції:



За інших умов потенціал системи можна розрахувати за рівнянням Нернста (2.3):

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

За сталих концентрацій $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ та Cr^{3+} :

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

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

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

Видно, що із зростанням рН розчину потенціал електрохімічної системи $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ швидко зміщується у від'ємну область. Тому, біхромат-іон найбільш придатний як окисник в сильно кислих розчинах.

Приклад 4.

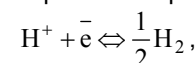
Електрорушійна сила елемента $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{CH}_3\text{COOH}(\text{xM}) || 0,1\text{n XCE}$ дорівнює 0,571 В. Розрахувати рН розчину та загальну концентрацію кислоти.

Розв'язок: Потенціал катода – 0,1н XCE – наведено в табл. 6 додатку, $E_k = 0,288 \text{ В}$.

З рівняння (2.1) маємо:

$$E_a = E_k - \text{ЕРС} = 0,288 \text{ В} - 0,571 \text{ В} = -0,283 \text{ В}$$

Потенціал водневого електрода (анода) зумовлений протіканням електрохімічної реакції:



і за рівнянням Нернста дорівнює:

$$E_a = E_{H^+}^0 / \frac{1}{2}H_2 + 0,059 \cdot \lg \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}^{1/2}} = -0,059 pH, \text{ оскільки } E_{H^+}^0 / \frac{1}{2}H_2 = 0B, \text{ а}$$

$$a_{H^+} \approx C_{H^+} = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, a_{H_2} \approx p_{H_2} = 1 \text{ атм}.$$

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

Оцтова кислота слабка. Отже, згідно протолітичної рівноваги:

$$HAc \Leftrightarrow H^+ + Ac^-, K_a = \frac{[H^+] \cdot [Ac^-]}{[HAc]}.$$

За умовою задачі $[H^+] = [Ac^-]$ і

$$C_{HAc} \approx [HAc] = \frac{[H^+]^2}{K_a} = \frac{(1,2 \cdot 10^{-5})^2}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 8,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Приклад 5.

Який з вказаних напівелементів буде катодом, а який анодом гальванічного елементу в поєднанні один з одним? Наведіть схему елементу та розрахуйте його ЕРС.

а). $Ag | AgNO_3(0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}), KBr(0,4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1})$

б). $Hg | HgY^{2-}(7,24 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}), Y^{4-}(2,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1})$

Розв'язок:

Спосіб 1. В утворенні потенціалу напівелемента а). беруть участь реакції:

$$\text{електрохімічна} \quad Ag^+ + e^- \Leftrightarrow Ag \quad E_{Ag^+/Ag}^0 = 0,799B$$

$$\text{хімічна} \quad Ag^+ + Br^- \Leftrightarrow AgBr \quad DP_{AgBr} = 5,2 \cdot 10^{-13}$$

$$E_a = E_{Ag^+/Ag}^0 - 0,059 \cdot \lg \frac{[Br^-]}{DP_{AgBr}} = 0,799 + 0,059 \cdot \lg \frac{5,2 \cdot 10^{-13}}{0,4 - 0,01} = 0,098B$$

Спосіб 2. Сумарну рівновагу процесу відновлення можна записати рівнянням:

$$AgBr + e^- \Leftrightarrow Ag + Br^- \quad E_{AgBr^+/Ag, Br^-}^0 = 0,072B$$

$$E_a = E_{AgBr^+/Ag, Br^-}^0 - 0,059 \cdot \lg [Br^-] = 0,072 - 0,059 \cdot \lg(0,4 - 0,01) = 0,096B$$

В напівелементі б). відбуваються реакції:

$$\text{електрохімічна} \quad Hg^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Hg \quad E_{Hg^{2+}/Hg}^0 = 0,854B$$

$$\text{хімічна} \quad Hg^{2+} + Y^{4-} \Leftrightarrow HgY^{2-} \quad \beta_{HgY^{2-}} = 6,3 \cdot 10^{21}$$

Отже, потенціал б). можна розрахувати:

$$E_{\sigma} = E_{Hg^{2+}/Hg}^0 - \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{[Y^{4-}] \cdot \beta_{HgY^{2-}}}{[HgY^{2-}]} = 0,854 - \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{6,3 \cdot 10^{21} \cdot 2 \cdot 10^{-5}}{7,24 \cdot 10^{-4}} = 0,257B$$

Потенціал б). також можна розрахувати за сумарним рівнянням електрохімічного процесу:

$$HgY^{2-} + 2e^- \Leftrightarrow Hg + Y^{4-} \quad E_{HgY^{2-}/Hg}^0 = 0,211B$$

$$E_{\sigma} = E_{HgY^{2-}/Hg, Y^{4-}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{[HgY^{2-}]}{[Y^{4-}]} = 0,211 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{7,24 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-5}} = 0,257B$$

Оскільки $E_b > E_a$, напівелемент б). буде катодом гальванічного елементу в поєднанні з а).

Схема елементу: $Ag | AgNO_3(0,01M), KBr(0,4M) || HgY^{2-}(7,24 \cdot 10^{-4}M), Y^{4-}(2,0 \cdot 10^{-5}M) | Hg$.

ЕРС елементу: $E = 0,257 - 0,096 = 0,161B$.

Значення констант, що необхідні для розв'язання задачі наведено в табл.5 та табл.8.

Приклад 6.

Схематично зобразіть комірку для визначення $[S^{2-}]$ із срібним індикаторним електродом (катод) та 1 моль-екв l^{-1} каломельним електродом (НКЕ) порівняння. Виведіть рівняння, що пов'язує ЕРС комірки з рS (якщо $E_f=0$).

Розв'язок:

Для того, щоб потенціал срібного електроду визначався концентрацією сульфід-іону, електрод необхідно або занурити в насичений розчин Ag_2S , або вкрити його поверхню шаром цієї сполуки. На катоді відбуватиметься реакція:

$Ag_2S + 2e^- \Leftrightarrow 2Ag + S^{2-}$ і потенціал можна розрахувати за рівнянням:

$$E_k = E_{Ag_2S/Ag, S^{2-}}^0 - \frac{0,059}{2} \lg [S^{2-}] = E_{Ag_2S/Ag, S^{2-}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot pS.$$

Потенціал аноду – стала величина ($E_a = E_{НКЕ} = 0,241B$).

$$\text{Вимірний потенціал комірки } E = E_k - E_a = E_{Ag_2S/Ag,S^{2-}}^0 + \frac{0,059}{2} pS - E_a,$$

формула для розрахунку :

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

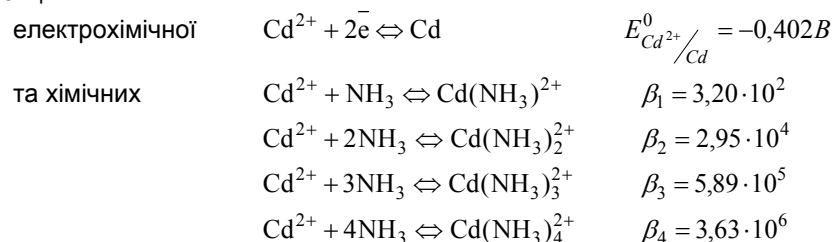
Схема комірки: $Hg | Hg_2Cl_2(тв), KCl(нас) || S^{2-}(a_x), Ag_2S(тв) | Ag$

Приклад 7.

Розрахуйте потенціал кадмієвого електроду, зануреного в $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ розчин $Cd(NO_3)_2$ в буферній суміші NH_3 , NH_4^+ (загальна концентрація $0,1$ моль·л⁻¹) та рН 9,0. Вважайте, що коефіцієнти активності дорівнюють одиниці.

Розв'язок:

Потенціал кадмієвого електроду виникає внаслідок протікання реакцій:



та розраховується за рівнянням Нернста:

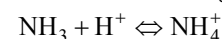
$$E = E_{Cd^{2+}/Cd}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[Cd^{2+}].$$

Рівноважну концентрацію іонів кадмію розрахуємо з рівняння матеріального балансу:

$$C_{Cd} = [Cd^{2+}] + [Cd(NH_3)^{2+}] + [Cd(NH_3)_2^{2+}] + [Cd(NH_3)_3^{2+}] + [Cd(NH_3)_4^{2+}] = [Cd^{2+}] \cdot (1 + [NH_3] \cdot \beta_1 + [NH_3]^2 \cdot \beta_2 + [NH_3]^3 \cdot \beta_3 + [NH_3]^4 \cdot \beta_4)$$

$$[Cd^{2+}] = \frac{C_{Cd}}{1 + [NH_3] \cdot \beta_1 + [NH_3]^2 \cdot \beta_2 + [NH_3]^3 \cdot \beta_3 + [NH_3]^4 \cdot \beta_4}.$$

Рівновага між NH_3 та NH_4^+ в описується рівнянням:



$$K_a = \frac{[NH_3] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{[NH_3] \cdot [H^+]}{C_{NH_3} - [NH_3]}.$$

Рівноважну концентрацію амоніаку розрахуємо:

$$[NH_3] = \frac{K_a \cdot C_{NH_3}}{K_a + [H^+]}. \text{ При рН } 9,0 \text{ } [H^+] = 1 \cdot 10^{-9}.$$

$$[NH_3] = \frac{5,68 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1}{5,68 \cdot 10^{-10} + 1 \cdot 10^{-9}} = 0,036 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Рівноважна концентрація іонів кадмію:

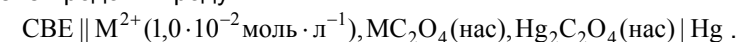
$$[Cd^{2+}] = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{1 + 0,036 \cdot 3,20 \cdot 10^2 + (0,036)^2 \cdot 2,95 \cdot 10^4 + (0,036)^3 \cdot 5,89 \cdot 10^5 + (0,036)^4 \cdot 3,63 \cdot 10^6} = 1,19 \cdot 10^{-4}$$

Отже, потенціал кадмієвого електроду дорівнює:

$$E = -0,402 + \frac{0,059}{2} \lg 1,19 \cdot 10^{-4} = -0,518B.$$

Приклад 8.

Для визначення ДР малорозчинної сполуки MC_2O_4 , де М – невідомий метал, що не дає оберненої електрохімічної реакції, застосували комірку з електродом III роду:



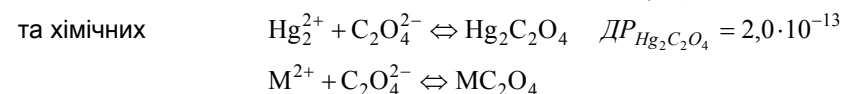
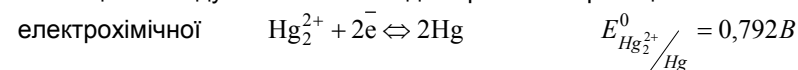
Вимірний при $25^\circ C$ потенціал комірки становив $0,613$ В. Розрахуйте ДР MC_2O_4 .

Розв'язок:

Потенціал катоду розрахуємо за рівнянням (2.1):

$$E_k = EPC - E_a = 0,613 - 0,000 = 0,613B.$$

Потенціал катоду виникає внаслідок протікання реакцій:



та розраховується за рівнянням Нернста:

$$E_k = E_{Hg_2^{2+}/Hg}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[Hg_2^{2+}] = E_{Hg_2^{2+}/Hg}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{DP_{Hg_2C_2O_4} \cdot [M^{2+}]}{DP_{MC_2O_4}}.$$

Отже, ДР MC_2O_4 можна розрахувати за рівнянням:

$$\lg DP_{MC_2O_4} = \frac{E_{Hg_2C_2O_4}^0 + \frac{0,059}{2} \lg(DP_{MC_2O_4} \cdot [M^{2+}] - E_k)}{\frac{0,059}{2}} =$$

$$= \frac{0,792 + \frac{0,059}{2} \lg(2,0 \cdot 10^{-13} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2}) - 0,613}{\frac{0,059}{2}} = -8,636$$

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

Приклад 4.

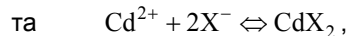
Розрахуйте розчинність CdX_2 , якщо для комірки $Cd | CdX_2(\text{нас}), X^-(0,01M) || Hn$ КЕ вимірний потенціал становив 0,971В.

Розв'язок:

Потенціал катоду – 1 н КЕ – наведено в табл. 6 додатку, $E_k = 0,280$ В.

За (2.1) потенціал індикаторного електроду дорівнює: $E_a = E_k - E = 0,280 - 0,971 = -0,691$ В.

На аноді відбуватимуться реакції: $Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$ $E_{Cd^{2+}/Cd}^0 = -0,402$ В



а його потенціал визначатиметься:

$$E_a = E_{Cd^{2+}/Cd}^0 + \frac{0,059}{2} \lg DP_{CdX_2} - 0,059 \cdot \lg[X^-].$$

$$\lg DP_{CdX_2} = \frac{2}{0,059} (E_a - E_{Cd^{2+}/Cd}^0 + 0,059 \cdot \lg[X^-]) =$$

Отже,

$$= \frac{2}{0,059} (-0,691 + 0,402 + 0,059 \cdot \lg 1,0 \cdot 10^{-2}) = -13,80,$$

$$DP_{CdX_2} = 1,6 \cdot 10^{-14}, \quad s_{CdX_2} = [Cd^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{DP_{CdX_2}}{4}} = 1,6 \cdot 10^{-5}.$$

Приклад 7.

Коефіцієнт вибіркової скляного H^+ -чутливого електроду відносно Na^+ дорівнює $1,0 \cdot 10^{-11}$. Яку помилку у визначенні рН буде внесено при аналізі $0,05$ моль \cdot л $^{-1}$ розчину NaOH.

Розв'язок:

В $0,05$ моль \cdot л $^{-1}$ розчині NaOH концентрація гідроксид-іонів дорівнює:

$$[OH^-] = C_{NaOH} = 0,05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, \quad pOH = -\lg 0,05 = 1,30.$$

Отже $pH = 14 - pOH = 14 - 1,30 = 12,70$ і $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-12,70} = 2 \cdot 10^{-13}$

Потенціал скляного електроду в цих умовах за (2.4) дорівнюватиме:

$$E = Const + s \cdot \lg([H^+] + k_{H^+/Na^+} \cdot [Na^+]).$$

Якщо вважатимемо, що на потенціал електроду не впливають іони натрію, то вимірний потенціал обчислюємо наступним чином:

$$E = Const + s \cdot \lg[H^+].$$

Тому, помилково визначена концентрація іонів водню буде більшою за їх реальний вміст:

$$[H^+] = [H^+] + k_{H^+/Na^+} \cdot [Na^+] = 7 \cdot 10^{-13}, \quad pH' = 12,20,$$

і помилка сягає $pH - pH' = 12,70 - 12,20 = 0,50$ одиниць рН, або

$$\frac{pH - pH'}{pH} = \frac{0,50}{12,70} \cdot 100\% = 4\%.$$

Приклад 8.

Вміст іонів Ca^{2+} в морській воді визначали методом добавок, застосовуючи Ca^{2+} -чутливий мембранний електрод. Результати наведено в таблиці:

Розчин	E, мВ
50 мл аналіту	-53,0
50 мл аналіту + 1,0 мл стандартного $5,0 \cdot 10^{-2}$ М розчину $Ca(NO_3)_2$	-44,2

Розрахуйте вміст Ca^{2+} в зразку морської води в г/л, якщо для отримання досліджуваного розчину (аналіту) 10,0 мл морської води розбавили в мірній колбі на 100,0 мл дистильованою водою, а кутовий нахил градуального графіку відповідає теоретичному значенню.

Розв'язок:

За умов задачі потенціал Ca^{2+} -чутливого електроду до введення добавки становив: $E_x = Const + s \cdot \lg C_x,$

$$\text{Після введення добавки: } E_{x+\Delta} = Const + s \cdot \lg C_{x+\Delta},$$

де C_x та $C_{x+\Delta}$ - концентрації Ca^{2+} в аналіті до та після введення добавки, відповідно.

Розв'язуючи систему рівнянь, отримуємо:

$$C_x = \frac{C_{ст} \cdot V_{ст}}{V + V_{ст}} \cdot \left(10^{\frac{\Delta E}{s}} - \frac{V}{V + V_{ст}}\right)^{-1} =$$

$$= \frac{5 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 1 \text{ мл}}{(50 + 1) \text{ мл}} \cdot \left(10^{\frac{(-44,2+53) \text{ мВ}}{29,5 \text{ мВ}}} - \frac{50 \text{ мл}}{(50 + 1) \text{ мл}}\right)^{-1} = 9,73 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Активну концентрацію іонів кальцію в морській воді розрахуємо за рівнянням:

$$C = \frac{C_x \cdot V_x \cdot M_M}{V_{пр}} = \frac{9,73 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 100 \text{ мл} \cdot 40 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}}{10 \text{ мл}} = 0,389 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$$

Задачі для самостійного розв'язування

1. Розрахуйте стандартний потенціал напівреакції $\text{Ag}_2\text{S}(\text{тв}) + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{Ag}(\text{тв}) + \text{S}^{2-}$. Чому дорівнює pS , якщо потенціал напівелемента дорівнює $-0,445 \text{ В}$?
2. Розрахуйте стандартний потенціал напівреакції: $\text{HgY}^{2-} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Hg}(\text{рід.}) + \text{Y}^{4-}$, де Y^{4-} аніон етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТО).
3. Знайдено, що потенціал комірки: *скляний електрод* | H^+ (а) || *НКЕ* дорівнює $0,210 \text{ В}$, якщо скляний електрод занурено в розчин з pH $4,01$. При заміні буферного розчину на досліджуваний встановилося значення потенціалу $0,483 \text{ В}$. Розрахуйте pH та активність іонів водню в досліджуваному розчині.
4. Електрохімічний потенціал елемента $\text{Pt}(\text{H}_2)$ | розчин HNO_3 || 1 н *КЕ* становить $0,571 \text{ В}$. Розрахуйте активність, концентрацію іонів водню та pH розчину.
5. Розрахуйте різницю потенціалів між електродами в елементі Pt | досліджуваний розчин || $0,1 \text{ н}$ *КЕ*, якщо 200 мл досліджуваного розчину містить $19,5 \text{ г}$ K_2CrO_4 та 15 г CrCl_3 , pH $3,0$.
6. Розрахуйте електрохімічний потенціал комірки $\text{Pt}(\text{H}_2)$ | CH_3COOH ($1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) || НСООН ($0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) | $\text{Pt}(\text{H}_2)$.
7. Розрахуйте pCa , якщо потенціал комірки: Hg | HgY^{2-} ($3,37 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), Y^{4-} ($2,26 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), Ca^{2+} ($x \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) || *НКЕ* дорівнює $-0,269 \text{ В}$. Розчин достатньо лужний, тому можна вважати, що Y^{4-} повністю зв'язаний в CaY^{2-} .
8. Розрахуйте потенціал комірок Hg | Hg^{2+} ($3,1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$) || $0,1 \text{ н}$ *КЕ* та Hg | Hg^{2+} ($3,2 \cdot 10^{-6} \text{ М}$), KCl ($0,02 \text{ М}$) || $0,1 \text{ н}$ *КЕ*. Потенціалом рідинного з'єднання знехтуйте.
9. Було знайдено, що потенціал комірки Pt | хінгідрон (нас.), H^+ ($x \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) || *НКЕ* дорівнює $-0,313 \text{ В}$. Яке значення pH розчину, якщо

потенціал рідинного з'єднання вважати рівним нулю, а $E^\circ_{\text{хінг}} = 0,699 \text{ В}$?

