

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

И.Н. Дмитриевич, Г.Ф.Пругло
А.А.Комиссаренков

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
АНАЛИЗА
(ВОПРОСЫ, ТЕСТЫ И ОТВЕТЫ)

Учебное пособие

Санкт-Петербург
2016

УДК 543(075)

ББК 24.4 я 7

Д 535

ДМИТРЕВИЧ И.Н., ПРУГЛО Г.Ф., КОМИССАРЕНКОВ.А.А.

Электрохимические методы анализа (вопросы, тесты и ответы): учебное пособие / ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб., 2016. – 84 с.

В учебном пособии рассматриваются теоретические и практические основы электрохимических методов анализа. Пособие составлено в форме вопросов, которые могут быть заданы преподавателем при проверке уровня знаний по дисциплине «Физико - химические методы анализа». На каждый вопрос сформулирован ответ, который, по мнению авторов, наиболее точно соответствует содержанию вопроса. Главы пособия содержат контрольные тесты, позволяющие студентам самостоятельно оценить уровень усвоения изучаемого материала. Пособие предназначено для самостоятельной работы студентов Института технологии всех форм обучения, проходящих подготовку по направлениям: 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и 29.03.03 «Технология полиграфического и упаковочного производства», а также для студентов Института энергетики и автоматизации, обучающихся по направлению 15.03.04. «Автоматизация технологических процессов и производства».

Рецензенты: зам. директора ООО «НПФ Кортেকс»,
канд.техн. наук, А.В. Левин;
канд. хим. наук, доцент кафедры физической и
коллоидной химии СПбГУПТД ВШТЭ И.И.Осовская.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом в качестве учебного пособия

© И.Н. Дмитриевич, Г.Ф. Пругло,
А.А. Комиссаренков, 2016

© Высшая школа технологии и энергетик
СПб ГУПТД, 2016

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Вопросы и ответы

Вопрос 1.

Перечислите основные электрохимические методы анализа (ЭМА).

Ответ. К электрохимическим методам анализа относятся: потенциометрия, кулонометрия, кондуктометрия, вольтамперометрия

Вопрос 2.

Какие физические параметры используются в качестве аналитических сигналов в электрохимических измерениях?

Ответ. В электрохимических измерениях функцию аналитических сигналов выполняют электрические параметры, функционально связанные с количеством определяемого вещества. К ним относятся: электродный потенциал, электродвижущая сила (ЭДС), электропроводность, электрическое сопротивление, количество электричества, сила тока и др.

Вопрос 3.

Какова цель аналитических измерений, проводимых с помощью ЭМА?

Ответ. Электрохимические методы анализа обычно используются для определения количественного состава химической системы.

Вопрос 4.

Перечислите основные достоинства ЭМА.

Ответ. ЭМА обладают высокой чувствительностью и точностью. Это экспрессные, недорогие методы, которые могут быть использованы в системе автоматического и дистанционного управления технологическими процессами и мониторинга окружающей среды. Они успешно применяются для анализа окрашенных, мутных и сложных многокомпонентных систем.

Вопрос 5.

Какова чувствительность ЭМА? Назовите метод, обладающий самой высокой чувствительностью.

Ответ. В зависимости от метода анализа чувствительность электрохимических измерений составляет от 10^{-10} до 1 моль/дм³. Максимальной чувствительностью ($10^{-10} - 10^{-9}$ моль/дм³) обладает метод, сочетающий методики дифференциальной импульсной полярографии и инверсионной вольтамперометрии.

Вопрос 6.

Сопоставьте чувствительность ЭМА с химическими и другими инструментальными методами.

Ответ. ЭМА многократно превосходят по чувствительности классические и оптические методы анализа, но уступают хроматографическим. Исключение составляет метод атомно-абсорбционной спектроскопии, чувствительность которого сопоставима с электрохимическими методами.

Вопрос 7.

С какой точностью выполняются электрохимические измерения?

Ответ. Точность электрохимических измерений в зависимости от метода анализа составляет от 0,05 % (метод кулонометрии) до 2–20 % (прямая потенциометрия).

Вопрос 8.

Назовите самый точный ЭМА, укажите его погрешность.

Ответ. Самым точным электрохимическим методом анализа является метод кулонометрии, погрешность которого составляет 0,05–0,1%, что сопоставимо с точностью классического титриметрического анализа.

Вопрос 9.

Какие электрохимические методы характеризуются высокой селективностью?

Ответ. Высокой селективностью характеризуются методы прямой потенциометрии (ионометрии), вольтамперометрии, прямой кулонометрии и электрогравиметрии.

Вопрос 10.

Назовите наименее трудоемкие ЭМА.

Ответ. Самыми простыми и наименее трудоемкими ЭМА являются ионометрия, прямая кондуктометрия и электрогравиметрия.

Вопрос 11.

Ответ. Укажите диапазон концентраций, при которых проводятся аналитические измерения с помощью ЭМА.

Электрохимические методы могут быть использованы для анализа растворов с концентрацией от 10^{-9} до 1 моль/дм³.

Вопрос 12.

Какой электрохимический метод позволяет одновременно определить качественный и количественный состав системы?

Ответ. Для определения качественного и количественного состава химической системы может быть использован метод вольтамперометрии.

Вопрос 13.

Перечислите ЭМА, используемые для определения основных показателей природных, сточных и питьевых вод.

Ответ. В практике аналитического контроля воды используются методы вольтамперометрии, потенциометрии, кондуктометрии.

Вопрос 14.

Назовите электрохимические методы анализа, в которых используются химические сенсоры (датчики).

Ответ. В практике промышленных и экологических лабораторий химические сенсоры используются для аналитических измерений в методах ионометрии и амперометрии.

Вопрос 15.

Назовите наиболее перспективный ЭМА и дайте обоснование целесообразности его применения.

Ответ. Наиболее перспективным из ЭМА является метод инверсионной вольтамперометрии. Он позволяет экспрессно из одной пробы с чувствительностью $10^{-10} - 10^{-9}$ моль/дм³ определять одновременно до 4–5-ти компонентов. При этом объектом исследования могут быть как неорганические, так и органические соединения.

Вопрос 16.

Сформулируйте принцип, лежащий в основе классификации ЭМА, рекомендованной ИЮПАК?

Ответ. Классификация ЭМА, разработанная ИЮПАК, основана на взаимосвязи аналитического сигнала, используемого в методе, с возможностью и глубиной протекания электрохимической реакции на поверхности электрода электрохимической ячейки.

Вопрос 17.

В каком из ЭМА практически исключается протекание электрохимических реакций на поверхности электрода?

Ответ. В методах кондуктометрии и высокочастотного титрования при проведении аналитических измерений создаются специальные условия, позволяющие практически полностью исключить протекание электрохимических реакций на поверхности электрода.

Вопрос 18.

На чем основаны методики прямых электрохимических измерений?

Ответ. Прямые электрохимические измерения основаны на установлении функциональной зависимости между электрическим параметром и составом изучаемой системы. На основе полученной зависимости по

значению аналитического сигнала проводится расчет измеряемой величины (концентрации или массы определяемого вещества).

Вопрос 19.

Перечислите прямые методы анализа, используемые в электрохимических измерениях.

Ответ. При проведении прямых электрохимических измерений используются методы градуировочного графика, стандартных добавок и метод сравнения.

Вопрос 20.

Чем отличаются косвенные электрохимические методы от прямых?

Ответ. В основе любого косвенного метода анализа лежит процесс титрования. При этом точка эквивалентности определяется инструментально по изменению физических свойств титруемой системы. В прямых методах – титрование не проводится, а концентрация анализируемого вещества определяется по функциональной зависимости между аналитическим сигналом и составом изучаемой системы.

Вопрос 21.

В чем преимущество электрохимических методов по сравнению с оптическими методами анализа?

Ответ. В отличие от оптических электрохимические методы могут быть использованы для анализа окрашенных и мутных растворов, в том числе технологических растворов, сточных вод и промышленных выбросов. ЭМА легче встраиваются в систему автоматического контроля, так как не требуют дополнительного преобразования аналитического сигнала в электрический параметр.

Тесты

Тест 1.

Какой из ЭМА не пригоден для дифференцированного анализа сложной многокомпонентной системы?

- а) прямая кулонометрия;
- б) прямая кондуктометрия;
- г) ионометрия;
- д) вольтамперометрия.

Тест 2.

В каком ЭМА строение двойного электрического слоя в околоэлектродном пространстве не учитывается?

- а) кулонометрия;
- б) кондуктометрия;
- в) потенциометрия;
- г) вольтамперометрия.

Тест 3.

Какой из перечисленных ЭМА является самым точным?

- а) прямая кондуктометрия;
- б) полярография;
- в) кулонометрическое титрование;
- г) ионометрия.

Тест 4.

С помощью какого ЭМА может быть определен качественный состав химической системы?

- а) кондуктометрия;
- б) ионометрия;
- в) вольтамперометрия;
- г) высокочастотное титрование.

Тест 5.

Какой из ЭМА обладает самой высокой чувствительностью?

- а) кондуктометрия;
- б) потенциометрия;
- в) косвенная кулонометрия;
- г) инверсионная вольтамперометрия.

Тест 6.

В каком ЭМА электроды применяются в качестве сенсоров?

- а) кулонометрия;
- б) потенциометрическое титрование;
- в) ионометрия;
- г) кондуктометрия.

Тест 7.

Назовите прямой ЭМА, в котором не используются эталонные растворы?

- а) кондуктометрия;
- б) потенциостатическая кулонометрия;
- в) полярография;
- г) потенциометрия.

Тест 8.

Какой электрохимический метод целесообразно использовать для анализа агрессивных и высокотоксичных растворов?

- а) потенциометрическое титрование;
- б) прямая кондуктометрия;
- в) высокочастотное титрование;
- г) кулонометрическое титрование.

Тест 9.

Какой метод анализа эффективен при работе с неводными растворами?

- а) электрогравиметрия;
- б) прямая кондуктометрия;
- в) прямая потенциометрия;
- г) высокочастотное титрование.

Тест 10.

Какой ЭМА пригоден для анализа эмульсий, суспензий и масел?

- а) полярография;
- б) прямая кондуктометрия;
- в) высокочастотное титрование;
- г) прямая кулонометрия.

Тест 11.

Какой ЭМА целесообразно использовать для определения концентрации растворов неэлектроактивных соединений?

- а) прямая кулонометрия;
- б) прямая кондуктометрия;
- в) прямая потенциометрия;
- г) инверсионная вольтамперометрия;

Тест 12.

Укажите ЭМА, результаты которого могут быть использованы для расчета константы диссоциации слабого электролита?

- а) потенциометрическое титрование;
- б) кондуктометрическое титрование;
- в) прямая потенциометрия;
- г) прямая кулонометрия.

Тест 13.

Какой косвенный метод анализа не требует предварительного приготовления титранта?

- а) потенциометрическое титрование;
- б) амперометрическое титрование;
- в) кулонометрическое титрование;

г) кондуктометрическое титрование.

Тест 14.

Назовите ЭМА, по результатам которого может быть определена растворимость малорастворимого соединения.

- а) амперометрическое титрование;
- б) прямая кулонометрия;
- г) прямая кондуктометрия;
- д) кондуктометрическое титрование.

Тест 15.

Какое описание последовательности основных этапов электрохимических измерений соответствует методике косвенного анализа?

- а) для кулонометрического определения концентрации анализируемого вещества была установлена зависимость силы тока от времени электролиза;
- б) для потенциометрического определения концентрации фторид - ионов была зарегистрирована зависимость ЭДС гальванического элемента, составленного из фторидселективного электрода и электрода сравнения, от концентрации стандартных растворов фторид - ионов, добавленных к анализируемому веществу;
- в) концентрация анализируемого раствора была рассчитана по эквивалентному объему рабочего раствора, определенному по графической зависимости удельной электропроводности исследуемой системы от объема добавленного титранта.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Вопросы и ответы

Вопрос 22.

Перечислите основные узлы приборов для ЭМА.

Ответ. Приборы для электрохимических измерений содержат три основных узла: электрохимическая ячейка, устройство для измерения электрического параметра, внешние металлические проводники.

Вопрос 23.

Из чего состоит электрохимическая ячейка?

Ответ. Электрохимическая ячейка – это сосуд с раствором электролита, в который погружены два или более электрода.

Вопрос 24.

Перечислите устройства, используемые в электрохимических приборах для измерения электрических параметров.

Ответ. Для измерения электрических параметров в ЭМА используются микроамперметры, милливольтметры, электронные вольтметры, мосты сопротивления переменного тока и кондуктометры.

Вопрос 25.

Перечислите основные виды электрохимических ячеек.

Ответ. В электрохимических измерениях используются три вида электрохимических ячеек: гальванический элемент, электролитическая ячейка, кондуктометрическая ячейка.

Вопрос 26.

Дайте определение понятия «электрод».

Ответ. Электрод - это токопроводящее тело, при контакте которого с раствором электролита на границе раздела фаз возникает электродный потенциал.

Вопрос 27.

Какие микропроцессы определяют строение двойного электрического слоя (ДЭС) и величину электродного потенциала на границе раздела фаз электрод-раствор?

Ответ. Строение ДЭС и величина электродного потенциала определяются совокупностью ряда микропроцессов, которые включают следующие фазы:

а) микропроцессы доставки вещества к электроду путем конвенции, диффузии (перенос вещества под действием разности химических потенциалов) и миграции ионов (движения заряженных частиц под действием электростатических сил);

б) микропроцессы электрохимической реакции: гидратация ионов, адсорбция их на границе раздела фаз, переход ионов через фазовую границу электрода, электрохимическая реакция, обмен ионов между фазами, сдвиг и ориентация зарядов в двойном электрическом слое;

в) микропроцессы отведения растворимых продуктов электрохимической реакции от поверхности электрода.

Вопрос 28.

Дайте определение электрохимической (электродной) реакции.

Ответ. Электрохимической реакцией называется реакция окисления или восстановления на границе электрода, в ходе которой ионы или электроны проходят через границу раздела, вследствие чего на поверхности электрода

образуется двойной электрический слой и устанавливается электрический потенциал, называемая электродным потенциалом.

Вопрос 29.

Как классифицируются электроды по природе заряженных частиц, участвующих в межфазном переходе электродной реакции?

Ответ. В зависимости от природы заряженных частиц, участвующих в межфазном переходе, электроды делятся на электронообменные и ионообменные. На межфазовой границе электронообменных электродов протекают реакции с участием электронов, на границе ионообменных электродов – реакции ионного обмена.

Вопрос 30.

Какие вещества называются электроактивными?

Ответ. Электроактивными называются вещества, способные участвовать в электродной окислительной или восстановительной реакции.

Вопрос 31.

Что такое равновесный электродный потенциал?

Ответ. Равновесный электродный потенциал – скачок потенциала двойного электрического слоя между электродом и раствором электролита при протекании на поверхности электрода равновесной электрохимической реакции.

Вопрос 32.

От чего зависит величина равновесного электродного потенциала?

Ответ. Равновесное значение скачка потенциалов на границе раздела веществ, участвующих в электродных процессах, определяется исключительно термодинамикой электрохимической реакции и зависит от температуры, активности, природы и агрегатного состояния компонентов электрохимической реакции.

Вопрос 33.

Какие факторы не оказывают влияния на величину равновесного электродного потенциала?

Ответ. Величина равновесного электродного потенциала не зависит от природы, размера, формы электрода и интенсивности перемешивания раствора.

Вопрос 34.

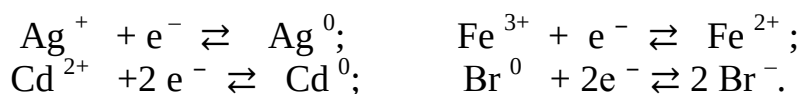
Для каких окислительно-восстановительных систем применимо уравнение Нернста?

Ответ. Уравнению Нернста подчиняются только обратимые окислительно-восстановительные системы в состоянии равновесия.

Вопрос 35.

Приведите примеры обратимых окислительно–восстановительных систем, используемых в электрохимических реакциях.

Ответ. Примеры обратимых электрохимических реакций:



Вопрос 36.

Приведите пример необратимых электродов.

Ответ. Электрохимическая реакция на поверхности медного электрода, опущенного в раствор кислоты, необратима.

Вопрос 37.

Напишите уравнение Нернста для электродного потенциала. Укажите величины, входящие в это уравнение.

Ответ.
$$E_{\text{ox/red}} = E^0_{\text{ox/red}} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{\text{ox}} / a_{\text{red}},$$

где $E_{\text{ox/red}}$ – равновесный электродный потенциал редокс- пары;

$E^0_{\text{ox/red}}$ – стандартный потенциал редокс - пары;

n – число электронов, участвующих в электродной реакции;

$a_{\text{ox}}, a_{\text{red}}$ – активность окисленной и восстановленной форм редокс-пары;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,312 Дж/(моль · К);

F – постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль.

Вопрос 38.

Что такое стандартный электродный потенциал?

Ответ. Стандартный электродный потенциал ($E^0_{\text{ox/red}}$) – равновесный электродный потенциал, определенный в стандартных условиях ($T = 298\text{K}$, $P = 101,3 \text{ кПа}$) при активности окисленной и восстановленной форм электрохимической пары 1 моль/дм³.

Вопрос 39.

Как по величине $E^0_{\text{ox/red}}$ можно провести сравнительную оценку окислительно-восстановительных свойств различных редокс-пар?

Ответ. Из нескольких редокс-пар самым сильным окислителем является окисленная форма электрохимической пары с наибольшим значением $E_{\text{ox/red}}$, а самым сильным восстановителем – восстановленная форма пары с наименьшим значением $E^0_{\text{ox/red}}$.

Вопрос 40.

Какой процесс определяет стандартный электродный потенциал?

Ответ. Стандартный электродный потенциал является потенциалом восстановления. Например, стандартный потенциал электродной реакции восстановления $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^0$ равен 0,345 В, для реакции $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^0$, $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = -0,764 \text{ В}$.

