

ANALYTICAL
CHEMISTRY



وامد قوچان

دستور کار
آزمایشگاه شیمی تجزیه

کشاورزی و شیمی کاربردی

تهیه و تنظیم:

محمد رضا عابدی

تقسیم بندی جلسات:

شماره جلسه	عنوان	صفحه
جلسه اول	مقدمه و مقررات کلی	۱
جلسه دوم	آشنایی با برخی از لوازم آزمایشگاهی و طریقه استفاده از آنها	۷
جلسه سوم و چهارم	محلوسازی	۳۱
جلسه پنجم و ششم	تیتراسیون اسید و باز	۴۱
جلسه هفتم	تیتراسیون مخلوط اسیدها یا بازها	۵۶
جلسه هشتم	تیتراسیون مور	۶۰
جلسه نهم	تیتراسیون ولهارد	۶۷
جلسه دهم	اندازه گیری سختی آب	۷۵
جلسه یازدهم	تیتراسیون یدومتری	۸۷

آنچه باید قبل از ورود به آزمایشگاه بدانید

- ۱- سر ساعت مقرر باید به آزمایشگاه وارد شوید و چون برای هر جلسه آزمایش وقت لازم (۳ ساعت) در نظر گرفته شده است، سعی کنید در پایان وقت هر جلسه آزمایشها تمام شوند.
- ۲- پوشیدن روپوش سفید و رعایت نکات ایمنی با توجه به آزمایش مورد نظر الزامی است.
- ۳- در ابتدای شروع هر آزمایش یک امتحان کتبی به مدت کوتاهی از آزمایشهای آن جلسه و تئوری و روش کار به عمل می‌آید. لذا عدم شرکت در این امتحان و به عبارت دیگر غیبت در جلسه آزمایشگاه به منزله نمره صفر می‌باشد.
- ۴- در تمام مدت آزمایش از حرف زدن یا شوخی جداً خودداری شود. در ضمن به دوستان خود بسپارید که وقتی مشغول آزمایش هستید به سراغ شما نیایند، زیرا علاوه بر اتلاف وقت شما نظم آزمایشگاه نیز مختل می‌گردد.
- ۵- رعایت نظافت در آزمایشگاه در حین کار الزامی است. بنابر این از ریختن کاغذ پاره و سایر اشیا بر روی میز و زمین خودداری شود و در موقع ترک آزمایشگاه باید میز خود را کاملاً تمیز کرده و وسایل و شیشه‌های محتوی مواد سر جای خود قرار داده شوند. نظم در آزمایشگاه هم باعث راحتی خود شما می‌شود و هم باعث راحتی مربی شما می‌شود که در هر صورت به نفع شما خواهد بود.
- ۶- تمام مسائل و اشکالات مربوط به کار خود را با مربی آزمایشگاه در میان گذاشته و هرگز بدون اجازه ایشان از آزمایشگاه خارج نشوید و یا کار اضافی دیگری انجام ندهید.
- ۷- از مواد شیمیایی به اندازه مورد احتیاج بردارید و هیچگاه باقیمانده مواد شیمیایی استفاده شده را به ظرف اصلی باز نگردانید.
- ۸- دانشجویان بصورت گروه سه نفری کار می‌کنند و قبل از خروج از آزمایشگاه لازم است گزارش کار خود را شامل نوع آزمایش، شماره مجهول و مقدار گونه شیمیایی مورد تجزیه را به مربی تحویل دهند.
- ۹- نمره آزمایشگاه مجموعه‌ای با درصدهای مختلف از نمره کتبی هر جلسه، نمره امتحان کتبی آخر ترم، گزارش نتایج نمونه مجهول، طرز کار کردن، چگونگی رفتار در آزمایشگاه و بالاخره نظم و رعایت نکات ایمنی است.



نکات ایمنی که باید در آزمایشگاه رعایت گردد

نظر به اینکه در تمام طول مدت آزمایش سلامتی شما بستگی به طرز کار و رعایت نکات ایمنی آزمایشگاه دارد، لذا سعی شود از انجام کارهای غیرمجاز خودداری گردد و به نکات ایمنی که در زیر به آنها اشاره می‌شود توجه گردد، تا از بروز حوادث و خطرات احتمالی جلوگیری گردد.

