

۱۸ سؤالات و مسائل

۱-۱۸ موارد زیر را تعریف کنید:

- (الف) نیتراسیون کولن-سنجی. (ز) برقکافت پتانسیل کاند کنترل شده.
 (ب) قطبش سینتیکی. (ح) پتانسیل اهمی.
 (ج) قطبش غلظتی. (ط) واقظبنده کاند.
 (د) پتانسیل پای. (ی) کولن.
 (ه) فارادی. (ک) الکتروکارد.
 (و) اضافه ولتاژ. (ل) نفوذ.

۲-۱۸ بین کولن-سنجی آمپرایی و کولن-سنجی پتانسیل پایی تمایز بگذارید.

۳-۱۸ بین قطبش غلظتی و قطبش سینتیکی تفاوت قائل شوید.
 ۴-۱۸ سه پدیده را که باعث می شوند تا یونها از توده محلول به سطح الکتروکود مهاجرت کنند شرح دهید.

۵-۱۸ تغییرانی را که تمایل دارند تا قطبش غلظتی را کاهش دهند شرح دهید.

۶-۱۸ تحت چه شرایطی قطبش سینتیکی احتمالاً تحقق می یابد؟
 ۷-۱۸ متغیرهایی را که بر خواص فیزیکی رسوبهای الکترولیتی تأثیر می گذارند ذکر کنید.

۸-۱۸ نیتراسیونهای کولن-سنجی و حجم-سنجی را مقایسه کنید.
 ۹-۱۸ چرا در یک نیتراسیون کولن-سنجی همیشه یک واکنشگر کمکی مورد نیاز است؟

۱۰-۱۸ چگونه یک برقکافت در پتانسیل کاند کنترل شده انجام می شود؟
 ۱۱-۱۸ در نظر است نیکل از محلولی که نسبت به Ni^{2+} ، $M = 0.200$ است و تا $\text{pH} = 2.00$ بافری شده است رسوب داده شود. اکسیژن در فشار جزئی 1.00 atm در آند پلاتینی آزاد می شود. مقاومت سلول 315Ω و دما 25°C است. محاسبات زیر را انجام دهید:
 (الف) پتانسیل ترمودینامیکی مورد نیاز برای شروع رسوب دادن نیکل.
 (ب) افت IR برای جریان 1.0 A .

(ج) پتانسیل اعمال شده آغازی، در صورتی که اضافه ولتاژ اکسیژن 0.85 V باشد.

(د) پتانسیل اعمال شده مورد نیاز، هنگامی که $[\text{Ni}^{2+}]$ برابر $2.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ باشد، با فرض اینکه متغیرهای دیگر ثابت می مانند.

۱۲-۱۸ فرار است بیسموت از محلولی که در آن غلظت تجزیه ای

 BiCl_4^- برابر $M = 0.800$ و غلظت KCl برابر $M = 0.400$ استرسوب داده شود. اکسیژن با فشار جزئی 765 torr در آند آزاد می گردد.مقاومت سلول 180Ω و دما 25°C است و محلول تا $\text{pH} = 1.50$

بافری شده است. موارد زیر را محاسبه کنید:

(الف) پتانسیل ترمودینامیکی مورد نیاز برای شروع رسوب کردن بیسموت.

(ب) افت IR برای جریان 0.42 A .(ج) پتانسیل اعمال شده آغازی، در صورتی که اضافه ولتاژ اکسیژن 0.72 V باشد.(د) پتانسیل اعمال شده، زمانی که غلظت تجزیه ای بیسموت رسوب نکرده برابر $M = 10^{-5} \times 10^{-4}$ باشد.