10. Встановлено, що потенціал комірки: мембранний Mg^{2+} -селективний електрод | Mg^{2+} ($a=9,62 \cdot 10^{-3} \text{ М}$) || *НКЕ* дорівнює $0,367 \text{ В}$. При заміні розчину Mg^{2+} з цією активністю на розчин аналіту, потенціал став рівним $0,544 \text{ В}$. Розрахуйте pMg в аналіті.
11. Який з вказаних напівелементів буде катодом, а який анодом *ГЕ* в поєднанні із стандартним водневим електродом? Розрахуйте *ЕРС* кожного з утворених *ГЕ*. а) Pt | Sn^{4+} ($0,2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), Sn^{2+} ($0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), б) Ag | AgBr (нас), KBr ($1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), в) Pt | Fe^{3+} ($0,2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), Fe^{2+} ($0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), г) Ag | AgJ (нас), KJ ($2,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$).
12. Встановіть, буде напівелемент $\text{Pt}(\text{H}_2)$ | H^+ ($a=0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) катодом, чи анодом гальванічного елемента в поєднанні з $1,0 \text{ н}$ *КЕ*. Наведіть схему *ГЕ* та розрахуйте його *ЕРС*.
13. Встановіть, буде напівелемент Hg | HgY^{2-} ($1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), MgY^{2-} ($5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), Mg^{2+} ($2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) катодом, чи анодом гальванічного елемента в поєднанні з $1,0 \text{ н}$ *КЕ*. Наведіть схему *ГЕ* та розрахуйте його *ЕРС*.
14. Виведіть залежність від pH формального потенціалу електрохімічної системи $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ та оцініть придатність перманганат-іону як окисника.
15. В якій області pH H_2O_2 проявляє властивості окисника, а в якій – відновника? Підтвердіть розрахунками.
16. Дайте схематичне зображення комірки для визначення $p\text{CO}_3$ із срібним індикаторним електродом та $0,1 \text{ н}$ *ХСЕ* порівняння. Складіть рівняння, яке описує залежність потенціалу комірки від концентрації CO_3^{2-} . Вважайте, що потенціалом рідинного з'єднання можна знехтувати, необхідні концентрації дорівнюють $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, індикаторний електрод є катодом.
17. Схематично зобразіть комірку для визначення концентрації Ca^{2+} із ртутним індикаторним електродом як катодом та *НКЕ* як анодом. Виведіть рівняння, яке пов'язує потенціал комірки з pCa , якщо потенціал рідинного з'єднання дорівнює нулю.
18. Дайте схематичне зображення комірки для визначення $p\text{CrO}_4^{2-}$ із свинцевим індикаторним електродом та стандартним водневим електродом порівняння. Складіть рівняння, яке описує залежність потенціалу комірки від концентрації визначуваної речовини. Вважайте, що потенціалом рідинного з'єднання можна знехтувати. Розрахуйте $p\text{CrO}_4^{2-}$ в розчині, насиченому PbCrO_4 .

19. Дайте схематичне зображення комірки для визначення концентрації Tl^{3+} з платиновим індикаторним електродом. Складіть рівняння, що описує залежність потенціалу комірки від концентрації аналіту. Вважайте, що потенціалом рідинного з'єднання можна знехтувати, необхідні концентрації дорівнюють $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹, індикаторний електрод є катодом.
20. Розрахуйте потенціал срібного електроду, зануреного в $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ розчин $AgNO_3$ в буферній суміші NH_3 , NH_4^+ (загальна концентрація $0,1$ моль·л⁻¹) та рН $10,0$. Вважайте, що коефіцієнти активності дорівнюють одиниці.
21. ЕРС електрохімічної комірки $H_2(1\text{атм}), Pt | H^+(1,0\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}) || HX(1,0 \cdot 10^{-1}\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}), AgX(\text{нас}) | Ag$ при 25°C становить $0,281\text{В}$. Розрахуйте ДР та ДА AgX .
22. Розчин $Ca(NO_3)_2$ стандартизували комплексометричним титруванням з потенціометричною індикацією кінцевої точки титрування (ктт). Для цього до аналіту додали розчин HgY^{2-} (рівноважна концентрація $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹), занурили ртутний індикаторний електрод, СВЕ порівняння і відтитрували розчином Na_2Y . Складіть схему комірки, вкажіть до якого типу відноситься індикаторний електрод та розрахуйте його потенціал в ктт. Вважайте іонну силу розчину рівною одиниці.
23. Для визначення рН розчину використали хінгидронний індикаторний електрод та НКЕ порівняння. Вимірний потенціал становив $0,135\text{В}$. Розрахуйте рН розчину та зобразіть схему комірки.
24. Встановлено, що вимірний потенціал комірки: $Pt, H_2(1\text{ атм}) | HA(0,3\text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}), NaA(0,2\text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}) || \text{НКЕ}$ дорівнює $0,741\text{В}$. Розрахуйте константу кислотності HA , нехтуючи потенціалом рідинного з'єднання.
25. Для визначення константи основності аміна RNH_2 виміряли ЕРС комірки: $Pt, H_2(1\text{ атм}) | RNH_2(5,4 \cdot 10^{-2}\text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}), RNH_3Cl(7,5 \cdot 10^{-2}\text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}) || H^+(1,0\text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}) | Pt, H_2(1\text{ атм})$. При 25°C ЕРС становила $0,481\text{В}$. Розрахуйте K_b аміна, нехтуючи потенціалом рідинного з'єднання.
26. Розрахуйте ДР та ДА $AgCl$ при 18°C , якщо потенціал срібного електроду, зануреного в насичений розчин $AgCl$, дорівнює $0,518\text{В}$ відносно стандартного водневого електрода.
27. Свинцевий електрод занурили в розчин, насичений $PbOHBr$ з рівноважною концентрацією Br^- $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ та рН $8,0$ й з'єднали зі стандартним водневим електродом. ЕРС утвореної комірки дорівнював $0,303\text{В}$. Зобразіть схему комірки та розрахуйте ДР($PbOHBr$).

28. ЕРС гальванічного елемента (ГЕ):
 $Zn | ZnX_4^{2-}(6,0 \cdot 10^{-2}\text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}), X^-(1,5 \cdot 10^{-1}\text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}) ||$
 $|| H^+(1,0\text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}) | Pt, H_2(1\text{атм})$

дорівнює $1,072\text{В}$. Розрахуйте β_4 для ZnX . Вважайте коефіцієнти активності рівними одиниці.

29. ЕРС ГЕ:
 $0,1\text{ н } XCE || HgL_2(2,5 \cdot 10^{-3}\text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}), NaL(5,0 \cdot 10^{-2}\text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}) | Hg$
дорівнює $0,317\text{В}$. Розрахуйте β_2 для комплексу HgL_2 , вважаючи коефіцієнти активності рівними одиниці.

30. В $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ розчині $Zn(II)$ з рівноважною концентрацією NH_3 $1,0$ моль·л⁻¹ електролізом осадили $99,9\%$ цинку. Розрахуйте потенціал індикаторного електроду, зануреного в розчин після електролізу.

31. В розчині з вихідною концентрацією $Cd(II)$ $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ і NH_3 $1,0$ моль·л⁻¹ провели електроліз при $E_k = -0,880\text{В}$. Розрахуйте вміст $Cd(NH_3)_4^{2+}$ в розчині після електролізу у відсотках.

32. Встановлено, що вимірний потенціал комірки: $\text{НКЕ} || VO^{2+}, VO_2^+, HCl(1,0 \cdot 10^{-2}\text{ М}) | Pt$ дорівнює $0,640\text{В}$. Розрахуйте співвідношення $[VO^{2+}]/[VO_2^+]$ у розчині.

33. Вимірний потенціал комірки:
 $H_2(1\text{атм}), Pt | H^+(1,0\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}) || Ce^{3+}, Ce^{4+}, HNO_3(1,0\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}) | Pt$
становив $1,622\text{В}$. Розрахуйте співвідношення $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ у розчині.

34. $50,0\text{ мл } 0,001\text{ моль} \cdot \text{екв} \cdot \text{л}^{-1}$ розчину барію(II) титрували $0,002\text{ моль} \cdot \text{екв} \cdot \text{л}^{-1}$ розчином ЕДТО, обидва розчини містять $0,100\text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NH_3 та $0,018\text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NH_4Cl для створення рН $10,0$. Розрахуйте потенціал ртутного індикаторного електроду: $Hg | HgY^{2-}, BaY^{2-}, Ba^{2+}$, після додавання 20 мл , 30 мл титранту та в т.е., якщо рівноважна концентрація HgY^{2-} дорівнює $2 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹, коефіцієнти активності рівні одиниці.

35. Потенціометричне визначення Cu^{2+} в морській воді проводили методом добавок. Результати наведено в таблиці:

Склад розчину	$E, \text{ мВ}$
40 мл морської води	-153,4
40 мл морської води + 0,1 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль·л ⁻¹ стандартного розчину Cu^{2+}	-110,1

Розрахуйте вміст Cu^{2+} в морській воді в $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$, якщо кут нахилу градувального графіку дорівнює теоретичному значенню.

36. В досліджуваному розчині ($V = 25$ мл) потенціал Cu^{2+} -селективного електрода дорівнює 190 мВ. Після додавання 0,50 мл $0,15$ моль $\cdot\text{л}^{-1}$ розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ він збільшився до 205 мВ. Розрахуйте скільки купрум (в г) містилося в аналіті, якщо відомо, що крутизна градувального графіку на 3 мВ нижче теоретичного значення.
37. Вміст NO_3^- у воді визначали методом добавок, застосовуючи NO_3^- -чутливий мембранний електрод. Результати наведено в таблиці:

Склад розчину	E , мВ
25 мл аналіту	53,0
25 мл аналіту + 0,1 мл $5,0\cdot 10^{-3}$ М стандартного розчину NaNO_3	44,2

Розрахуйте вміст NO_3^- в зразку води в $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$, якщо для отримання досліджуваного розчину до 15,0 мл зразку в мірній колбі на 50,0 мл додали 10 мл індиферентного електроліту та розбавили до мітки дистильованою водою. Крутизна градувального графіку відповідає теоретичному значенню.

38. Вміст K^+ в крові визначали методом добавок із застосуванням K^+ -чутливого мембранного електрода. Для аналізу 1 мл зразку крові розбавили до 10 мл та виміряли потенціал мембранного електрода. Він становив 51,1 мВ. Після додавання 0,1 мл $5,0\cdot 10^{-2}$ моль $\cdot\text{л}^{-1}$ стандартного розчину K^+ потенціал збільшився до 60,8 мВ. Розрахуйте вміст K^+ в крові.
39. Вміст Ca^{2+} в питній воді визначали методом стандартних розчинів із застосуванням Ca^{2+} -чутливого мембранного електрода. До 10 мл аналіту додали 10 мл $1,0$ моль $\cdot\text{л}^{-1}$ розчину KNO_3 та виміряли потенціал електрода. Він становив $-0,084$ В. Потенціал цього ж електрода, зануреного в розчин, отриманий змішуванням 10 мл стандартного $1,0\cdot 10^{-3}$ моль $\cdot\text{л}^{-1}$ розчину Ca^{2+} та 10 мл $1,0$ моль $\cdot\text{л}^{-1}$ розчину KNO_3 , становив $-0,109$ В. Розрахуйте вміст Ca^{2+} в питній воді (в $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$). Кут нахилу градувального графіку дорівнює теоретичному значенню.
40. Вміст Mg^{2+} в питній воді визначали методом стандартних розчинів із застосуванням Mg^{2+} -чутливого мембранного електрода. Для приготування досліджуваного розчину пробу розбавили індиферентним електролітом вдвічі та виміряли потенціал електрода. Він становив $-0,108$ В. Потенціал цього ж електрода, зануреного в розчин, отриманий змішуванням 10 мл стандартного $1,0\cdot 10^{-3}$ моль $\cdot\text{л}^{-1}$ розчину Mg^{2+} та 10 мл індиферентного електроліту, становив $-0,072$ В. Розрахуйте вміст Mg^{2+} в питній воді (в $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$). Кут

нахилу градувального графіку на 5 мВ вище теоретичного значення.

41. Встановлено, що коефіцієнт вибірковості NH_4^+ -чутливого електрода відносно іонів H^+ становить $1,6\cdot 10^{-2}$. Розрахуйте відносну похибку при визначенні концентрації NH_3 в $0,05$ моль $\cdot\text{л}^{-1}$ розчині амоніаку у воді.
42. Потенціометричний коефіцієнт вибірковості скляного Li^+ -чутливого електрода відносно іонів Na^+ дорівнює 0,3. Чи можна визначити $1,0\cdot 10^{-5}$ моль $\cdot\text{л}^{-1}$ Li^+ у присутності 2-кратного надлишку Na^+ ? Якщо так, розрахуйте відносну похибку.
43. При якому рН розчину відносна похибка визначення концентрації Na^+ методом прямої потенціометрії із застосуванням скляного Na^+ -селективного електрода в розчині $5,0\cdot 10^{-2}$ моль $\cdot\text{л}^{-1}$ NaNO_3 , не перевищуватиме 1%. Відомо, що $k_{\text{Na}^+/\text{H}^+} = 1,0\cdot 10^3$.
44. При якій концентрації Cl^- відносна похибка визначення концентрації NO_3^- методом прямої потенціометрії із застосуванням NO_3^- -селективного мембранного електрода в $0,01$ моль $\cdot\text{л}^{-1}$ розчині KNO_3 не перевищуватиме 1%. Відомо, що $k_{\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-} = 6,0\cdot 10^{-3}$.
45. Оцініть потенціометричний коефіцієнт вибірковості Br^- -селективного електрода з твердою мембраною на основі суміші $\text{AgBr}/\text{Ag}_2\text{S}$ по відношенню до SCN^- .
46. При роботі зі скляним Mg^{2+} -селективним електродом отримали такі дані:

Склад розчину	E , мВ
$1,0\cdot 10^{-3}$ моль $\cdot\text{л}^{-1}$ MgCl_2	20
$1,0\cdot 10^{-3}$ моль $\cdot\text{л}^{-1}$ MgCl_2 , $1,0\cdot 10^{-1}$ моль $\cdot\text{л}^{-1}$ KCl	22

Оцініть величину потенціометричного коефіцієнта вибірковості, враховуючи, що крутизна градувального графіку дорівнює теоретичному значенню, а іонною силою розчину можна знехтувати.

47. При роботі з плівковим NO_3^- -селективним електродом отримали такі дані:

Склад розчину	E , мВ
$1,0\cdot 10^{-4}$ моль $\cdot\text{л}^{-1}$ NaNO_3	300
$1,0\cdot 10^{-4}$ моль $\cdot\text{л}^{-1}$ NaNO_3 , $1,0\cdot 10^{-1}$ моль $\cdot\text{л}^{-1}$ NaF	280

Оцініть величину потенціометричного коефіцієнта вибірковості, враховуючи, що крутизна градувального графіку дорівнює теоретичному значенню, а іонною силою розчину можна знехтувати.

48. При роботі з Ca^{2+} -селективним електродом отримали такі дані:

Склад розчину	E , мВ
25 мл $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль·л ⁻¹ CaCl ₂	31
25 мл $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль·л ⁻¹ CaCl ₂ + 5 мл $1,0$ моль·л ⁻¹ KCl	35

Оцініть величину потенціометричного коефіцієнта вибірковості, враховуючи, що крутизна градувального графіку дорівнює теоретичному значенню, а іонною силою розчину можна знехтувати.