۱- در آزمایشگاه برای محافظت لباسهای خود از مواد شیمیایی در موقع کار همیشه روپوش سفید آزمایشگاه را به تن داشته باشید.

۲- برای محافظت چشم خود در آزمایشگاهی که احتمال خطر هست از عینک ویژه استفاده کنید.

۳- هر ماده شیمیایی باید سمی تلقی شود، مگر اینکه کاملاً معلوم شود که سمی نیست. بنابراین در کاربرد موادی که در هر آزمایش با آنها سروکار دارید باید نهایت دقت را به کار ببرید. از تماس مستقیم با پوست و از تنفس بخار مواد شیمیایی و پوشیدن آنها خودداری کنید.

۴- قبل از استفاده از مواد شیمیایی، برچسب روی آنها را به دقت بخوانید. سهل انگاری در این مورد گاهی ممکن است فاجعه به بار آورد.

۵- در هنگام حرارت دادن لوله آزمایش و یا مایعات دیگر، سر لوله را به طرف خود و همکارانتان نگیرید، زیرا ممکن است در حین گرم کردن محتوای لوله به بیرون پرتاب شود و خطراتی را به بار آورد.

۶- هرگاه می‌خواهید بوی محلولی را تشخیص دهید از تنفس مستقیم بخارات مزبور خودداری کنید، بلکه در فاصله معین بخارات را با دست به طرف خود هدایت کرده و سپس استنشام کنید.

۷- آزمایشهایی که تولید مواد و یا بخارات و گازهای سمی می‌نمایند، باید در زیر هود انجام شود. این عمل باعث جلوگیری از پخش گاز و سموم در آزمایشگاه می‌شود.

۸- جهت رقیق کردن اسیدهای غلیظ، هیچگاه آب به داخل اسید نریزید. زیرا حرارتی که از مخلوط کردن آب و اسید ایجاد می‌شود، باعث شکستن ظرف و یا پاشیدن اسید به خارج می‌گردد. برای رقیق کردن اسیدها همیشه اسید را قطره قطره روی آب اضافه کنید و محلول را مرتباً به هم بزنید.

۹- از روشن کردن چراغ بونزن یا چراغ الکلی در مجاورت مواد نفتی، بنزن، حلالهای آزمایشگاهی و سایر مواد آتشگیر احتراز کنید.

۱۰- کلیه حوادثی را که اتفاق می‌افتد فوراً به مربی آزمایشگاه، حتی اگر جزئی هم باشد، گزارش دهید.

جلسه اول) آشنایی با مقررات کلی

برچسب روی بطری مواد شیمیایی

روی بطری مواد شیمیایی برچسبی وجود دارد که حاوی اطلاعات مهمی در مورد آن ماده است. مهمترین این اطلاعات که بویژه در تهیه محلولها مهم می باشند عبارتند از نام، فرمول شیمیایی، جرم مولکولی، درصد خلوص و دانسیته (در مورد مایعات) ترکیبی که در داخل آن ظرف قرار دارد. علاوه بر این اطلاعات، مواردی نیز وجود دارد که از لحاظ ایمنی شخصی اهمیت دارند، مثل خطراتی که آن ترکیب دارد و یا احتیاطهایی که هنگام کار کردن با این مواد باید رعایت کرد. نمونه ای از این برچسبها در شکل زیر آورده شده است.