۱۳-۱۸ حداقل تفاوت در پتانسیلهای الکترودی استاندارد مورد نیاز

را برای پایین آوردن غلظت فلز M_1 به $M = 10^{-2} \times 10^{-4}$ در محلولیکه نسبت به فلز کمتر کاهش پذیر M_2 ، $M = 0.200$ است در حالتی

زیر محاسبه کنید:

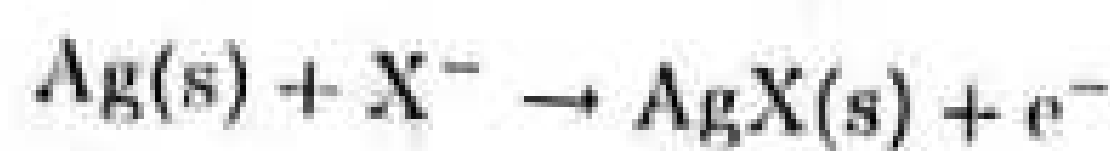
(الف) M_2 تک والانتی و M_1 دو والانتی است.(ب) M_2 و M_1 هر دو دو والانتی اند.(ج) M_2 سه والانتی و M_1 تک والانتی است.(د) M_2 دو والانتی و M_1 تک والانتی است.(ه) M_2 دو والانتی و M_1 سه والانتی است.۱۴-۱۸ محلولی نسبت به Co^{2+} ، $M = 0.150$ و نسبت به Cd^{2+} ، $M = 0.0750$ است. محاسبات زیر را انجام دهید:(الف) غلظت Co^{2+} در محلول را همچنان که کادمیم شروع به رسوب دادن می کند.(ب) پتانسیل کاند مورد نیاز را برای پایین آوردن غلظت Co^{2+} به $M = 10^{-5} \times 10^{-4}$.۱۵-۱۸ محلولی نسبت به BiO^+ ، $M = 0.500$ و نسبت به Co^{2+} ، $M = 0.400$ و pH آن برابر 2.50 است.

(الف) غلظت کاتیونی که سهلتر کاهیده می شود در آغاز رسوب کردن

کاتیونی که دیرتر کاهیده می شود چه خواهد بود؟

کمی در نظر بگیرید.

۱۸-۱۹ یونهای هالید را می‌توان روی آند نقره با واکنش زیر رسوب داد:



(الف) در صورتی که $1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$ به عنوان معیاری برای خارج کردن کمی در نظر گرفته شود، آیا از لحاظ نظری می‌توان Br^- را از I^- با کنترل پتانسیل آند در محلولی که نسبت به هر یون 0.25 M است جدا کرد؟

(ب) آیا جداسازی Cl^- و I^- در محلولی که نسبت به هر یون 0.25 M است از لحاظ نظری عملی است؟

(ج) در صورتی که جداسازی در (الف) یا (ب) عملی است، چه گستره‌ای از پتانسیل آند (برحسب SCE) باید به کار گرفته شود؟
۱۸-۲۰ چه پتانسیل کاتدی (نسبت به SCE) مورد نیاز است تا کل غلظت Hg(II) محلولهای زیر به $1.00 \times 10^{-6} \text{ M}$ پایین آورده شود (فرض کنید که محصول واکنش در هر مورد جیوه عنصری است):
(الف) یک محلول آبی از Hg^{2+} ؟

(ب) محلولی با غلظت تعادلی SCN^- برابر 0.10 M ؟



$$K = 1.8 \times 10^7$$

(ج) محلولی با غلظت تعادلی Br^- برابر 0.25 M ؟



$$E^\circ = 0.223 \text{ V}$$

۱۸-۲۱ چه پتانسیل کاتدی (برحسب SCE) مورد نیاز است غلظت تجزیه‌ای گونه‌ی حاوی Ni(II) در محلولی با مشخصات زیر $1.00 \times 10^{-6} \text{ M}$ پایین آورده شود:

(الف) نسبت به 0.10 M HCl (فرض کنید که کمپلکس کله تشکیل نمی‌شود)؟

(ب) نسبت به 0.12 M CN^- ؟



(ب) پتانسیل کاتد هنگامی که غلظت کاتیونی که سه‌لتر کاهیده می‌شود به $1.00 \times 10^{-6} \text{ M}$ کاهش داده شود چه خواهد بود؟