Вопрос 41.

Как на практике определяется величина стандартного электродного потенциала окислительно-восстановительной пары?

Ответ. Величина стандартного электродного потенциала редокс-пары определяется в стандартных условиях по результатам измерения ЭДС гальванического элемента, состоящего из исследуемого электрода и стандартного водородного электрода, потенциал которого условно принят равным нулю.

Вопрос 42.

Опишите устройство стандартного водородного электрода.

Ответ. Стандартный водородный электрод представляет электрод из платинированной платины, омываемый газообразным водородом при давлении $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (1 атм), который погружен в раствор кислоты с активностью ионов водорода, равной 1 моль/дм³.

Вопрос 43.

Почему для характеристики электрохимических процессов используется относительное значение электродного потенциала?

Ответ. В практике электрохимического анализа используется относительное значение электродного потенциала, так как экспериментально определить абсолютное значение потенциала невозможно.

Вопрос 44.

Как заряжен металлический электрод, погруженный в чистую воду?

Ответ. При погружении любого металла в воду на границе раздела фаз за счет увеличения энтропии системы происходит самопроизвольное растворение металла в соответствии с реакцией $\text{Me}_{(T)} + m\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}_{(P)}^{n+} \cdot m\text{H}_2\text{O} + ne^-$. При этом на поверхности электрода образуется избыток электронов, вследствие чего металл заряжается отрицательно.

Вопрос 45. От чего зависит знак заряда равновесного электродного потенциала на границе раздела металла с водным раствором его соли?

Ответ. Знак равновесного электродного потенциала на межфазной границе металла с раствором его соли зависит от соотношения энергии выхода

ионов металла из кристаллической решетки ($U_{\text{вых}}$) и энергии их гидратации ($U_{\text{гидр}}$). Если $U_{\text{вых}} < U_{\text{гидр}}$, то равновесие $\text{Me}_{(т)} + m \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Me}^{n+}_{(р)} \cdot m \text{H}_2\text{O} + ne^-$ смещается в сторону продуктов реакции. На границе раздела фаз происходит окисление металла и поверхность электрода заряжается отрицательно. Если $U_{\text{вых}} > U_{\text{гидр}}$, то равновесие смещается в обратном направлении, ионы металла восстанавливаются из раствора. В пограничном слое возникает недостаток электронов и электрод заряжается положительно.

Вопрос 46.

Какие металлы при погружении в раствор своей соли окисляются? Приведите пример соответствующей электродной реакции.

Ответ. При погружении активных металлов в раствор своей соли (цинк, железо, олово, кадмий и др.) металл окисляется.

Например, $\text{Zn}^0 - 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$.

Вопрос 47.

Назовите металлы, которые при погружении в раствор своей соли восстанавливаются? Приведите пример соответствующей электродной реакции.

Ответ. Малоактивные и благородные металлы (медь, серебро, свинец, платина, ртуть и др.) при погружении в раствор своей соли восстанавливаются. Например, $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^0$.

Вопрос 48.

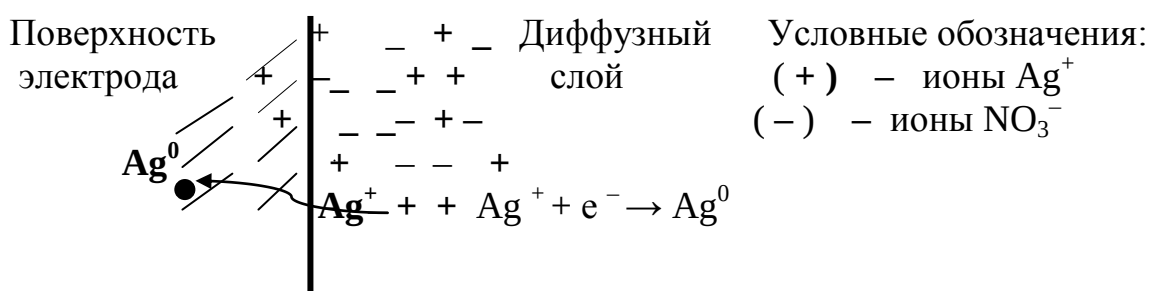
Какой знак имеют заряды стандартных электродных потенциалов активных и малоактивных металлов при контакте с растворами собственных солей?

Ответ. Все активные металлы в стандартных условиях имеют отрицательное значение электродного потенциала, а малоактивные положительное.

Вопрос 49.

Изобразите схему строения двойного электрического слоя на границе раздела фаз между серебряным электродом и раствором нитрата серебра.

Ответ. Схема строения двойного электрического слоя на границе раздела фаз серебряного электрода и раствора AgNO_3 :



Вопрос 50.

Что такое поляризация электрода? Какова причина этого явления?

Ответ. Отклонение потенциала электрода от равновесного значения под действием внешнего потенциала или источника тока называется поляризацией электрода. Это явление обусловлено возникновением кинетических затруднений при протекании одной или нескольких стадий электродного процесса.

Вопрос 51.

От чего зависит степень поляризации электрода?

Ответ. Поляризация электрода зависит от плотности тока, природы электрода, состава раствора, температуры и типа электрохимической реакции.

Вопрос 52.

Перечислите основные виды поляризации электродов. Какова их природа?

Ответ. В практике электрохимического анализа различают три вида поляризации электродов: электрохимическая, диффузионная (концентрационная) и химическая. Природа электрохимической поляризации определяется замедлением перехода электронов через границу раздела фаз электрод-электролит, то есть кинетическими затруднениями на стадии электрохимической реакции. Диффузионная поляризация возникает за счет уменьшением скорости подвода ионов к поверхности электрода при замедлении диффузионных процессов между объемом раствора и поверхностью электрода. Химическая поляризация связана с протеканием в исследуемом растворе сопутствующих реакций, что приводит к изменению активности потенциалобразующих ионов и нарушению электрохимического равновесия на поверхности электрода.

Вопрос 53.

Дайте оценку влияния процесса поляризации электродов на правильность результатов электрохимических измерений.

Ответ. Поляризация электродов снижает полезное напряжение гальванического элемента и повышает напряжение, необходимое для проведения электролиза в электролитической ячейке. Поэтому аналитические измерения методами потенциометрии, кондуктометрии, кулонометрии и электрогравиметрии проводятся в условиях, практически исключающих явление поляризации. Исключение составляет вольтамперометрический метод анализа (метод полярографии), принцип действия которого основан на диффузионной поляризации индикаторного электрода.

Вопрос 54.

Объясните смысл понятия «обратимость электрохимической ячейки». Какие условия необходимы для работы ячейки в обратимом режиме?

Ответ. Электрохимическая ячейка, способная работать взаимнообратимо в режиме гальванического элемента и электролизера, называется обратимой. Такая ячейка состоит из обратимых электродов, на поверхности которых могут самопроизвольно протекать как прямые, так и обратные реакции, инициируемые внешним источником тока.

Вопрос 55.

Какие реакции протекают на катоде и аноде электрохимической ячейки?

Ответ. На катоде электрохимической ячейки протекает реакция восстановления, на аноде – реакция окисления.

Вопрос 56.

Чем отличается конструкция электрохимической ячейки без переноса от ячейки с переносом?

Ответ. В электрохимической ячейке без переноса оба электрода погружены в анализируемый раствор. В ячейке с переносом в анализируемом растворе находится только рабочий электрод, а электрод сравнения погружен в собственный электролит. Контакт между электролитами осуществляется с помощью разделительной перегородки, в качестве которой могут быть использованы солевой мостик, ионообменная мембрана или пластина из пористого стекла.

Вопрос 57.

Что такое диффузионный потенциал? Каковы причины его возникновения?

Ответ. Разность электрических потенциалов, возникающая при контакте двух растворов электролитов, вследствие различия в подвижности и концентраций ионов контактирующих растворов, называется диффузионным потенциалом или потенциалом жидкостного соединения.

Вопрос 58.

Какое влияние оказывает диффузионный потенциал на работу электрохимической ячейки?

Ответ. Диффузионный потенциал неустойчив во времени при неизменных внешних условиях. Поэтому электрохимическая ячейка с переносом, состоящая из обратимых электродов, может со временем приобрести черты необратимости, что отрицательно отразится на результатах электрохимических измерений.

Вопрос 59.

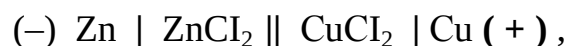
Опишите устройство, принцип действия и назначение солевого мостика в электрохимической ячейке с переносом.

Ответ. Солевой мостик представляет собой U – образную трубку, заполненную коллоидным раствором агар-агара или другого желатина, который пропитан насыщенным раствором соли KCl или KNO₃. Так как подвижность ионов электролита солевого мостика практически одинакова, а концентрация его значительно превышает концентрацию электролитов в растворах жидкостного контакта, то использование солевого мостика позволяет свести к минимуму отрицательное воздействие диффузионного потенциала на работу электролитической ячейки. При этом мостик не препятствует движению ионов, но предотвращает перемешивание электролитов жидкостного контакта.

Вопрос 60.

Приведите пример схематического изображения электрохимической ячейки с переносом. Опишите общие принципы построения схемы и укажите основные обозначения.

Ответ. Электрохимическая ячейка с переносом, состоящая из двух полуэлементов: металлического цинкового электрода, опущенного в раствор ZnCl₂ (анод), и медного электрода, погруженного в раствор CuCl₂ (катод), может быть изображена условной схемой:



где вертикальной или косой чертой (| или /) изображается граница между электродом и электролитом в соответствующем полуэлементе, а двумя чертами (||) – солевой мостик между растворами электролитов. При этом, согласно правилу «правого полюса», в левой части схемы указывается электрод, выполняющий функцию анода, в правой – электрод с функцией катода.

Вопрос 61.

Что такое электролиз?

Ответ. Электролиз – это совокупность электрохимических процессов, протекающих в электролите при прохождении через него постоянного электрического тока.

Тесты

Тест 16.

Расположите химические соединения PbO₂, Br₂, K₂Cr₂O₇, J₂ в порядке убывания их окислительной способности. (E⁰ PbO₂ / Pb²⁺ = 1,46 В;

E⁰ Br₂ / 2 Br⁻ = 1,09 В; E⁰ J₂ / 2 J⁻ = 0,52 В ; E⁰ Cr₂O₇²⁻ / 2 Cr³⁺ = 1,33В).

- а) J_2 ; Br_2 ; $K_2Cr_2O_7$; PbO_2 .
 б) Br_2 ; $K_2Cr_2O_7$; PbO_2 ; J_2 .
 в) PbO_2 ; $K_2Cr_2O_7$; Br_2 ; J_2 .

Тест 17.

По значениям окислительно-восстановительных потенциалов редокс-пар ($E^0 Zn^{2+} / Zn^0 = -0,76\text{ В}$; $E^0 Al^{3+} / Al^0 = -1,66\text{ В}$; $E^0 Cu^{2+} / Cu^0 = +0,34\text{ В}$; $E^0 Cl_2 / 2 Cl^- = +1,36\text{ В}$) определите самый сильный восстановитель.

- а) Al^0 ;
 б) Cl^- ;
 в) Zn^0 ;
 г) Si^0 .

Тест 18.

Какая характеристика не соответствует свойствам и функциям водородного электрода?

- а) это газовый электрод;
 б) электрод может использоваться как индикаторный для измерения pH ;
 в) это ионообменный (мембранный) электрод;
 г) электрод может выполнять функцию эталонного электрода сравнения при стандартных условиях, активности ионов водорода 1 моль/дм^3 и давлении газообразного водорода 1 атм.

Тест 19.

Назовите электрохимический метод анализа, в котором скорость электрохимической реакции у поверхности рабочего электрода лимитируется концентрационной диффузией ионов.

- а) потенциометрия;
 б) кулонометрия ;
 в) кондуктометрия;
 г) полярография.

Тест 20.

Какая стадия формирования двойного электрического слоя определяет величину потенциала индикаторного электрода в потенциометрических измерениях?

- а) концентрационная диффузия ионов;
 б) электрохимическая (электродная) реакция;
 в) конвенция ионов;
 г) миграция ионов.

Тест 21.

Из какого материала должен быть изготовлен металлический электрод, чтобы при погружении в дистиллированную воду его поверхность заряжалась отрицательно?

- а) активный металл;
- б) благородный металл;
- в) малоактивный металл;
- г) любой металл.

Тест 22.

Стандартные электродные потенциалы меди, магния, серебра и марганца равны: $E^0 \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0 = +0,34 \text{ В}$, $E^0 \text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0 = -2,37 \text{ В}$, $E^0 \text{Ag}^+/\text{Ag}^0 = +0,80 \text{ В}$, $E^0 \text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0 = -1,18 \text{ В}$. Какой из этих металлов легче растворяется в воде?

- а) марганец;
- б) серебро;
- в) медь;
- г) магний.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Вопросы и ответы

Вопрос 62.

Перечислите основные достоинства потенциометрических методов анализа.

Ответ. Достоинствами потенциометрических методов анализа являются высокая точность, низкий предел обнаружения, хорошая воспроизводимость, возможность проведения измерений в разбавленных растворах, в мутных и окрашенных средах. Методы потенциометрии применимы для дифференцированного определения нескольких компонентов без предварительного разделения. Измерения проводятся быстро, просто с применением компактного, доступного оборудования. Аналитический контроль может быть частично или полностью автоматизирован.

Вопрос 63.

Какова точность и чувствительность потенциометрического анализа?

Ответ. Точность прямых методов потенциометрии составляет от 2 до 20 %, косвенных – от 0,5 до 1%, чувствительность $10^{-5} \%$.

Вопрос 64.

Укажите основные недостатки потенциометрических методов анализа.

Ответ. Недостатком метода потенциометрии является необходимость предварительного приготовления стандартных растворов и построения градуировочных графиков. При прямых измерениях требуется проводить корректировку возможных отклонений величины стандартного потенциала и крутизны электродной функции рабочего электрода. Аналитический контроль с помощью потенциометрического титрования осложняется необходимостью проведения большого числа отсчетов.

Вопрос 65.

Какие системы являются объектом исследования в методах потенциометрии?

Ответ. Методы потенциометрии целесообразно использовать для анализа ионных растворов, эмульсий и суспензий. Объектом исследования потенциометрического титрования могут быть как водные растворы, так и системы на основе неводных растворителей.

Вопрос 66 .

На чем основаны методы потенциометрического анализа?

Ответ. Потенциометрические методы анализа основаны на изучении зависимости равновесного электродного потенциала или ЭДС обратимой электрохимической цепи от активности или концентрации анализируемого раствора.

Вопрос 67.

Назовите электрические параметры, используемые в качестве аналитических сигналов в потенциометрии?

Ответ. Аналитическим сигналом в потенциометрии может быть равновесный электродный потенциал или ЭДС обратимой электрохимической цепи.

Вопрос 68.

Какое устройство выполняет роль электрохимической ячейки в потенциометрии?

Ответ. В потенциометрии в качестве электрохимической ячейки используется гальванический элемент.

Вопрос 69.

Что такое гальванический элемент?

Ответ. Гальваническим элементом называется электрохимическая ячейка, в которой электрическая энергия образуется за счет химической энергии окислительно-восстановительной реакции.

Вопрос 70. Дайте определение ЭДС гальванического элемента.

Ответ. Максимальная разность потенциалов при обратимой работе гальванического элемента (когда внешнее сопротивление цепи бесконечно велико, а ток бесконечно мал) называется ЭДС гальванического элемента.

Вопрос 71.

Напишите уравнение Нернста для расчета ЭДС гальванического элемента, в котором протекает обратимая реакция: $aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$.

Ответ. Уравнение Нернста для расчета ЭДС гальванического элемента:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Вопрос 72.

Укажите знаки электродов гальванического элемента. Какие электрохимические реакции на них протекают?

Ответ. Катод гальванического элемента заряжен положительно, анод – отрицательно. На катоде протекает полуреакция восстановления, на аноде – полуреакция окисления.

Вопрос 73.

Как рассчитывается ЭДС гальванического элемента без переноса на основе значений равновесных электродных потенциалов.

Ответ. В гальваническом элементе без переноса величина диффузионного потенциала пренебрежительно мала ($E_{\text{диф}} \approx 0$), поэтому ЭДС цепи рассчитывается как алгебраическая сумма равновесных электродных потенциалов с учетом соответствующих знаков их зарядов [катод (+), анод (-)].

$$\Delta E = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}},$$

где $E_{\text{катод}}$ и $E_{\text{анод}}$ – равновесные электродные потенциалы катода и анода.

Вопрос 74.

Какой знак имеет ЭДС гальванического элемента и почему?

Ответ. ЭДС гальванического элемента всегда положительна ($\Delta E > 0$), так как работа гальванического элемента – это самопроизвольно протекающий

процесс, который характеризуется отрицательной величиной энергии Гиббса ($\Delta G < 0$).

Вопрос 75.

В каком режиме должна работать электрохимическая ячейка при измерении равновесного потенциала?

Ответ. Измерение величины равновесного электродного потенциала возможно только при условии отсутствия тока в цепи гальванического элемента.

Вопрос 76.

Почему потенциометрические измерения проводятся в отсутствие тока?

Ответ. Отсутствие тока в измерительной системе потенциометрической установки устраняет поляризацию индикаторного электрода и исключает возможность выхода системы из равновесного состояния, что является необходимым условием для выполнения уравнения Нернста и получения достоверного результата анализа.

Вопрос 77. Опишите устройство установки для потенциометрического анализа.

Ответ. Потенциометрическая установка состоит из гальванического элемента и измерительного прибора (потенциометра), позволяющего определить величину ЭДС гальванического элемента и электродный потенциал индикаторного электрода. Гальванический элемент для потенциометрических измерений содержит два электрода. В электрохимической ячейке без переноса оба электрода погружены в анализируемый раствор, в ячейке с переносом один электрод (индикаторный) опущен в анализируемый раствор, другой (электрод сравнения) в собственный раствор электролита.