احتیاطات ایمنی و نحوه نگهداری

نام شیمیایی

علائم هشدار دهنده

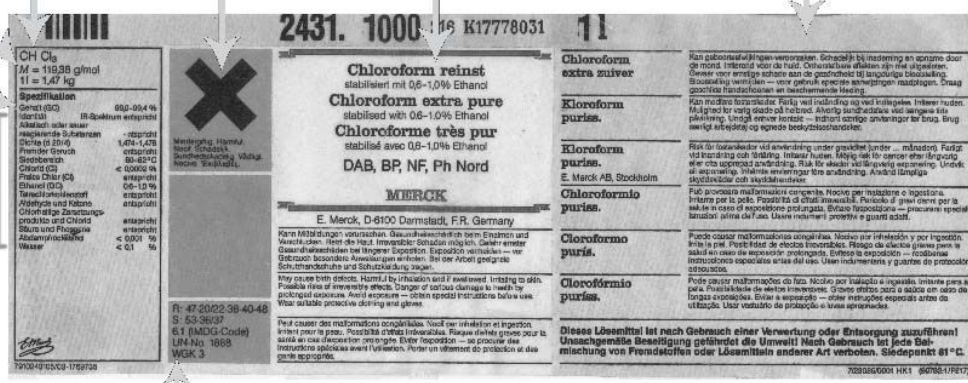
فرمول شیمیایی

جرم مولکولی

درصد خلوص

ترکیبات و مشخصات دیگر

R & S های هشدار



CHCl₃
M = 119.39 g/mol
d = 1.47 kg

Spezifikation
Gehalt (GZ) 99.9-99.9 %
Alkohol- oder wasserhaltig 0.1-0.1 %
Siedepunkt 61.2-61.3 °C
Schmelzpunkt -63.5-63.5 °C
Dichte 1.474-1.476 g/cm³
Reinheit 99.999 %
Puffer Chlor (pH) 6.5-7.5
Ethanol (GZ) 0.1-0.1 %
Benzol (GZ) 0.1-0.1 %
Aromatische Substanzen 0.1-0.1 %
Schwefelwasserstoff 0.1-0.1 %
Abluftkonzentration 0.1-0.1 %
Wasser 0.1-0.1 %

Chloroform reiner
Chloroform extra pur
stabilisiert mit 0.6-1.0% Ethanol
Chloroforme très pur
stabilisé avec 0.6-1.0% Ethanol
DAB, BP, NF, Ph Nord
MERCK
E. Merck, D-6100 Darmstadt, F.R. Germany

Chloroform
extra zuiver
Kloroform
puriss.
Kloroform
puriss.
E. Merck AB, Stockholm
Chloroformio
puriss.
Chloroformio
puriss.
Chloroformio
puriss.
Chloroformio
puriss.

R 47 2022-39-40-48
S 53-36/37
6.1 (MDG-Code)
UN 1845
WGK 3

شکل شماره ۱) برچسب روی بطری مواد شیمیایی

نکته مهم: درصد خلوص ذکر شده بر روی بطری از نوع وزنی-وزنی می باشد.

در مورد محلولها و مایعات خالص دانسیته نیز بر روی بطری نوشته می شود. دانسیته معمولاً

$$1L = 1.84Kg$$

بصورت زیر نوشته می شود:

این بدان معناست که هر لیتر از آن ماده ۱/۸۴ کیلوگرم وزن دارد، به عبارت دیگر یعنی دانسیته

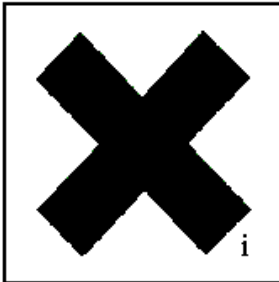
آن ۱/۸۴ Kg/L و یا ۱/۸۴ g/mL می باشد.



علامتهای هشدار دهنده

موارد احتیاط: بخارات آنها را استنشاق نکنید و از ایجاد تماس با پوست، چشمها و لباسها خودداری شود.	مواد خورنده مثالها: سولفوریک اسید برم (آب برم)	
موارد احتیاط: موادی که خودبخود مشتعل میشوند. از تماس با هوا خودداری شود.	مواد شدیداً قابل اشتعال مثالها: الکلهای آلومینیوم فسفر	
موارد احتیاط: از هرگونه تماس با مواد قابل اشتعال خودداری شود.	مواد اکسید کننده مثالها: پتاسیم پرمنگنات سدیم پراکسید	
موارد احتیاط: مطلقاً از تماس، استنشاق و خوردن آنها خودداری شود.	مواد سمّی مثالها: آرسنیک (III) اکسید جیوه (II) کلرید	