49. Обчисліть потенціал скляного рН-чутливого електрода ($Const = 0,35$ В, s – відповідає теоретичному значенню), зануреного в розчин, отриманий змішуванням 30 мл $0,10$ моль·л⁻¹ H₃PO₄ та 30 мл $0,10$ моль·л⁻¹ NaOH.
50. Обчисліть потенціал скляного рН-чутливого електрода ($Const = 150$ мВ, s – на 3 одиниці менше за теоретичне значення), зануреного в розчин $0,1$ моль-екв·л⁻¹ хлороводневої кислоти, на 75% відтитрованої $0,1$ моль-екв·л⁻¹ розчином NaOH.
51. Розрахуйте потенціал скляного рН-чутливого електрода ($Const = 0,28$ В, $s = 0,05$ В), зануреного в 10 мл розчину $0,1$ моль-екв·л⁻¹ оцтової кислоти, відтитрованої $0,1$ моль-екв·л⁻¹ розчином NaOH до точки еквівалентності.
52. Визначте ЕРС ГЕ, складеного з хінгдронного індикаторного електрода та 1,0 н КЕ порівняння, при титруванні $0,1$ моль·л⁻¹ розчину бензойної кислоти $0,1$ моль·л⁻¹ розчином NaOH в точці, коли буде відтитровано 90% кислоти і в точці еквівалентності. Врахуйте розведення розчину.
53. Розрахуйте потенціал платинового електрода (катод) відносно НКЕ в точці еквівалентності для титрування Fe²⁺ розчином MnO₄⁻ (вражайте, що в точці еквівалентності $[H^+] = 0,200$ моль-екв·л⁻¹). Вражайте, що вихідні концентрації всіх розчинів $0,100$ моль·л⁻¹.
54. Розрахуйте потенціал систем в точці еквівалентності для таких реакцій: $Ti^{2+} + Ce^{4+} \leftrightarrow Ti^{3+} + Ce^{2+}$; $Cr_2O_7^{2-} + J^- + H^+ \leftrightarrow Cr^{3+} + J_2 + H_2O$; $Ti^{2+} + Sn^{4+} \leftrightarrow Ti^{3+} + Sn^{2+}$; $MnO_4^- + HNO_2 + H_2O \leftrightarrow Mn^{2+} + NO_3^- + H^+$ при умові, що в точці еквівалентності $[H^+] = 0,1$ моль-екв·л⁻¹.
55. $40,0$ мл $0,100$ моль·л⁻¹ розчину HNO₂ розбавили до $75,0$ мл та відтитрували $0,080$ моль·л⁻¹ розчином Ce⁴⁺. В процесі титрування $[H^+]$ підтримували в розчині рівним $0,90$. Розрахуйте потенціал платинового індикаторного електрода відносно НКЕ порівняння після додавання $5,0$; $60,0$ мл розчину Ce⁴⁺ і в точці еквівалентності.
56. Визначення Sn²⁺ проводили методом потенціометричного титрування стандартним розчином I₃⁻ із застосуванням

платинового індикаторного електрода (катод) та 1,0 н КЕ порівняння. Розрахуйте ЕРС ГЕ в точці еквівалентності. Вражайте, що в точці еквівалентності $[I^-] = 0,400$ моль-екв·л⁻¹, а вихідні концентрації розчинів реагенту і речовини, яка титрується $0,100$ моль·л⁻¹.

57. Розрахуйте потенціал ртутного індикаторного електрода (катод) відносно НКЕ в точці еквівалентності для титрування SCN⁻ стандартним розчином Hg₂(NO₃)₂. Якщо вихідні концентрації всіх розчинів $0,100$ моль·л⁻¹.
58. Розрахуйте потенціал комірки в точці еквівалентності при титруванні U⁴⁺ стандартним розчином MnO₄⁻ з платиновим електродом (вражайте, що в точці еквівалентності $[H^+] = 0,200$ моль-екв·л⁻¹). Індикаторний електрод є катодом, електрод порівняння — НКЕ, та вихідні концентрації розчинів реагенту і речовини, яка титрується $0,100$ моль·л⁻¹.
59. Розрахуйте ЕРС комірки в точці еквівалентності при титруванні Γ розчином Pb(NO₃)₂ із застосуванням свинцевого електрода. При умові, що індикаторний електрод є катодом, електрод порівняння — 1,0 н КЕ, вихідні концентрації розчинів реагенту і речовини, яка титрується $0,100$ моль·л⁻¹.
60. Розрахуйте потенціал срібного електрода (відносно НКЕ) після додавання $5,0$ та $50,0$ мл $0,100$ моль·л⁻¹ розчину AgNO₃ до $50,0$ мл $0,080$ моль·л⁻¹ розчину KSeCN і в точці еквівалентності.

3. Кулонометрія

Кулонометричний аналіз ґрунтується на тому, що розчин аналіту піддають електролізу, вимірюючи кількість електрики, яку витрачено на електрохімічне перетворення (окиснення чи відновлення) речовини. Зв'язок між масою електроперетвореної речовини та кількістю електрики, необхідної для проходження цього процесу, було встановлено в 1834 р. Фарадеєм:

$$m = \nu \cdot M = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F}, \quad (3.1)$$

для речовин у газуватому стані:

$$V = \frac{Q \cdot V_m}{n \cdot F}, \quad (3.2)$$

де ν – кількість моль речовини, моль; m , M – маса та молекулярна (атомна) маса вихідної речовини або продукту електрохімічної реакції, г,

$g \text{ моль}^{-1}$; V , V_m – об'єм та молярний об'єм вихідної речовини або продукту електрохімічної реакції, л моль^{-1} ; Q – кількість витраченої електрики, Кл; n – кількість електронів, що беруть участь в електрохімічній реакції; F – стала Фарадея, Кл моль^{-1} .

Кількість електрики (Q) вимірюють у кулонах (Кл) і фарадеях (F). Один кулон — це кількість електрики (сумарний заряд), що протікає при пропусканні 1 ампера (A) постійного струму протягом 1 секунди. Таким чином, для постійного струму силою I А, що протікає протягом t с, кількість кулонів електрики Q визначається як добуток цих величин:

$$Q = I \cdot t \quad (3.3)$$

Якщо сила струму змінюється в часі, кількість електрики дорівнює:

$$Q = \int_0^t I \cdot dt \quad (3.4)$$

Фарадей (стала Фарадея, F) являє собою кількість електрики, що викликає перетворення 1 моль-еквівалента хімічної сполуки на електроді. Моль-еквівалент речовини в електрохімічних реакціях, як і в усіх реакціях з перебігом електронів, відповідає кількості речовини, яка електроперетворюється при проходженні одного моль електронів. Отже, один фарадей електрики дорівнює:

$$F = e \cdot N_a = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 96487 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1} \approx 96500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1} \quad (3.5)$$

де e – заряд електрона, N_a – число Авогадро.

За рівнянням (3.1) розраховують масу електроперетвореної речовини, її молярну масу (якщо відомі n та m), молярну масу хімічного еквівалента ($\frac{M}{n}$) і молярну масу електрохімічного еквівалента ($\frac{M}{F \cdot n}$).

В багатьох випадках при пропусканні постійного електричного струму в комірці паралельно відбуваються кілька електрохімічних процесів. Для врахування частки електрики, що пішла на підтримання досліджуваного електрохімічного процесу, введено поняття *ефективність струму генерації* (Е.С.Г.), або *вихід за струмом* (B_c , η). Е.С.Г. являє собою відношення кількості речовини, виділеної в процесі електролізу, до теоретично обчисленої за законом Фарадея:

$$\eta = \frac{m}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\% = \frac{m \cdot n \cdot F}{I \cdot t \cdot M} \cdot 100\% \quad (3.4)$$

Для збереження пропорційної залежності між кількістю електрики, яка пройшла через комірку та сумарною кількістю продукта електрохімічної реакції ефективність струму генерації повинна дорівнювати 100%.

Електроліз в кулонометричній комірці можна проводити або при сталій силі струму (*гальваностатична кулонометрія*), або при сталому потенціалі робочого електроду (*потенціостатична кулонометрія*). За методикою проведення кулонометричних визначень розрізняють *пряму та непряму кулонометрію, або кулонометричне титрування*.

Під час проведення кулонометричного титрування, електрика витрачається на генерацію титранта. Оскільки його отримують внаслідок електроокиснення чи електровідновлення допоміжної речовини, розчинника або матеріалу електроду, то 100%-й вихід за струмом забезпечений умовами генерації. За кількістю витраченої електрики можна розрахувати масу визначуваної речовини, якщо є можливість зафіксувати точку еквівалентності. Обов'язкова умова для отримання вірних результатів при розрахунку – урахування стехіометрії електрохімічної реакції отримання титранта та хімічної реакції його взаємодії з визначуваною речовиною.

Приклади розв'язку задач

Приклад 1.

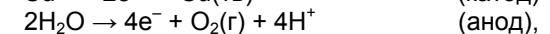
Електроліз підкисленого розчину сульфату купруму проводили в електролітичній комірці без рідинного з'єднання при постійному струмі 0,800 А. Розрахуйте масу (г) та об'єм (для газів) кожного з продуктів, які утворилися протягом 15,2 хв електролізу.

Розв'язок:

Кількість електрики, що пройшла через комірку під час електролізу, розраховуємо за рівнянням (3.3):

$$Q = 0,800 \text{ А} \cdot 15,2 \text{ хв} \cdot 60 \text{ с} \cdot \text{хв}^{-1} = 729,6 \text{ А} \cdot \text{с} = 729,6 \text{ Кл}.$$

Під час електролізу на електродах відбуваються електрохімічні реакції:



маси виділених продуктів розраховуємо за (3.1):

$$m_{\text{Cu}} = \frac{729,6 \text{ Кл} \cdot 63,5 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}}{96500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 2} = 0,240 \text{ г};$$

$$m_{\text{O}_2} = \frac{729,6 \text{ Кл} \cdot 32 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}}{96500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 4} = 0,061 \text{ г}.$$

Для газоподібних продуктів (O_2) за (3.2) розраховуємо об'єм:

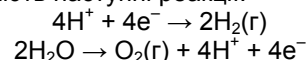
$$V_{\text{O}_2} = \frac{729,6 \text{ Кл} \cdot 22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}}{96500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 4} = 0,042 \text{ л}$$

Приклад 2.

Кількість Fe^{3+} у розчині визначали відновленням до Fe^{2+} на платиновому електроді. Після припинення пропускання струму в кулонометрі, який було ввімкнено паралельно з робочою коміркою, утворилося 36,5 мл водню і кисню. Розрахуйте масу $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ у розчині, якщо вихід за струмом становить 87%.

Розв'язок:

В кулонометрі протікають наступні реакції:

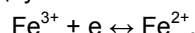


Таким чином, 4 моль електронів викликають утворення 3 моль газової суміші, отже утворення 1 моль газової суміші потребує проходження через комірку $\frac{4}{3}$ моль електронів.

Кількість електрики, що пішла на відновлення $\text{Fe}(\text{III})$ розраховуємо за рівнянням (3.2):

$$Q = \frac{96500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 36,5 \text{ мл} \cdot \frac{4}{3}}{22400 \text{ мл} \cdot \text{моль}^{-1}} = 209,66 \text{ Кл}$$

Реакція відновлення, що відбувається на платиновому катоді:



Теоретично масу $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, що могла б електроперетворитися під час пропускання струму, розраховуємо за рівнянням (3.1):

$$m_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}^{\text{теор}} = \frac{Q \cdot M_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}}{F \cdot n} = \frac{209,66 \text{ Кл} \cdot 400 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}}{96500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 2} = 0,435 \text{ г}$$

Практично, в розчині знаходилася 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 ступінь ефективності використання струму (B_c):

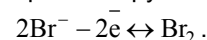
$$m_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}^{\text{практ}} = m_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}^{\text{теор}} \cdot \frac{B_c}{100\%} = \frac{0,435 \text{ г} \cdot 85\%}{100\%} = 0,369 \text{ г}$$

Приклад 3.

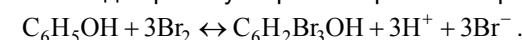
Вміст фенолу в забруднених водах визначали методом кулонометричним титруванням. Для цього 100,0 мл аналіту підкислили до рН 4,0, додали надлишок KBr та відтитрували фенол бромом, який генерували на аноді протягом 7 хв 35 с при постійній силі струму 0,0515 А. Розрахуйте вміст фенолу в $\text{мг} \cdot \text{мл}^{-1}$. Вважайте, що густина стічної води дорівнює 1 $\text{г} \cdot \text{мл}^{-1}$.

Розв'язок:

Бром генерується на платиновому аноді:



Взаємодія фенолу з бромом протікає за реакцією:



Отже, для бромовання 1 моль фенолу необхідно пропустити через комірку 6 моль електронів (для генерування 3 моль броду). Масу фенолу в зразку обчислюємо за рівнянням (3.1):

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F} = \frac{0,0515 \text{ А} \cdot (7 \cdot 60 + 35) \text{ хв} \cdot 94,12 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}}{6 \cdot 96500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,0038 \text{ г}$$

Концентрація фенолу у стічній воді:

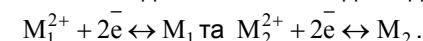
$$C = \frac{m \cdot 10^6 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}}{V} = \frac{0,0038 \text{ г} \cdot 10^6 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}}{100 \text{ мл}} = 38 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$$

Приклад 4.

Розрахуйте мінімальну різницю стандартних електродних потенціалів, яка необхідна для повного і вибіркового електролітичного виділення двовалентного металу M_1 з розчину, який містить ще й $2,0 \cdot 10^{-1}$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$ гірше відновлюваного двовалентного металу M_2 .

Розв'язок:

Метали виділяються внаслідок відновлення на катоді:



Метал M_1 починає виділятися при більш позитивному потенціалі катоду ніж M_2 ; із зменшенням рівноважної концентрації його іонів в аналіті, потенціал робочого електроду зсувається до більш від'ємних значень. Практично повне виділення його (залишкова концентрація не перевищує $1,0 \cdot 10^{-6}$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$) досягається при потенціалі катоду:

$$E = E_{M_1^{2+}/M_1}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 1,0 \cdot 10^{-6}$$

Виділення M_1 буде вибіркоким, якщо відновлення M_2 почнеться при потенціалі катоду, не менш від'ємному, ніж розрахований E . Тобто, можливість роздільного виділення визначається природою металів ($E_{M_2^{2+}/M_2}^0$) та концентрацією більш електровід'ємного металу:

$$E_{M_2^{2+}/M_2}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 2,0 \cdot 10^{-1} \leq E_{M_1^{2+}/M_1}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 1,0 \cdot 10^{-6}$$

За даного співвідношення концентрацій, мінімальна різниця стандартних потенціалів не може бути меншою за

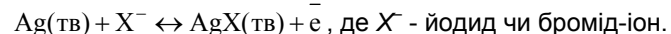
$$\Delta E^0 = E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,059}{2} \lg \frac{2 \cdot 10^{-1}}{1 \cdot 10^{-6}} = 0,156 \text{ В}$$

Приклад 5.

Встановіть, чи можливо вибірково і кількісно осадити електролізом на срібному аноді Cl^- і J^- іони, якщо їх початкові концентрації дорівнювали $0,04 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ та $0,02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, відповідно.

Розв'язок:

Осадження галогенід-іонів відбувається внаслідок анодної реакції:



Потенціал аноду, необхідний для початку виділення обчислюємо за рівнянням Нернста (необхідні сталі величини – в табл. 5):

$$E_{Cl}^{початку} = E_{AgCl|Ag,Cl^-}^0 - 0,059 \cdot \lg[Cl^-] = 0,222 - 0,059 \cdot \lg 0,04 = 0,304 \text{ В}$$

$$E_J^{початку} = E_{AgJ|Ag,J^-}^0 - 0,059 \cdot \lg[J^-] = -0,151 - 0,059 \cdot \lg 0,02 = -0,051 \text{ В}$$

Оскільки $E_{Cl}^{початку} > E_J^{початку}$, першим осаджуватиметься AgJ . В процесі осадження концентрація електроактивної речовини зменшується і, як наслідок, потенціал робочого електроду необхідно збільшувати. Для повного виділення J^- (зменшення концентрації до $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) до робочого електроду необхідно прикласти потенціал не менший, ніж

$$E_J^{закінч} = E_{AgJ|Ag,J^-}^0 - 0,059 \cdot \lg[J^-] = -0,151 - 0,059 \cdot \lg 1 \cdot 10^{-6} = 0,203 \text{ В}$$

Оскільки $E_{Cl}^{початку} > E_J^{закінч}$, то можна кількісно і вибірково осадити J^- електролізом при контрольованому потенціалі аноду. Потенціал аноду необхідно підтримувати в інтервалі $0,203 \text{ В} - 0,304 \text{ В}$. Хлорид буде повністю осаджений на срібному аноді при величині потенціала не менше, ніж

$$E_{Cl}^{закінч} = E_{AgCl|Ag,Cl^-}^0 - 0,059 \cdot \lg[Cl^-] = 0,222 - 0,059 \cdot \lg 1,0 \cdot 10^{-6} = 0,576 \text{ В}.$$

Задачі для самостійного розв'язування

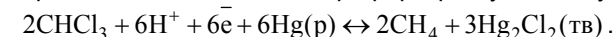
1. Які продукти і в яких кількостях виділяться при електролізі сульфатної кислоти з платиновими електродами протягом 15 хв, якщо сила постійного струму дорівнює $2,5 \text{ А}$?
2. Які продукти і в яких кількостях виділяться при електролізі з платиновими електродами $0,1 \text{ моль-екв} \cdot \text{л}^{-1}$ розчину $CoCl_2$ протягом 10 хв, якщо сила постійного струму дорівнює $3,0 \text{ А}$?
3. Яка маса двовалентного металу (електрохімічний еквівалент $0,3054 \text{ мг} \cdot \text{Кл}^{-1}$) виділиться на катоді в результаті проходження крізь електролітичну комірку постійного струму $I=1,8 \text{ А}$ протягом 1,42 хв?
4. Розрахуйте, за який час при електролізі розчину $FeCl_3$ з платиновими електродами виділиться $0,1 \text{ г}$ заліза, якщо сила струму дорівнює $4,0 \text{ А}$. Які продукти і в якій кількості виділяться за цей час на аноді?