Вопрос 78.

Опишите способы достижения условия минимального прохождения тока в потенциометрической цепи.

Ответ. Чтобы максимально приблизить условия потенциометрических измерений к термодинамическим, когда ток в цепи пренебрежительно мал, а потенциалы электродов приближены к равновесным, используется специальная электрическая схема, в которой ЭДС гальванического элемента компенсируется равной по величине, но противоположной по направлению ЭДС внешнего источника. Также для измерения ЭДС применяются специальные электронные приборы с большим сопротивлением (потенциометры, электронные вольтметры, рНметры, ионометры).

Вопрос 79.

Как классифицируются электроды потенциометрической ячейки в зависимости от их назначения?

Ответ. В зависимости от назначения электроды электрохимической ячейки в потенциометрии делятся на индикаторные и электроды сравнения.

Вопрос 80.

Какие функции выполняют индикаторный электрод и электрод сравнения в электрохимической ячейке потенциометрической установки?

Ответ. Индикаторный электрод чувствителен к изменению концентрации определяемого иона, поэтому по его потенциалу можно измерить концентрацию анализируемого компонента. Так как измерить абсолютное значение потенциала нельзя, то потенциал индикаторного электрода определяется по значению ЭДС, между индикаторным электродом и электродом сравнения. Электрод сравнения выполняет функцию эталона. Его потенциал известен и остается постоянным на протяжении всего анализа.

Вопрос 81.

Как зависит равновесный потенциал индикаторного электрода и электрода сравнения от концентрации (активности) определяемого компонента?

Ответ. Равновесный потенциал индикаторного электрода зависит от активности (концентрации) определяемого компонента в соответствии с функцией, выражаемой уравнением Нернста. На потенциал электрода сравнения активность анализируемого компонента влияние не оказывает.

Вопрос 82.

Перечислите требования, предъявляемые к индикаторным электродам.

Ответ. Индикаторный электрод должен быть обратимым, неполяризуемым, химически устойчивым по отношению к контактирующему с ним раствору. Конструкция электрода должна быть простой, а время установления равновесного потенциала минимальным.

Вопрос 83.

Какие требования предъявляются к электродам сравнения?

Ответ. Электрод сравнения должен быть химически устойчивым, неполяризуемым, и должен иметь простую конструкцию.

Потенциал электрода должен быть стабильным, легко воспроизводимым и не зависеть от состава анализируемого раствора.

Вопрос 84.

Назовите основные типы электронообменных электродов, используемых в потенциометрии.

Ответ. В потенциометрии используются три вида электронообменных электродов: электроды первого рода, второго рода, окислительно-восстановительные электроды.

Вопрос 85.

Дайте определение электродов первого рода.

Ответ. Электродами первого рода называются электроды, потенциал которых зависит только от активности одного вида потенциалобразующих ионов, непосредственно участвующих в электрохимической реакции. Такие электроды состоят из электронейтрального соединения, находящегося в контакте с раствором, содержащим одноименные ионы.

Вопрос 86.

Назовите основные виды электронообменных электродов первого рода. Укажите потенциалобразующие ионы, соответствующие каждому виду электродов.

Ответ. Различают металлические и газовые электроды первого рода.

В металлических электродах первого рода потенциалобразующими являются только катионы электролита, одноименные с металлом, погруженным в раствор. Компонентами электродной пары газовых электродов являются газ и одноименный ему ион. Потенциалобразующим в газовых электродах может быть либо катион (водородный электрод), либо анион (кислородный, хлорный электроды).

Вопрос 87.

Какие электроды первого рода и почему они чаще всего используются в потенциометрии? Какую функцию они выполняют?

Ответ. Благодаря простоте конструкции и доступности наибольшее распространение в практике потенциометрического титрования получили металлические электроды первого рода. При проведении аналитических измерений они выполняют индикаторную функцию.

Вопрос 88.

Опишите устройство металлических электродов первого рода. Приведите примеры таких электродов.

Ответ. Металлический электрод первого рода состоит из пластины металла, погруженной в раствор его соли или расплав этого металла. Обычно такие электроды изготавливаются на основе серебра, ртути, кадмия, меди, цинка, свинца и других металлов.

Вопрос 89.

Напишите уравнение Нернста для потенциала металлического электрода первого рода.

Ответ. Уравнение Нернста для потенциала металлического электрода первого рода:

$$E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}}^0 = E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{2+}}.$$

Вопрос 90.

Какие металлы непригодны для изготовления электродов первого рода и почему?

Ответ. Для изготовления электродов первого рода не пригодны: железо, кобальт, хром, никель, алюминий, вольфрам, так как вследствие образования поверхностных окисных пленок и дефектов кристаллической структуры,

электродные потенциалы этих металлов плохо воспроизводимы.

Вопрос 91.

Перечислите основные недостатки металлических электродов первого рода.

Ответ. Металлические электроды первого рода имеют следующие недостатки: низкая селективность, длительность установления равновесного потенциала, невозможность проведения анализа в кислотах и растворах солей, содержащих катионы более электроположительных металлов, чем металл электрода.

Вопрос 92.

Дайте определение электрода второго рода.

Ответ. Электродом второго рода называется электрод, потенциал которого определяется активностью аниона труднорастворимого соединения электродного металла. При этом сам анион не участвует в электрохимической реакции по переносу электронов.

Вопрос 93.

Опишите устройство металлического электрода второго рода на примере одного из них.

Ответ. Металлический электрод второго рода состоит из металла, покрытого слоем малорастворимого соединения этого же металла, который погружен в раствор, содержащий анион, одноименный аниону малорастворимого соединения. Например, хлорсеребряный электрод представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем малорастворимой соли AgCl, которая погружена в раствор KCl.

Вопрос 94.

Назовите электроды второго рода, используемые в потенциометрическом анализе.

Ответ. К электродам второго рода относятся: хлорсеребряный, каломельный, ртутно-сульфатный, ртутно-оксидный.

Вопрос 95.

Сопоставьте обратимость металлических электродов первого и второго рода.

Ответ. Металлический электрод первого рода обратим только относительно катиона соли, раствор которой находится в контакте с одноименным металлом электрода. Электрод второго рода обратим как относительно катиона электрода, так и относительно аниона малорастворимой соли, нанесенной на поверхность металлического электрода.

Вопрос 96.

Напишите уравнения Нернста для потенциала электрода второго рода.

Ответ. Уравнение Нернста для электрода второго рода через активность аниона малорастворимой соли:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{An}^-}, \text{ где } z - \text{заряд аниона; } a_{\text{An}^-} - \text{активность аниона.}$$

Уравнение Нернста для электрода второго рода через произведение растворимости малорастворимой соли:

$$E = E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} + 0,059 \lg \text{ПР}_{\text{MeAn}},$$

Вопрос 97.

Какую функцию могут выполнять электроды второго рода в потенциометрических измерениях?

Ответ. Электроды второго рода могут быть использованы в потенциометрическом анализе как электроды сравнения и как индикаторные электроды для определения галогенид – ионов или ионов металла, входящих в состав малорастворимой соли.

Вопрос 98.

Почему в практике потенциометрических измерений электроды второго рода редко используются в качестве индикаторных?

Ответ. Индикаторные электроды для определения галогенид ионов на основе электродов второго рода имеют длительное время установления равновесного потенциала, что ограничивает возможности их использования.

Вопрос 99.

Как поддерживается постоянное значение потенциала электрода второго рода при работе в режиме электрода сравнения?

Ответ. При работе электрода второго рода в режиме электрода сравнения в качестве внутреннего раствора используется насыщенный раствор соответствующей соли галогенида, например насыщенный раствор хлорида

калия. Это позволяет сохранять концентрацию галогенид-ионов на постоянном уровне и гарантирует стабильность значения потенциала.

Вопрос 100.

Назовите основные достоинства хлорсеребряного электрода по сравнению с другими электродами сравнения?

Ответ. Хлорсеребряный электрод имеет простую конструкцию, не содержит токсичных веществ, устойчив к высоким температурам, может использоваться в неводных средах, удобен при работе в ячейках без переноса. Потенциал его легко воспроизводим и стабилен.

Вопрос 101.

Напишите уравнение Нернста для потенциала хлорсеребряного электрода

Ответ. Уравнение Нернста для потенциала хлорсеребряного электрода:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-},$$

где $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,022 \text{ В}$; a_{Cl^-} – активность хлорид ионов

Вопрос 102.

Какие ионы влияют на стабильность и воспроизводимость потенциала хлорсеребряного электрода сравнения?

Ответ. Причиной нестабильности потенциала хлорсеребряного электрода может быть присутствие в анализируемом растворе ионов (сульфидов, бромидов и др.), образующих с ионами серебра менее растворимые соединения, чем хлорид серебра. Также нежелательно присутствие в исследуемой системе сильных окислителей или восстановителей.

Вопрос 103.

Как исключить отрицательное влияние анализируемого раствора на стабильность потенциала электрода сравнения?

Ответ. Чтобы исключить отрицательное влияние ионов анализируемого раствора на стабильность потенциала электрода сравнения необходимо проводить измерения в ячейке с переносом, отделив электрод сравнения от исследуемого раствора электролитическим мостиком.

Вопрос 104.

Опишите строение окислительно-восстановительного электрода.

Ответ. Окислительно-восстановительный электрод состоит из электрохимически инертного проводника (платины, графита, золота, иридия), погруженного в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы потенциалоопределяющего элемента.

Вопрос 105. Почему окислительно-восстановительные электроды называют инертными?

Ответ. Окислительно-восстановительные электроды называют инертными, так как они изготовлены из благородных (химически инертных) металлов, которые сами не участвуют в электрохимической реакции. Металл электрода выполняет функцию передатчика электронов между окисленной и восстановленной формами потенциалопределяющего элемента.

Вопрос 106.

Приведите примеры использования окислительно-восстановительных электродов.

Ответ. Примеры окислительно-восстановительных электродов:

$\text{Pt} / \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$; $\text{Pt} / \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$; $\text{Pt} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$;

$\text{Pt} / \text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}$; $\text{Pt} / \text{J}_2, 2\text{J}^-$.

Вопрос 107.

Напишите уравнение Нернста для окислительно-восстановительного электрода $\text{Pt} / \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$.

Ответ. Уравнение Нернста для окислительно-восстановительного электрода $\text{Pt} / \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

Вопрос 108.

Дайте определение ионоселективного (мембранного) электрода.

Ответ. Ионоселективный (мембранный) электрод – это электрохимическая система, разделенная на две части мембраной, избирательно чувствительной к определяемому иону.

Вопрос 109.

Какие свойства ионоселективных электродов позволяют использовать их в качестве химических сенсоров? Перечислите основные достоинства таких электродов.

Ответ. Возможность широкого использования ионоселективных электродов в качестве химических сенсоров объясняется простотой конструкции, портативностью, надежностью, высокой избирательностью и быстротой проведения анализа. Такие электроды пригодны для непрерывных измерений в системах автоматического и дистанционного управления технологическими процессами и мониторинга объектов окружающей среды.

Вопрос 110.

Опишите устройство ионоселективного электрода. Что является основным конструктивным элементом такого электрода?

Ответ. Ионоселективный электрод состоит из корпуса, в нижней части которого закреплена полупроницаемая мембрана из тонкого слоя токопроводящего материала. Она отделяет внешний (исследуемый) раствор от внутреннего раствора, которым заполнен корпус электрода. Концентрация внутреннего раствора, содержащего определяемый ион, известна и постоянна. Мембрана является основным функциональным элементом электрода, на межфазной границе которой возникает электродный (мембранный) потенциал, величина которого измеряется относительно двух контактных электродов сравнения (хлорсеребряных), один из которых погружен во внутренний раствор, другой – в исследуемый.

Вопрос 111.

Дайте определение мембранного потенциала.

Ответ. Мембранный потенциал – это разность скачков электрических потенциалов на границах мембраны с двумя растворами, один из которых является исследуемым (или внешним), другой – внутренним с известной постоянной концентрацией (активностью) определяемого иона.

Вопрос 112.

Объясните механизм возникновения мембранного потенциала ионоселективного электрода.

Ответ. Мембранный потенциал возникает за счет обмена одноименных ионов на границах внутренней и внешней поверхности мембраны с их растворами различной концентрации. Энергетическое состояние ионов в фазе мембраны и в растворе различно. Поэтому после перераспределения ионов между растворами, контактирующими с внутренней и внешней поверхностями мембраны, значения потенциалов на межфазных границах мембраны отличаются. Разность этих потенциалов определяет величину мембранного потенциала.

Вопрос 113. Сопоставьте металлические и ионоселективные электроды по природе проводимости.

Ответ. Металлические электроды обладают электронной проводимостью, ионоселективные – ионной.

Вопрос 114.

В чем состоит принципиальное отличие механизма возникновения потенциала на границе раздела фаз металлического и ионоселективного электродов?

Ответ. В отличие от металлического электрода на межфазной границе ионоселективного электрода протекает не электрохимическая реакция окисления или восстановления, а реакция ионного обмена между полупроницаемой мембраной и раствором электролита.

Вопрос 115.

Как объясняется высокая избирательность мембранных электродов? Что означает термин «полунепроницаемая мембрана»?

Ответ. Высокая селективность мембранных электродов объясняется избирательной проницаемостью мембраны только к определенному виду ионов. Для других ионов этого же знака переход через границу раствор–мембрана и перемещение в фазе мембраны ограничены строением мембраны и структурой ее функциональных групп, способных к обмену только с ионами определяемого вещества. Поэтому такие мембраны называются полупроницаемыми.

Вопрос 116.

Каким требованиям должны удовлетворять мембраны ионоселективных электродов?

Ответ. Мембраны ионоселективных электродов должны быть чувствительны и избирательны к определяемому иону, химически устойчивы к действию кислотно-основных реагентов, окислителей и восстановителей.

Вопрос 117.

Напишите уравнение Нернста для потенциала ионоселективного электрода.

Ответ. Потенциал ионоселективного электрода рассчитывается по уравнению Нернста:

$$E = \text{const} + \frac{0,059}{z} \lg a,$$

где z – заряд определяемого иона с учетом знака;

a – активность определяемого иона;

const – постоянная величина, зависящая от природы мембраны, температуры и активности определяемого иона во внутреннем растворе.

Вопрос 118.

Как классифицируются ионоселективные электроды в зависимости от типа электродной мембраны?

Ответ. В зависимости от природы электродной мембраны различают электроды с жесткой матрицей (стеклянные), с твердыми кристаллическими мембранами (гомогенные и гетерогенные) и электроды с жидкими ферментными и газочувствительными мембранами.

Вопрос 119.

Назовите область применения стеклянных электродов с жесткой мембраной.

Ответ. Стекланные электроды широко используются для измерения концентраций ионов водорода и определения величины рН. Электроды этой группы пригодны для измерения концентрации ионов щелочных металлов (Li^+ , K^+ , Na^+).

Вопрос 120.

Перечислите основные достоинства и недостатки стекланных электродов.

Ответ. Достоинства стекланных электродов: простота конструкции, высокая чувствительность, хорошая воспроизводимость и стабильность результатов, устойчивость к высоким температурам, действию окислителей, восстановителей. Недостатками стекланных электродов являются хрупкость и высокое сопротивление.

Вопрос 121.

Какой состав и форму имеет мембрана стеклнного электрода для измерения рН?

Ответ. Мембрана стеклнного электрода для измерения рН имеет шарообразную форму и изготавливается из тонкого электродного стекла, содержащего композиции на основе оксидов кремния, лития, натрия, бария и кальция. Наибольшее распространение получило электродное стекло следующего состава: SiO_2 (72%), Na_2O (22%), CaO (6%) .

Вопрос 122.

Почему рН-чувствительной является только стеклнная мембрана, выдержанная в 0,1н растворе соляной кислоты?

Ответ. При длительном контакте стеклнной мембраны с раствором соляной кислоты ее поверхность гидратируется с образованием тонкого слоя геля кремневой кислоты, что значительно облегчает диффузию ионов внутрь мембраны. При этом происходит ионообменная реакция между протонами кислоты и однозарядными ионами щелочных металлов (Na^+ , K^+ , Li^+). Такая мембрана обладает высокой чувствительностью к ионам водорода и может быть эффективно использована для измерения рН.

Вопрос 123.

Что означает понятие «область выполнения водородной функции стеклнного электрода»?

Ответ. Область выполнения водородной функции – это диапазон рН, в котором между потенциалом стеклнного электрода и величиной рН соблюдается строго прямолинейная зависимость.

Вопрос 124.

От чего зависит область водородной функции стеклнного электрода?

Ответ. Область водородной функции стеклянного электрода зависит от состава электродного стекла, температуры, концентрации ионов натрия и других щелочных металлов.

Вопрос 125.

Укажите предельные значения области выполнения водородной функции стеклянного электрода.

Ответ. В стандартных условиях область выполнения водородной функции стеклянного электрода общего назначения составляет от 2 до 9 единиц pH. Известны рецептуры стеклянных электродов, сохраняющих водородную функцию в широком диапазоне температур в интервале pH от 2 до 12.

Вопрос 126.

Почему в области сильнощелочных растворов прямолинейная зависимость между потенциалом стеклянного электрода и величиной pH нарушается?

Ответ. В области сильнощелочных растворов в ионном обмене на межфазной границе стеклянной мембраны участвуют не только протоны, но и ионы щелочных металлов, что отражается на правильности измерения pH, и приводит к нарушению прямолинейной зависимости между потенциалом стеклянного электрода и величиной pH.

Вопрос 127.

С какой целью проводится калибровка стеклянного электрода?

Ответ. Регулярная калибровка стеклянного электрода по буферным растворам позволяет устранить влияние потенциала ассиметрии на результаты измерений мембранного потенциала.

Вопрос 128.

Дайте определение потенциала ассиметрии.