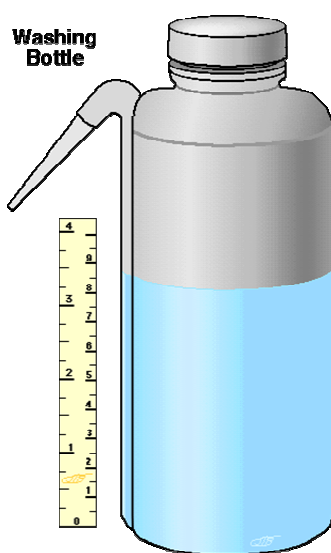
موارد احتیاط: از وارد آوردن ضربه، اصطکاک و ایجاد جرقه و حرارت دادن خودداری شود.	مواد قابل انفجار مثالها: آمونیم دی کرومات	
موارد احتیاط: از تماس، استنشاق و خوردن آنها خودداری شود.	مواد زیان آور مثالها: پیریدین تری کلرو اتیلن	
موارد احتیاط: بخارات آنها را استنشاق نکنید و از ایجاد تماس با پوست، چشمها و لباسها خودداری شود. این مواد پوست، چشمها و اندام تنفسی را مورد تهاجم قرار می دهند.	مواد تحریک کننده مثالها: محلول آمونیاک بنزیل کلرید	

جلسه دوم: آشنایی با برخی از لوازم آزمایشگاهی و طریقه صحیح استفاده از آنها

بجاست که با نام و مشخصات برخی از ابزارهای ساده آزمایشگاهی که برای انجام دادن آزمایشها به کار می روند آشنا شوید. متداولترین این ابزارها و کاربرد آنها عبارتند از:

(۱) آفشان (پیست)

آفشان رایجترین وسیله آزمایشگاه است که با فشار دادن به بدنه ظرف پلاستیکی به کمک دست؛ آب از لوله باریک بیرون می ریزد.

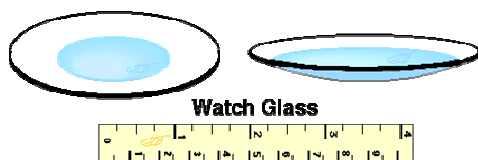


شکل شماره ۲) آفشان یا پیست

کاربرد: برای نگهداری آب مقطر و افزودن آب مقطر در هنگام محلولسازی، رقیق کردن محلولها و در شستن ظروف آزمایشگاهی و رسوبها استفاده می شود.

از آفشان می توان برای به حجم رساندن محلول هایی که در بالن حجمی یا استوانه مدرج قرار دارند استفاده کرد. در مواقع ضروری می توان مواد شیمیایی دیگری (مثل الکل و یا استون) را در آفشان ریخت؛ سپس ماده را از آفشان به ظرف مورد نظر منتقل کرد.

(۲) شیشه ساعت



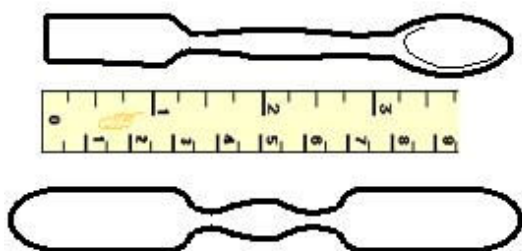
شکل شماره ۳) شیشه ساعت

شیشه ساعت ابزاری شیشه ای است و همانطور که از نامش پیداست شبیه شیشه ساعت است و در اندازه های مختلف ساخته می شود.



کاربرد: از شیشه ساعت برای تبخیر سریع مایعها و محلولها استفاده می‌شود. ضمناً آن را روی بشر می‌گذارند تا مواد شیمیایی در هوا محفوظ بماند و یا بخارات به خارج منتشر نشود. در آزمایشگاه برای توزین مواد جامد از این وسیله استفاده می‌شود.