5. Розрахуйте електрохімічний еквівалент тривалентного іону металу, якщо при проходженні крізь його розчин постійного струму з $I=3,0 \text{ А}$ протягом 3,5 хв на катоді виділилося $0,2752 \text{ г}$ металу.
6. Через розчини H_2SO_4 та $[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$ пропустили струм силою $2,5 \text{ А}$ протягом 40 хв. Які речовини та в яких кількостях (m , г для твердих, V , мл для газуватих) виділяться на платинових аноді і катоді при електролізі кожного розчину?
7. Через розчини KOH та $[Ag(NH_3)_2]^+ + OH^-$ пропустили струм силою $2,1 \text{ А}$ протягом 34 хв. Які речовини та в яких кількостях (m , г для твердих; V , мл для газуватих) виділяться на платинових аноді і катоді при електролізі кожного з розчинів?
8. Які продукти і в яких кількостях виділяться на платинових катоді та аноді при електролізі розчину KOH протягом 15 хв, якщо сила струму дорівнює $2,5 \text{ А}$?
9. Через розчини KOH та $CoCl_2$ пропустили струм силою $2,1 \text{ А}$ протягом 34 хв. Які речовини та в яких кількостях (m , г для твердих, V , мл для газуватих) виділяться на платинових аноді і катоді при електролізі кожного з розчинів?
10. При кулонометричному визначенні цинку кількість електрики вимірювали за допомогою газового кулометра. За час повного відновлення Zn^{2+} в кулонометрі виділилося $35,4 \text{ мл}$ суміші водню і кисню. Розрахуйте концентрацію цинку в $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$, якщо об'єм досліджуваного розчину 20 мл .
11. При кулонометричному титруванні 20 мл біхромату калію електролітично генерованим ферумом (II) точку еквівалентності було досягнуто через 25 хв при силі струму 200 мА . Визначте концентрацію досліджуваного розчину $K_2Cr_2O_7$ в $\text{моль-екв} \cdot \text{л}^{-1}$.
12. При пропусканні постійного струму крізь комірку для кулонометричного визначення мангану за реакцією окиснення $Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^-$ в газовому кулонометрі виділилося $0,25 \text{ л}$ водню. Визначте концентрацію отриманого розчину MnO_4^- в $\text{моль-екв} \cdot \text{л}^{-1}$, якщо вихідний об'єм досліджуваного розчину становив 100 мл .
13. При пропусканні постійного струму в комірці відбувається реакція $H^+ + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2}H_2$. Кількість електрики, що пройшла крізь розчин визначали хімічним кулонометром. Встановлено, що за час електролізу на катоді срібного кулометра виділилося $0,1560 \text{ г}$ срібла. Розрахуйте зміну концентрації $1 \text{ моль-екв} \cdot \text{л}^{-1}$ розчину кислоти, якщо його об'єм дорівнює 200 мл .
14. В посудину, що містить 500 мл води, підкисленої нітратною кислотою, занурили платиновий катод і срібний анод. Скільки часу потрібно для електролізу при силі струму $1,5 \text{ А}$, щоб отримати розчин аргентуму нітрату з концентрацією $0,002 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$?

15. Хлороводнева кислота кулонометрично титрується електрогенованими іонами OH^- при постійному струмі 10,0 мА. Точка еквівалентності при титруванні 5,0 мл досліджуваного розчину досягається за 3 хв 10 с. Розрахуйте концентрацію досліджуваного розчину HCl .
16. При відновленні комплексу (молекулярна маса 1788 г·моль⁻¹), його наважку 0,0183 г розчинили та піддали вичерпному електролізу. Кількість витраченої електрики визначали мідним кулонометром, збільшення маси мідного електрода кулонометра після закінчення електролізу склало 0,0012 г. Визначте кількість електронів, що брали участь у відновленні.
17. При кулонометричному визначенні пікринової кислоти $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$ в 10 мл досліджуваного розчину кількість витраченої електрики визначали іодним кулонометром. На титрування виділеного в кулонометрі іоду було потрібно 11,5 мл 0,01 моль·екв·л⁻¹ розчину натрію тіосульфату. Розрахуйте вміст пікринової кислоти в розчині (в моль·л⁻¹), якщо в її відновленні бере участь 18 електронів.
18. При постійному струмі 0,19 А для виділення міді на катоді і плюмбуму у вигляді PbO_2 на аноді з наважки сплаву 1,835 г витрачено 50,0 хв. Визначте зміну маси анода і катода та вміст плюмбуму і купруму в сплаві (в %).
19. При кулонометричному визначенні кобальта в зразку сплаву масою 1,5 г кількість електрики визначали гравіметричним кулонометром. За час вичерпного електролізу на катоді срібного кулонометра виділилось 0,0755 г срібла. Визначте вміст кобальту (в %) в зразку.
20. При пропусканні постійного струму крізь 150,0 мл 0,5 моль·л⁻¹ розчину нітратної кислоти на платиновому катоді відбувається реакція $\text{H}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$. Кількість витраченої електрики визначали титраційним кулонометром. На титрування іоду, що виділився в кулонометрі протягом електролізу пішло 23,3 мл 0,1 моль·екв·л⁻¹ розчину тіосульфату натрію. Розрахуйте як змінилася концентрація кислоти.
21. Яка кількість ціанідного комплексу Купруму (в г) необхідна, щоб покрити поверхню 300 см² шаром міді товщиною 0,5 мм (густина міді 8960 кг·м⁻³). Скільки часу буде тривати електроліз при силі постійного струму 5,0 А?
22. Розрахуйте час, необхідний при постійному струмі 0,800 А для осадження 0,2 г а) Pb(II) як елемента на катоді; б) Pb(II) як PbO_2 на аноді.
23. Розрахуйте масу $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, утвореного при електролізі розчину $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ в амперостатичному режимі. Різниця маси мідного катода в послідовно приєднаному гравіметричному кулонометрі дорівнює 0,0125 г.
24. При пропусканні постійного струму в комірці відбувається реакція $\text{H}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$. Кількість електрики, що пройшла через розчин визначали хімічним кулонометром. Встановлено, що за час електролізу на катоді срібного кулонометра виділилося 0,1560 г срібла. Розрахуйте об'єм водню, що виділився за цей час.
25. Мідь, яка містить домішки бісмуту ($C_{\text{BiO}^+} = 1,0 \cdot 10^{-5} M$), виділяють електролізом з 1 моль·л⁻¹ розчину купруму сульфату. Розрахувати, скільки Cu(II) повинно залишитись в розчині, щоб не почалось осадження бісмуту.
26. Розрахуйте мінімальну різницю стандартних електродних потенціалів, яка необхідна для повного та селективного виділення одновалентного металу M_1 з розчину, який містить 2,0·10⁻¹ моль·л⁻¹ тривалентного металу M_2 , що відновлюється важче.
27. Розрахуйте мінімальну різницю стандартних електродних потенціалів, яка необхідна для повного вибіркового виділення двовалентного металу M_1 з розчину, який містить 1,5·10⁻¹ моль·л⁻¹ важче відновлюваного двовалентного металу M_2 .
28. Свинець осаджується на катоді з розчину, який є 0,125 моль·л⁻¹ за Pb^{2+} і 0,250 моль·л⁻¹ за HNO_3 . Кисень виділяється під тиском 0,8 атм на платиновому аноді. Розрахуйте різницю потенціалів, що необхідно прикласти до електродів для початку електроосадження за цих умов. Яка різниця потенціалів буде необхідна, коли концентрація Pb^{2+} знизиться до 1,0·10⁻³ моль·л⁻¹, якщо всі інші параметри залишаються незмінними?
29. Бажано розділити і визначити вміст бісмуту, купруму та аргентуму в розчині, який є 0,07 моль·л⁻¹ за BiO^+ , 0,20 моль·л⁻¹ за Cu^{2+} , 0,09 моль·л⁻¹ за Ag^+ і 0,50 моль·л⁻¹ за HNO_3 . Якщо розділення можливе, розрахуйте межі (відносно НКЕ) зміни катодного потенціалу для осадження кожного компоненту.
30. Галогенід-іон осаджують на срібному аноді за реакцією: $\text{Ag}(m\bar{e}) + X^- \leftrightarrow \text{AgX}(m\bar{e}) + \bar{e}$. Вважаючи, що комірка утворена зануренням срібного анода в аналізований розчин, що містить 0,0250 моль·л⁻¹ Cl^- , Br^- і J^- іонів і з'єднана з насиченим каломельним електродом через сольовий місток, встановіть:
а) який галогенід буде осаджуватись першим і при якому потенціалі;
б) чи є комірка гальванічним елементом або електролітичною коміркою;
в) чи можна кількісно розділити J^- і Br^- іони?
31. Який потенціал катода (відносно НКЕ) потрібен для зменшення загальної концентрації Hg(II) до 1·10⁻⁶ моль·л⁻¹ в водних розчинах:
а) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ з рН 2,0;

- б) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ з рівноважною концентрацією $[\text{SCN}^-]=0,100$ моль·л⁻¹.
Вважайте, що продуктом реакції в кожному випадку є металічна Hg.
32. Встановіть чи можна кількісно виділити метали з суміші 0,025 М Zn^{2+} , 0,070 М Co^{2+} , 0,009 М MnO_4^- , 0,5 М HClO_4 електролізом при контрольованому потенціалі катоду. Якщо розділення можливе, розрахуйте межі зміни катодного потенціалу для осадження кожного компоненту.
33. Встановіть чи можливо вибірково і кількісно виділити електролізом з контрольованим потенціалом купрум з розчину, який є 0,065 моль·л⁻¹ за BiO^+ , 0,221 моль·л⁻¹ за Cu^{2+} , 0,087 моль·л⁻¹ за Ag^+ і 0,500 моль·л⁻¹ за HNO_3 . Якщо можливо, то розрахуйте межі зміни катодного потенціалу (відносно НКЕ).
34. Встановіть чи можна кількісно розділити компоненти суміші 0,10 моль·л⁻¹ Zn^{2+} , 0,07 моль·л⁻¹ Co^{2+} , 0,01 моль·л⁻¹ MnO_4^- , 1,0 моль·л⁻¹ HNO_3 електролізом при контрольованому потенціалі катоду. Якщо розділення можливе, розрахуйте інтервал зміни катодного потенціалу для осадження кожного металу.
35. При якому потенціалі катоду (відносно 1 н КЕ) вихідна концентрація ніколу(II) знизиться до $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ в розчинах
а) Ni^{2+} в 0,1 моль·л⁻¹ HClO_4 ,
б) з рівноважною концентрацією NH_3 0,1 моль·л⁻¹.
36. Розрахуйте час, необхідний при постійному струмі електролізу 0,800 А для утворення 0,1 г
а) металічного Тl на катоді з розчину Тl(III);
б) Tl_2O_3 на аноді з розчину Тl(I).
37. Який потенціал катоду (відносно 0,1 н КЕ) потрібен для зменшення загальної концентрації $\text{Hg}(\text{II})$ до $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹
а) 0,1 моль·л⁻¹ розчині Hg^{2+} з рН 2,0;
б) розчині $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ з рівноважною концентрацією $[\text{Br}^-]=0,25$ моль·л⁻¹;
в) 0,02 моль·л⁻¹ розчині Hg^{2+} з рН 6,0 та рівноважною концентрацією $[\text{Y}^{4-}]=0,10$ моль·л⁻¹.
Продуктом електрохімічної реакції в кожному випадку є металічна Hg.
38. Розрахуйте мінімальну різницю стандартних електродних потенціалів, яка необхідна для повного та селективного виділення тривалентного металу M_1 з розчину, який містить $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ двовалентного металу M_2 , що відновлюється важче.
39. При кулонометричному аналізі розчину, що містить кадмій і цинк, за час електролізу виділилось 0,405 г осаду металів. За цей же час в срібному кулонометрі виділилось 1,1607 г срібла. Визначити вміст кадмію і цинку в розчині (в г).
40. При потенціалі -1,0 В (відносно НКЕ) вуглецю тетрахлорид у метанолі відновлюється до хлороформу на Hg катоді:
$$2\text{CCl}_4 + 2\text{e}^- + 2\text{Hg}(\text{p}) \leftrightarrow 2\text{CHCl}_3 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{тв}).$$

При потенціалі -1,80 В хлороформ реагує далі з утворенням метану:



- Зразок масою 0,750 г, що містить CCl_4 , CHCl_3 та інертні органічні речовини було розчинено в метанолі і піддано електролізу при -1,0 В доти, поки струм не наблизився до нуля. Кулонометр показав, що було витрачено 11,63 Кл. Відновлення було продовжено при -1,80 В; це потребувало додатково 68,6 Кл до закінчення реакції. Розрахувати вміст CCl_4 і CHCl_3 в суміші.
41. Розчинили 1,74 г суміші, що містить BaBr_2 , KI та інертні компоненти, додали аміак і розчин перенесли в електрохімічну комірку зі срібним катодом. При потенціалі -0,06 В (відносно НКЕ) кількісно осаджувався I^- у вигляді AgI . Об'єм H_2 і O_2 , утворених в приєднаному осадженню, становив 39,7 мл. Після закінчення осадження іодиду розчин підкислили і при потенціалі 0,016 В виділили Br^- у формі AgBr . Об'єм суміші газів, утворених в кулонометрі, дорівнював 23,4 мл. Розрахуйте вміст BaBr_2 і KI у зразку в відсотках.
42. Слідові кількості аніліну було визначено реакцією з надлишком електролітично генерованого Br_2 :
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 3\text{Br}_2 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{NH}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{Br}^-.$$

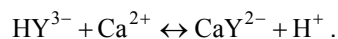
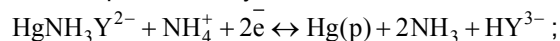
Полярність робочого електроду потім змінили і надлишок бром у визначили кулонометричним титруванням з генерацією $\text{Cu}(\text{I})$:
$$\text{Br}_2 + 2\text{Cu}^+ \leftrightarrow 2\text{Br}^- + 2\text{Cu}^{2+}.$$

Відповідні кількості KBr і купруму(II) сульфату було додано в 25,0 мл зразку, що містить анілін. Розрахувати масу $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ в мкг у зразку з наведених даних:

Робочий електрод працює як	Час генерування (хв) з постійним струмом 1,00 мА
Анод	3,67
Катод	0,270

43. Ферум, що міститься в 0,854 г руди, попередньо відновили до ступеня окиснення +2, а потім кількісно окиснили на платиновому аноді при -1,0 В (відносно НКЕ). Кількість електрики, яка була потрібна для завершення реакції, визначали іодним кулонометром. На титрування іоду, що виділився при проходженні струму, витратили 26,3 мл 0,0197 моль·екв·л⁻¹ натрію тіосульфату. Який вміст Fe_3O_4 в руді у відсотках?
44. Для визначення вмісту кальцію у воді кулонометричним титруванням. Аніон HY^{3-} генерували на ртутному катоді, додавши до

проби води об'ємом 25 мл надлишок $\text{HgNH}_3\text{Y}^{2-}$. Електрохімічна та хімічна реакції відбувалися за схемами:



Для досягнення точки еквівалентності потрібно було пропустити струм 20,1 мА протягом 2 хв 56 с. Розрахуйте вміст CaCl_2 в мг л^{-1} у воді.

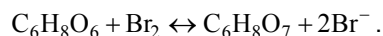
45. 0,1306 г суміші, що містить лише CHCl_3 і CH_2Cl_2 , розчинили в метанолі і піддали електролізу на ртутному катоді. Потенціал катоду підтримували на рівні $-1,80$ В (відносно НКЕ). Обидві речовини відновлювалися до CH_4 . Розрахуйте вміст CHCl_3 і CH_2Cl_2 в суміші у відсотках, якщо для завершення реакції було потрібно 306,7 Кл.
46. Прилад з кадмієвим електродом в розчині лугу використали для визначення вмісту кисню в потоці легкого вуглеводню з густиною $0,00140$ г мл^{-1} . На пробу об'ємом 20,0 л витратили 3,13 Кл електрики. Розрахуйте вміст кисню в пробі в масових відсотках.
47. Концентрацію одоранта в побутовому газі можна визначити, пропускаючи потік газу через розчин, в якому електролітично при сталій силі струму генерується Br_2 з попередньо доданого надлишку бромід-іонів. Бром швидко реагує з меркаптановою групою одоранта за схемою:



За допомогою системи електродів, яка сигналізує про необхідність додавання броду для окиснення меркаптану можна проводити безперервний аналіз. Розрахуйте середню концентрацію одоранта (відсотки $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$) за наступними даними:

Середня густина газу	0,00185 г мл^{-1}
Швидкість потоку газу	9,4 л хв^{-1}
Середній струм за період аналізу 10,0 хв	1,35 мА

48. Аскорбінова кислота окиснюється електрогенерованим бромом до дегідроаскорбінової кислоти за схемою:



Таблетку вітаміну С розчинили у воді і довели об'єм розчину до 200,0 мл. Аліквотну частину об'ємом 10,0 мл змішали з рівним об'ємом $0,100$ моль л^{-1} KBr . Розрахуйте, скільки грамів аскорбінової кислоти міститься в таблетці, якщо бром, витрачений на титрування, генерували пропусканням струму $70,4$ мА протягом $6,51$ хв.

49. Вміст фенолу у воді, яка витікає з печі для коксування вугілля, визначали кулонометричним методом. Пробу об'ємом 100 мл трохи підкислили і додали до неї надлишок KBr . Щоб отримати Br_2 для

реакції $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 3\text{Br}_2 \leftrightarrow \text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}(\text{тв}) + 3\text{HBr}$ було потрібно пропустити струм силою $0,0313$ А протягом 7 хв 33 с. Виразить результати визначення фенолу в мкг мл^{-1} , вважаючи, що густина води дорівнює $1,00$ г мл^{-1} .