Ответ. Потенциал ассиметрии – это разность потенциалов между внутренней и внешней поверхностями стеклянной мембраны при равенстве активностей внешнего и внутреннего растворов электрода.

Вопрос 129.

Назовите причины возникновения потенциала ассиметрии. Какие факторы влияют на его величину?

Ответ. Причиной возникновения потенциала ассиметрии является различие в структуре и составе разных сторон мембраны, как следствие технологии ее изготовления. Потенциал может меняться во времени за счет дегидратации электрода, загрязнения его компонентами раствора и внешнего механического воздействия.

Вопрос 130.

Как связан потенциал стеклянного электрода с активностью протонов и величиной pH анализируемого раствора?

Ответ. Потенциал стеклянного электрода может быть рассчитан по активности протонов и величине pH на основании уравнения Нернста по формулам:

$$E = \text{const} + 0,0059 \lg a_{\text{H}^+};$$

$$E = \text{const} - 0,0059 \text{ pH},$$

где a_{H^+} – активность протонов,

const – постоянная величина, которая зависит от вида стекла, температуры и потенциала ассиметрии электрода.

Вопрос 131.

В чем преимущество стеклянного электрода по сравнению с другими электродами для измерения pH?

Ответ. По сравнению с водородным, сурьмяным, хингидронным электродами стеклянный электрод имеет более широкий рабочий диапазон pH и температур, характеризуется лучшими показателями точности, воспроизводимости и стабильности. Это более универсальный электрод, который может работать в водных и неводных средах, в присутствии окислителей, восстановителей, ПАВ и растворенных газов.

Вопрос 132.

Что является ионочувствительным элементом в твердых кристаллических мембранах? Приведите примеры таких электродов.

Ответ. Твердые кристаллические мембраны ионоселективных электродов изготавливаются в форме маленького диска или таблетки из малорастворимого кристаллического (например, LaF_3) или порошкообразного (Ag_2S или смесь Ag_2S и AgBr) материала с ионной проводимостью.

Вопрос 133.

Почему электроды с твердыми мембранами обладают высокой чувствительностью?

Ответ. Высокая чувствительность электродов с твердыми мембранами объясняется низкой растворимостью материала мембраны.

Вопрос 134.

Какая группа мембранных электродов обладает самой высокой селективностью? Опишите механизм ионного обмена для этого вида электродов.

Ответ. Наибольшей избирательностью среди ионоселективных электродов обладают электроды с твердой мембраной, коэффициент селективности которых на несколько порядков превышает показатель селективности жидкостных электродов. В твердой мембране перенос заряда осуществляется по «вакансионному» механизму, при котором ионы перемещаются только по дефектам (вакансиям) кристаллической решетки мембраны. Поэтому размер, форма и заряд иона, который участвует в ионном обмене, должен строго соответствовать свободной вакансии, которая индивидуальна для каждой кристаллической мембраны и зависит от ее ионной природы и структуры.

Вопрос 135.

Какие ионы могут быть определены с помощью ионоселективных электродов с твердыми мембранами?

Ответ. Ионоселективные электроды с твердыми гомогенными мембранами используются для определения S^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , J^- , CN^- , Ag^+ ионов, электроды с твердой гетерогенной мембраной применяются для анализа катионов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} .

Вопрос 136.

Назовите факторы, ограничивающие аналитические возможности фторидного электрода.

Ответ. Фторид - селективный электрод с мембраной из LaF_3 не пригоден для работы в щелочной и сильно - кислой средах, так как в этих условиях образуются слабодиссоциирующие соединения $La(OH)_3$ и HF .

Вопрос 137.

Опишите состав и строение жидких мембран ионоселективных электродов с подвижным носителем.

Ответ. Жидкие мембраны ионоселективных электродов представляют собой раствор ионообменника (катионита или анионита) или «нейтрального переносчика» ионов в органическом растворителе, который удерживается на инертной матрице (пористом полимере).

Вопрос 138.

На чем основан принцип действия жидких мембран ионоселективных электродов с подвижным носителем?

Ответ. При обмене ионов, связанных органическими группами мембраны, со свободными ионами стандартного и анализируемого растворов, контактирующих с внутренней и внешней поверхностями мембраны, возникает разность потенциалов, называемая мембранным потенциалом.

Вопрос 139.

Приведите пример ионоселективных электродов с жидкими мембранами. Какие ионы могут быть определены с помощью таких электродов?

Ответ. К ионоселективным электродам с жидкой мембраной относится электрод на основе кальциевой соли эфира фосфорной кислоты $[(RO)_2POO]_2Ca$ с обменной функцией по ионам кальция. Жидкостные электроды высокоэффективны при определении жесткости воды, концентраций ионов меди, свинца, ртути, серебра и калия.

Вопрос 140.

Опишите строение и принцип действия электродов с газочувствительной мембраной. Какие газы анализируются с помощью таких электродов?

Ответ. Газочувствительные электроды состоят из гидрофобной газопроницаемой мембраны, которая отделяет внешний раствор с определяемым газом от внутреннего раствора электролита, в котором находятся индикаторный электрод и электрод сравнения. При прохождении газа через мембрану происходит изменение ионного состава внутреннего раствора (например, изменяется величина pH), что регистрируется с помощью ионоселективного индикаторного электрода. Отклик индикаторного электрода пропорционален давлению определяемого компонента в газовой смеси. Электроды этого класса могут быть использованы для анализа газов следующего состава: NH_3 , SO_2 , NO_2 , H_2S , CO_2 .

Вопрос 141.

На чем основан принцип действия ферментных электродов? Почему они обладают высокой селективностью?

Ответ. Действие ферментного электрода основано на реакции между определяемым веществом (субстратом) и ферментом, в результате которой образуется продукт (молекулы, ионы), способный вызвать отклик ионоселективного электрода. Каждый фермент катализирует только один тип реакции, поэтому ферментные электроды обладают высокой селективностью.

Вопрос 142.

Назовите электрохимические характеристики, используемые для оценки эффективности работы ионоселективных электродов.

Ответ. Оценка эффективности ионоселективных электродов проводится по следующим показателям: интервал выполнения электродной функции, крутизна электродной функции, коэффициент селективности, предел определения потенциалоопределяющего иона, время отклика.

Вопрос 143.

Что показывает интервал выполнения электродной функции?

Ответ. Интервал выполнения электродной функции (Нернстовская область) соответствует протяженности линейного участка графической зависимости потенциала ионоселективного электрода от логарифма активности (концентрации) определяемого иона.

Вопрос 144.

Что такое крутизна электродной функции? От чего она зависит и что характеризует?

Ответ. Крутизна электродной функции (S) – это угловой коэффициент наклона графической зависимости потенциала электрода от логарифма активности (концентрации) определяемого иона, которая равна предлогарифмическому множителю в уравнении Нернста ($S = \frac{RT}{nF}$). Крутизна функции зависит от температуры, заряда иона и служит мерой чувствительности электрода.

Вопрос 145.

Чему равен угловой коэффициент наклона градуировочного графика стеклянного электрода с обменной функцией по иону H^+ ?

Ответ. Для стеклянного электрода крутизна электродной функции при стандартной температуре составляет 59,16 мВ.

Вопрос 146.

Что означает понятие «предел определения потенциалоопределяемого иона» ионоселективного электрода?

Ответ. Предел определения потенциалоопределяемого иона – это минимальная концентрация иона, определяемая с заданной достоверностью с помощью данного электрода.

Вопрос 147.

Что показывает коэффициент селективности ионоселективного электрода?

Ответ. Коэффициент селективности показывает, во сколько раз чувствительность электрода к определяемому иону превышает чувствительность к посторонним (мешающим) ионам раствора.

Вопрос 148.

Объясните смысл понятия «время отклика» электрода.

Ответ. Время отклика – это время достижения постоянного значения потенциала электрода после погружения его в раствор.

Вопрос 149.

Чему равно время отклика для ионоселективных электродов? От чего оно зависит?

Ответ. В зависимости от природы мембраны и методики анализа время отклика ионоселективных электродов составляет от 10–15 секунд до нескольких минут.

Вопрос 150.

Какие виды электродов могут быть использованы в качестве индикаторных?

Ответ. При потенциометрических измерениях роль индикаторных электродов могут выполнять металлические электроды первого рода, окислительно-восстановительные и ионоселективные (мембранные) электроды.

Вопрос 151.

Назовите типы электродов, используемых в качестве электродов сравнения?

Ответ. В качестве электродов сравнения в потенциометрии используются электроды второго рода или стандартный водородный электрод.

Вопрос 152.

Сформулируйте принцип выбора индикаторного электрода в потенциометрии.

Ответ. При выборе индикаторного электрода необходимо учитывать химическую природу определяемого компонента и тип химической реакции, применяемой при потенциометрическом титровании.

Вопрос 153.

Перечислите индикаторные электроды для измерения pH.

Ответ. Для потенциометрического измерения pH могут быть использованы стеклянный электрод с обменной функцией по протону, хингидронный, сурьмяный и водородный электроды.

Вопрос 154.

Какие виды электродов используются в качестве электродов сравнения?

Ответ. В качестве электродов сравнения в потенциометрии используются электроды второго рода и стандартный водородный электрод.

Вопрос 155.

Какие термодинамические характеристики электролитов могут быть определены методами потенциометрии?

Ответ. Методы прямой потенциометрии могут быть использованы для определения констант диссоциации слабых кислот и оснований, произведения растворимости малорастворимых соединений, коэффициентов активности ионов и величины pH.

Вопрос 156.

На чем основаны методы прямой потенциометрии?

Ответ. В методах прямой потенциометрии активность анализируемого компонента рассчитывается по уравнению Нернста на основании результатов измерения ЭДС гальванической цепи или потенциала соответствующего ионоселективного электрода.

Вопрос 157.

Перечислите основные приемы прямой потенциометрии.

Ответ. В аналитической практике прямой потенциометрии используются методы градуировочного графика, концентрационного элемента и методы добавок.

Вопрос 158.

Опишите последовательность потенциометрических измерений в методе градуировочного графика.

Ответ. Метод градуировочного графика основан на измерении ЭДС гальванической цепи (E) для серии стандартных растворов анализируемого иона в присутствии фонового (индифферентного) электролита, обеспечивающего постоянство ионной силы раствора. По результатам этих измерений строится градуировочный график, представляющий собой линейную зависимость $E = f(-\lg C)$. В аналогичных условиях измеряется ЭДС цепи исследуемого раствора и по градуировочному графику определяется его концентрация.

Вопрос 159.

Когда целесообразно использовать метод градуировочного графика?

Ответ. Метод градуировочного графика применяется для анализа слабо-минерализованных растворов, в которых легко создается заданное значение ионной силы.

Вопрос 160.

Перечислите методы добавок, используемые в прямой потенциометрии.

Ответ. В прямой потенциометрии используются метод стандартной добавки, метод стандартного удаления, метод добавки анализируемого раствора к раствору сравнения, метод многократных добавок.

Вопрос 161.

Как проводится потенциометрический анализ и расчет концентрации определяемого компонента в методе стандартной добавки?

Ответ. Метод стандартной добавки основан на последовательном измерении ЭДС гальванической цепи анализируемого раствора и пробы этого же раствора с добавкой известного объема стандартного раствора определяемого вещества. По результатам измерения ЭДС и

предварительного определения крутизны электродной функции проводится расчет концентрации определяемого вещества по формуле:

$$C_x = V_a \cdot C_a / V_x \cdot (10^{\Delta E / S} - 1),$$

где V_x – объем анализируемого раствора;
 V_a – добавленный объем стандартного раствора;
 C_x – концентрация анализируемого раствора;
 C_a – концентрация стандартной добавки;
 S – крутизна электродной функции;
 ΔE – разность ЭДС гальванических цепей анализируемой пробы и пробы со стандартной добавкой.

Вопрос 162.

В чем преимущество метода добавок по сравнению с другими приемами прямой потенциометрии?

Ответ. Метод добавок автоматически учитывает влияние посторонних компонентов раствора, поэтому он может быть использован для анализа сложных многокомпонентных систем и сильно разбавленных растворов.

Вопрос 163.

Какие факторы ограничивают возможности использования методов прямой потенциометрии?

Ответ. Методы прямой потенциометрии имеют ограниченные возможности для определения многозарядных ионов. При выполнении прямых измерений наблюдается дрейф потенциала во времени, что вызывает необходимость постоянного контроля величины стандартного потенциала и крутизны электродной функции. По точности выполнения анализа эта группа методов (5–20%) значительно уступает методам потенциометрического титрования.

Вопрос 164.

На чем основан метод косвенной потенциометрии?

Ответ. Метод косвенной потенциометрии основан на определении конечной точки потенциометрического титрования по резкому изменению потенциала индикаторного электрода при скачкообразном изменении концентрации потенциалообразующих ионов в момент завершения химической реакции.

Вопрос 165.

В каких координатах строятся кривые потенциометрического титрования?

Ответ. Кривые потенциометрического титрования строятся в координатах E от $V_{\text{титр}}$ (интегральная кривая), ΔE от ΔV (дифференциальная кривая по первой производной), $\Delta^2 E$ от ΔV^2 (дифференциальная кривая по второй производной) и $\Delta V/\Delta E$ от V (метод Грана).

Вопрос 166.

От чего зависит выбор координат кривой потенциометрического титрования?

Ответ. Выбор координат кривой потенциометрического титрования определяется требованиями к точности анализа, концентрацией определяемого вещества и значением константы равновесия химической реакции.

Вопрос 167.

Когда при обработке результатов потенциометрического титрования целесообразно использовать дифференциальные кривые или метод Грана?

Ответ. Для повышения точности потенциометрического анализа при работе с разбавленными растворами или использовании реакций с низким значением константы равновесия целесообразно использовать дифференциальные кривые или метод Грана.

Вопрос 168.

Назовите основные типы химических реакций, используемые в косвенной потенциометрии.

Ответ. В потенциометрическом титровании используются окислительно-восстановительные реакции, реакции нейтрализации, осаждения и комплексообразования.

Вопрос 169.

Какие требования предъявляются к реакциям в косвенной потенциометрии?

Ответ. Реакции потенциометрического титрования должны протекать строго стехиометрично и количественно (практически до конца). Скорость реакции должна быть соизмерима со скоростью титрования.

Вопрос 170.

Сопоставьте точность методов прямой и косвенной потенциометрии. Объясните эту закономерность.

Ответ. Точность потенциометрического титрования (0,1–0,5 %) существенно превосходит методы ионометрии (5–20 %). При титровании концентрация потенциалообразующих ионов в точке эквивалентности изменяется на несколько порядков, что гарантирует высокую точность измерения эквивалентного объема титранта и повышает точность результатов анализа. В прямой потенциометрии, основанной на уравнении

Нернста, анализируемой величиной является не сама концентрация, а ее логарифм, что снижает точность измерений.

Вопрос 171.

Можно ли проводить потенциометрическое титрование в ячейке без переноса?

Ответ. При потенциометрическом титровании расчет абсолютного значения ЭДС, которая учитывает величину диффузионного потенциала, не производится. Поэтому в косвенной потенциометрии отпадает необходимость строгого контроля за значением диффузионного потенциала и измерения могут проводиться в ячейках без переноса.

Вопрос 172.

Приведите примеры использования методов потенциометрии в аналитическом контроле компонентов лесохимического комплекса.

Ответ. Методы потенциометрического титрования используются для аналитического контроля активных компонентов (NaOH , Na_2CO_3 , NaS) белого щелока при варке сульфатной целлюлозы и олигосахаридов в гидролизате сульфитного производства при получении кормовых дрожжей. Метод эффективен для контроля за содержанием серосодержащих соединений в дымовых газах содорегенерационной установки.

Тесты

Тест 23.

В чем преимущество метода потенциометрии по сравнению с классическим химическим анализом?

- а) метод потенциометрии обладает большей точностью;
- б) потенциометрический метод может быть использован для анализа окрашенных растворов;
- в) метод потенциометрии высокоэффективен при работе с разбавленными растворами;
- г) при потенциометрических измерениях не используются стандартные растворы.

Тест 24.

Какие металлы непригодны для изготовления обратимых электродов первого рода?

- а) серебро;
- б) железо;
- в) медь;
- г) платина.

Тест 25.

Какое утверждение неприменимо к электродам первого рода?

- а) электроды обладают электронной проводимостью;
- б) на межфазной поверхности электрода протекает реакция ионного обмена;
- в) электроды обратимы по отношению к катионам металлов;
- г) на и межфазной границе электрода протекает полуреакция окисления или восстановления.

Тест 26.

Какие электроды используются в электрохимической ячейке потенциометрической установки?

- а) два неполяризуемых электрода – индикаторный и электрод сравнения;
- б) два идентичных электрода;
- в) три электрода – поляризуемый индикаторный, электрод сравнения и вспомогательный электрод;
- г) один индикаторный электрод.

Тест 27.

Какая характеристика не соответствует функциям индикаторного электрода?

- а) электрод должен быть химически устойчив;
- б) электрод может легко поляризоваться;
- в) электрод должен обратимо реагировать на изменение концентрации определяемого иона;
- г) электрод характеризуется небольшим «временем отклика».

Тест 28.

Какая характеристика справедлива для электрода сравнения?

- а) потенциал электрода зависит от концентрации анализируемого раствора;
- б) потенциал электрода сохраняет постоянное значение;
- в) потенциал электрода зависит от концентрации посторонних веществ;
- г) электрод химически неустойчив.

Тест 29.

Где происходит образование потенциала окислительно-восстановительного электрода?

- а) на границе раздела фаз металл - раствор, содержащий катион этого металла;
- б) на поверхности катионообменной мембраны, соприкасающейся с раствором, содержащим проницаемый для этой мембраны катион;
- в) на границе раздела фаз платина – водный раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы одного вещества.

Тест 30.

Какое утверждение не применимо к хлорсеребряному электроду?