۳) اسپاتول

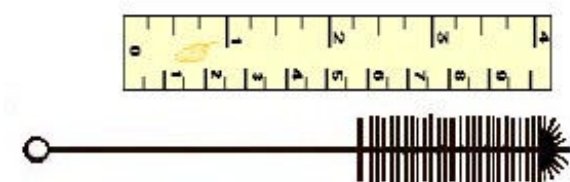


ابزاری چینی یا فلزی است که دارای دو قسمت دسته و تیغه است که قسمت تیغه کمی پهن‌تر است.

کاربرد: از اسپاتول برای نرم کردن مواد جامد و برداشتن آن استفاده می‌شود.

شکل شماره ۴) اسپاتول

۴) برس لوله (لوله شوی)

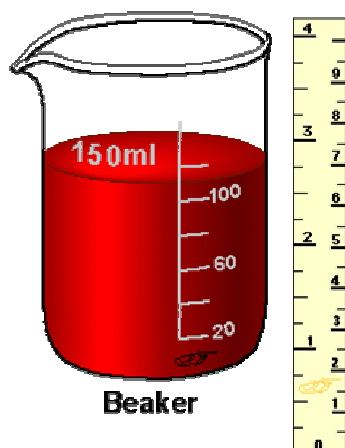


لوله‌شوی برس کوچکی از الیاف سنتزی مقاوم یا موی متصل به یک دسته فلزی است.

کاربرد: برای شستن و تمیز کردن جدار داخلی لوله آزمایش بکار می‌رود.

شکل شماره ۵) برس لوله (لوله شوی)

۵) بشر



بشر وسیله استوانه‌ای شکلی است که در اندازه‌های مختلف از شیشه و یا پلاستیک ساخته می‌شود. بشر ممکن است ساده یا مدرج باشد.

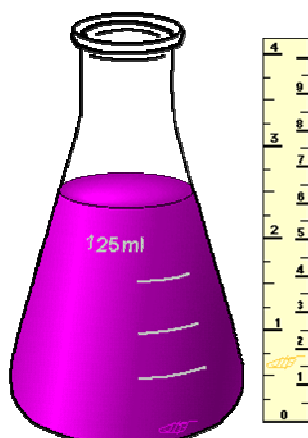
کاربرد: برای گرم کردن محلول‌ها؛ تهیه محلول‌ها؛ حل کردن مواد؛ انتقال محلول‌ها؛ رسوب‌گیری و غیره استفاده می‌شود.

شکل شماره ۶) بشر



از انواع مدرج آن می‌توان برای برداشتن حجم معین و یا تعیین حجم محلولها و یا مایعها (البته بطور تقریبی) استفاده کرد. از بشرهای کوچک برای پر کردن بورت و استوانه مدرج استفاده می‌شود. مانند لوله آزمایش، سطح داخلی بشر را باید با برس لوله شست و آب کشید و سطح بیرونی آن را با دستمال تمیز خشک کرد.

۶) ارلن مایر (ارلن)



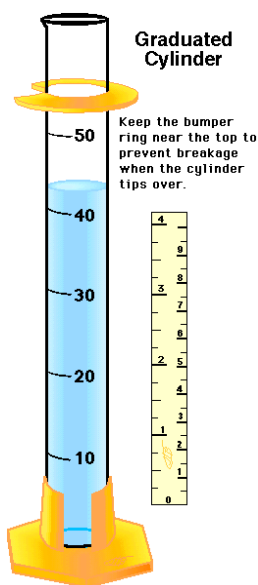
Erlenmeyer Flask

شکل شماره ۷) ارلن مایر

ارلن یا ارلن مایر ظرف مخروطی شکلی است که در اندازه‌های متفاوت درست می‌شود و قسمت بالای آن باریک‌تر و اندکی برگشته و قیفی شکل است؛ بدینوسیله هم می‌توان از ریختن مایع به بیرون جلوگیری کرد و هم می‌توان مایع را به داخل آن آسان‌تر ریخت.

