

به کار گرفته شده‌اند. در اینجا، ابتدا یونهاى هالیدها به صورت نمکهای جیوه (۱) روی ...  
جیوه رسوب داده می‌شوند. سپس عریانسازی توسط جریان کاتدی انجام می‌شود.

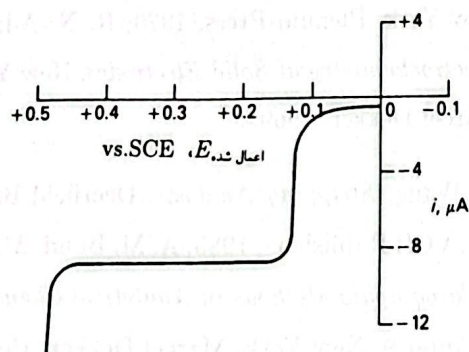
## ۵۱۹ سؤالات و مسائل

- ۱-۱۹ بین موارد زیر تفاوت بگذارید:
- (الف) ولتامتری و پلاروگرافی.
- (ب) پلاروگرافی پوش خطی و پلاروگرافی تپی.
- (ج) پلاروگرافی تپی دیفرانسیلی و پلاروگرافی موج مربعی.
- (د) الکتروده جیوه قطره‌آویزان و الکتروده جیوه قطره‌چکان.
- (ه) جریان حد و جریان باقیمانده.
- (و) جریان حد و جریان نفوذ.
- (ز) جریان آرام و جریان آشفته.
- (ح) پتانسیل الکتروده استاندارد پتانسیل نیم‌موج برای واکنش برگشت پذیر در ریزالکتروده.
- ۲-۱۹ عبارات زیر را تعریف کنید:
- (الف) ولتاموگرام.
- (ب) ولتامتری هیدرودینامیکی.
- (ج) لایه نفوذ نرنست.
- (د) الکتروده فیلم جیوه.
- (ه) پتانسیل نیم‌موج.
- ۳-۱۹ چرا لازم است در ولتامتری آلی محلولها بافری شوند؟
- ۴-۱۹\* مزایا و معایب الکتروده جیوه قطره‌چکان را با ریزالکتروده پلاتینی یا کربنی مقایسه کنید.
- ۵-۱۹ پیشنهاد کنید که چگونه می‌توان معادله ۱۹-۱۰ را برای تعیین تعداد  $n$  الکترون درگیر در یک واکنش برگشت پذیر در یک ریزالکتروده به کار برد.
- ۶-۱۹\* کینون متحمل یک کاهش برگشت پذیر در الکتروده جیوه قطره‌چکان می‌شود. واکنش به صورت زیر است:
- $$Q + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2Q \quad E^\circ = 0.599 \text{ V}$$
- (الف) با فرض اینکه ضرایب نفوذ برای کینون و هیدروکینون تقریباً یکی است، نیم‌موج تقریبی (در برابر SCE) برای کاهش هیدروکینون را در یک الکتروده دیسکی چرخان از یک محلول حاوی  $pH = 7.0$  محاسبه کنید.

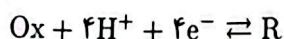
از آنیون  $A^-$  داشتند. با توجه به پتانسیلهای نیم موج، فرمولی برای کمپلکس و همچنین ثابت تشکیل آن به دست آورید.

| غلظت $M, A^-$ | $E_{1/2}$ در برابر SCE, V |
|---------------|---------------------------|
| $0.0000$      | $-0.405$                  |
| $0.0200$      | $-0.473$                  |
| $0.0600$      | $-0.507$                  |
| $0.1007$      | $-0.516$                  |
| $0.300$       | $-0.547$                  |
| $0.500$       | $-0.558$                  |

۱۲-۱۹. پلاروگرام برای محلولی که  $M \times 10^{-2} \times 10^{-2}$  نسبت به  $KBr$  و  $1 M$  نسبت به  $KNO_3$  بود در زیر نشان داده شده است. توضیحی برای موجی که در  $V = 0.12$  + تحقق می یابد و تغییر سریع در جریان را که در حدود  $V = 0.48$  + شروع می شود ارائه دهید. آیا موج در  $V = 0.12$  + هیچ گونه کاربرد تجزیه ای دارد؟ توضیح دهید.



۱۳-۱۹. هنگامی که واکنش زیر در یک الکترود جیوه قطره چکان از یک محلول بافری شده در  $pH = 2.5$  انجام شود، برگشت پذیر است و پتانسیل نیم موجی برابر  $V = -0.349$  - دارد.



پتانسیل نیم موج را در  $pH$ : (الف)  $0.1$ ، (ب)  $3.5$  و (ج)  $7.0$  پیش بینی کنید.

۱۴-۱۹. چرا روشهای عریانسازی در مقایسه با سایر روشهای ولتامتری حساسترند؟  
۱۵-۱۹. منظور از مرحله رسوبگیری الکتروشیمیایی در تجزیه عریانسازی چیست؟

(ب) محاسبات در (الف) را برای محلول حاوی  $pH = 5.0$  تکرار کنید.

(ج) ولتاموگرامی برای حالتی زیر رسم کنید:

(۱) محلول  $M \times 10^{-5} \times 10^{-5}$  کینون.

(۲) محلول  $M \times 10^{-5} \times 10^{-5}$  هیدروکینون.