- а) электрод не может выполнять функцию индикаторного при определении концентрации хлорид-ионов ;
- б) электрод может быть использован как электрод сравнения в кислотно-основном титровании ;
- в) потенциал хлорсеребряного электрода чувствителен к действию окислителей;
- г) хлорсеребряный электрод относится к электронообменным электродам.

Тест 31.

К какой группе электродов относится стеклянный электрод?

- а) инертные;
- б) ионообменные;
- в) окислительно-восстановительные;
- г) электронообменные.

Тест 32.

Какая формула соответствует уравнению Нернста для стеклянного электрода?

- а) $E = E^0_{\text{ox/red}} + \frac{2,3RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$;
- б) $E = E^0_{\text{Me}^{n+} / \text{Me}^0} + \frac{2,3RT}{nF} \lg a_{\text{Me}^{n+}}$;
- в) $E = \text{const} + \frac{2,3RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$;
- г) $E = E^0_{\text{H}_2 / 2\text{H}^+} + 0,059 \ln a_{\text{H}^+}$.

Тест 33.

Как зависит потенциал стеклянного электрода от величины pH анализируемого раствора?

- а) с ростом pH потенциал электрода линейно возрастает;
- б) с ростом pH потенциал электрода линейно убывает;
- в) с ростом pH потенциал электрода убывает по экспоненциальной зависимости;
- г) при pH = 7 на кривой зависимости $E = f(\text{pH})$ наблюдается резкий скачок потенциала.

Тест 34.

Для какого иона крутизна электродной функции ионселективного электрода имеет наибольшее значение?

- а) однозарядный ион;

- б) двухзарядный катион;
- в) двухзарядный анион;
- г) трехзарядный катион.

Тест 35.

В каких реакциях потенциометрического титрования серебряный электрод может использоваться в качестве индикаторного?

- а) реакции осаждения;
- б) реакции нейтрализации;
- в) реакции комплексообразования;
- г) ОВР.

Тест 36.

Как можно снизить влияние потенциала ассиметрии стеклянного электрода на результаты измерения pH?

- а) промывкой электрода дистиллированной водой;
- б) вымачиванием электрода в 0,1 н растворе соляной кислоты;
- в) калибровкой электрода по буферным растворам.

Тест 37.

В каких координатах строятся потенциометрические кривые кислотно-основного титрования?

- а) $\text{pH} = f(C)$;
- б) $\text{pH} = f(V_{\text{титр}})$;
- в) $\Delta E = f(\text{pH})$;
- г) $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V_{\text{титр}}} = f(V_{\text{титр}})$.

Тест 38.

Найдите характеристику, которая не применима к методу прямой потенциометрии?

- а) метод позволяет проводить анализ в стационарных и полевых условиях;
- б) погрешность метода меньше, чем в потенциометрическом титровании;
- в) метод дает возможность проводить анализ в широком диапазоне концентраций
- г) этим методом можно определять свободные ионы.

Тест 39.

К какой группе электродов относится индикаторный электрод для определения жесткости воды?

- а) электроды первого рода;
- б) стеклянные ионоселективные электроды;
- в) ионоселективные электроды с твердой мембраной;
- г) ионоселективные электроды с жидкой мембраной

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Вопросы и ответы

Вопрос 173.

Какой электрохимический процесс лежит в основе кулонометрических измерений?

Ответ. Методы кулонометрии основаны на процессе электролиза.

Вопрос 174.

Сопоставьте методы прямой кулонометрии и электрогравиметрии? В чем их сходство и различие?

Ответ. Методы прямой кулонометрии и электрогравиметрии основаны на процессе потенциостатического электролиза. Они высокоэффективны для анализа сложных многокомпонентных систем. Метод прямой кулонометрии имеет более широкий спектр аналитических возможностей благодаря измерению количества электричества, затраченного на электроокисление или электровосстановление вещества на поверхности электрода или в объеме раствора. Применение метода электрогравиметрии ограничено только реакцией электровосстановления ионов металлов из раствора на поверхности электрода.

Вопрос 175 .

Какая электрохимическая величина используется в качестве аналитического сигнала в кулонометрических измерениях. Объясните название метода.

Ответ. В методах кулонометрии аналитическим сигналом является количество электричества, затраченное на электролиз анализируемого вещества. Название метода определила единица измерения количества электричества – «кулон».

Вопрос 176.

Что означает понятие «количество электричества». Как рассчитывается эта величина?

Ответ. Количество электричества (Q) – это электрический заряд, который протекает за определенное время (t) через поперечное сечение проводника при заданной силе тока (I). При постоянной силе тока количество электричества рассчитывается по формуле $Q = I \cdot t$.

При изменении тока во времени расчет проводится по формуле:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} i(t) \cdot dt.$$

Вопрос 177.

Что такое кулон?

Ответ. Кулон – это единица измерения количества электричества, которая соответствует количеству электричества, прошедшему за 1с через поперечное сечение проводника при постоянной силе тока 1А.

Вопрос 178.

Сформулируйте основные законы Фарадея.

Ответ. Первый закон Фарадея: масса вещества, выделившегося при электролизе, прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшему через электролит. Второй закон Фарадея: если через электролизеры проходит одинаковое количество электричества, то массы веществ, выделившиеся на электродах, соотносятся между собой как их молярные массы эквивалентов

$$(m_1 / m_2 = M_{\text{э}1} / M_{\text{э}2}).$$

Вопрос 179.

Напишите формулу объединенного закона Фарадея для расчета массы электропревращенного вещества.

Ответ. Формула объединенного закона электролиза:

$$m(X) = \frac{Q \cdot M(X)}{z \cdot F},$$

где $m(X)$ – масса электропревращенного вещества X , г;

Q – количество электричества, затраченного на электролиз, Кл;

F – число Фарадея, Кл/моль_э;

$M(X)$ – молярная масса вещества X , г/моль;

z – число эквивалентности.

Вопрос 180.

Что показывает число Фарадея? Какова его размерность и величина?

Ответ. Число Фарадея соответствует количеству электричества, затраченному на электропревращение 1 моль - эквивалента вещества.

Оно равно 96485 Кл/мольэ.

Вопрос 181.

Как рассчитывается число эквивалентности (z) в уравнении объединенного закона Фарадея?

Ответ. Число эквивалентности (z) в уравнении закона Фарадея определяется по количеству электронов, участвующих в реакции окисления или восстановления одного атома, молекулы или иона электропревращаемого вещества.

Вопрос 182.

Как рассчитывается электрохимический эквивалент вещества (K)? Каков физический смысл этой величины?

Ответ. Электрохимический эквивалент (K) численно равен массе вещества, претерпевшего электрохимическое превращение при пропускании через электролит заряда в 1 кулон. В системе СИ электрохимический эквивалент измеряется в кг/Кл и рассчитывается по формуле: $K = M / z \cdot F$.

Вопрос 183.

Какие условия необходимо соблюдать при проведении кулонометрических измерений?

Ответ. Кулонометрические измерения должны проводиться со 100 % - ным выходом по току с точной и надежной фиксацией момента завершения электрохимической или вызываемой ею химической реакции.

Вопрос 184.

Что такое выход (эффективность) по току?

Ответ. Выход по току – это величина, равная отношению реального количества электропревращенного вещества к теоретическому количеству, рассчитанному по закону Фарадея.

Вопрос 185.

Что означает 100 % - ный выход по току?

Ответ. 100 %-ный выход по току означает, что при проведении кулонометрических измерений практически все количество электричества расходуется на электролиз определяемого вещества и побочные электрохимические реакции отсутствуют.

Вопрос 186.

Как называется электрохимическая ячейка, используемая в кулонометрическом анализе?

Ответ. Сосуд с электродами для кулонометрических измерений называется электролитической ячейкой.

Вопрос 187. Какой знак заряда имеют электроды электролитической ячейки? Какие электрохимические реакции на них протекают?

Ответ. Катод электролитической ячейки заряжен отрицательно, анод – положительно. На катоде протекает полуреакция восстановления, на аноде – полуреакция окисления.

Вопрос 188.

Как классифицируются электроды электролитической ячейки по функциональному назначению?

Ответ. В зависимости от выполняемой функции электроды в кулонометрии делятся на рабочие, вспомогательные, индикаторные и электроды сравнения.

Вопрос 189.

Какую функцию выполняют рабочий и вспомогательный электроды в электролитической ячейке?

Ответ. Рабочий и вспомогательный электроды являются элементами электрогенерирующей цепи. На рабочем (генераторном) электроде электролизера происходит целевая электрохимическая реакция, которая приводит к заметному изменению состава и свойств анализируемой системы. Вспомогательный электрод замыкает электрогенерируемую цепь, обеспечивая протекание тока через ячейку.

Вопрос 190.

Из каких материалов изготавливаются рабочий и вспомогательный электроды?

Ответ. Рабочий и вспомогательный электроды изготавливаются из благородных металлов (платина, серебро, золото) или углеродных материалов (графит, стеклоуглерод).

Вопрос 191.

Какое назначение имеют индикаторный электрод и электрод сравнения в электролитической ячейке?

Ответ. Индикаторный электрод и электрод сравнения являются элементами потенциометрической цепи. Они не оказывают воздействия на свойства анализируемого раствора и дают только информацию об измеряемом электрическом параметре (потенциале или силе тока).

Вопрос 192.

Какую функцию выполняет полупроницаемая мембрана электролитической ячейки?

Ответ. Полупроницаемая мембрана электролитической ячейки препятствует химическому взаимодействию продуктов катодного восстановления и

анодного окисления и предотвращает участие их в электрохимических реакциях на электродах.

Вопрос 193.

Какова роль фонового электролита в кулонометрических измерениях? Какие требования предъявляются к его составу?

Ответ. Фоновый электролит устраняет миграционный ток и увеличивает электропроводность анализируемого раствора, что позволяет ускорить достижение заданного значения остаточного тока и сократить время анализа.

Ионы фонового электролита должны обладать одинаково высокой подвижностью, и не должны окисляться или восстанавливаться при потенциале определяемого иона, вызывая побочные электрохимические реакции.

Вопрос 194.

Чем отличаются методы прямой и косвенной кулонометрии?

Ответ. В прямой кулонометрии электролизу подвергается анализируемое вещество. В методах кулонометрическом титровании в электрохимической реакции участвует вспомогательное электроактивное вещество. Роль титранта выполняет продукт электролиза, который реагирует с определяемым веществом.

Вопрос 195.

Какими свойствами должно обладать соединение, анализируемое методом прямой кулонометрии?

Ответ. Метод прямой кулонометрии используется только для анализа электроактивных соединений.

Вопрос 196.

Какие виды электрохимических реакций используются в прямой кулонометрии?

Ответ. В прямой кулонометрии различают три вида электрохимических реакций: электровосстановление на катоде, электроокисление на аноде и электрохимическое превращение в растворе.

Вопрос 197.

Почему прямая кулонометрия проводится в потенциостатическом, а не в амперостатическом режиме?

Ответ. Ограниченное использование прямой амперостатическом кулонометрии обусловлено нестабильностью потенциала рабочего электрода при уменьшении концентрации определяемого иона в процессе электролиза. Это увеличивает вероятность протекания побочных электрохимических реакций и затрудняет достижение 100 %-ного выхода

по току, Поэтому точность и надежность результатов анализа при постоянном потенциале выше, чем при работе в амперостатическом режиме.

Вопрос 198.

Как достигается 100 %-ный выход по току в прямой кулонометрии?

Ответ. В прямой потенциостатической кулонометрии 100 %-ный выход по току обеспечивается поддержанием потенциала рабочего электрода на уровне потенциала полуволны, при котором сила тока в электрогенерируемой цепи соответствует предельному диффузионному току.

Вопрос 199.

Объясните назначение электродов в прямых кулонометрических измерениях.

Ответ. В прямой потенциостатической кулонометрии используются три электрода: рабочий, вспомогательный и электрод сравнения. Рабочий и вспомогательный электрод образуют в сочетании с источником тока электрогенерируемую цепь. Электрод сравнения позволяет контролировать стабильность потенциала рабочего электрода.

Вопрос 200.

Как достигается высокая степень селективности прямых кулонометрических измерений?

Ответ. Высокая селективность методов прямой кулонометрии обеспечивается поддержанием потенциала рабочего электрода в узком диапазоне значений, при которых обеспечивается полное электропревращение определяемого вещества.

Вопрос 201.

Как выбирается потенциал рабочего электрода в методах прямой кулонометрии?

Ответ. Выбор потенциала рабочего электрода в прямой кулонометрии проводится по результатам изучения зависимости силы тока от величины потенциала рабочего электрода в условиях, идентичных проведению кулонометрических измерений (температура, состав фоновых электролитов). По вольтамперной кривой определяется потенциал полуволны ($E_{1/2}$) и выбирается потенциал рабочего электрода так, чтобы он соответствовал области предельного диффузионного тока и при катодном восстановлении определяемого вещества был на 0,05–0,2 В отрицательнее $E_{1/2}$, а при анодном окислении на такую же величину положительнее $E_{1/2}$.

Вопрос 202.

Как измеряется количество электричества в методах прямой кулонометрии?

Ответ. В прямой кулонометрии количество электричества измеряется инструментально с помощью интеграторов тока или кулонометров либо определяется планометрическим или расчетным методом.

Вопрос 203.

Каково назначение и принцип действия кулонометров?

Ответ. Кулонометр – прибор для измерения количества электричества, Он содержит электролитическую ячейку, где со 100 %-ным выходом по току проводится электрохимическая реакция известной стехиометрии. По массе или объему продуктов реакции определяется количество электричества, затраченное на электрохимический процесс. Если кулонометр последовательно соединен с электролитической ячейкой, то количество электричества, измеренное кулонометром, будет соответствовать электричеству, прошедшему за этот же промежуток времени через измерительную ячейку.

Вопрос 204.

Назовите основные виды кулонометров.

Ответ. В зависимости от способа измерения объема или массы вещества, выделившегося при электролизе, различают газовые, электрогравиметрические и титрационные кулонометры.

Вопрос 205.

Приведите примеры и дайте краткое описание основных видов кулонометров.

Ответ. В газовых кулонометрах определение количества электричества проводится по объему газа, выделившегося при электролизе. К этой группе относится водородно-кислородный кулонометр, в котором под действием тока происходит электролиз воды с выделением газообразной смеси водорода и кислорода. В электрогравиметрических кулонометрах измерения проводятся по увеличению массы катода. По этому принципу работают медный и серебряный кулонометры. При использовании титрационных кулонометров определение количества электричества проводится по результатам титрования продукта электродной реакции. Например, действие ванадиевого кулонометра основан на титровании ионов ванадата, образовавшихся при электрохимическом окислении ванадил-ионов.

Вопрос 206.

Какой из кулонометров – медный или серебряный – дает более точные результаты измерения количества электричества?

Ответ. Точность измерения гравиметрических кулонометров определяется погрешностью взвешивания осадка. При пропускании одинакового

количества электричества в соответствии с законом Фарадея масса металла, выделившегося на серебряном электроде больше, чем на медном, так как $M(\text{Ag}^+)_{\text{Э}} > M(\text{Cu}^{2+})_{\text{Э}}$. Поэтому точность измерений серебряного кулонометра выше медного.

Вопрос 207.

Как изменяется сила тока во времени при проведении в потенциостатических кулонометрических измерений?

Ответ. В потенциостатической кулонометрии изменение силы тока от времени электролиза подчиняется экспоненциальному закону:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-k t},$$

где I_0 и I_t – сила тока в начале электролиза и в момент времени t ;

t – время электролиза;

k – константа, учитывающая коэффициент диффузии, площадь электрода, скорость перемешивания и др.

Вопрос 208.

На чем основан планиметрический метод определения количества электричества?

Ответ. В потенциостатической кулонометрии количество электричества, определяется площадью поверхности, ограниченной осями координат и графиком экспоненциальной функции силы тока от времени электролиза. Если эта зависимость регистрируется с помощью самописца, то расчет площади может проводиться планиметрически – сравнением массы изучаемого участка диаграммы с массой кусочка диаграммы известной площади.

Вопрос 209.

Как рассчитывается количество электричества в методе прямой кулонометрии?

Ответ. В прямой кулонометрии расчет количества электричества проводится по графической зависимости логарифма силы тока ($\lg I$) от времени электролиза, на основании которой определяется тангенс угла наклона полученной прямой к оси абсцисс ($\text{tg } \alpha$) и рассчитывается количества электричества по формуле:

$$Q = I_0 / \text{tg } \alpha,$$

где I_0 – сила тока в начале электролиза;

Q – количество электричества;

$\text{tg } \alpha$ – тангенс угла наклона графической зависимости $\lg I$ от

времени.

Вопрос 210.

Как определяется конец электрохимической реакции в потенциостатической кулонометрии?

Ответ. В потенциостатической кулонометрии электрохимическая реакция считается законченной, если сила тока составляет $\approx 0,1\%$ от начального значения (I_0). Такой ток называется остаточным.

Вопрос 211.

Как можно ускорить достижение заданной величины остаточного тока в прямых кулонометрических измерениях?

Ответ. Время прямых потенциостатических измерений можно сократить за счет увеличения соотношения площади электрода к объему исследуемого раствора (S/V) и усилением интенсивности перемешивания.

Вопрос 212.

Перечислите основные достоинства метода прямой кулонометрии.

Ответ. Метод прямой кулонометрии характеризуется высокой точностью, селективностью, чувствительностью и хорошей воспроизводимостью. Это единственный безэталонный прямой метод в электрохимии.

Вопрос 213.

Как рассчитывается количество электричества в методах косвенной кулонометрии?

Ответ. Кулонометрическое титрование обычно проводится в амперостатическом режиме. Количество электричества при постоянной силе тока рассчитывается по формуле: $Q = I \cdot t$.

Вопрос 214. Можно ли использовать метод кулонометрического титрования для анализа неэлектроактивных веществ?

Ответ. При кулонометрическом титровании анализируемое вещество непосредственно не участвует в электрохимической реакции, поэтому оно может быть неэлектроактивным.