کاربرد: از ارلن مدرج برای برداشتن حجم معینی از مایع یا تعیین تقریبی حجم مایع استفاده می‌شود. اما نوع ساده آن برای استفاده از کارهای گوناگونی مانند گرم کردن مایعها است. کاربرد دیگر ارلن در سنجشهای حجمی (تیتراسیون) است.

۷) استوانه مدرج (مزور)



شکل شماره ۸) استوانه مدرج

لوله شیشه‌ای استوانه‌ای شکل؛ مشابه لوله آزمایش است که عموماً دارای پایه پهن شیشه‌ای است. تفاوت درجه‌بندی آن با بورت و پیپت در این است که درجه‌های کوچکتر آن در پایین قرار دارد.

کاربرد: برای برداشتن حجم معین محلولها؛ تعیین حجم مایعات و محلولها، برای تعیین حجم مواد جامدی که شکل هندسی معینی ندارند! البته نباید در مایع حل شوند و تعیین چگالی مواد جامد (با کمک ترازو) استفاده میشود. میزان دقت آن از ارلن و بشر مدرج بیشتر، اما از بورت و پیپت مدرج کمتر است.

طرز کاربرد استوانه مدرج

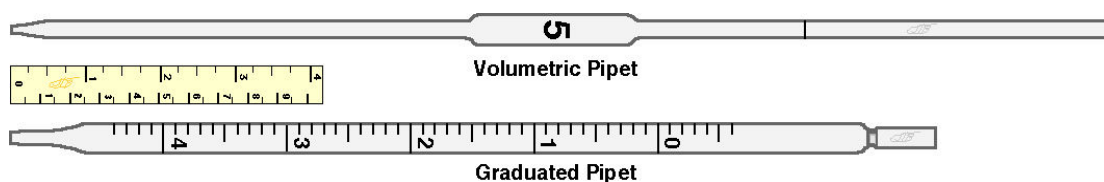
استوانه مدرج را نیز باید شست، آب کشید، و خشک کرد. شستن استوانه مدرج نیز همانند لوله آزمایش با لوله شوی (برس لوله) انجام می‌گیرد. در صورت تمیز نشدن با آب معمولی باید آن را با آب صابون شست. حد شستن تا زمانی است که قطره مایع دیگر به جداره ظرف نچسبد. پس از شستن باید با دستمال تمیز بیرون آن را خشک کرد.

استوانه مدرج را باید در جای مطمئنی روی میز گذاشت که در اثر برخورد دست به زمین نیافتد. برای خواندن درجات مزور و یا هر ظرف مدرج دیگر باید آن را بر روی سطح افقی قرار داد و بطور عمودی به درجات نگاه کرد. برای مایعات تر کننده باید درجه مربوط به قسمت فرو رفتگی مایع خوانده شود.

۸) پیپت

از آن برای برداشتن حجم معینی از مایع استفاده می‌شود. معمولاً دو نوع پیپت در آزمایشگاه به کار می‌رود: یکی حبابدار و دیگری ساده (مدرج).

پیپت حبابدار در قسمت وسط دارای مخزنی است که گنجایش پیپت روی آن ثبت شده است. در بالای حباب در قسمت باریک یک خط نشانه وجود دارد که باید پیپت را تا این خط نشانه پر کرد. این نوع پیپت مقدار معینی (حجم پیپت) از مایع را انتقال می‌دهد.



شکل شماره ۹) پیپت حبابدار و پیپت مدرج



نوع دیگر آن که به صورت لوله باریک و درجه‌بندی شده است به نام "پیپت مدرج" معروف است. صفر آن در بالا و ماکزیمم حجم آن در پایین نوشته شده و مقدار دلخواه از مایع را می‌توان با آن برداشت.

کاربرد: زمانی از پیپت حبابدار استفاده می‌شود که بخواهیم حجم معینی از یک مایع را یک جا برداریم، اما با پیپت مدرج هر مقدار از مایع را می‌توان برداشت.