(۳) محلول  $M \times 10^{-6} \times 5.0$  نسبت به کینون و  $M \times 10^{-6} \times 2.5$  نسبت به هیدروکینون است.

۷-۱۹. جریان حد را برای کاهش  $O_2$  به آب در یک الکترود دیسکی شکل نازک پلاتینی با قطر  $10 \text{ mm}$  محاسبه کنید. فرض کنید که ضخامت لایه نفوذ نرست  $0.15 \text{ cm}$ ، غلظت  $O_2$  برابر  $2.5 \text{ mM}$  است و محلول به شدت هم زده می شود و ضریب نفوذ برای  $O_2$  برابر  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  است.

۸-۱۹. منابع جریان باقیمانده در پلاروگرافی پوشش خطی چیست؟ چرا جریانهای باقیمانده در مورد پلاروگرافی تپی دیفرانسیلی کوچکترند؟  
۹-۱۹. پلاروگرام برای  $2.0 \text{ mL}$  محلولی که  $M \times 10^{-2} \times 3.65$  نسبت به  $Cd^{2+}$  بود موجی برای آن یون با جریان نفوذی برابر  $3.13 \mu A$  به دست داد. درصد تغییر در غلظت محلول را محاسبه کنید، هنگامی که جریان در ناحیه جریان حد برای زمانهای زیر ادامه یابد: (الف) برای ۵ دقیقه؛ (ب) برای ۱۰ دقیقه؛ (ج) برای ۳۰ دقیقه.

۱۰-۱۹. میلی گرمهای کادمیم را در هر میلی لیتر نمونه بر اساس داده های زیر (تصحیح شده برای جریان باقیمانده) محاسبه کنید:

| حجمهای مصرف شده، mL |        |                         |      |            |
|---------------------|--------|-------------------------|------|------------|
| جریان، $\mu A$      | $H_2O$ | $2.00 \times 10^{-2} M$ |      | نمونه      |
|                     |        | $Cd^{2+}$               | KCl  |            |
| ۷۹.۷                | ۱۵.۰   | ۰.۰۰                    | ۲۰.۰ | ۱۵.۰ (الف) |
| ۹۵.۹                | ۱۰.۰   | ۵.۰۰                    | ۲۰.۰ | ۱۵.۰       |
| ۴۹.۹                | ۲۰.۰   | ۰.۰۰                    | ۲۰.۰ | ۱۰.۰ (ب)   |
| ۸۲.۳                | ۱۰.۰   | ۱۰.۰۰                   | ۲۰.۰ | ۱۰.۰       |
| ۴۱.۴                | ۱۰.۰   | ۰.۰۰                    | ۲۰.۰ | ۲۰.۰ (ج)   |
| ۵۷.۶                | ۵.۰۰   | ۵.۰۰                    | ۲۰.۰ | ۲۰.۰       |
| ۶۷.۹                | ۱۵.۰   | ۰.۰۰                    | ۲۰.۰ | ۱۵.۰ (د)   |
| ۱۰۰.۳               | ۵.۰۰   | ۱۰.۰۰                   | ۲۰.۰ | ۱۵.۰       |

۱۱. داده های پلاروگرافی زیر برای کاهش  $Pb^{2+}$  به ملغمه آن از لهایی به دست آمدند که  $M \times 10^{-2} \times 2.00$  نسبت به  $Pb^{2+}$   $10^{-2}$  نسبت به  $KNO_3$  بودند و همچنین غلظتهای زیر را

## مراجع

1. J. Heyrovsky, *Chem. Listy*, **1922**, *16*, 256.
2. J. B. Flato, *Anal. Chem.*, **1972**, *44*, 75A.
3. P. T. Kissinger and W. R. Heineman, Eds., *Laboratory Technique in Electroanalytical Chemistry*, pp. 171-186. New York: Marcel Dekker, 1984.
4. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, back cover. New York: Wiley, 1980.
5. M. L. Hitchman, *Measurement of Dissolved Oxygen*, Chapters 3-5. New York: Wiley, 1978.
6. D. T. Sawyer and J. L. Raberts, Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*. New York: Wiley, 1974.
7. J. J. Lingane, *Chem. Rev.*, **1941**, *29*, 1.
8. A. M. Bond and D. R. Canterford, *Anal. Chem.*, **1972**, *44*, 721.
9. J. B. Flato, *Anal. Chem.*, **1972**, *44* (11), 75A.
10. J. G. Osteryoung and R. A. Osteryoung, *Anal. chem.*, **1985**, *57*, 101A.
11. J. J. O'Dea, J. Osteryoung and R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **1981**, *53*, 695.
12. *Handbook of Analytical Chemistry*, L. Meites, Ed. New York: McGraw-Hill, 1963.
13. P. Zuman, *Organic Polarographic Analysis*. Oxford: Pergamon Press, 1964; *Polarography of Molecules of Biological Significance*, W. F. Smyth, Ed. New York: Academic Press, 1979; *Topics in Organic Polarography*, P. Zuman, Ed. New York: Plenum Press, 1970; R. N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*. New York: Marcel Dekker, 1969.
14. J. Wang, *Stripping Analysis*. Deerfield Beach, FL: VCH Publishers, 1985; A. M. Bond, *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, Chapter 9. New York: Marcel Dekker, 1980.
15. W. M. Peterson and R. V. Wong, *Amer. Lab.*, **1981**, *13*(11), 116.