Вопрос 215.

Какие реакции протекают в околоэлектродном пространстве рабочего электрода при проведении кулонометрического титрования?

Ответ. При кулонометрическом титровании одновременно протекают химическая и электрохимическая реакции. Электрохимическая реакция окисления или восстановления вспомогательного реагента протекает под действием тока на границе раздела электрод-раствор (реакция электролиза).

В объеме раствора проходит химическая реакция между определяемым веществом и продуктом электрохимической реакции (реакция титрования).

Вопрос 216.

Дайте определение основных понятий титриметрии (титрант, концентрация титранта, объем титранта) применительно к процессу кулонометрического титрования.

Ответ. В кулонометрическом титровании роль титранта выполняет продукт электрохимической реакции, образующийся при электролизе вспомогательного реагента на рабочем электроде. Понятию «концентрация стандартного раствора» соответствует сила тока, а объему титранта – время электролиза.

Вопрос 217.

Назовите способы получения титранта в косвенной кулонометрии.

Ответ. Титрант в кулонометрии может быть электрогенерирован из материала электрода (серебро, медь, хром), из растворителя (воды) и из дополнительно вводимого вспомогательного реагента.

Вопрос 218.

Как обеспечивается 100 %-ный выход по току в кулонометрическом титровании?

Ответ. 100 %-ный выход по току в косвенной кулонометрии достигается за счет 1000-кратного избытка реагента, используемого для электрогенерации титранта. Многократный избыток нивелирует уменьшение концентрации реагента в процессе электролиза и гарантирует постоянство потенциала рабочего электрода, что исключает возможность побочных электрохимических реакций и гарантирует 100 %-ный выход по току

Вопрос 219.

Какие типы химических реакций используются в кулонометрическом титровании?

Ответ. В зависимости от природы электрогенерированного титранта при кулонометрическом титровании используются реакции нейтрализации, осаждения, комплексообразования и окислительно-восстановительные реакции.

Вопрос 220.

Перечислите способы определения конечной точки титрования в косвенной кулонометрии.

Ответ. Конечная точка титрования в косвенной кулонометрии определяется визуально-индикаторно и инструментально на основе фотометрического, потенциометрического и биамперометрического методов анализа.

Вопрос 221.

Назовите основные элементы электрической схемы установки для кулонометрического титрования.

Ответ. Установка для кулонометрического титрования состоит из источника постоянного тока, электролитической ячейки, миллиамперметра и сопротивления для контроля и поддержания постоянной силы тока в цепи. При инструментальном определении конечной точки титрования в индикаторную цепь электрической схемы дополнительно подключается прибор, регистрирующий изменение аналитического сигнала в процессе титрования (рН - метр, потенциометр, фотоколориметр).

Вопрос 222.

С какой целью проводится предварительный электролиз в методе кулонометрического титрования?

Ответ. Предварительный электролиз позволяет учесть потери количества электричества на электроокисление или электровосстановление примесей, присутствующих в составе фонового раствора.

Вопрос 223.

Объясните целесообразность проведения предварительного электролиза в кислотно-основном титровании? Напишите уравнение реакции предэлектролиза.

Ответ. Для удаления примесей кислотного характера, образующихся при поглощении углекислого газа из атмосферы воздуха, перед кислотно-основным титрованием проводится предэлектролиз фонового электролита, при котором протоны восстанавливаются на катоде ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$) и нейтрализуются электрогенерируемыми из воды гидроксидными ионами ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$).

Вопрос 224.

Как генерируется титрант и обеспечивается 100 %-ный выход по току в кислотно-основном кулонометрическом титровании?

Ответ. При кислотно-основном кулонометрическом титровании титрант (H^+ или OH^-) непосредственно электрогенерируется из воды, при этом достижение 100% выхода по току обеспечивается естественными условиями эксперимента за счет многократного избытка воды по отношению к концентрации определяемого вещества.

Вопрос 225.

Напишите реакцию кулонометрического титрования тиосульфата натрия. Какие реакции протекают на катоде и аноде при генерации титранта?

Ответ. Кулонометрическое титрование тиосульфата натрия проводится молекулярным иодом в соответствии с реакцией: $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

Йод электрогенерируется на аноде окислением иодид-иона: $2\text{I}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}_2$.

При этом на катоде происходит электровосстановление воды с образованием газообразного водорода: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$.

Вопрос 226.

Назовите способы определения момента завершения кулонометрического титрования $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Ответ. Для определения конечной точки кулонометрического титрования $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ могут быть использованы биамперометрический метод и метод визуальной индикации с помощью крахмала.

Вопрос 227.

Почему при кулонометрическом титровании $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ иодид калия добавляется в большом избытке?

Ответ. При кулонометрическом титровании $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ иодид калия является вспомогательным реагентом, из которого на аноде электрогенерируется молекулярный йод, выполняющий функцию титранта. Избыток иодида калия обеспечивает 100% выхода по току, исключая возможность протекания побочных электрохимических реакций.

Вопрос 228.

Почему при кулонометрическом титровании $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с иодидом калия окрашивание раствора происходит только при завершении титрования, а не в момент образования йода после начала электролиза?

Ответ. При кулонометрическом титровании $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ первые порции электрогенерируемого йода быстро и количественно вступает в химическую реакцию с тиосульфатом натрия, йод-крахмальный комплекс не образуется. И только после завершения основной химической реакции раствор окрашивается в синий цвет за счет образования комплекса между крахмалом и избытком электрогенерируемого йода.

Вопрос 229.

Чем объясняется высокий уровень точности кулонометрических измерений? Дайте сравнительную оценку точности методов кулонометрии и других электрохимических методов анализа.

Ответ. Ошибка измерения силы тока и времени с помощью современных приборов не превышает 0,01 %, поэтому точность кулонометрического титрования лимитируется только величиной индикаторной ошибки и составляет 0,1–0,05 %. По точности методы кулонометрии значительно превосходят остальные электрохимические методы анализа.

Вопрос 230.

В чем преимущество кулонометрического титрования в сравнении с классической титриметрией?

Ответ. В отличие от классической титриметрии метод кулонометрического титрования позволяет анализировать очень разбавленные растворы (до 10^{-6} моль/дм³). Это универсальный метод получения рабочего раствора, в котором генерируются различные виды титрантов, в том числе малоустойчивые соединения, приготовление которых в условиях объемного классического анализа невозможно. Метод кулонометрического титрования не требует затрат времени на приготовление и стандартизацию титранта. Он может быть легко автоматизирован и использован в системе дистанционного управления.

Вопрос 231.

Приведите примеры использования методов кулонометрии в анализе компонентов природных и сточных вод .

Ответ. Методы кулонометрического титрования могут быть использованы для определения основных показателей качества сточных вод: БПК, ХПК, концентрации растворенного кислорода. Эти методы эффективны при проведении контроля за содержанием фурфурола и летучих органических кислот в стоках гидролизного производства лесохимического комплекса.

Тесты

Тест 40.

Какой знак имеет ЭДС электролитической ячейки в кулонометрии?

- а) ЭДС < 0;
- б) ЭДС = 0;
- в) ЭДС > 0;
- г) ЭДС ≥ 0.

Тест 41.

Как рассчитывается количество вещества в методах кулонометрического титрования?

- а) по электрохимическому потенциалу определяемого вещества;
- б) по объему титранта, израсходованного на титрование;
- в) по количеству электричества, затраченного на электрогенерацию титранта.

Тест 42.

Как выбирается потенциал рабочего электрода в потенциостатической прямой кулонометрии?

- а) потенциал рабочего электрода должен быть равен потенциалу полуволны определяемого вещества;
- б) потенциал рабочего электрода должен соответствовать потенциалу разложения определяемого вещества;
- в) значение потенциала рабочего электрода должно лежать в области предельного диффузионного тока и при катодном восстановлении должно быть на 0,05–0,2 В отрицательнее $E_{1/2}$, а при анодном восстановлении на такую же величину положительнее $E_{1/2}$.

Тест 43.

С какой целью при электрохимическом разделении металлов методом электрогравиметрии добавляются комплексообразователи?

- а) для более эффективного разделения металлов;
- б) для ускорения процесса электрохимического выделения металла;
- в) для предотвращения образования водорода и губчатых осадков;
- г) для выделения металлов, которые не восстанавливаются при обычных условиях.

Тест 44.

Какое из утверждений не применимо к методу кулонометрического титрования?

- а) титрование проводится без индикации точки эквивалентности;
- б) метод применяется для анализа мутных и окрашенных растворов;
- в) при кулонометрическом титровании не используется стандартный раствор;
- г) метод характеризуется высокой точностью.

Тест 45.

Из раствора сульфата меди необходимо электролизом выделить 10,0 г меди. Какое количество электричества и сколько времени для этого потребуется, если электролиз проводился при силе тока 10,0 А?

- а) $3,04 \cdot 10^4$ Кл, 0,84 ч;
- б) $3,04 \cdot 10^4$ Кл. 164 с;
- в) $3,04 \cdot 10^2$ Кл. 0,84 ч;
- г) $2,26 \cdot 10^4$ Кл. 507с.

Тест 46.

Какой способ определения количества электричества нельзя использовать в методе прямой потенциостатической кулонометрии?

- а) расчет количества электричества на основе графической зависимости IgI от t ;
- б) определение количества электричества с помощью кулонометра;
- в) расчет количества электричества по формуле $Q = I \cdot t$;
- г) определение количества электричества планометрическим методом.

Тест 47.

Из чего электрогенерируется титрант при кулонометрическом титровании гидроксида натрия?

- а) из соли фонового электролита;
- б) из воды;
- в) из вспомогательного вещества, обладающего кислотными свойствами;
- г) из материала рабочего электрода.

Тест 48.

Какие электроды можно использовать в кулонометрии в качестве рабочих?

- а) металлические электроды первого рода;
- б) мембранные электроды;
- в) металлические электроды второго рода;
- г) инертные электроды.

Тест 49.

Как достигается 100 %-ный выход по току в методах кулонометрического титрования?

- а) введением фонового электролита;
- б) поддержанием постоянной силы тока на уровне предельного диффузионного тока определяемого вещества;
- в) введением 1000-кратного избытка вспомогательного вещества по отношению к определяемому веществу;
- г) поддержанием постоянного значения потенциала рабочего электрода.

Тест 50.

Какую функцию выполняет фоновый электролит в электролитической ячейке?

- а) электролит повышает скорость основной электрохимической реакции;
- б) фоновый электролит участвует в электрохимической реакции на рабочем электроде;
- в) фоновый электролит повышает электропроводность раствора и силу тока в цепи;
- г) фоновый электролит устраняет миграционный ток.

Тест 51.

Рассчитайте ЭДС электрохимической ячейки:



если $E^0_{\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}} = 0,361\text{В}$; $E^0_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{+}} = 1,25\text{В}$.

Определите, является ли она гальваническим элементом или электролитической ячейкой?

- а) гальванический элемент, ЭДС = + 1,23 В;
- б) электролитическая ячейка, ЭДС = – 1,23 В;
- в) гальванический элемент, ЭДС = + 1,29 В;
- г) электролитическая ячейка, ЭДС = + 1,29 В.

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Вопросы и ответы

Вопрос 232.

Как классифицируются методы кондуктометрии в зависимости от условий проведения анализа?

Ответ. Методы кондуктометрии делятся на постоянно-токовые и переменнo-токовые. Переменнo-токовые методы могут быть низкочастотными (частота тока $< 10^5$ Гц) и высокочастотными (> 1 МГц). Различают контактную и бесконтактную кондуктометрию. Наиболее распространены контактные низкочастотные и бесконтактные высокочастотные методы.

Вопрос 233.

Назовите аналитический сигнал, используемый в методах кондуктометрии.

Ответ. Аналитическим сигналом в кондуктометрии может быть электропроводность (W) или величина обратная ей – сопротивление раствора (R).

Вопрос 234.

Назовите единицы измерения электрической проводимости.

Ответ. В Международной системе единиц (СИ) электрическая проводимость измеряется в сименсах (См). Допускается использование единицы Ом⁻¹.

Вопрос 235.

Анализ каких систем целесообразно проводить с использованием методов кондуктометрии?

Ответ. Методы кондуктометрии применяются для анализа электролитов в виде истинных (водных и неводных) и коллоидных (суспензий, эмульсий) растворов.

Вопрос 236.

Объясните сущность процесса электропроводности растворов электролитов.

Ответ. Перенос электричества в растворах электролитов осуществляется перемещением катионов и анионов к электродам ячейки в соответствии со знаками зарядов ионов.

Вопрос 237.

От чего зависит электропроводность раствора электролита?

Ответ. Электропроводность зависит от природы электролита (степени диссоциации, подвижности ионов), от его концентрации, от природы растворителя (диэлектрической проницаемости, вязкости), температуры и напряженности электрического поля, от размеров и формы сосуда кондуктометрической ячейки.

Вопрос 238.

Дайте определение удельной электропроводности. В каких единицах измеряется эта величина?

Ответ. Удельная электропроводность (κ) равна электропроводности раствора, заключенного между параллельными электродами площадью 1 м^2 при расстоянии 1 м между ними. Эта величина обратная удельному сопротивлению (ρ) ($\kappa = 1/\rho$).

Единицей измерения удельной электропроводности является $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$.

В практике аналитических измерений допускается использование единиц $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, $\text{мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$ и др.

Вопрос 239.

Почему для сравнительной оценки электрической проводимости используется величина удельной электропроводности?

Ответ. Удельная электропроводность — универсальный критерий оценки электропроводности, величина которого не зависит от размеров и формы сосуда и определяется только концентрацией и подвижностью ионов исследуемого раствора.

Вопрос 240.

Почему методы прямой кондуктометрии характеризуются низкой избирательностью?

Ответ. Методы прямой кондуктометрии основаны на измерении удельной электропроводности, которая является аддитивной величиной и определяется суммарным вкладом всех электропроводящих составляющих раствора. Поэтому такие методы обладают низкой избирательностью и не дают информацию о содержании каждого из компонентов системы.

Вопрос 241.

Опишите состав и строение электродов кондуктометрической ячейки.

Ответ. Кондуктометрическая ячейка представляет собой стеклянный сосуд с двумя идентичными неполяризуемыми электродами, которые изготовлены из одного инертного материала (платины, графита или нержавеющей стали), имеют одинаковую площадь и жестко закреплены параллельно друг другу.

Вопрос 242.

Назовите основные методы определения удельной электропроводности.

Ответ. Удельная электропроводность измеряется кондуктометрами или рассчитывается по формуле:

$$\kappa = K / R ,$$

где K – константа сосуда; R – сопротивление сосуда.

Вопрос 243.

Что такое константа сосуда кондуктометрической ячейки и как она определяется?

Ответ. Константа сосуда (K) – это постоянная величина, характеризующая основные геометрические параметры сосуда, которая может быть рассчитана по формуле:

$$K = L/S,$$

где L – расстояние между электродами; S – площадь электродов.

Однако эта формула не учитывает формы сосуда и электродов, объем раствора и изменение активной поверхности электродов при платинировании. Поэтому константа сосуда определяется экспериментально по электрической проводимости стандартных растворов хлорида калия с известной удельной электропроводностью.

Вопрос 244.

Как зависит удельная электропроводность от концентрации раствора?

Ответ. В области разбавленных растворов удельная электропроводность возрастает пропорционально увеличению концентрации, достигая максимального значения в области умеренно концентрированных растворов, При дальнейшем увеличении концентрации удельная электропроводность уменьшается. Максимум электропроводности зависит от природы электролита и температуры.

Вопрос 245.

Укажите область концентраций, в которой функциональная зависимость

$\kappa = f(c)$ имеет линейный характер. Как используется эта зависимость в кондуктометрическом анализе?

Ответ. В области разбавленных и умеренно концентрированных растворов (до 5-10 моль/дм³) зависимость $\kappa = f(c)$ имеет линейный характер. Анализ таких растворов осуществляется методом прямой кондуктометрии на основе построения градуировочного графика.

Вопрос 246.

Объясните характер зависимости удельной электропроводности от концентрации раствора.

Ответ. В разбавленных и умеренно концентрированных растворах удельная электропроводность с увеличением концентрации возрастает за счет увеличения числа ионов в растворе. В области концентрированных растворов возрастают силы межионного взаимодействия, происходит образование межионных ассоциатов или ионных пар, увеличивается вязкость раствора, вследствие чего снижается скорость движения ионов и удельная электропроводность уменьшается.

Вопрос 247.

Как зависит электропроводность раствора от температуры? Объясните эту зависимость.

Ответ. С увеличением температуры на 1°C электропроводность возрастает в среднем на 2–2,5 % за счет уменьшения вязкости раствора, повышения подвижности ионов и увеличения степени диссоциации молекул.

Вопрос 248.

Напишите формулу, устанавливающую зависимость удельной электропроводности от температуры.

Ответ. Зависимость удельной электропроводности от температуры описывается формулой:

$$\kappa_t = \kappa_0 \cdot (1 + \alpha t + \beta t^2),$$

где κ_t и κ_0 – удельная электропроводность при температуре t и 0°C;
 α и β – коэффициенты, зависящие от природы электролита и его концентрации.

Вопрос 249.

Дайте определение эквивалентной электропроводности. В каких единицах измеряется эта величина?

Ответ. Разбавленные растворы индивидуальных веществ характеризуются эквивалентной электропроводностью (λ), которая равна удельной электропроводности раствора, содержащего 1 кмоль_э растворенного вещества. Эквивалентная электропроводность измеряется в См·м²·кмоль_э⁻¹ или Ом⁻¹·м²·кмоль_э⁻¹. Допускается использование размерностей См·см²·моль_э⁻¹ или Ом⁻¹·см²·моль_э⁻¹.

Вопрос 250.

Как рассчитывается эквивалентная электропроводность?