۱۸-۱۶ قرار است رسوبگیری الکتروشیمیایی برای جداسازی کاتیونها در محلولی به کار گرفته شود که تا $\text{pH} = 4.00$ بافری شده و نسبت به Cu^{2+} $1.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ و نسبت به Ag^+ $8.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ است. اکسیژن در آند پلاتینی در فشار 0.80 atm آزاد می‌شود. اضافه‌ولتاژ اکسیژن 0.80 V و مقاومت سلول 240Ω است.

(الف) کدام کاتیون ابتدا رسوب می‌کند؟

(ب) پتانسیل آغازی را که باید اعمال شود تا سلول در 0.50 A عمل کند تخمین بزنید.

(ج) در صورتی که $1.00 \times 10^{-6} \text{ M}$ برای خارج کردن کمی در نظر گرفته شود، گستره‌ای را که در آن پتانسیل کاتد (نسبت به SCE) باید باقی بماند محاسبه کنید.

۱۸-۱۷ رسوبگیری الکتروشیمیایی به عنوان روشی برای جداسازی کاتیونها در محلولی پیشنهاد شده است که تا $\text{pH} = 3.00$ بافری شده و نسبت به Sn^{2+} $1.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ و نسبت به Ti^+ $1.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ است. اکسیژن در آند پلاتینی در فشار 750 torr آزاد می‌شود. مقاومت سلول 150Ω و اضافه‌ولتاژ اکسیژن 0.75 V است.

(الف) پتانسیل آغازی را که باید اعمال شود تا سلول در 0.20 A عمل کند تخمین بزنید.

(ب) در چه گستره‌ای (نسبت به SCE) پتانسیل کاتد باید نگه داشته شود تا اینکه غلظت Sn^{2+} به حداقل $1.00 \times 10^{-6} \text{ M}$ بدون مزاحمت از طرف Ti^+ پایین آورده شود؟

۱۸-۱۸ تجزیه الکترووژنی شامل کنترل پتانسیل کاتد به عنوان روشی برای جداسازی Bi^{2+} و Sn^{2+} در محلولی پیشنهاد شده است که نسبت به هر یون 0.20 M است و تا $\text{pH} = 1.50$ بافری شده است.
(الف) پتانسیل کاتد نظری را در آغاز رسوبگیری یونی که سه‌لتر کاهیده می‌شود محاسبه کنید.

(ب) غلظت باقیمانده گونه‌ای را که سه‌لتر کاهیده می‌شود در آغاز رسوبگیری گونه‌ای که دیرتر کاهیده می‌شود محاسبه کنید.

(ج) گستره‌ای را (نسبت به SCE)، در صورتی که چنین گستره‌ای وجود داشته باشد، که در آن پتانسیل کاتد باید نگه داشته شود پیشنهاد کنید! غلظت باقیمانده کمتر از $1.00 \times 10^{-6} \text{ M}$ را به عنوان خارج کردن

(ج) نسبت به 0.215 M NH_4^+ (غلظت تجزیه‌ای) و pH آن برابر 9.0 است؟



$$E^\circ = -0.520 \text{ V}$$

(د) نسبت به 0.0612 M EDTA و بافری شده تا $\text{pH} = 5.00$ $22-18^\circ$ زمان مورد نیاز برای جریان ثابت 0.961 A را محاسبه کنید تا 0.500 g از Co(II) را به صورت زیر رسوب دهد:
(الف) کبالت عنصری روی سطح کاند.
(ب) Co_2O_3 روی آند.

$23-18^\circ$ زمان مورد نیاز برای جریان ثابت 1.20 A را محاسبه کنید تا 0.500 g از موارد زیر را رسوب دهد:
(الف) Tl(III) به صورت عنصر روی کاند.
(ب) Tl(I) به صورت Tl_2O_3 روی آند.
(ج) Tl(I) به صورت عنصر روی کاند.