50. Суміш органічних речовин ($m=210$ г) розчинили в 100 мл метанола. Один з компонентів суміші, нітробензол, відновили на ртутному катоді до фенілгідроксиламіну при постійному потенціалі $-0,96$ В (відносно НКЕ): $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH} + \text{H}_2\text{O}$. Реакція завершилась після електролізу протягом 30 хв. Електронний кулонометр, послідовно з'єднаний з коміркою, показав, що на відновлення витрачено $26,74$ Кл. Розрахуйте вміст нітробензолу в суміші у відсотках.
51. Для визначення еквівалентної маси органічної кислоти розчинили $0,0145$ г очищеної речовини у водно-спиртовій суміші і кулонометрично відтитрували електрогенерованими OH^- -іонами. Для завершення реакції в присутності фенолфталеїну було потрібно пропустити постійний струм силою $0,0324$ А протягом 251 с. Розрахуйте еквівалентну масу сполуки.
52. Хром, виділений на одній стороні металевої платівки, площею $10,0$ см^2 , розчинили в кислоті. Отриманий Cr^{3+} окиснили персульфатом амонію за схемою: $2\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{SO}_4^{2-}$. Розчин прокип'ятили для видалення надлишку персульфату та охолодили. Біхромат-іони відтитрували $\text{Cu}(\text{I})$, електролітично генерованим з 50 мл $0,10$ моль л^{-1} розчину Cu^{2+} . Для досягнення точки еквівалентності потрібно було пропустити струм силою $32,5$ мА протягом 7 хв 33 с. Розрахуйте масу хрому, який містився на 1 см^2 платівки.
53. Зразок масою $6,39$ г, що містить As , було розкладено мокрим способом з H_2SO_4 і HNO_3 . Арсен в залишку відновили до ступеня окиснення $+3$ гідразином. Після видалення надлишку відновника $\text{As}(\text{III})$ окиснили електрогенерованим I_2 в слабколужному середовищі: $\text{HASO}_3^{2-} + \text{J}_2 + 2\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{HASO}_4^{2-} + 2\text{J}^- + 2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Титрування закінчили після пропускання струму силою $98,3$ мА протягом 13 хв. 12 с. Знайдіть вміст As_2O_3 в зразку у відсотках.
54. Розчинили $1,06$ г руди, що містить кадмій і цинк та виділили досліджувані елементи на ртутному катоді з аміачного розчину. Якщо потенціал катоду підтримували рівним $-0,95$ В (відносно НКЕ), то виділявся лише кадмій. Після припинення струму при цьому потенціалі в воднево-кисневому кулонометрі виділилось $44,6$ мл суміші газів. Потім потенціал підвищили до $-1,3$ В, при якому відбувається відновлення цинку. Після завершення електролізу в

кулонометрі додатково виділилось 31,3 мл газової суміші. Розрахуйте вміст кадмію і цинку в руді у відсотках.

4. Вольтамперометрія

Вольтамперометричний метод аналізу ґрунтується на використанні явища поляризації мікроелектроду, отриманні та розшифровці вольтамперних (поляризаційних) кривих (вольтамперограм) – залежностей сили струму від напруги прикладеної ззовні до комірки з мікроелектродом (індикаторний електрод, легко поляризується) та електродом з великою площею (електрод порівняння, не поляризується).

Залежно від типу індикаторного електрода розрізняють *полярографію* (ртутний капаючий мікроелектрод, РКЕ) та *вольтамперометрію* (будь-який мікроелектрод, крім капаючого ртутного). 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 $2...5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, то отримують так звану *класичну полярограму* (полярографічну хвилю). В присутності електроактивних речовин (деполяризаторів, здатних окиснюватися або відновлюватися на робочому електроді) вона має S-подібну форму (за відсутності електрохімічної реакції залежність лінійна, як випливає із закону Ома) (рис. 4.1).

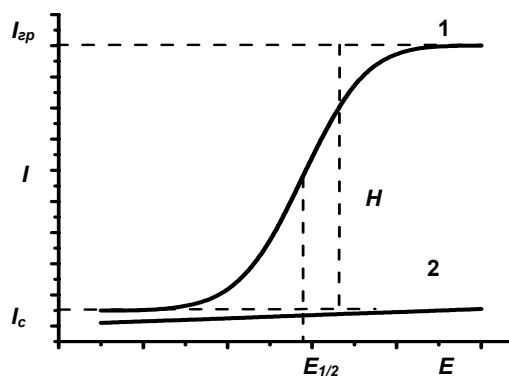


Рис. 4.1. Вольтамперограми у присутності електроактивної речовини (1), за її відсутності (2). I_{sp} – максимальний дифузійний струм, I_c – емнісний струм, $E_{1/2}$ – потенціал півхвилі

Струм, що виникає за цих умов, контролюється лише швидкістю дифузії. Величина граничного дифузійного струму (I_{sp}) пропорційна об'ємній концентрації досліджуваного деполяризатора. Математично ця залежність для РКЕ описується рівнянням Ільковича:

$$I_{sp} = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C, \quad (4.1)$$

де n – кількість електронів; D – коефіцієнт дифузії, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; m – швидкість витікання ртуті з капіляру, $\text{мг} \cdot \text{с}^{-1}$; t – час життя краплини, с. Величину $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ називають характеристикою капіляру і використовують для перерахунку I_{sp} у випадку заміни одного капіляру на інший.

Рівняння Ільковича можна застосовувати для розрахунку:

1. величини I_{sp} для певної концентрації деполяризатора та, навпаки, C деполяризатора за виміряним I_{sp} , якщо відомі n , D та характеристика капіляру;
2. кількості електронів n ;
3. величини D деполяризатора в даних умовах (склад та концентрація фону, температура).

Величину граничного дифузійного струму I_{sp} (або висота хвилі H , мм), визначену так, як показано на рис.4.1, використовують для кількісного визначення вмісту деполяризатора в розчині аналіту. Розрахунки проводять методом градувального графіка, стандартних розчинів, або методом добавок.

Вольтамперна крива для зворотного електродного процесу описують рівнянням Гейровського-Ільковича:

$$E = E_{1/2} \pm \frac{0,059}{n} \lg \frac{I_{sp} - I}{I}, \quad (4.2)$$

де E – потенціал в даній точці висхідної частини полярограми; I_{sp} – граничний дифузійний струм, $E_{1/2}$ – потенціал при $I = \frac{1}{2} \cdot I_{sp}$; знак «+» – для катодного, а «-» – для анодного процесу.

Потенціал півхвилі ($E_{1/2}$) є якісною характеристикою полярографічно активної речовини ($E_{1/2}$ для різних деполяризаторів, з урахуванням застосованого полярографічного фону, наводяться в спеціальних довідниках). Графічний розв'язок цього рівняння виражається прямою в координатах " $\lg \frac{I_{sp} - I}{I} - E$ ". Рівняння (4.2) придатне для з'ясування деяких властивостей електродного процесу. Зокрема, можна:

1. розрахувати величину $E_{1/2}$, як відрізок, що відсікає пряма в координатах " $\lg \frac{I_{zp} - I}{I} - E$ " на осі E ;

2. оцінити оборотність електродного процесу, якщо відома кількість електронів, що беруть участь в електродному процесі (порівнюючи експериментальне значення котангенсу кута нахилу прямої в координатах " $\lg \frac{I_{zp} - I}{I} - E$ " з його теоретичним

значенням – для 25 °С котангенсу кута нахилу дорівнює $\frac{59}{n} \text{ мВ}$);

3. для оборотного процесу визначити кількість електронів, що беруть участь в електродному процесі за котангенсом кута нахилу цієї прямої.

Відновлення іонів металів утруднюється (відбувається при більш від'ємних $E_{1/2}$) за умови утворення ними комплексних сполук.

Величину зсуву потенціалу ($\Delta E_{1/2}$), за умови утворення єдиного достатньо стійкого комплексу складу ML_m при великому надлишку ліганду, можна розрахувати:

$$E_{1/2}^k = E_{1/2}^e - \frac{0,059}{n} \lg \beta_m - \frac{0,059}{n} \cdot m \cdot \lg [L], \quad (4.3)$$

де $E_{1/2}^k$ та $E_{1/2}^e$ - потенціали півхвиль відновлення іону металу в присутності та за відсутності ліганда-комплексоутворювача, відповідно; β_m - загальна константа стійкості утвореного комплексу; $[L]$ - рівноважна концентрація вільного ліганду (за умови $C_L \gg C_M$, $[L] \approx C_L$); m - кількість лігандів, координованих до центрального іону.

Графічний розв'язок рівняння (4.3) – пряма в координатах " $\Delta E_{1/2} - \lg [L]$ " (де $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^k - E_{1/2}^e$) - дозволяє обчислити:

1. кількість координованих лігандів (за тангенсом кута нахилу $\frac{0,059 \cdot m}{n}$), якщо відома кількість електронів;

2. розрахувати загальну константу стійкості комплексу β_m за величиною $\Delta E_{1/2}$ при $[L] = 1$.

Для збільшення чутливості та (або) вибірковості визначення застосовують більш досконалі різновиди вольтамперометрії: *осцилографічну, зміннострумову, диференційну та інверсійну*, тощо.

Різнovid ВА	ΔE , мВ	C_{min} , моль·л ⁻¹
Класична полярографія	100-200	$n \cdot 10^{-5}$
Осцилографічна	50	$n \cdot 10^{-6}$
Зміннострумова	50	$n \cdot 10^{-7}$
Диференційна імпульсна	50	$n \cdot 10^{-8}$
Інверсійна	50	$n \cdot 10^{-10}$

Полярограма має вигляд кривої з максимумом у випадку осцилографічної та інверсійної ВА та піку у випадку зміннострумової та диференційно-імпульсної ВА.

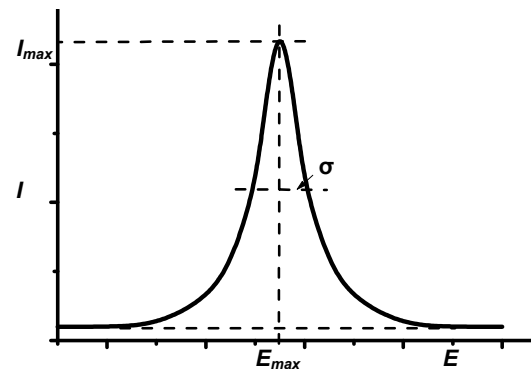


Рис. 4.2. Схематичне зображення змінно-струмової вольтамперограми

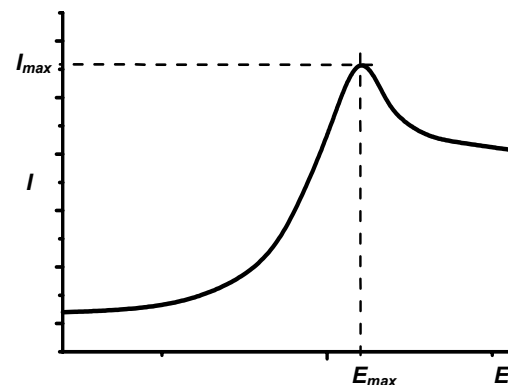


Рис. 4.3. Схематичне зображення осцилографічної вольтамперограми

Як і класична полярографія, ці методи дозволяють проводити якісний (за величиною потенціалу в максимумі - E_{max} , В) та кількісний (за величиною струму максимуму чи піку - I_{max} , А, I_n , А, відповідно) аналіз. В зміннострумовій та диференційно-імпульсній ВА користуються величиною півширини піку σ як критерієм оберненості електродного процесу ($\sigma = \frac{90}{n} мВ$ для оберненого процесу).

Залежність величини аналітичного сигналу описується рівняннями:

$$I_{max} = k \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \quad (4.4)$$

в осцилографічній ВА та

$$I_n = k \cdot n^2 \cdot D^{1/2} \cdot C \quad (4.5)$$

в синусоїдальній та зміннострумовій ВА.

Амперометричне титрування — це метод об'ємного аналізу, в якому кінцева точка титрування фіксується вольтамперометричним методом. Аналітичним сигналом є струм відновлення або окиснення деполаризатора – одного з учасників хімічної реакції, що відбувається при титруванні. Вимірювання проводять при потенціалі, який відповідає граничному дифузійному струму відповідної речовини. В найпростішому випадку крива амперометричного титрування складається з двох лінійних ділянок, їх перетин відповідає точці еквівалентності. Форма кривої залежить від того який з компонентів хімічної реакції є полярографічно активним в умовах титрування (фоновий електроліт, природа електроду, потенціал). Основні типи кривих наведені на рис. 4.2.

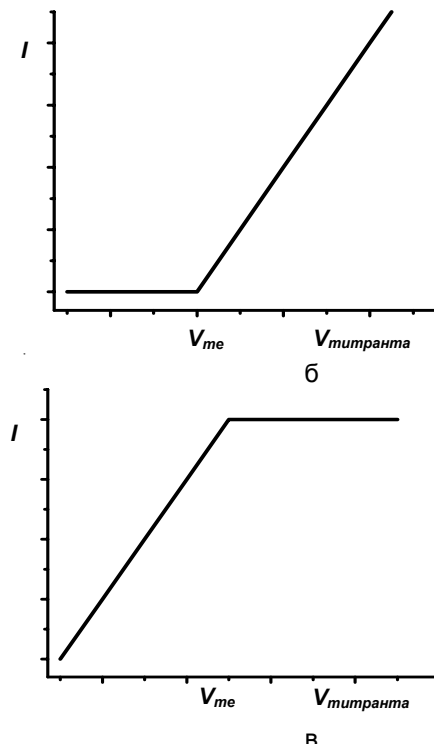
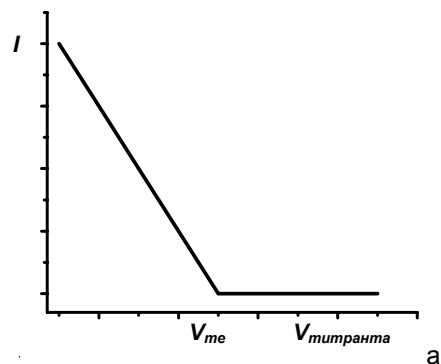


Рис. 4.4. Основні типи кривих амперометричного титрування у випадку, коли електроактивною є визначувана речовина (а), титрант (б), продукт реакції (в)

Розрахунок концентрації аналіту нічим не відрізняється від звичайних розрахунків в інших титриметричних методах.

Приклади розв'язку задач.

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

Розв'язок:

Коефіцієнт дифузії D розраховуємо за рівнянням Ільковича (4.1), попередньо встановивши швидкість витікання ртуті з капіляру (m) та час життя однієї краплини (t):

$$m = \frac{100 \text{ мг} \cdot 15 \text{ краплин}}{25 \text{ краплин}} \cdot \frac{1}{60 \text{ с}} = 1 \text{ мг} \cdot \text{с}^{-1};$$

$$t = \frac{60 \text{ с}}{15 \text{ краплин}} = 4 \text{ с};$$

$$D = \left(\frac{I_{zp}}{605 \cdot n \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C} \right)^2 = \left(\frac{8,10 \text{ мкА}}{605 \cdot 2 \cdot 1^{2/3} (\text{мг} \cdot \text{с})^{2/3} \cdot 4^{1/6} \text{ с}^{1/6} \cdot 2 \text{ моль} \cdot \text{см}^3} \right)^2 = 7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$$

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

Приклад 2.

Граничний дифузійний струм (I_{zp}) зворотнього відновлення $\text{Ox} + n\text{e} \leftrightarrow \text{Red}$ дорівнює 3,24 мкА. Для висхідної частини полярограми отримано такі експериментальні дані:

$E, \text{ В}$	-0,406	-0,415	-0,431	-0,445
$I, \text{ мкА}$	0,97	1,46	2,43	2,92

Розрахуйте потенціал півхвилі та кількість електронів, що беруть участь в реакції відновлення.

Розв'язок:

Оскільки електродний процес зворотній, то значення $E_{1/2}$ та n можна отримати з графічного розв'язку рівняння (4.2). Для цього побудуємо графік у координатах „ $\lg \frac{I_{zp} - I}{I} - E$ ” (рис.4.3)

$E, \text{ В}$	-0,406	-0,415	-0,431	-0,445
$I, \text{ мкА}$	0,97	1,46	2,43	2,92
$\lg (I_{zp} - I)/I$	0,36925	0,08607	-0,47712	-0,96023

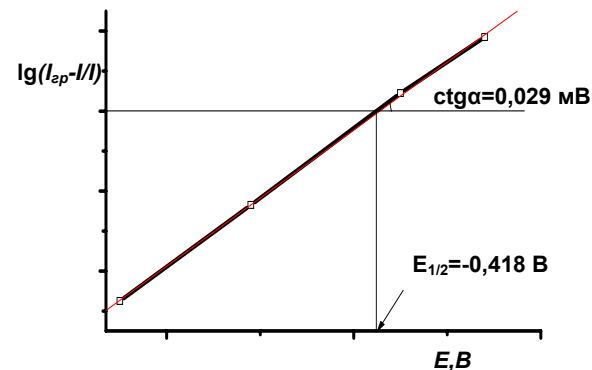


Рис. 4.5. Графічний розв'язок рівняння 4.2. (знаходження $E_{1/2}$ та $\text{ctg } \alpha$).

За відрізком, що відтинає пряма на осі E знаходимо, що $E_{1/2} = -0,418 \text{ В}$. Котангенс кута нахилу прямої дорівнює 0,029 В, що при зворотньому відновленні відповідає кількості електронів $n=2$.

Кількість електронів можна також знайти безпосередньо з рівняння (4.2), використовуючи крайні точки висхідної частини полярограми (позначимо їх E_1 та E_2 , відповідно).

$$E_1 = E_{1/2} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{I_{zp} - I_1}{I_1} \quad \text{та} \quad E_2 = E_{1/2} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{I_{zp} - I_2}{I_2}.$$

$$E_2 - E_1 = \frac{0,059}{n} \lg \frac{I_{zp} - I_1}{I_{zp} - I_2}.$$

Звідси:

$$n = \frac{0,059}{E_2 - E_1} \cdot \lg \frac{I_1(I_{zp} - I_2)}{I_2(I_{zp} - I_1)} = \frac{0,059 \text{ В}}{-0,445 \text{ В} - (-0,406 \text{ В})} \cdot \lg \frac{0,97 \text{ мкА}(3,24 \text{ мкА} - 2,92 \text{ мкА})}{2,92 \text{ мкА}(3,24 \text{ мкА} - 0,97 \text{ мкА})} = 2,01 \approx 2$$

Приклад 3.

Для процесу відновлення іону A^+ до амальгами з розчину, який містить $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ A}^+$ на фоні 0,1 М $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ і різні концентрації краун-етеру, отримали наступні дані:

$C(\text{краун-етеру}), \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$E_{1/2}, \text{ В (відносно НКЕ)}$	$I_{zp}, \text{ мкА}$
0,000	-1,90	2,15
0,001	-2,15	2,03

0,010	-2,21	2,02
0,100	-2,27	2,04

Як можна інтерпретувати отримані дані?