Ответ. Эквивалентную электропроводность измерить экспериментально нельзя. Ее значение рассчитывается на основе результатов измерения удельной электропроводности:

$$\lambda = \frac{\kappa}{C \left(\frac{1}{z} X \right)},$$

где λ – эквивалентная электропроводность, См·м²·кмоль_э⁻¹;
 κ – удельная электропроводность, См · м⁻¹;
 $C \left(\frac{1}{z} X \right)$ – молярная концентрация эквивалента, моль_э/дм³.

Вопрос 251.

Как изменяется эквивалентная электропроводность раствора в зависимости от концентрации электролита?

Ответ. Эквивалентная электропроводность увеличивается с понижением концентрации, достигая максимального значения при концентрациях, близких к предельному разбавлению (для сильных электролитов при концентрации менее 0,0001 моль /дм³, в отдельных случаях менее 0,001 моль/дм³). Эффект повышения электропроводности с уменьшением концентрации возрастает с уменьшением силы электролита.

Вопрос 252.

Объясните причины уменьшения эквивалентной электропроводности с ростом концентрации электролита.

Ответ. Согласно теории Дебая-Хюккеля-Онзагера уменьшение эквивалентной электропроводности растворов с ростом концентрации объясняется возникновением вокруг каждого иона ионной атмосферы, состоящей из ионов противоположного знака, которая вызывает эффекты электрофоретического и релаксационного торможения ионов. Причиной электрофоретического торможения является противоположно направленное движение ионов и ионной атмосферы в поле внешнего источника тока. Релаксационное торможение обусловлено чередующимися процессами разрушения и формирования ионной атмосферы. Для слабых электролитов с разбавлением раствора эффекты торможения возрастают за счет усиления диссоциации электролита.

Вопрос 253.

Что такое подвижность ионов? Как связана эта величина с абсолютной скоростью иона?

Ответ. Подвижность (u) или предельная эквивалентная электропроводность ионов – это характеристика движения ионов в электрическом поле, которая отражает их специфическое участие в электропроводности электролита. Она не зависит от напряженности поля и рассчитывается как произведение числа Фарадея (F) на абсолютную скорость иона (V): $u = F \cdot V$. (Под абсолютной скоростью понимается скорость иона в стационарном состоянии при градиенте напряженности электрического поля 1В).

Вопрос 254.

Какие факторы определяют подвижность ионов?

Ответ. Подвижность ионов зависит от природы иона, температуры, вязкости и диэлектрической проницаемости среды. (Концентрация раствора и напряженность электрического поля не влияют на ее величину). Зависимость подвижности иона от его радиуса, заряда и вязкости среды определяется формулой:

$$u = \frac{Z \cdot e}{6\pi \cdot r \cdot \eta},$$

где $z \cdot e$ – заряд иона; r – радиус иона; η – коэффициент вязкости среды.

Вопрос 255.

Объясните влияние природы ионов на их подвижность.

Ответ. В теории электропроводности критерием поляризационной способности ионов к диполям растворителя являются заряд и радиус иона. С увеличением заряда и уменьшением размера иона усиливается его поляризующее действие, что приводит к увеличению размера сольватированного иона и уменьшению его подвижности.

Вопрос 256.

Как используются значения подвижности ионов в кондуктометрическом анализе?

Ответ. На основе значений подвижности ионов по закону Кольрауша можно определить предельную эквивалентную электропроводность (λ_0), по которой рассчитываются электропроводность раствора, степень и константа диссоциации электролита. Сопоставление подвижности ионов, участвующих в кондуктометрическом титровании, позволяет прогнозировать ход кривых кондуктометрического титрования.

Вопрос 257.

Почему электропроводность кислоты выше электропроводности солей, содержащих анион этой же кислоты?

Ответ. Электропроводность кислоты выше электропроводности солей, содержащих одноименный анион, за счет того, что подвижность протона выше подвижности любого катиона.

Вопрос 258. Объясните причину аномально высокой подвижности протонов и гидроксидных ионов.

Ответ. Согласно теории эстафетного механизма аномально высокая подвижность протонов объясняется перемещением их во внешнем электрическом поле не только за счет миграции, но также за счет переноса протонов в направлении силового поля по принципу эстафеты от ионов гидроксония к соседним молекулам воды. Аналогичные процессы происходят и при перемещении гидроксидных ионов.

Вопрос 259.

Дайте определение и назовите отличительные особенности предельной эквивалентной электропроводности раствора.

Ответ. Предельная эквивалентная электропроводность (λ_0) – это эквивалентная электропроводность предельно разбавленного раствора ($C \rightarrow 0$). Она не зависит от концентрации раствора, условий эксперимента и при заданной температуре является постоянной величиной.

Вопрос 260.

Как связана предельная эквивалентная электропроводность раствора с подвижностью ионов электролита?

Ответ. Взаимосвязь между предельной эквивалентной электропроводностью и подвижностью ионов электролита устанавливает закон Кольрауша: при достижении предельного разбавления межионные взаимодействия исчезают, ионы движутся независимо друг от друга и общая электропроводность раствора (λ_0) равна сумме подвижностей катионов (λ_0^+) и анионов (λ_0^-):

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-,$$

Вопрос 261.

Как в аналитической практике определяется величина предельной эквивалентной электропроводности раствора?

Ответ. Для сильных электролитов величина предельной эквивалентной электропроводности определяется графически – экстраполяцией прямолинейной зависимости $\lambda = f(\sqrt{C})$ до пересечения с осью ординат. Для слабых электролитов λ_0 находят расчетным путем по закону Кольрауша.

Вопрос 262.

Как по величине предельной эквивалентной электропроводности можно оценить электропроводность раствора с заданной концентрацией?

Ответ. Зная молярную концентрацию эквивалента $C (\frac{1}{z} X)$, табличные значения подвижности ионов $(\lambda_0^+, \lambda_0^-)$ и степень диссоциации электролита (α) , можно провести ориентировочный расчет удельной электропроводности разбавленных растворов по формулам :

$$\kappa = (\lambda_0^+ + \lambda_0^-) \cdot C (\frac{1}{z} X) \quad (\text{для сильных электролитов})$$

$$\kappa = \alpha (\lambda_0^+ + \lambda_0^-) \cdot C (\frac{1}{z} X) \quad (\text{для слабых электролитов}).$$

Вопрос 263.

Опишите электрическую схему и принцип действия кондуктометрической установки для измерения электропроводности электролитов.

Ответ. Схема прибора для измерения электропроводности основана на четырехплечной мостиковой схеме Уинтстона для измерения сопротивления в приборе Кольрауша. Одним из сопротивлений мостовой схемы является сопротивление измерительной ячейки (R_x), второе плечо образует постоянное сопротивление R_2 , третье и четвертое (R_3 и R_4) – переменные плечи проволочного реохорда. Мостиковая схема работает по компенсационному методу, при котором за счет изменения соотношения R_3 и R_4 достигается омическое равновесие моста, фиксируемое по отсутствию тока разбаланса в измерительной диагонали. Условие равновесия моста определяется соотношением $R_x/R_2 = R_3/R_4$, на основании которого рассчитывается сопротивление ячейки ($R_x = R_2 \cdot R_3 / R_4$) и электропроводность анализируемого раствора ($W_x = 1 / R_x$).

Вопрос 264.

Почему при проведении кондуктометрических измерений необходимо использовать переменный ток?

Ответ. Переменный ток позволяет исключить явления поляризации электродов и электролиза исследуемого раствора, возникающие в поле постоянного тока. Это гарантирует правильность и надежность кондуктометрических измерений.

Вопрос 265.

Как предотвращается поляризация электродов в методах кондуктометрии?

Ответ. Для предотвращения поляризации электродов в кондуктометрии используется переменный ток высокой частоты и малой плотности. Низкая плотность тока достигается увеличением поверхности электродов путем их платинирования.

Вопрос 266.

Как проводятся аналитические измерения методом прямой кондуктометрии?

Ответ. Аналитические измерения методом прямой кондуктометрии проводятся на основе градуировочного графика $\kappa = f(C)$, линейного в узком диапазоне концентраций разбавленных растворов. При работе с очень разбавленными растворами может быть использован расчетный метод, позволяющий по величине удельной электропроводности (κ) и подвижности ионов электролита (λ_0^+ , λ_0^-) рассчитать молярную концентрацию эквивалента $C(\frac{1}{z}X)$ по формуле:

$$C(\frac{1}{z}X) = \kappa / (\lambda_0^+ + \lambda_0^-).$$

Вопрос 267.

Назовите основные достоинства и недостатки методов прямой кондуктометрии.

Ответ. Достоинством прямой кондуктометрии являются высокая чувствительность ($10^{-4} - 10^{-5}$ моль/дм³) и точность (0,1–2 %). Анализ выполняется просто и быстро. Недостатком метода является низкая селективность.

Вопрос 268.

Укажите область применения прямой кондуктометрии.

Ответ. Методы прямой кондуктометрии используются для анализа разбавленных и умеренно концентрированных растворов индивидуальных веществ. В сложных системах методы применимы только при постоянной концентрации фоновых примесей. В аналитической практике прямая кондуктометрия применяется для контроля качества дистиллированной воды, оценки загрязненности сточных вод и для определения общего солесодержания минеральных, морских и речных вод.

Вопрос 269.

От чего зависит вид кривой кондуктометрического титрования?

Ответ. Вид кривой кондуктометрического титрования зависит от числа ионов, участвующих в процессе титрования, их заряда и подвижности.

Вопрос 270.

Опишите вид кривой кондуктометрического титрования кислоты щелочью.

Ответ. Кривые кондуктометрического титрования кислоты щелочью имеют V-образную форму и представляют собой две прямые линии, пересекающиеся в точке эквивалентности.

Вопрос 271.

Объясните ход кривых кондуктометрического титрования кислоты щелочью.

Ответ. При титровании кислоты щелочью электропроводность раствора линейно уменьшается (левая ветвь кривой), так как протоны кислоты, обладающие самой высокой подвижностью, замещаются на менее подвижные катионы основания. Минимум электропроводности наблюдается в точке эквивалентности (точке излома кривой), когда все протоны связаны в слабодиссоциирующие молекулы воды. Дальнейшее добавление щелочи приводит к линейному росту электропроводности (правая ветвь кривой) вследствие появления избытка гидроксидных ионов, которые по подвижности уступают протонам.

Вопрос 272.

Сопоставьте кривые кондуктометрического титрования сильной и слабой кислот щелочью. Объясните наблюдаемые различия.

Ответ. В отличие от сильной кислоты электропроводность слабой кислоты по мере добавления щелочи снижается медленно, не линейно (левая ветвь кривой имеет плавный изгиб) и в точке эквивалентности на кривой титрования наблюдается нечеткий, пологий минимум. Это объясняется действием двух противоположных факторов: сначала электропроводность уменьшается за счет подавления диссоциации слабой кислоты анионами образующейся соли. С накоплением соли проводимость возрастает, так как при гидролизе соли малоподвижный анион кислоты заменяется на более подвижный гидроксидный ион. После точки эквивалентности электропроводность определяется избытком гидроксидных ионов, поэтому правая ветвь кривых титрования сильной и слабой кислот совпадают.

Вопрос 273.

Почему в кондуктометрическом титровании редко используются окислительно-восстановительные реакции?

Ответ. Ограниченное использование окислительно-восстановительных кривых кондуктометрического титрования объясняется отсутствием четкого излома в точке эквивалентности, что объясняется близкими значениями подвижности ионов одного элемента с различной степенью окисления и трудностью определения вклада анализируемого иона в электропроводность системы на фоне высокой подвижности ионов, создающих рН среды.

Вопрос 274.

Какие факторы влияют на четкость излома кривой кондуктометрического титрования?

Ответ. В соответствии с типом химической реакции четкость излома кривой кондуктометрического титрования зависит от константы диссоциации слабой кислоты или основания (в реакции нейтрализации),

константы устойчивости комплексного соединения (в реакции комплексообразования), растворимости и постоянства состава осадка (в осадительном титровании) и от концентрации реагирующих веществ.

Вопрос 275.

Почему высокочастотная кондуктометрия используется только в косвенных измерениях (высокочастотном титровании)?

Ответ. Высокочастотная кондуктометрия не позволяет проводить измерение абсолютной величины электропроводности, поэтому этот метод может быть использован только в процессе титрования для определения относительного изменения электропроводности.

Вопрос 276.

При какой частоте переменного тока проводится высокочастотное титрование?

Ответ. Высокочастотное титрование проводится с использованием переменного тока частотой от нескольких до десятков мегагерц.

Вопрос 277.

Укажите основное конструктивное отличие электрохимической ячейки в низкочастотной и высокочастотной кондуктометрии.

Ответ. В низкочастотной кондуктометрии пара электродов в виде металлических пластин, изготовленных из инертных металлов, погружается непосредственно в анализируемый раствор. При высокочастотном титровании сосуд с исследуемым раствором находится между пластинами конденсатора колебательного контура или в катушке индуктивности. При этом анализируемый раствор не имеет прямого контакта с электродами, поэтому такой метод титрования называется неконтактной кондуктометрией.

Вопрос 278.

Какие типы ячеек используются в высокочастотном титровании?

Ответ. В высокочастотном титровании используются два типа ячеек: емкостная (C – ячейка) и индуктивная (L – ячейка).

Вопрос 279.

Как выбирается тип электрохимической ячейки в высокочастотном титровании?

Ответ. В высокочастотном титровании тип ячейки выбирается в зависимости от концентрации исследуемого раствора. Емкостные ячейки используются для разбавленных растворов, индуктивные для концентрированных.

Вопрос 280.

От чего зависит вид кривой высокочастотного титрования?

Ответ. Вид кривой высокочастотного титрования зависит от числа, заряда и подвижности ионов, участвующих в титровании, природы растворителя, типа ячейки и частоты переменного тока.

Вопрос 281.

Какие эффекты возникают в растворе электролита под действием тока высокой частоты?

Ответ. В электрическом поле высокой частоты ионы электролита мигрируют к электродам противоположного знака. Одновременно полярные молекулы растворителя ориентационно поляризуются в направлении внешнего поля. Неполярные молекулы поляризуются за счет смещения электронной плотности относительно ядра молекулы. При этом происходит изменение геометрических параметров молекулы, поэтому такой вид поляризации называется молекулярный или деформационный. Поляризационные явления вызывают изменение диэлектрической и магнитной проницаемости анализируемого раствора.

Вопрос 282.

Приведите полное выражение электропроводности ячейки в высокочастотном титровании.

Ответ. Полная эквивалентная электропроводность ячейки (λ) при высокочастотном титровании складывается из активной составляющей ($\lambda_{\text{акт}}$), которая определяется перемещением ионов, и реактивной ($\lambda_{\text{реакт}}$), возникающей за счет молекулярной и ориентационной поляризации молекул:

$$\lambda = \lambda_{\text{акт}} + j \cdot \lambda_{\text{реак}}, \text{ где } j = -1$$

Вопрос 283.

Как зависит реактивная составляющая электрической проводимости от частоты приложенного поля?

Ответ. Для емкостной ячейки реактивная составляющая ($\lambda_{\text{реак}}$) электропроводности прямо пропорциональна частоте приложенного поля (ω):

$$\lambda_{\text{реак}} = \omega \cdot C,$$

для индуктивной ячейки реактивная составляющая обратно пропорциональна ω :

$$\lambda_{\text{реак}} = L / \omega,$$

где C – емкость ячейки; L – индуктивность ячейки.

Вопрос 284.

Когда и почему влияние реактивной составляющей на электропроводность титруемой системы становится определяющим?

Ответ. При высокочастотном титровании органических соединений, молекулы которых наиболее склонны к молекулярной (деформационной) поляризации, происходит изменение диэлектрической или магнитной проницаемости раствора, вследствие чего вклад реактивной составляющей в электропроводность титруемой системы существенно возрастает.

Вопрос 285.

Перечислите преимущества высокочастотного титрования по сравнению с другими методами титрования.

Ответ. Отсутствие прямого контакта электродов с анализируемым раствором позволяет использовать высокочастотное титрование для анализа любых агрессивных сред, мутных растворов, взвесей и эмульсий. Метод эффективен при работе с неводными растворами.

Вопрос 286.

Приведите примеры использования высокочастотного титрования в анализе компонентов и выбросов лесохимического комплекса.

Ответ. Метод высокочастотного титрования может использоваться для анализа основных компонентов черного щелока, получаемого при варке древесного сырья (NaOH , Na_2CO_3 , NaS), для определения кислотного состава сульфатного мыла, общей жесткости воды и для контроля за содержанием фенола, сульфат, хлорид-ионов в производственных и сточных водах

Тесты

Тест 52.

Какой электрический параметр является аналитическим сигналом в методах прямой кондуктометрии?

- а) удельная электропроводность;
- б) сила тока;
- в) эквивалентная электропроводность;
- г) предельная эквивалентная электропроводность.

Тест 53.

Какие электроды используются в методах низкочастотной кондуктометрии?

- а) два электрода: поляризованный индикаторный и электрод сравнения;

- б) два идентичных неполяризованных электрода;
- в) три электрода: поляризованный индикаторный, вспомогательный и электрод сравнения;
- г) один поляризованный электрод.

Тест 54.

Какие процессы определяют возникновение аналитического сигнала в кондуктометрии? (Укажите два правильных ответа.)

- а) диссоциация молекул на ионы;
- б) поляризация электродов;
- в) миграция ионов под действием внешнего источника тока;
- г) электрохимическая реакция.

Тест 55.

Когда эквивалентная электропроводность имеет предельно высокое значение?

- а) в насыщенных растворах;
- б) в растворах средних концентраций;
- в) в очень концентрированных растворах;
- г) в бесконечно разбавленных растворах.

Тест 56.

Как устраняются явления поляризации и электролиза в кондуктометрических измерениях?

- а) за счет использования переменного тока;
- б) применением компенсационной схемы измерения ЭДС;
- в) использованием электродов с большой поверхностью;
- г) за счет отсутствия внешнего источника тока.