$24-18^\circ$ کادمیم و روی در نمونه 0.6 گرمی حل شدند و متعاقباً از محلول آمونیاکی با کاند جیوه رسوب داده شدند. هنگامی که پتانسیل کاند در 0.95 V - (در برابر SCE) نگه داشته شد، تنها کادمیم رسوب کرد. هنگامی که جریان در این پتانسیل متوقف گردید، 44.6 mL گاز (تصحیح شده برای بخار آب) در کولن سنج هیدروژن/اکسیژن که به صورت سری با سلول قرار گرفته بود در 21.0°C و فشار 773 mm Hg آزاد شد. پتانسیل به حدود 1.3 V - افزایش یافت که در آن Zn^{2+} کاهیده شد. بر اثر تکمیل برقکافت، 31.3 mL دیگر گاز تحت همان شرایط آزاد گردید. درصد کادمیم و روی را در کانه محاسبه کنید.

$25-18^\circ$ نمونه 1.74 گرمی از یک جامد حاوی KI ، BaBr_2 و گونه‌ای بی‌اثر حل گردید، آمونیاکی شد و در یک سلول مجهز به آند نقره‌ای قرار گرفت. هنگامی که پتانسیل در 0.06 V - (نسبت به SCE) نگه داشته شد، I^- به طور کمتی به صورت AgI بدون مزاحمت از طرف Br^- رسوب داده شد. حجم H_2 و O_2 تشکیل شده در کولن سنج گازی که به طور سری با سلول قرار گرفته بود (تصحیح شده برای بخار آب) در 21.7°C و 748 mm Hg برابر 39.7 mL بود. بعد از تکمیل رسوبگیری I^- ، محلول اسیدی گردید و Br^- به صورت AgBr در پتانسیل 0.16 V - خارج شد. حجم گاز تشکیل شده در همان شرایط 23.4 mL بود. درصد BaBr_2 و KI را در نمونه محاسبه کنید.

$26-18^\circ$ مقداری اضافی از $\text{HgNH}_4\text{Y}^{2-}$ به 25.00 mL آب اضافه شد. در صورتی که EDTA مورد نیاز برای تیتراسیون در یک کاند جیوه‌ای (معادله $18-8$) در 2.02 دقیقه در جریان ثابت 31.6 mA تولید شود، سختی آب را برحسب ppm CaCO_3 محاسبه کنید.
 $27-18^\circ$ نمونه 0.1516 g گرمی از یک اسید آلی خالص با یون هیدروکسیدی که در 5 دقیقه و 24 ثانیه در جریان ثابت 0.401 A تولید شده است خنثی می‌شود. وزن هم‌ارز اسید را محاسبه کنید.
 $28-18^\circ$ نیتروبنزن موجود در 210 mg از یک مخلوط آلی در یک پتانسیل ثابت 0.96 V - (برحسب SCE) که به کاند جیوه‌ای اعمال شده است، به فنیل هیدروکسیل‌آمین کاهیده شد:

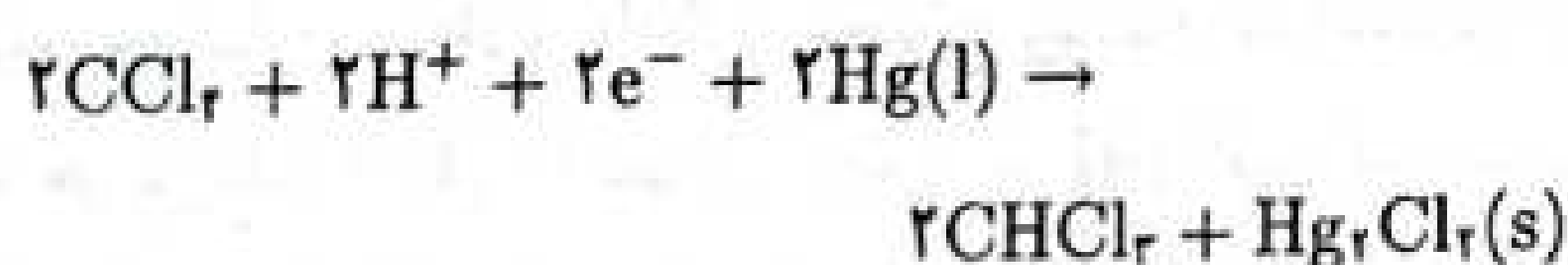


نمونه در 100 mL اتانول حل شد؛ بعد از برقکافت، برای 30 دقیقه، واکنش کامل به نظر رسید. یک کولن سنج به طور سری با سلول نشان داد که کاهش به 26.74 C نیاز داشت. درصد $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ را در نمونه محاسبه کنید.

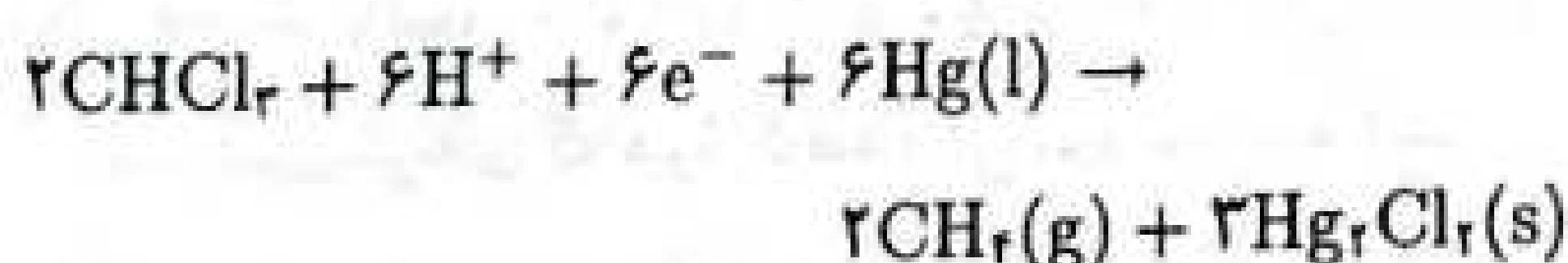
$29-18^\circ$ I_2 تولید شده به طریقه الکترولیتی برای تعیین مقدار H_2S موجود در 100.0 mL آب شور به کار گرفته شد. بعد از افزایش مقداری اضافی از KI ، تیتراسیون به یک جریان ثابت 36.32 mA برای 12.1 دقیقه نیاز داشت:



نتایج تجزیه را برحسب $\text{ppm H}_2\text{S}$ بیان کنید.
 $30-18^\circ$ در پتانسیل 1.0 V - (نسبت به SCE)، CCl_2 موجود در متانول به CHCl_2 در کاند جیوه‌ای کاهیده شد:

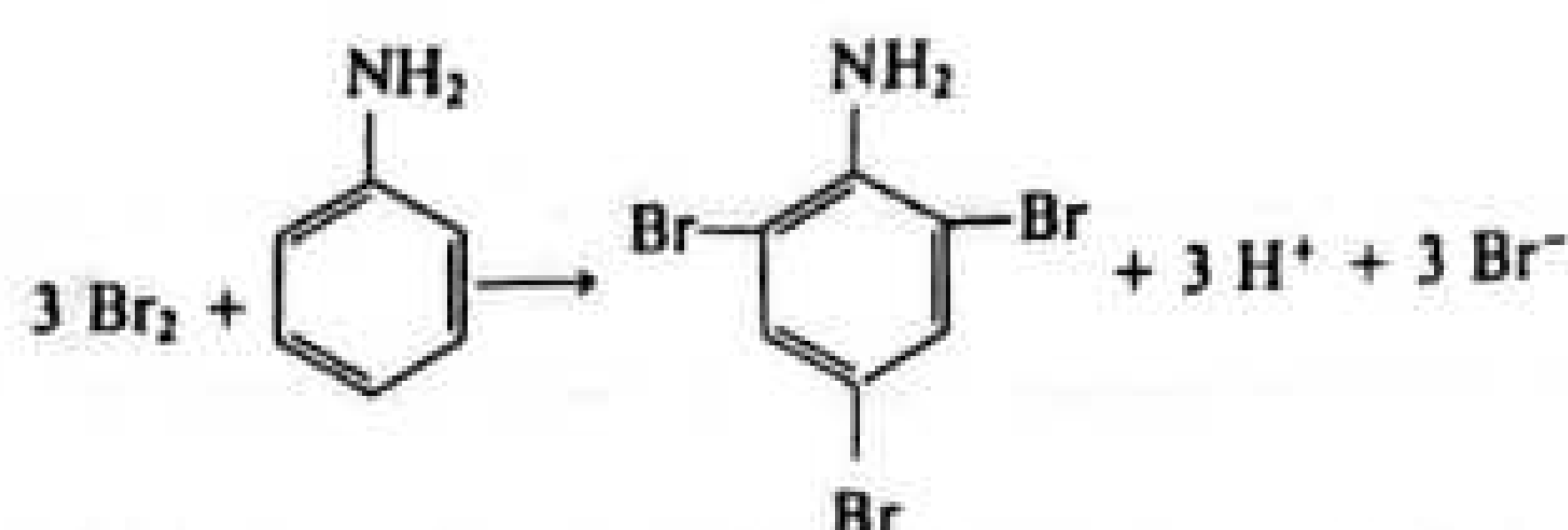


در 1.80 V -، CHCl_2 باز هم واکنش می‌دهد تا CH_2 تولید کند:



نمونه 0.750 g گرمی حاوی CCl_2 ، CHCl_2 و یک گونه آلی بی‌اثر در متانول حل و در 1.0 V - برقکافت شد تا جریان به صفر رسید.

اضافی از Br_2 که به طریقه الکترولیتی تولید می شود تعیین کرد:



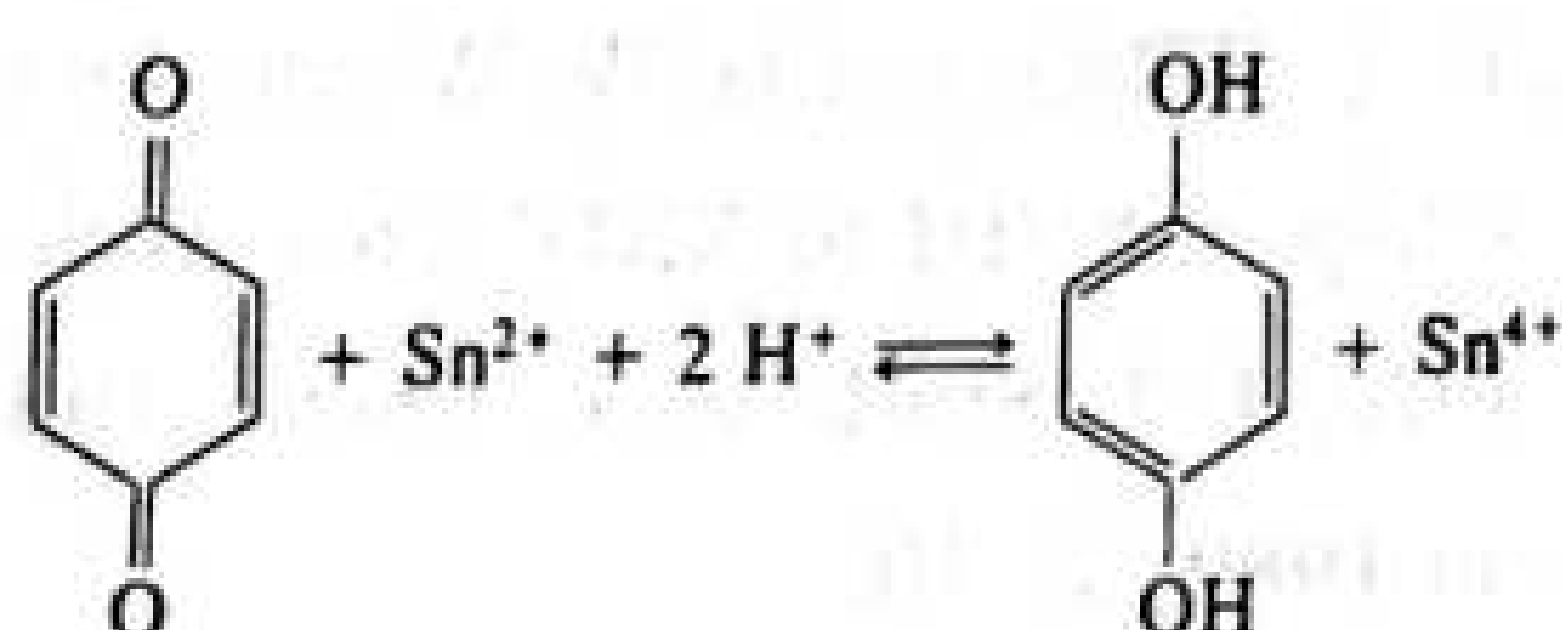
سپس قطبیت الکترود کار معکوس گردید و اضافی Br_2 با تیتراسیون کولن سنجی شامل تولید Cu(I) تعیین شد:



مقادیر مناسبی از KBr و CuSO_4 به 25.0 mL از نمونه حاوی آنیلین اضافه شد. با توجه به داده های زیر، تعداد میکروگرمهای $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ موجود در نمونه را محاسبه کنید:

زمان تولید	
با جریان ثابت	
الکترود کار به صورت 1.51 mA ، 1 min	
آند	3.76
کاتد	0.270

۱۸-۳۶ کینون را می توان با مقداری اضافی از Sn(II) که به طریقه الکترولیتی تولید شده است کاهش داد:



سپس قطبیت الکترود کار معکوس گردید و اضافی Sn(II) با Br_2 تولید شده در تیتراسیون کولن سنجی اکسید شد:



مقادیر مناسبی از SnCl_2 و KBr به 5.0 mL نمونه اضافه شد. با توجه به داده های زیر وزن $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ را در نمونه محاسبه کنید:

زمان تولید	
با جریان ثابت	
الکترود کار به صورت 1.062 m ، 1 min	
کاتد	8.34
آند	0.691

کولن سنج نشان داد که 11.63 C مورد نیاز است تا واکنش کامل شود. سپس پتانسیل کاتد روی 1.8 V - تنظیم شد. تکمیل تیتراسیون در این پتانسیل به 68.6 C دیگر نیاز داشت. درصد CHCl_3 و CH_2Cl_2 را در مخلوط محاسبه کنید.

۱۸-۳۱ نمونه 13.09 g گرمی حاوی تنها CHCl_3 و CH_2Cl_2 در متانول حل و در سلول محتوی کاتد جیوه ای برق کافت شد؛ پتانسیل کاتد در مقدار ثابت 1.80 V - (نسبت به SCE) نگه داشته شد. هر دو جسم به CH_2 کاهش شدند (مسئله ۱۸-۳۰ را برای نوع واکنش ببینید). درصد CHCl_3 و CH_2Cl_2 را در نمونه محاسبه کنید، در صورتی که برای تکمیل کاهش 30.67 C مورد نیاز باشد.