Розв'язок:

Зсув $E_{1/2}$ відновлення іону A^+ після додавання краун-етеру (R) до більш від'ємних значень свідчить про його здатність до комплексоутворення з іоном A^+ . На це також вказує і зниження величини I_{zp} , оскільки внаслідок збільшення розміру часточки, яка дифундує до електроду, зменшується і коефіцієнт дифузії D . Можна припустити, що A^+ – іон лужного металу, оскільки утворює комплекс з краун-етером та відновлюється при дуже високих від'ємних потенціалах.

З наведених даних можна визначити склад комплексу та константу його стійкості. Кількість координованих лігандів визначається графічно за нахилом прямої залежності $\Delta E_{1/2}$ від $\lg C_R$ (рис. 4.4). Згідно

рівняння (4.3): $m = -\frac{\text{tg}\alpha \cdot n}{0,059}$, а $\lg \beta_m = -\frac{\Delta E_{1/2} \cdot n}{0,059}$ за умови, що $\lg C_R = 0$.

C_R , моль·л ⁻¹	$\lg C_R$	$E_{1/2}$, В (відносно НКЕ)	$\Delta E_{1/2}$
0,0000		-1,90	
0,0001	-4,0	-2,10	-0,20
0,0010	-3,0	-2,15	-0,25
0,0100	-2,0	-2,21	-0,31
0,1000	-1,0	-2,27	-0,37

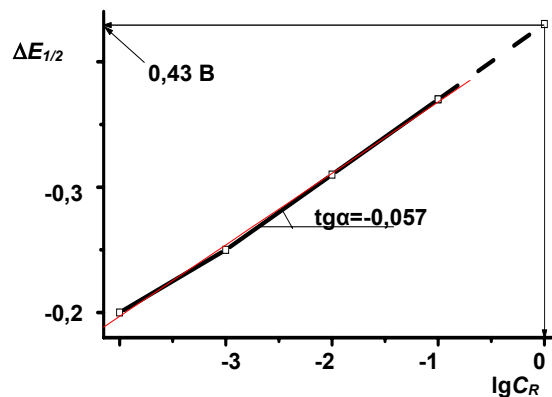


Рис. 4.6. Графічний розв'язок рівняння (4.3).

(знаходження m та $\text{tg}\alpha$)

$$m = -\frac{-0,057 \cdot 1}{0,059} = 0,96 \approx 1, \quad \lg \beta_m = -\frac{-0,43 \cdot 1}{0,059} = 7,29$$

Той самий результат можна отримати також розрахунковим шляхом. З рівняння (4.3) для будь-якої C (краун-етеру) маємо:

$$m = -\frac{\text{tg}\alpha \cdot n}{0,059} = \frac{\Delta(-\Delta E_{1/2}) \cdot n}{\Delta \lg C \cdot 0,059}, \quad \text{а} \quad \lg \beta_m = -\frac{\Delta E_{1/2} \cdot n}{0,059} - m \cdot \lg C.$$

Де $\Delta(-\Delta E_{1/2})$ – різниця зсувів потенціалів півхвилі відновлення іону A^+ за різних концентрацій краун-етеру в розчині з від'ємним знаком:

C , моль·л ⁻¹	$\lg C$	$\Delta \lg C$	$E_{1/2}$, В	$-\Delta E_{1/2}$	$\Delta(-\Delta E_{1/2})$	m	$\lg \beta_m$
0,0000		-	-1,90	-	-	-	-
0,0001	-4,0	-	-2,10	0,20	-	-	7,39
0,0010	-3,0	1,0	-2,15	0,25	0,05	0,85	7,24
0,0100	-2,0	1,0	-2,21	0,31	0,06	1,02	7,25
0,1000	-1,0	1,0	-2,27	0,37	0,06	1,02	7,27
Середнє значення						0,96 \approx	7,29
						1	

Отже, при додаванні до розчину A^+ краун-етеру, утворюється комплекс складу AR , стійкість якого характеризується константою $\beta_1 = 1,94 \cdot 10^7$.

Приклад 4.

В 0,25 моль·л⁻¹ розчині KNO_3 потенціал півхвилі відновлення Pb^{2+} до амальгами, дорівнює -0,431 В. Яке значення буде мати потенціал півхвилі для реакції відновлення Pb^{2+} з 0,1 моль·л⁻¹ розчину калію цитрату?

Розв'язок:

В таблиці 6 Додатку знаходимо, що плюмбум утворює комплекс з цитрат-іоном складу $PbCit^+$, логарифм константи стійкості якого дорівнює $\lg \beta = 6,5$.

Потенціал півхвилі в розчині цитрату буде зсунутий до більш від'ємних значень порівняно з розчином нітрату. Його можна розрахувати за рівнянням (4.3):

$$E_{1/2}^k = E_{1/2}^B - \frac{0,059}{n} \cdot \lg \beta - \frac{0,059 \cdot m}{n} \cdot \lg C = -0,431 - \frac{0,059}{2} \cdot 6,5 - \frac{0,059}{2} \cdot \lg 0,1 = -0,593 \text{ В}$$

Приклад 5.

Встановили, що для $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$ розчину плюмбуму(II) $I_{ep} = 28,3$ мкА. Розрахуйте на скільки відсотків зменшиться концентрація плюмбуму (II) після пропускання цього струму через 10 мл розчину протягом 2 хв?

Розв'язок:

В запропонованих умовах концентрація плюмбуму (II) в розчині буде зменшуватися внаслідок протікання реакції: $Pb^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow Pb$.

Кількість плюмбуму (II), що витратиться протягом електролізу можна розрахувати за законом Фарадея (3.1):

$$v = \frac{Q}{n \cdot F} = \frac{I \cdot t}{n \cdot F} = \frac{28,3 \cdot 10^{-6} \text{ А} \cdot 2 \text{ хв} \cdot 60 \text{ с} \cdot \text{хв}^{-1}}{2 \text{ моль} \cdot 96500 \text{ А} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^{-2}} = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль}.$$

Зменшення концентрації плюмбуму (II) в результаті протікання електролізу становитиме:

$$w = \frac{v \cdot 1000 \text{ мл} \cdot \text{л}^{-1}}{10 \text{ мл} \cdot C_{вих}} \cdot 100\% = \frac{1,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot 1000 \text{ мл} \cdot \text{л}^{-1}}{10 \text{ мл} \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}} \cdot 100\% = 0,17\%.$$

Таким зменшенням концентрації можна знехтувати.

Приклад 6.

Розрахуйте концентрацію плюмбуму (мг \cdot л $^{-1}$) на підставі наступних даних:

	Склад розчину	I_{ep} , мкА
1	5,0 мл 0,20 моль \cdot л $^{-1}$ HCl + 5,0 мл води	7,2
2	5,0 мл 0,20 моль \cdot л $^{-1}$ HCl + 5,0 мл розчину аналізу	32,4
3	5,0 мл 0,20 моль \cdot л $^{-1}$ HCl + 5,0 мл розчину аналізу + 0,1 мл 0,05 моль \cdot л $^{-1}$ Pb $^{2+}$	51,1

Розв'язок:

Граничний дифузійний струм пропорційний загальній концентрації плюмбуму(II) в розчині. Вважаючи, що коефіцієнт пропорційності та об'єм суміші не змінюються впродовж аналізу, маємо:

$$k = \frac{I_2 - I_{\phi}}{C_x} = \frac{I_3 - I_{\phi}}{C_x + C_{\phi}}, \text{ де } I_{\phi} - \text{ граничний дифузійний струм фонового}$$

розчину (№ 1), мкА; I_2 - граничний дифузійний струм досліджуваного розчину (№ 2), мкА; I_3 - граничний дифузійний струм досліджуваного розчину з добавкою стандартного розчину (№ 3), мкА;

$$C_{\phi} = \frac{C_{ст} \cdot V_{ст}}{V_{заг}} = \frac{0,05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 0,1 \text{ мл}}{10,1 \text{ мл}} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} - \text{ концентрація}$$

добавки, моль \cdot л $^{-1}$.

Отже, концентрація плюмбуму(II) в мг \cdot л $^{-1}$:

$$Cx = \frac{C_{\phi} \cdot (I_2 - I_{\phi}) \cdot Mr_{Pb^{2+}} \cdot 1000 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}}{(I_3 - I_2)} = \frac{5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot (32,4 - 7,2) \text{ мкА} \cdot 207,2 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 1000 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}}{(51,1 - 7,2) \text{ мкА}} = 59,5 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$$

Приклад 7.

Відомо, що відновлення Fe(III) до Fe відбувається в дві стадії. Характеристики хвиль наведено в таблиці:

Електродний процес	$E_{1/2}$ (відносно НКЕ), В
$Fe^{3+} + \bar{e} \leftrightarrow Fe^{2+}$	0,40
$Fe^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow Fe^0$	-1,40

На полярограмі досліджуваного розчину, що може містити Fe(III) та (або) Fe(II), з'явилася дві хвилі:

E (відносно НКЕ), В	I_{ep} , мкА
0,0	12,5
-1,70	30,0

Встановіть склад досліджуваного розчину та розрахуйте співвідношення компонентів.

Розв'язок:

Оскільки в процесі відновлення Fe(III) до Fe(II) бере участь один електрон, у відновленні Fe(II) до Fe – два електрони, за рівних вихідних концентрацій Fe(III) та Fe(II) висоти відповідних хвиль будуть співвідноситися як 1:2. З тих самих причин на повній полярограмі розчину Fe(II) буде дві хвилі з $E_{1/2}^1 = 0,40 \text{ В}$ та $E_{1/2}^2 = -1,40 \text{ В}$ із

співвідношенням висот 1:2. З експериментальних даних зрозуміло, що розчин містить і Fe(III), і Fe(II), інакше I_d при -1,70 В був би вдвічі більший, ніж при 0,0 В. З рівняння Ільковича (4.1) можна записати:

Електродний процес	Рівняння Ільковича
$Fe^{3+} + \bar{e} \leftrightarrow Fe^{2+}$	$I_{ep}^1 = k \cdot n_1 \cdot C_{Fe^{3+}}$
$Fe^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow Fe^0$	$I_{ep}^2 = k \cdot n_2 \cdot C_{Fe^{2+}}^*$

Концентрація $C_{Fe^{2+}}^*$ включає початково присутні у розчині іони Fe^{2+} ($C_{Fe^{2+}}$) та утворені при відновленні Fe^{3+} ($C_{Fe^{3+}}$) при 0,0 В. Отже,

$$C_{Fe^{2+}}^* = C_{Fe^{2+}} + C_{Fe^{3+}}, \quad \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}^*} = \frac{I_{zp}^1 \cdot n_2}{I_{zp}^2 \cdot n_1}$$

Тому

$$\frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{3+}} + C_{Fe^{2+}}} = \frac{12,5 \cdot 2}{30,0 \cdot 1} = \frac{5}{6}$$

$$\text{Звідси } 6 \cdot C_{Fe^{3+}} = 5 \cdot C_{Fe^{3+}} + 5 \cdot C_{Fe^{2+}} \text{ та } \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}} = \frac{5}{1}$$

Приклад 8.

На рис. 4.7 наведено класичну (а) та зміннострумову (б) вольтамперограми розчину, що містить рівні концентрації деполаризаторів А, В та С. Яку інформацію стосовно електродних процесів можна отримати з рисунка?

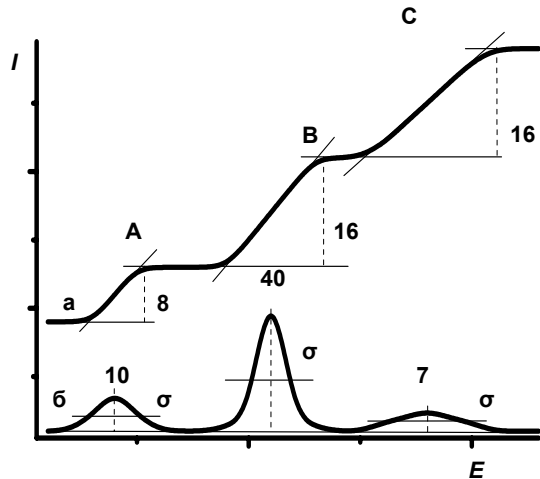


Рис. 4.7. Схематичне зображення класичної (а) та зміннострумової (б) вольтамперограм суміші А, В та С.

Розв'язок:

Для спрощення вважатимемо, що коефіцієнти дифузії А, В та С близькі. В цьому випадку згідно рівняння Ільковича (4.1):

$$I_{zp}^A \cdot I_{zp}^B \cdot I_{zp}^C = n_A : n_B : n_C = 8 : 16 : 16 = 1 : 2 : 2$$

Тобто, в процесі відновлення А приймають участь вдвічі менше електронів, ніж в процесах відновлення В та С.

Такого ж висновку можна дійти порівнюючи висоти та півширину піків А та В на зміннострумовій вольтамперограмі (рис. 4.7, б).

Враховуючи (4.5): $I_A : I_B = n_A^2 : n_B^2 = 10 : 40$, $n_A : n_B = 1 : 2$;

$$\sigma_A : \sigma_B = 1 : 2$$

З класичної полярограми видно, що $n_B = n_C$. Отже, мала висота і велика півширина піку С на зміннострумовій вольтамперограмі а також більш полого хвиля С на класичній полярограмі свідчать про те, що процес відновлення С, на відміну від відновлення А та В, протікає необоротньо.

Приклад 9.

В розчині H_2SO_4 реакцію $V(IV) + V(II) \rightleftharpoons 2V(III)$ можна застосовувати для амперометричного титрування. Відомо, що в H_2SO_4 $V(II)$ окиснюється ($E_{1/2} = -0,85B$), а $V(V)$ – відновлюється ($E_{1/2} = -0,51B$).

Оберіть потенціал для амперометричного титрування $V(IV)$ розчином $V(II)$ та зобразіть криву титрування.

Розв'язок:

Вольтамперограми електрохімічних процесів схематично можна зобразити рис.4.8.

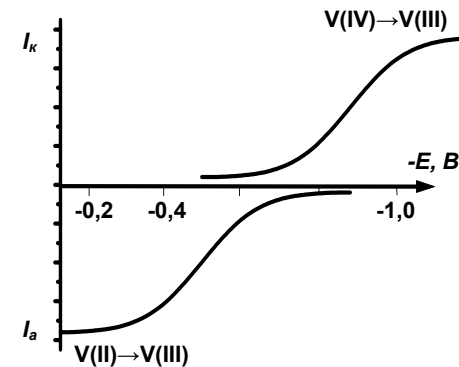
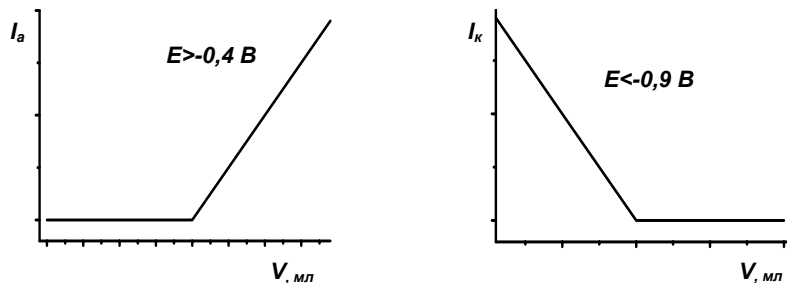


Рис.4.8. Схематичне зображення вольтамперограм розчинів $V(V)$ та $V(II)$.

Титрувати можна або при потенціалі граничного струму відновлення $V(IV)$ $E > -0,4B$, або при потенціалі граничного струму окиснення $V(II)$ $E < -0,9B$. Криві титрування, відповідно, матимуть вигляд:



Задачі для самостійного розв'язування

1. Ртутний краплинний електрод (маса ртуті, що витікає за 50 с, дорівнює 0,1 г, час життя 10 краплин ртуті дорівнює 38 с) застосовували для дослідження відновлення органічної сполуки з коефіцієнтом дифузії $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Для $5,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ розчину цієї сполуки дифузійний струм складає 7,3 мкА. Розрахуйте число електронів n , які беруть участь в реакції.
2. Органічна сполука відновлюється в двоелектронному процесі на краплинному електроді ($m = 1,89 \text{ мг} \cdot \text{с}^{-1}$, $t = 2,12 \text{ с}$). Для $1,17 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ розчину дифузійний струм дорівнює 9,6 мкА. Розрахуйте коефіцієнт дифузії цієї сполуки.
3. Ртутний краплинний електрод ($m = 4,24 \text{ мг} \cdot \text{с}^{-1}$, $t = 5,84 \text{ с}$) застосовували для дослідження відновлення органічної сполуки в триелектронному процесі. Для $5,00 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ розчину цієї сполуки дифузійний струм складає 7,96 мкА. Розрахуйте коефіцієнт дифузії досліджуваної речовини ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$).
4. Ртутний краплинний електрод ($I_p/C = 4,06 \text{ мкА} \cdot \text{мМ}^{-1}$) застосовували для дослідження відновлення органічної сполуки в триелектронному процесі. Для $2,32 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ розчину цієї сполуки дифузійний струм складає 4,89 мкА. Розрахуйте коефіцієнт дифузії досліджуваної речовини ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$).
5. Очікується, що в процесі відновлення кетону бере участь один або два електрони. Для $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ розчину кетону граничний дифузійний струм дорівнює 6,80 мкА ($D = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; $m = 2 \text{ мг} \cdot \text{с}^{-1}$; $t = 5 \text{ с}$). Розрахуйте кількість електронів, що беруть участь в електродному процесі.
6. При роботі з електродом ($m = 4,24 \text{ мг} \cdot \text{с}^{-1}$, $t = 5,84 \text{ с}$) для $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ розчину Pb^{2+} спостерігали струм в 8,76 мкА. Для розчину Pb^{2+} невідомої концентрації спостерігали струм 16,31 мкА для нового капіляра. Було встановлено, що для цього капіляру маса ртуті, яка

витікає за 120 с дорівнює 0,1960 г, а час життя 10 краплин ртуті дорівнює 45 с. Розрахуйте невідому концентрацію плумбуму(II).