Тест 57.

Единицей измерения электропроводности является:

- а) ампер;
- б) ом;
- в) сименс;
- г) кулон.

Тест 58.

Основным недостатком прямой кондуктометрии является:

- а) низкая чувствительность;
- б) высокая погрешность измерений;
- в) длительность анализа;
- г) низкая селективность.

Тест 59.

Какой ион обладает наибольшей подвижностью?

- а) Na^+ ;
- б) OH^- ;
- в) Cl^- ;
- г) H^+ .

Тест 60.

В чем преимущество высокочастотной кондуктометрии по сравнению с низкочастотной? (Укажите два правильных ответа).

- а) метод высокочастотной кондуктометрии характеризуется более высокой избирательностью;
- б) высокочастотное титрование является бесконтактным методом, что позволяет использовать его для анализа высокотоксичных и агрессивных систем;
- в) так как при высокочастотном титровании учитываются активная и реактивная составляющие электропроводности, поэтому этот метод может быть использован для анализа неводных растворов, эмульсий, масел;
- г) при токе высокой частоты снижается температурный коэффициент электрической проводимости и колебания температуры не влияют на результаты кондуктометрических измерений.

Тест 61.

На чем основан метод кондуктометрического титрования?

- а) на изменении электропроводности раствора в процессе электролиза;
- б) на изменении диэлектрической проницаемости раствора в процессе титрования;
- в) на изменении электропроводности раствора в ходе титрования;

Тест 62.

От чего не зависит вид кривой низкочастотного кондуктометрического титрования?

- а) от температуры;
- б) от природы реагирующих веществ;
- в) от природы растворителя;
- г) от частоты переменного тока.

Тест 63.

Когда реактивная составляющая оказывает наибольшее влияние на ход кондуктометрического титрования?

- а) при высокочастотном титровании водных растворов электролитов;
- б) при низкочастотном титровании органических соединений;
- в) при высокочастотном титровании органических соединений;
- г) при низкочастотном титровании водных растворов электролитов.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Вопросы и ответы

Вопрос 287.

На чем основаны методы вольтамперометрии?

Ответ. Методы вольтамперометрии основаны на изучении зависимости силы тока от напряжения поляризации микроэлектрода, на поверхности которого протекает электролиз анализируемого вещества или одного из компонентов титруемой системы.

Вопрос 288.

Как классифицируются вольтамперометрические методы анализа?

Ответ. В зависимости от вида рабочего электрода вольтамперометрические методы делятся на полярографию (капающий ртутный микроэлектрод) и вольтамперометрию (любой микроэлектрод кроме капающего ртутного). Методически вольтамперометрию подразделяют на прямую, косвенную (амперометрическое титрование) и инверсионную.

Вопрос 289.

Назовите отличительную особенность электродов вольтамперометрической ячейки.

Ответ. В вольтамперометрии площадь рабочего электрода, называемого микроэлектродом, во много раз меньше площади электрода, выполняющего функцию сравнения.

Вопрос 290.

Почему в вольтамперометрии площадь электрода сравнения многократно превышает площадь рабочего электрода?

Ответ. За счет небольшой площади микроэлектрода плотность тока на его поверхности значительно выше, чем у обычного электрода. Он легко поляризуется и выполняет роль рабочего электрода, на котором протекает электролиз анализируемого вещества. Электрод с большой поверхностью практически не поляризуется. Его потенциал остается постоянным на уровне равновесного значения. Такой электрод используется как электрод сравнения, и вольтамперограмма отражает изменение электрических параметров системы, обусловленное процессом электрохимического превращения на рабочем микроэлектроде.

Вопрос 291.

Перечислите требования, предъявляемые к рабочему электроду в вольтамперометрии.

Ответ. Рабочий электрод вольтамперометрической ячейки должен легко поляризоваться в широкой области потенциалов. Желательно, чтобы его поверхность постоянно обновлялась.

Вопрос 292.

Приведите примеры рабочих микроэлектродов, используемых в вольтамперометрии.

Ответ. В качестве рабочего микроэлектрода в полярографии используются капли ртути, вытекающие из капилляра, в вольтамперометрии – твердые микроэлектроды, изготавливаемые из платины, серебра, золота и специально обработанного графита.

Вопрос 293.

Перечислите достоинства и недостатки микроэлектродов вольтамперометрической ячейки.

Достоинствами ртутного электрода являются хорошая воспроизводимость полярографической кривой за счет постоянного обновления капли ртути и возможность использования их в широкой области потенциалов. Недостатком ртутного электрода является легкая окисляемость и токсичность. Твердые электроды более удобны и безопасны, чем ртутные, но область их применения ограничена.

Вопрос 294.

Каков механизм поляризации рабочего электрода в вольтамперометрии?

Ответ. При проведении вольтамперометрических измерений происходит концентрационная (диффузионная) поляризация рабочего микроэлектрода.

Вопрос 295.

Какой процесс лимитирует скорость электролиза в вольтамперометрии?

Ответ. Скорость электролиза в вольтамперометрии лимитируется процессом диффузии, при котором определяемое электроактивное вещество самопроизвольно переносится из объема раствора к поверхности электрода за счет градиента концентраций, возникающего в результате электропревращения определяемого вещества.

Вопрос 296.

Дайте сравнительную характеристику процессов электролиза в методах вольтамперометрии и кулонометрии.

Ответ. В методах вольтамперометрии в электрохимической реакции участвует небольшое количество анализируемого вещества, находящегося вблизи поверхности микроэлектрода, и электролиз проводится только до

достижения постоянного значения диффузионного тока. В кулонометрии электролиз идет практически до полного электропревращения определяемого вещества.

Вопрос 297.

Опишите вид полярографической кривой. Какие процессы отражает каждый участок кривой?

Ответ. Типичная полярографическая кривая имеет S-образную форму волны. Нижний горизонтальный участок полярограммы отвечает значениям потенциала меньше потенциала выделения. Он соответствует остаточному току, возникающему при электровосстановлении примесей и зарядке двойного электрического слоя капли ртути. При потенциале выделения на микроэлектроде начинается электрохимическая реакция. Сила тока резко возрастает, кривая скачкообразно поднимается вверх до предельного значения. Дальнейший рост потенциала не отражается на величине тока, так как система находится в равновесии, при котором скорость диффузии ионов равна скорости их электровосстановления. Такой ток называется диффузионным. Его величина постоянна и соответствует ординате верхнего горизонтального участка полярограммы.

Вопрос 298.

Объясните возникновение остаточного тока при проведении полярографического анализа.

Ответ. Остаточный ток возникает при зарядке двойного электрического слоя на поверхности капли ртути (конденсаторный ток) и электровосстановлении примесей, электрохимически более активных, чем анализируемое вещество.

Вопрос 299.

Какую функцию выполняет фоновый электролит в вольтамперометрических измерениях?

Ответ. Избыток индифферентного фонового электролита (KCl или KNO_3) экранирует электрическое поле рабочего микроэлектрода и предотвращает миграционный перенос определяемых ионов. В этих условиях ионы анализируемого вещества перемещаются только за счет диффузии.

Вопрос 300.

От чего зависит величина предельного диффузионного тока?

Ответ. Величина предельного диффузионного тока (I_d) зависит от концентрации определяемого вещества, коэффициента диффузии, формы и размера рабочего микроэлектрода. Напряжение, приложенное к электродам, не влияет на значение I_d .

Вопрос 301.

На чем основан качественный полярографический анализ?

Ответ. Качественный полярографический анализ основан на определении потенциала полуволны, величина которого сравнивается с известными табличными значениями потенциалов для различных ионов, измеренных в идентичных условиях.

Вопрос 302.

Дайте определение потенциала полуволны. Как он рассчитывается?

Ответ. Потенциалом полуволны ($E_{1/2}$) называется потенциал, при котором сила тока на полярографической кривой достигает половины предельного значения ($1/2I_d$). Потенциал полуволны можно рассчитать по уравнению полярографической волны:

$$E_{1/2} = E - \frac{0,059}{n} \lg \frac{I_d - I}{I},$$

где I_d – предельный диффузионный ток;
 E – потенциал в данной точке восходящей части полярограммы;
 I – сила тока, соответствующая значению E на полярограмме;
 n – количество электронов, участвующих в электрохимической реакции.

Вопрос 303.

Почему в вольтамперометрии качественный состав раствора определяется по потенциалу полуволны, а не по потенциалу выделения?

Ответ. В отличие от потенциала выделения потенциал полуволны не зависит от характеристик капилляра, концентрации электроактивного вещества и определяется только природой анализируемого иона, поэтому $E_{1/2}$ используется в качестве основного критерия для оценки качественного состава раствора электролита.

Вопрос 304.

Напишите уравнение Ильковича (в общем и упрощенном виде). Назовите основные величины, входящие в него.

Ответ. Количественный полярографический анализ основан на уравнении Ильковича, которое связывает величину диффузионного тока с концентрацией определяемого иона:

$$I_d = 605 \cdot z \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot c,$$

где I_d – диффузионный ток, мкА;
 z – заряд иона; D – коэффициент диффузии;
 m – масса ртути, вытекающей из капилляра за 1с, мг;
 t – время образования капли, с;

c – молярная концентрация вещества, ммоль/дм³.

При стабильных условиях анализа D , m и t постоянны, и уравнение приобретает упрощенный вид:

$$I_d = k \cdot c,$$

где k – константа.

Вопрос 305.

Какие аналитические приемы используются в количественной полярографии?

Ответ. В количественной полярографии используются методы градуировочного графика, добавок и стандартных растворов.

Вопрос 306.

Объясните сущность инверсионной вольтамперометрии. Опишите основные этапы анализа.

Ответ. В методе инверсионной вольтамперометрии анализируемый компонент электрохимически концентрируется из очень разбавленного раствора на поверхности электрода (ртутной капли, графитового или углеситалового), затем продукт восстановления электрохимически растворяется на аноде при потенциале предельного тока. По мере анодного растворения снимается вольтамперограмма, по которой определяется состав и количество анализируемого элемента.

Вопрос 307.

Опишите вид инверсионной вольтамперомерограммы. По каким параметрам кривой определяется состав раствора?

Ответ. Инверсионная вольтамперограмма имеет вид перевернутого пика, глубина которого пропорциональна концентрации определяемого иона, а потенциал минимума определяется природой иона.

Вопрос 308.

В чем преимущество инверсионной вольтамперометрии по сравнению с другими методами вольтамперометрии?

Ответ. Нижний предел обнаружения инверсионной вольтамперометрии составляет от 10^{-10} – 10^{-9} моль/дм³, что на 2–3 порядка ниже методов полярографии. Метод может быть использован для определения следовых количеств органических и неорганических соединений не только в растворах, но и в твердых материалах.

Вопрос 309.

Объясните сущность амперометрического титрования.

Ответ. Амперометрическое титрование – косвенный метод вольтамперометрии, основанный на определении конечной точки титрования по результатам изучения зависимости предельного диффузионного тока от объема добавленного титранта. Контроль тока проводится при значении потенциала, соответствующем предельному диффузионному току одного из компонентов, участвующих в процессе титрования.

Вопрос 310.

Какие типы химических реакций используются в амперометрическом титровании?

Ответ. В методах амперометрического титрования используются реакции осаждения, комплексообразования и окисления-восстановления.

Вопрос 311.

От чего зависит форма кривых амперометрического титрования?

Ответ. Форма кривых амперометрического титрования зависит от природы реагирующих веществ, типа химической реакции и величины потенциала, при котором проводится титрование.

Вопрос 312.

Назовите основные достоинства методов вольтамперометрии.

Ответ. К достоинствам методов вольтамперометрии относятся высокая чувствительность, точность (от 0,1% для амперометрического титрования до 2–5% для методов полярографии), селективность, быстрота выполнения анализа, легкость компьютеризации и автоматизации аналитического процесса. Методы вольтамперометрии могут быть использованы для анализа твердых веществ, мутных и разбавленных растворов.

Вопрос 313.

Укажите область использования методов вольтамперометрии.

Ответ. В аналитической практике методы вольтамперометрии применяются для определения ионов металлов, отдельных анионов и ряда органических соединений.

Тесты

Тест 64.

Какая функциональная зависимость лежит в основе метода вольтамперометрии?

а) $I = f(C)$;

б) $I = f(E)$;

в) $E = f(C)$;

г) $I = f(t)$.

Тест 65.

Какие электрохимические процессы протекают в вольтамперометрической ячейке?

а) происходит полное электропревращение определяемого вещества;

б) электрохимическая реакция на электродах не протекает;

в) электролизу подвергается небольшое количество определяемого вещества,

находящегося вблизи поверхности рабочего электрода;

г) в процессе электролиза участвуют определяемое вещество и фоновый электролит.

Тест 66.

Как поляризуются электроды вольтамперометрической ячейки?

а) рабочий электрод и электрод сравнения практически не поляризуются;

б) происходит кинетическая и концентрационная поляризация рабочего электрода;

в) происходит концентрационная поляризация только рабочего электрода;

г) поляризуются оба электрода (рабочий и электрод сравнения).

Тест 67.

Какие электроды входят в состав полярографической ячейки?

а) два неполяризуемых электрода ;

б) два идентичных поляризуемых электрода;

в) три электрода – неполяризуемый индикаторный, электрод сравнения и вспомогательный электрод;

г) два электрода – поляризуемый рабочий электрод и неполяризуемый электрод сравнения.

Тест 68.

Какой фактор не влияет на величину диффузионного тока в полярографических измерениях?

а) концентрация раствора;

б) форма и размер рабочего электрода;

в) напряжение на электродах;

г) коэффициент диффузии.

Тест 69.

Как устраняется влияние миграционного переноса ионов на величину тока в методах вольтамперометрии?

а) за счет использования двух поляризованных электродов;

б) перемешиванием раствора;

в) плавным изменением потенциала;

г) введением индифферентного электролита.

Тест 70.

Какой параметр используется в качестве аналитического сигнала в методах прямой вольтамперометрии?

- а) потенциал полуволны;
- б) предельный диффузионный ток;
- в) потенциал выделения;
- г) остаточный ток.

Тест 71.

Какое уравнение описывает функциональную зависимость аналитического сигнала от концентрации определяемого вещества в методах полярографии?

- а) уравнением Ильковича;
- б) уравнение закона Фарадея;
- в) уравнением Нернста;
- г) уравнением Гейровского.

Тест 72.

Какая характеристика метода не соответствует вольтамперометрии?

- а) метод позволяет проводить качественный и количественный анализ;
- б) анализ проводится с использованием микро- и ультрамикроэлектродов;
- в) метод имеет низкую чувствительность;
- в) объектом анализа могут быть окрашенные и мутные растворы;

Тест 73.

В каких координатах строятся кривые амперометрического титрования?

- а) $I_d = f(C)$;
- б) $I_d = f(E)$;
- в) $I_d = f(V_{\text{титр.}})$;
- г) $E = f V_{\text{титр.}}$.

Ответы на тесты

Общая характеристика электрохимических методов анализа.

1 – б; 2 – б; 3 – в; 4 – в; 5 – г; 6 – в; 7 – б; 8 – в; 9 – г; 10 – в; 11 – б; 12 – в; 13 – в; 14 – г; 15 – в.

Основные понятия электрохимии. Общие закономерности электрохимических процессов.

16 – в; 17 – а; 18 – в; 19 – г; 20 – б; 21 – г; 22 – г.

Потенциометрические методы анализа.

23 – б, в; 24 – б, г; 25 – б; 26 – а; 27 – б; 28 – б; 29 – в; 30 – а; 31 – б; 32 – в; 33 – б; 34 – а; 35 – а, в; 36 – в; 37 – б, г; 38 – б; 39 – г.

Кулонометрические методы анализа.

40 – а; 41 – в; 42 – в; 43 – а; 44 – а; 45 – в; 46 – в; 47 – б; 48 – г; 49 – в; 50 – в; 51 – а.

Кондуктометрические методы анализа.

52 – а; 53 – б; 54 – а, в; 55 – г; 56 – а; 57 – в; 58 – г; 59 – г; 60 – б, в; 61 – в; 62 – г; 63 – в.

Вольтамперометрические методы анализа.

64 – б; 65 – в; 66 – в; 67 – г; 68 – в; 69 – г; 70 – б; 71 – а; 72 – в; 73 – в.

Библиографический список

Васильев В.Т. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: учебник для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. – 5-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2005. – 383 с.

Тикунова И.В., Дробницкая Н.В., Артеменко А.И. Справочное руководство по аналитической химии и физико-химическим методам анализа: учебное пособие. – М.: Высшая школа, 2009. – 413 с.

Аналитическая химия /под ред. Ю.С.Золотова. – М.: Высшая школа, 2000. – 463 с.

Будников Г.К. Основы современного электрохимического анализа. – М.: Мир, Бинум ЛЗ, 2003. – 258 с.

Скуг Г., Уэст Г. Основы аналитической химии. В 2 т. – М.: Мир, 1979. – 418 с.

Крешков А.П. Основы аналитической химии. Физические и физико-химические методы анализа Кн.3. – М.: Химия, 1977. – 488 с.

Васильев В.П. Теоретические основы физико-химических методов анализа: учебное пособие для студентов вузов. – М.: Высшая школа, 1979. – 183 с.

Оглавление

Общая характеристика электрохимических методов анализа	
Вопросы и ответы.....	3
Тесты.....	6
Основные понятия электрохимии. Общие закономерности электрохимических процессов.	
Вопросы и ответы.....	9
Тесты.....	17

Потенциометрические методы анализа	
Вопросы и ответы.....	19
Тесты.....	41
Кулонометрические методы анализа	
Вопросы и ответы.....	45
Тесты.....	57
Кондуктометрические методы анализа	
Вопросы и ответы.....	60
Тесты.....	72
Вольамперометрические методы анализа	
Вопросы и ответы.....	75
Тесты.....	80
Ответы на тесты.....	82
Библиографический список.....	83