۱۸۰-۳۲ آهن موجود در 854 g از کانه با عمل مناسب به حالت $+2$ تبدیل گردید و سپس در آند پلاتینی نگه داشته شده در 1.0 V - (نسبت به SCE) به طور کتی اکسید شد. مقدار الکتریسیته مورد نیاز برای تکمیل اکسایش با کولن سنج شیمیایی که به آند پلاتینی فرورفته در مقداری اضافی از یونهای I^- مجهز بود تعیین شد. I_2 آزاد شده توسط جریان عبور کرده از درون سلول، به 26.3 mL از $0.197 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ نیاز داشت تا به نقطه پایانی نشاسته برسد. درصد Fe_2O_3 در نمونه چه بود؟

۱۸-۳۳ میزان فنول موجود در آب خارج شده از کوره کک سازی با تجزیه کولن سنجی اندازه گیری شد. 100 mL از نمونه اسیدی گردید و مقداری اضافی از KBr اضافه شد. برای تولید Br_2 جهت واکنش زیر



جریان ثابت 313 A برای 7 دقیقه و 33 ثانیه مورد نیاز بود. نتایج این تجزیه را بر حسب قسمتهای $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ در یک بیلیون قسمت از آب بیان کنید. (فرض کنید که چگالی آب 1.00 g/mL است.)

۱۸۰-۳۴ غلظت CN^- ، 10.0 mL از محلول آبکاری توسط تیتراسیون با یون هیدروژن تولید شده به طریقه الکتروشیمیایی تا نقطه پایانی نارنجی متیل تعیین گردید. تغییر رنگ بعد از 3 دقیقه و 22 ثانیه با جریان 43.4 mA مشاهده شد. تعداد گرمهای NaCN را در لیتر محلول محاسبه کنید.

۱۸-۳۵ مقادیر ناچیز $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ را می توان توسط واکنش با مقدار

1. J. A. Plambeck, *Electroanalytical Chemistry*. New York: Wiley, 1982; *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, P. T. Kissinger and W. R. Heineman, Eds. New York: Marcel Dekker, 1984.
2. Overvoltage data for various gaseous species on different electrode surfaces have been compiled by J. A. Page, in *Handbook of Analytical Chemistry*, L. Meites, Ed., p. 5-184-5-186. New York: McGraw-Hill, 1963.
3. J. J. Lingane, *Anal. Chem. Acta*, 1948, 2, 590.
4. E. Bishop, in *Comprehensive Analytical Chemistry*, C. L. Wilson and D. W. Wilson, Eds., Vol. 11D. New York: Elsevier Scientific, 1975; J. A. Plambeck, *Electroanalytical Chemistry*, Chapter 12. New York: Wiley, 1982; D. J. Curran, in *Laboratory Technique in Electroanalytical Chemistry*, P. T. Kissinger and W. R. Heineman, Eds., pp. 539-568. New York: Marcel Dekker, 1984.
5. J. E. Harrar and C. L. Pomernacki, *Anal. Chem.*, 1973, 45, 57. Copyright 1973 American Chemical Society.
6. J. E. Harrar, in *Electroanalytical Chemistry*, A. J. Bard, Ed., Vol. 8. New York: Marcel Dekker, 1975; E. Bishop, in *Comprehensive Analytical Chemistry*, C. L. Wilson and D. W. Wilson, Eds., Vol. 11D, Chapter XV. New York: Elsevier, 1975.
7. D. J. Curran, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, P. T. Kissinger and W. R. Heineman, Eds., Chapter 20. New York: Marcel Dekker, 1984.
8. E. Bishop, in *Comprehensive Analytical Chemistry*, C. L. Wilson and D. W. Wilson, Eds., Vol. 11D, Chapter XVIII to XXIV. New York: Elsevier, 1975; J. T. Stock, *Anal. Chem.*, 1984, 56 IR, and 1980, 52, IR.