7. Для висхідної частини оборотної полярографічної хвилі ($C = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) при 25°C отримано такі дані:

$E, \text{ В}$	-0,395	-0,406	-0,422	-0,445
$I, \text{ мкА}$	0,56	1,13	2,20	3,40

Граничний дифузійний струм становить 3,78 мкА. Розрахуйте значення потенціалу півхвилі та кількість електронів, що беруть участь у процесі.

8. Для процесу відновлення плумбуму(II) до амальгами з розчину, який містить $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$, $0,10 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ KNO}_3$ і різні концентрації аніону A^- , який здатний до комплексоутворення з Pb^{2+} , отримали наступні дані:

$C(\text{A}^-), \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	0,00	0,02	0,06	0,10	0,30	0,50
$E_{1/2}, \text{ В}$	-0,405	-0,473	-0,507	-0,516	-0,547	-0,558

Із даних величин потенціала півхвилі визначте склад комплексу і розрахуйте його константу стійкості.

9. Європій(III) в присутності $0,100 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ KNO}_3$ утворює хвилю, що відповідає оборотному відновленню Eu^{3+} до металу. Для $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ розчину Eu^{3+} в присутності зростаючих концентрацій аніону X^{2-} отримали наступні значення потенціалу напівхвилі:

$C(\text{X}^{2-}), \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	0,00	0,02	0,06	0,10	0,30	0,50
$E_{1/2}, \text{ В}$	-0,692	-1,083	-1,113	-1,128	-1,152	-1,170

Встановіть склад комплексу і розрахуйте константу його стійкості.

10. В $0,25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ розчині KCl потенціал півхвилі, який відповідає відновленню Co^{2+} до амальгами, дорівнює $-1,20 \text{ В}$. Яке значення буде мати потенціал півхвилі при відновленні Co^{2+} з $1,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ розчину KSCN ?

11. В $1,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ розчині KCl потенціал півхвилі, який відповідає відновленню Zn^{2+} до амальгами, дорівнює $-1,02 \text{ В}$. Яке значення буде мати потенціал півхвилі при відновленні Zn^{2+} з $1,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ розчину NH_3 ?

12. В $0,100 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ розчині KNO_3 потенціал півхвилі, що відповідає відновленню Cu^{2+} до амальгами, дорівнює $+0,021 \text{ В}$. Яке значення буде мати потенціал півхвилі відновлення купруму(II) з розчину з рН 6, який містить $0,200 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ EDTO}$?

13. Потенціал півхвилі відновлення Zn(II) в $1,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ розчині KCl дорівнює $-1,02 \text{ В}$. В $1,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ розчині NaOH , цей потенціал

дорівнює $-1,49$ В; розрахуйте константу стійкості комплексу, вважаючи, що його склад відповідає формулі $Zn(OH)_4^{4-}$.

14. Встановили, що для $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ розчину Zn(II) $I_{zp} = 14,3$ мкА. Розрахуйте на скільки відсотків зменшиться концентрація Zn(II) після пропускання цього струму через 10 мл розчину протягом 10 хв?
15. Встановили, що для $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ розчину Cu(II) $I_{zp} = 9,3$ мкА. Розрахуйте на скільки відсотків зменшиться концентрація Cu(II) після пропускання цього струму через 15 мл розчину протягом 3 хв?
16. Полярोगрами 50 мл $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ розчину Cd(II) знімали одну за одною протягом 30 хв. Граничний дифузійний струм дорівнював 4,0 мкА. Розрахуйте частку Cd(II), який відновився за цей час до Cd(0).
17. Розрахуйте концентрацію цинку в аналіті (г·л⁻¹) на підставі наступних даних:

Склад розчину у поляррографічній комірці	I_{zp} , мкА
20,0 мл 0,20 моль·л ⁻¹ HCl + 20,0 мл води	10,2
20,0 мл 0,20 моль·л ⁻¹ HCl + 10,0 мл розчину аналіту + 10,0 мл води	33,3
20,0 мл 0,20 моль·л ⁻¹ HCl + 10,0 мл $7,00 \cdot 10^{-3}$ моль·л ⁻¹ Zn ²⁺ + 10,0 мл води	35,6

18. Розрахуйте концентрацію кобальту в аналіті (мг·л⁻¹) на підставі наступних даних:

Склад розчину у поляррографічній комірці	I_{zp} , мкА
20,0 мл 0,20 моль·л ⁻¹ HCl + 20,0 мл води	10,2
20,0 мл 0,20 моль·л ⁻¹ HCl + 10,0 мл розчину аналіту + 10,0 мл води	33,3
20,0 мл 0,20 моль·л ⁻¹ HCl + 10,0 мл розчину аналіту + 10,0 мл $6,3 \cdot 10^{-3}$ моль·л ⁻¹ Co ²⁺	52,0

19. Розрахуйте концентрацію феруму в аналіті (мг·л⁻¹) на підставі наступних даних:

Склад розчину у поляррографічній комірці	I_{zp} , мкА
1. 50,0 мл 1 моль·л ⁻¹ HClO ₄	6,4
2. до розчину п.1 додали 5,0 мл розчину аналіту	42,1
3. до розчину п.1 додали 1,0 мл $2,30 \cdot 10^{-1}$ моль·л ⁻¹ Fe ³⁺	59,3

20. Хвиля відновлення CrO₄²⁻ до Cr(III) має $E_{1/2} = -0,30$ В, а хвиля відновлення Cr(III) до Cr(0) – $E_{1/2} = -1,40$ В. На класичній поляррограмі стічної води граничний струм при $-0,70$ В дорівнює 10,5 мкА, а при

$-1,80$ В – 42,0 мкА. Розрахуйте співвідношення концентрацій CrO₄²⁻ і Cr(III) у досліджуваній воді, приймаючи коефіцієнти дифузії однаковими.

21. Відомо, що потенціали напівхвиль відновлення Tl(I) та Pb(II) в розчині в $0,1$ моль·л⁻¹ HNO₃ дорівнюють відповідно $-0,46$ та $-0,49$ В. Чи можна проаналізувати розчин, що містить ці іони в рівних концентраціях методами класичної поляррографії та зміннострумової ВА? Якщо ні, запропонуйте спосіб для збільшення $\Delta E_{1/2}$.
22. На одному рисунку схематично зобразіть класичні поляррограми деполяризаторів А та Б, якщо їх концентрації та кількість електронів, що приймають участь в електродному процесі, однакові. Відомо, що відновлення А протікає обернено, а відновлення Б – не обернено; А відновлюється легше.
23. На одному рисунку схематично зобразіть осцилографічні вольтамперограми деполяризаторів А та Б, якщо їх концентрації та кількість електронів, що приймають участь в електродному процесі, однакові. Відомо, що відновлення А протікає обернено, а відновлення Б – не обернено.
24. На одному рисунку схематично зобразіть зміннострумові вольтамперограми деполяризаторів А та Б, якщо їх концентрації та кількість електронів, що приймають участь в електродному процесі, однакові. Відомо, що відновлення А протікає обернено, а відновлення Б – не обернено.
25. Схематично зобразіть класичну та зміннострумову вольтамперограми суміші $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ Tl(I) та $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ Cd(II). Відомо, що за умов проведення досліду $E_{1/2}^{Tl(I)} = -0,46$ В а $E_{1/2}^{Cd(II)} = -0,64$ В, відновлення протікає обернено, а $D_{Tl(I)} \approx D_{Cd(II)}$.
26. Схематично зобразіть інверсійну вольтамперограму суміші $2,0 \cdot 10^{-8}$ моль·л⁻¹ та Cu(II) та $1,0 \cdot 10^{-8}$ моль·л⁻¹ Pb(II). Відомо, що за умов проведення досліду $E_{1/2}^{Cu(II)} = B$, $E_{1/2}^{Pb(II)} = -0,49$ В. При якому потенціалі слід проводити стадію накопичення?
27. Зобразіть криву амперометричного титрування As(V) розчином KJ за струмом відновлення J₂ на Pt-електроді.
28. Зобразіть криву амперометричного титрування Cd(II) розчином K₄Fe(CN)₆ за струмом окиснення титранту при $E = 1,0$ В на графітовому електроді.

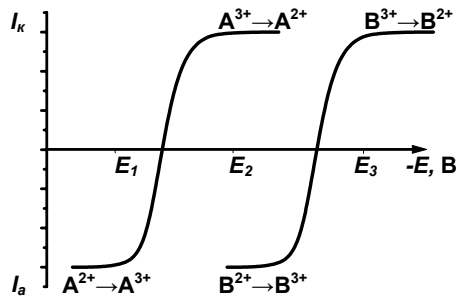
29. Зобразіть криві амперометричного титрування Ni(II) розчином диметилглюксиму на фоні аміачного буферного розчину при $E = -1,0B$ та при $E = -1,8B$. Відомо, що

$$E_{1/2}^{Ni^{2+}} = -0,8B, E_{1/2}^{H_2Dm} = -1,4B.$$

30. Зобразіть криву амперометричного титрування Sn(II) розчином $CuSO_4$, якщо при потенціалі титрування Sn(II) окиснюється, а Cu(II) відновлюється.

31. Зобразіть криву амперометричного титрування цирконію розчином NaF в присутності Fe(III), який відновлюється при потенціалі титрування. Поясніть роль Fe(III).

32. Зобразіть криві амперометричного титрування V^{2+} розчином A^{3+} за реакцією $V^{2+} + A^{3+} \leftrightarrow V^{3+} + A^{2+}$ при потенціалі E_1 , E_2 та E_3 . При яких потенціалах визначення можливе?



Відповіді на деякі задачі для самостійного розв'язування

Розділ 1.

2. $0,364 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; $3640 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$; 5. $2,80 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $4,81 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $8,98 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, ні; 6. $116 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$; 8. $102 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$; 9. $4,55 \cdot 10^{-4}$; 10. морська:річкова = 1:30 або 1:16; 11. $7,02 \cdot 10^{-1} \text{ Смс}^{-1}$.

Розділ 2.

1. $-0,652 \text{ В}$; 7; 44. $0,0167 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$; 3. рН 8,46; $a=2,3 \cdot 10^{-9}$; 6. $0,046 \text{ В}$; 20. $0,380 \text{ В}$; 25. $1,95 \cdot 10^{-6}$; 27. $1,26 \cdot 10^{-13}$; 29. $2,75 \cdot 10^3$; 30. $-1,18 \text{ В}$; 31. $2,0 \cdot 10^{-6}\%$; 35. $0,056 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$; 36. $76,74 \text{ мг}$; 41. ні, 60%; 43. 6,3; 45. 0,5; 46. $1,7 \cdot 10^{-2}$; 49. $0,074 \text{ В}$; 50. 46 мВ ; 53. $1,057 \text{ В}$.

Розділ 3.

1. $0,26 \text{ л H}_2$ та $0,13 \text{ л O}_2$; 28. $-1,630 \text{ В}$, $-1,692 \text{ В}$; 30. AgJ, $E=0,300 \text{ В}$, GE; можливо, $E=0,099 \text{ В} - 0,076 \text{ В}$; 36. $2,951 \text{ хв}$; $1,967 \text{ хв}$; 39. $0,125 \text{ г Cd}$, $0,280 \text{ г Zn}$; 40. $2,471 \%$ CCl_4 , $1,854 \%$ $CHCl_3$; 42. $33,7 \text{ мкг}$; 44. $73,4 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$; 45. $53,9 \%$ CH_2Cl_2 , $46,1 \%$ $CHCl_3$; 46. $9,27 \cdot 10^{-4}\%$; 48. $0,502 \text{ г}$; 50. $4,06 \%$; 51. $172,75$; 52. $0,25 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$; 54. $13,3\%$ Cd, $5,43 \%$ Zn.

Розділ 4.

1. 5; 6. $3,68 \cdot 10^{-3} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$; 7. $0,418 \text{ В}$, 2; 8. PbA_2 , $1,58 \cdot 10^6$; 9. EuX_3^{3-} , $8,55 \cdot 10^{26}$; 10. $-1,26 \text{ В}$; 12. $-0,021 \text{ В}$; 15. $5,8 \cdot 10^{-2} \%$; 17. 0,36; 20. $C(CrO_4^{2-}) : C(Cr^{3+})=3:1$; 21. ні, необхідно додати комплексоутворювач.

Список рекомендованої літератури

1. Будников Г.К., Улахович Н.А., Медянцева Э.П. Основы электроаналитической химии. – Казань., 1986.
2. Золотов Ю.А., Дорохова Я.Н., Фадеева и др. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения. Кн.2. Методы химического анализа. Учеб. для вузов. / Под ред. Золотова Ю.А. - М., 1996.
3. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. Под ред. Золотова Ю.А. - М., 2002.
4. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. В 2 кн. / Под ред Р.Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. – М., 2004.
5. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа. - М., 1985.
6. Агасян П.К., Николаева Е.Р. Основы электрохимических методов анализа. Потенциометрический метод. - М., 1986.
7. Агасян П.К., Хамракулов Т.К. Кулонометрический метод анализа. - М., 1984.
8. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. - Л., 1980.
9. Худякова Т.А., Крешков А.П. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа. - М., 1976.
10. Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярнографический анализ. - М., 1959.
11. Колпакова Н.А., Онисимова Л.С., Пикула Н.А. и др. Сборник задач по электрохимии: Учеб. для вузов. / Под ред. Колпаковой Н.А. - М., 2003.
12. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Мищенко К.П., Равделя А.А. - Л., 1974.
13. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - М., 1971.

Додатки

Таблиця 1. Питома електропровідність водних розчинів калію хлориду

C, моль-екв л ⁻¹	$\kappa, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при температурі $t, ^\circ\text{C}$						
	0	5	10	15	18	20	25
1,00	0,0652	0,0741	0,0832	0,0925	0,0978	0,1021	0,1114
0,10	0,0071	0,0082	0,0093	0,0105	0,0112	0,0117	0,0129
0,01	0,0008	0,0009	0,0010	0,0012	0,0012	0,0013	0,0014

Таблиця 2. Електропровідність водних розчинів калію хлориду при 25 °C

C, моль-екв л ⁻¹	$\kappa, 10^{-2} \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	$\Lambda, 10^{-3} \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$
4,0	37,384	9,346
1,0	11,187	11,187
0,1	1,290	12,896
0,01	0,141	14,127
0,001	0,015	14,695
0,0001	0,001	14,889
Нескінченно розведених	0,000	14,985

Таблиця 3. Ефективний діаметр та коефіцієнти активності іонів (у водних розчинах, $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Іони	$a_{i,0}$ A	γ_i при іонній силі I				
		0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
H ₃ O ⁺	9	0,967	0,933	0,914	0,86	0,83
Na ⁺ , HCO ₃ ⁻ , CH ₃ COO ⁻	4-4,5	0,964	0,928	0,902	0,82	0,78
OH ⁻ , F ⁻ , SCN ⁻ , HS ⁻	3,5	0,964	0,926	0,900	0,81	0,76
K ⁺ , Cl ⁻ , J ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻	3	0,964	0,925	0,899	0,80	0,76
Tl ⁺ , Ag ⁺ , NH ₄ ⁺	2,5	0,964	0,924	0,898	0,80	0,75
Mg ²⁺	8	0,872	0,755	0,690	0,52	0,45
Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺	6	0,870	0,745	0,675	0,48	0,40
Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻	5	0,868	0,744	0,670	0,46	0,38
Pb ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻	4,5	0,868	0,742	0,665	0,46	0,37
SO ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻	4,0	0,867	0,740	0,660	0,44	0,36
Al ³⁺ , La ³⁺	9	0,738	0,543	0,445	0,24	0,18
PO ₄ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻	4	0,725	0,505	0,395	0,16	0,10

Таблиця 4. Гранична молярна електропровідність іонів у воді ($t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Катіон	$\lambda^0, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \times$ $\times \text{моль} - \text{екв.}^{-1}$	аніон	$\lambda^0, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \times$ $\times \text{моль} - \text{екв.}^{-1}$
H ⁺	349,99	OH ⁻	198,40
NH ₄ ⁺	73,58	1/4 Fe(CN) ₆ ⁴⁻	110,60
K ⁺	73,54	1/3 Fe(CN) ₆ ³⁻	100,90
1/3 La ³⁺	69,70	1/3 PO ₄ ³⁻	80,32
1/2 Pb ²⁺	69,50	1/2 SO ₄ ²⁻	80,05
1/2 Hg ₂ ²⁺	68,60	Br ⁻	78,18
1/3 Cr ³⁺	67,00	J ⁻	76,88
1/2 Ba ²⁺	63,66	Cl ⁻	76,39
1/2 Hg ²⁺	63,60	1/2 C ₂ O ₄ ²⁻ оксалат	74,00
Ag ⁺	61,93	1/2 SO ₃ ²⁻	72,00
1/2 Ca ²⁺	59,53	NO ₃ ⁻	71,50
1/2 Sr ²⁺	61,84	1/2 CrO ₄ ²⁻	81,94
1/2 Cu ²⁺	53,60	CNS ⁻	66,50
1/2 Mn ²⁺	53,50	F ⁻	55,40
1/2 Mg ²⁺	53,08	HCO ₃ ⁻	44,52
1/2 Ni ²⁺	52,45	CH ₃ COO ⁻	40,92
Na ⁺	50,12	CH ₂ CNCOO ⁻	39,80
N(CH ₃) ₄ ⁺	44,90	CH ₂ ClCOO ⁻	39,80
Li ⁺	38,70	CHCl ₂ COO ⁻	38,30
C ₂ H ₅ NH ₃ ⁺	34,20	CCl ₃ COO ⁻	36,60
N(C ₂ H ₅) ₄ ⁺	32,60	C ₂ H ₅ COO ⁻	35,80

UO_2^+	32,00	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$	32,70
$\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$	23,40	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	32,40
$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$	19,40	$\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}^{3-}$ пікрат	30,4
$\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$	17,40	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}^-$	28,80

Таблиця 5. Стандартні (E°) та формальні (E°) потенціали окисно-відновних напівреакцій ($t=25^\circ\text{C}$).

Напівреакція	$E^\circ, \text{В}$	$E^\circ, \text{В (електроліт)}$
$\text{Ag}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Ag}$	+0,799	
$\text{AgBr} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0,072	
$\text{AgCN} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0,040	
$\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Ag} + 3\text{CN}^-$	-0,510	
$\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2\bar{e} \leftrightarrow 2\text{Ag} + \text{CO}_3^{2-}$	+0,460	
$\text{AgCl} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,224	
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\bar{e} \leftrightarrow 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	+0,447	
$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{Al}$	-1,660	
$\text{HAsO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,881	
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,559	
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,710	
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	+0,320	
$\text{BiCl}_4^- + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{Bi} + 4\text{Cl}^-$	+0,160	
$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow 2\text{Br}^-$	+1,087	
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \leftrightarrow \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,520	
$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\bar{e} \leftrightarrow \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,500	

$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Cd}$	-0,402	
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-0,958	
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0,610	
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0,810	
$\text{Ce}^{4+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1,770	+1,440 (1 моль·л ⁻¹ H ₂ SO ₄) +1,600 (1 моль·л ⁻¹ HNO ₃) +1,700 (1 моль·л ⁻¹ HClO ₄)
$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,359	
$\text{Co}^{3+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$	+1,840	
$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Co}$	-0,280	-0,420 (1 моль·л ⁻¹ NH ₃)
$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0,730	
$\text{Cr}^{3+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,410	
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,330	
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,130	
$\text{Cu}^{2+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Cu}^+$	+0,153	
$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,337	
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	-0,070	
$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,771	+0,700 (1 моль·л ⁻¹ HCl) +0,680 (1 моль·л ⁻¹ H ₂ SO ₄)
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,356	
$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{H}_2$	0,000	-0,414 (1·10 ⁻⁷ моль·л ⁻¹ H ⁺)
$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,826	
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow 2\text{Hg}$	+0,792	
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,268	

$\text{Hg}_2\text{J}_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{J}^-$	-0,040	
$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Hg}$	+0,854	
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,370	
$\text{HgY}^{2-} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Hg} + \text{Y}^{4-}$	+0,211	
$\text{J}_2 \downarrow + 2\bar{e} \leftrightarrow 2\text{J}^-$	+0,536	
$\text{J}_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow 2\text{J}^-$	+0,621	
$\text{J}_3 + 2\bar{e} \leftrightarrow 3\text{J}^-$	+0,546	
$2\text{JO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \leftrightarrow \text{J}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,200	
$2\text{JO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\bar{e} \leftrightarrow \text{J}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,210	
$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Mn}$	-1,190	
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,600	
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,510	
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,940	
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,800	
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,870	
$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Ni}$	-0,230	
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0,720	
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Ni} + 6\text{NH}_3$	-0,490	
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229	+0,814 ($1 \cdot 10^{-7}$ моль·л ⁻¹ Н ⁺)
$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Pb}$	-0,126	
$\text{PbBr}_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Pb} + 2\text{Br}^-$	-0,274	
$\text{PbCl}_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$	-0,266	
$\text{PbJ}_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Pb} + 2\text{J}^-$	-0,364	

$\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}$	+0,140	
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\bar{e} \leftrightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,090	
$2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$	-1,120	
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\bar{e} \leftrightarrow \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,360	
$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Sn}$	-0,140	
$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,150	
$\text{SnCl}_6^{2-} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	+0,140	
$\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Ti}$	-1,630	
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$	+0,100	
$\text{Tl}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Tl}$	-0,336	
$\text{TlBr} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Tl} + \text{Br}^-$	-0,656	
$\text{TlCl} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Tl} + \text{Cl}^-$	-0,557	
$\text{Tl}^{3+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Tl}^+$	+1,250	
$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,361	
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+1,000	
$\text{VO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{V}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,668	
$\text{VO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 5\bar{e} \leftrightarrow \text{V} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,250	
$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Zn}$	-0,763	
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	-1,040	
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1,245	

Таблиця 6. Потенціали електродів порівняння при 25 °С

Електрод (потенціалутворююча реакція)	Позна- чення	Схема	E, В
Каломельний ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$)	НКЕ	$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}(\text{нас.})$	0,2412
	3,5 н КЕ	$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}(3,5 \text{ моль-екв л}^{-1})$	0,2500
	1,0 н КЕ	$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}(1 \text{ моль-екв л}^{-1})$	0,2801
	0,1 н КЕ	$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}(0,1 \text{ моль-екв л}^{-1})$	0,3337
Хлорид-срібний ($\text{AgCl} + \text{e} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$)	ХСЕ	$\text{Ag} \text{AgCl}, \text{KCl}(\text{нас.})$	0,1988
	3,5 н ХСЕ	$\text{Ag} \text{AgCl}, \text{KCl}(3,5 \text{ моль-екв л}^{-1})$	0,2050
	0,1 н ХСЕ	$\text{Ag} \text{AgCl}, \text{KCl}(\text{нас.})$	0,1988

Таблиця 7. Константи стійкості деяких комплексів ($t=20 - 30^\circ\text{C}$)

Рівновага процесів комплексоутворення описується

сумарним рівнянням: $\text{M} + \text{mL} \leftrightarrow \text{ML}_m$

Сумарна (загальна) термодинамічна константа стійкості

(утворення) дорівнює: $\beta_m = \frac{a_{\text{ML}_m}}{a_{\text{M}} \cdot a_{\text{L}}^m}$

Комплекс	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$2,09 \cdot 10^3$	$1,62 \cdot 10^7$				
$\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$	$5,62 \cdot 10^4$	$1,69 \cdot 10^8$	$2,82 \cdot 10^9$	$4,68 \cdot 10^9$		
AgCl_4^{3-}	$1,10 \cdot 10^3$	$1,74 \cdot 10^5$	$1,10 \cdot 10^5$	$1,38 \cdot 10^5$		
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	$1,10 \cdot 10^9$	$5,01 \cdot 10^{18}$	$1,00 \cdot 10^{27}$	$1,00 \cdot 10^{33}$		
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$3,24 \cdot 10^2$	$2,95 \cdot 10^4$	$5,89 \cdot 10^5$	$3,63 \cdot 10^6$		
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	$1,51 \cdot 10^5$	$3,98 \cdot 10^9$	$8,32 \cdot 10^{13}$	$1,29 \cdot 10^{17}$		
CdJ_4^{2-}	$1,91 \cdot 10^2$	$2,69 \cdot 10^3$	$3,09 \cdot 10^4$	$2,57 \cdot 10^5$		
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	97,7	$3,16 \cdot 10^3$	$2,69 \cdot 10^4$	$1,18 \cdot 10^5$	$1,35 \cdot 10^5$	$2,45 \cdot 10^4$

$\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$	$1,00 \cdot 10^3$	$1,00 \cdot 10^3$	$1,99 \cdot 10^2$	$1,58 \cdot 10^2$		
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$9,77 \cdot 10^3$	$2,14 \cdot 10^7$	$1,15 \cdot 10^{10}$	$1,07 \cdot 10^{12}$		
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$		$1,00 \cdot 10^{24}$	$3,98 \cdot 10^{28}$	$2,00 \cdot 10^{30}$		
FeF_5^{2-}	$1,09 \cdot 10^6$	$5,50 \cdot 10^{10}$	$5,50 \cdot 10^{13}$	$2,95 \cdot 10^{15}$	$1,26 \cdot 10^{16}$	
FeCl_2	2,29	2,51				
$\text{Fe}(\text{Ox})_3$	$2,0 \cdot 10^{12}$	$3,98 \cdot 10^{23}$	$7,94 \cdot 10^{33}$			
HgCl_4^{2-}	$7,41 \cdot 10^{12}$	$6,61 \cdot 10^{23}$	$3,98 \cdot 10^{27}$	$1,51 \cdot 10^{30}$		
HgBr_4^{2-}	$1,12 \cdot 10^9$	$2,14 \cdot 10^{17}$	$5,50 \cdot 10^{19}$	$4,31 \cdot 10^{21}$		
HgCl_4^{2-}	$5,50 \cdot 10^6$	$1,66 \cdot 10^{13}$	$1,18 \cdot 10^{14}$	$1,66 \cdot 10^{16}$		
HgSCN_4^{2-}		$2,95 \cdot 10^{17}$	$1,41 \cdot 10^{19}$	$5,89 \cdot 10^{19}$		
LaF_2^+	$3,63 \cdot 10^3$					
$\text{Ni}(\text{OH})_3^-$	$9,33 \cdot 10^4$	$3,55 \cdot 10^8$	$2,14 \cdot 10^{11}$			
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$4,68 \cdot 10^2$	$4,17 \cdot 10^4$	$2,51 \cdot 10^6$	$2,09 \cdot 10^7$	$1,26 \cdot 10^8$	$1,02 \cdot 10^8$
$\text{Ni}(\text{HDm})_2$	$2,20 \cdot 10^{17}$					
$\text{Pb}(\text{OH})_3^-$	$7,94 \cdot 10^6$	$6,31 \cdot 10^{10}$	$2,00 \cdot 10^{11}$			
PbBr_4^{2-}	$1,70 \cdot 10^2$	$1,00 \cdot 10^3$	$6,76 \cdot 10^2$	$8,51 \cdot 10^2$		
PbJ_4^{2-}	$1,82 \cdot 10^1$	$1,41 \cdot 10^3$	$8,32 \cdot 10^3$	$2,95 \cdot 10^4$		
$\text{Pb}(\text{Ac})_4^{2-}$	$3,31 \cdot 10^2$	$8,91 \cdot 10^3$	$2,51 \cdot 10^6$	$3,16 \cdot 10^8$		
PbCit^-	$3,16 \cdot 10^6$					
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	$2,51 \cdot 10^6$	$2,00 \cdot 10^{11}$	$1,38 \cdot 10^{13}$	$4,57 \cdot 10^{14}$		
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$1,51 \cdot 10^2$	$2,69 \cdot 10^4$	$5,50 \cdot 10^6$	$5,01 \cdot 10^8$		
ZrF_3^+	$6,31 \cdot 10^9$	$2,34 \cdot 10^{17}$	$2,28 \cdot 10^{23}$			

Таблиця 8. Константи стійкості комплексів деяких металів з ЕДТО ($I = 0,1, t = 25^{\circ} C$)

Комплексоутворення описується сумарним рівнянням:
 $M^{n+} + Y^{4-} \leftrightarrow MY^{n-4}$.

Сумарна (загальна) концентраційна константа стійкості

дорівнює: $\beta_{MY^{n-4}} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}] \cdot [Y^{4-}]}$.

Катіон	$\beta_{MY^{n-4}}$	Катіон	$\beta_{MY^{n-4}}$
Al ³⁺	1,35 · 10 ¹⁶	Cu ²⁺	6,31 · 10 ¹⁸
Ba ²⁺	6,03 · 10 ⁷	Fe ³⁺	1,69 · 10 ²⁴
Ca ²⁺	3,72 · 10 ¹⁰	Mg ²⁺	1,32 · 10 ⁹
Cd ²⁺	3,89 · 10 ¹⁶	Ni ²⁺	4,17 · 10 ¹⁸
Co ²⁺	1,62 · 10 ¹⁶	Zn ²⁺	3,16 · 10 ¹⁶
Fe ²⁺	2,14 · 10 ¹⁴	Hg ²⁺	6,30 · 10 ²¹
Cr ³⁺	1,00 · 10 ²⁴	Pb ²⁺	1,10 · 10 ¹⁸

Таблиця 9. Альфа-коефіцієнти ($\alpha_{Y^{4-}}$) ЕДТО в розчині з різними рН ($I = 0,1, t = 25^{\circ} C$) для обчислення умовних констант стійкості

комплексів: $\beta'_{MY^{n-4}} = \beta_{MY^{n-4}} \cdot \alpha_{Y^{4-}} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}] \cdot c_{H_4Y}}$.

рН	$\alpha_{Y^{4-}}$	рН	$\alpha_{Y^{4-}}$
1,0	2,1 · 10 ⁻¹⁸	7,0	4,8 · 10 ⁻⁴
2,0	3,7 · 10 ⁻¹⁴	8,0	5,4 · 10 ⁻³
3,0	2,5 · 10 ⁻¹¹	9,0	5,2 · 10 ⁻²
4,0	3,6 · 10 ⁻⁹	10,0	3,5 · 10 ⁻¹
5,0	3,5 · 10 ⁻⁷	11,0	8,5 · 10 ⁻¹
6,0	2,2 · 10 ⁻⁵	12,0	9,8 · 10 ⁻¹

Таблиця 10. Добутки розчинності деяких паганорозчинних сполук ($t=25^{\circ} C$).

Сполука	K_s^0	Сполука	K_s^0
Ag ₂ S	6,3 · 10 ⁻⁵⁰	Fe(OH) ₃	4,0 · 10 ⁻³⁸
AgI	8,3 · 10 ⁻¹⁷	FeS	5,0 · 10 ⁻¹⁸
AgCN	1,2 · 10 ⁻¹⁶	Hg ₂ J ₂	4,5 · 10 ⁻²⁹
AgBr	5,2 · 10 ⁻¹³	Hg ₂ Br ₂	5,8 · 10 ⁻²³
Ag ₂ CrO ₄	1,1 · 10 ⁻¹²	Hg ₂ Cl ₂	1,3 · 10 ⁻¹⁸
AgSeCN	4,0 · 10 ⁻¹⁶	Hg ₂ (SCN) ₂	3,0 · 10 ⁻²⁰
Ag ₂ CO ₃	8,1 · 10 ⁻¹²	HgS	1,6 · 10 ⁻⁵²
AgCl	1,8 · 10 ⁻¹⁰	Hg ₂ C ₂ O ₄	2,0 · 10 ⁻¹⁸
BaSO ₄	1,3 · 10 ⁻¹⁰	Mg(OH) ₂	1,8 · 10 ⁻¹¹
BaCO ₃	5,1 · 10 ⁻⁹	MgCO ₃	1,0 · 10 ⁻⁵
BaF ₂	1,1 · 10 ⁻⁶	MnS	2,5 · 10 ⁻¹⁰
CaF ₂	4,0 · 10 ⁻¹¹	NiCO ₃	1,3 · 10 ⁻⁷
CaCO ₃	4,8 · 10 ⁻⁹	Ni(C ₄ H ₇ N ₂ O ₂) ₂	4,3 · 10 ⁻²⁴
Ca(OH) ₂	1,0 · 10 ⁻⁷	PbS	1,0 · 10 ⁻²⁸
CaSO ₄	3,0 · 10 ⁻⁶	Pb(OH) ₂	1,0 · 10 ⁻²⁰
CaC ₂ O ₄	2,3 · 10 ⁻⁹	PbSO ₄	1,6 · 10 ⁻⁸
CdCO ₃	5,2 · 10 ⁻¹²	PbCrO ₄	1,8 · 10 ⁻¹⁴
CdS	2,0 · 10 ⁻²⁸	PbCl ₂	1,6 · 10 ⁻⁵
CoCO ₃	8,0 · 10 ⁻¹³	PbBr ₂	3,9 · 10 ⁻⁵
CuBr	5,2 · 10 ⁻⁹	SrF ₂	2,5 · 10 ⁻⁹
CuCl	1,2 · 10 ⁻⁶	ZnS	2,5 · 10 ⁻²²
CuS	6,3 · 10 ⁻³⁶	ZnCO ₃	1,4 · 10 ⁻¹¹
CuC ₂ O ₄	2,3 · 10 ⁻⁸	ZnC ₂ O ₄	2,8 · 10 ⁻⁸

Таблиця 11. Термодинамічні константи кислотності та основності деяких протолітів ($t=25\text{ }^\circ\text{C}$)

Кислоти			
Назва	Формула	K_a	pK_a
Бензойна	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Борна	H_3BO_3	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
Винна	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$K_1=9,1 \cdot 10^{-4}$	3,04
		$K_2=4,3 \cdot 10^{-5}$	4,37
Лимонна	$\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$	$K_1=7,4 \cdot 10^{-4}$	3,13
		$K_2=2,2 \cdot 10^{-5}$	4,66
		$K_3=4,0 \cdot 10^{-7}$	6,40
		$K_4=1,0 \cdot 10^{-16}$	16,0
Мурашина	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Оцтова	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Амоніак	NH_3	$1,68 \cdot 10^{-10}$	9,24
Фосфорна	H_3PO_4	$K_1=7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
		$K_2=6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
		$K_3=5,0 \cdot 10^{-13}$	12,30
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,0
Азотиста	HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Вугільна	H_2CO_3	$K_1=4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
		$K_2=4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Основи			
Назва	Формула	K_a	pK_a
Амоніак	NH_3	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,76
Анілін	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
Гідразин	N_2H_4	$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Гідроксиламін	NH_2OH	$8,9 \cdot 10^{-9}$	8,05
Гуанідин	$(\text{H}_2\text{N})_2\text{CNH}$	$3,55 \cdot 10^{-1}$	0,55
Диетиламін	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,91
Метиламін	CH_3NH_2	$4,6 \cdot 10^{-3}$	3,34
Піридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Сечовина	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82
Тіосечовина	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,97
Триметиламін	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,19
Триетаноламін	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$	$5,8 \cdot 10^{-7}$	6,24
Уротропін	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	8,89
Етиламін	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19
Етилендіамін	$\text{H}_2\text{NCH}_2=\text{CH}_2\text{NH}_2$	$K_1=9,1 \cdot 10^{-5}$	4,04
		$K_2=1,5 \cdot 10^{-7}$	6,82

Зміст

Вступ	3
1. Електропровідність розчинів електролітів	3
Приклади розв'язку задач	6
Задачі для самостійного розв'язування	12
2. Потенціометрія	17
Приклади розв'язку задач	20
Задачі для самостійного розв'язування	29
3. Кулонометрія	36
Приклади розв'язку задач	38
Задачі для самостійного розв'язування	41
4. Вольтамперометрія	49
Приклади розв'язку задач	54
Задачі для самостійного розв'язування	63
Відповіді на деякі задачі для самостійного розв'язування	68
Список рекомендованої літератури	69
Додатки	70