پیپت را هم باید ابتدا شست، سپس آب کشید و بالاخره سطح خارجی آن را با دستمال تمیز خشک کرد (خشک کردن سطوح ظرفهای مدرج به این منظور است که خواندن درجه آنها دقیق‌تر و آسان‌تر باشد).

برای شستن پیپت باید آن را زیر شیر آب قرار داد تا با عبور آب از داخل پیپت خوب شسته شود. پس از شستن باید بیرون پیپت را با دستمال خشک کرد. در این حال نباید قطره‌های آب در سطح داخلی آن دیده شود. در غیر این صورت باید داخل پیپت را با آب و صابون چندین دفعه شست. حد شستن تا زمانی است که دیگر قطره مایع در سطح داخلی پیپت مشاهده نشود (علت چسبیدن قطره، چرب بودن جداره ظرف است). طبق معمول پس از شستن باید سطح بیرونی پیپت را با دستمال تمیز خشک کرد.

طرز کار کردن با پیپت:

برای برداشتن مایعات غیرسمی (مثل محلول‌های رقیق اسیدی و یا بازی) با عمل مکیدن مایع را بداخل کشانده تا مقدار کمی از خط نشانه و یا صفر بگذرد سپس سریعاً با انگشت سبابه دهانه پیپت را گرفته و از مایع بیرون آورید. انگشت را کمی شل کرده تا سطح مایع مقابل نشانه یا صفر قرار گیرد. باید دقت کرد که اولاً انتهای پیپت کاملاً در پایین ظرف محتوی محلول قرار داشته باشد تا در موقع مکیدن هوا وارد پیپت نشود و ثانیاً مایع مکیده شده هیچگاه وارد دهان نگردد. سپس پیپت را به ظرف مورد نظر انتقال داده و انگشت را برداشته تا مایع خارج شود. پس از خالی شدن، پیپت را بطور عمودی نگه دارید و نوک آن را حدود ۳۰ ثانیه به دیواره ظرف و بالاتر از سطح محلول تماس دهید تا



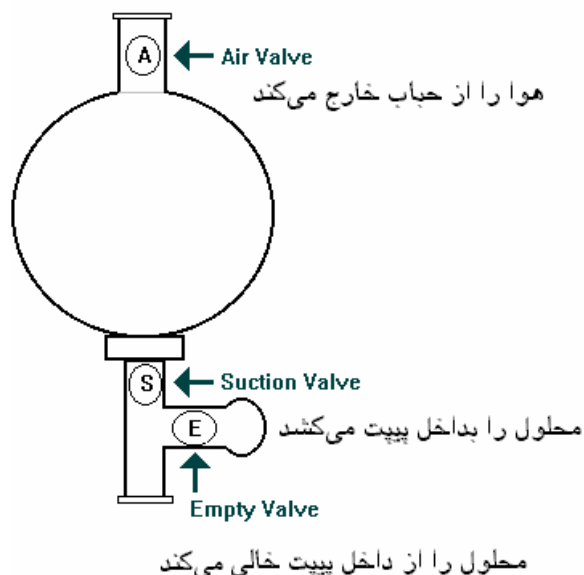
اگر قطره‌ای در جداره پیپت مانده از آن خارج شود. مقدار مایعی که پس از طی زمان در نوک پیپت می‌ماند اضافه بر حجم آن است و نباید بوسیله دمیدن در ظرف وارد کرد. برای برداشتن مایعات سمی می‌توان از وسیله‌ای لاستیکی بنام پوآر (پیپت پرکن) که بر روی پیپت نصب می‌شود استفاده کرد.

تذکر ۱: باید دقت شود که قسمت انتهایی وسایلی مثل پیپت و بورت شکسته نشود زیرا در این صورت از دقت این وسایل کاسته می‌شود.

تذکر ۲: برای خواندن درجه‌های کلیه وسایل (بورت، پیپت، استوانه مدرج و ...) باید بطور عمودی به آنها نگاه کرد.

۹) پیپت پرکن (پوآر)

برای پر کردن پیپت استفاده می‌شود.



شکل شماره ۱۰) پیپت پرکن (پوآر)

طرز کار کردن با پوآر:

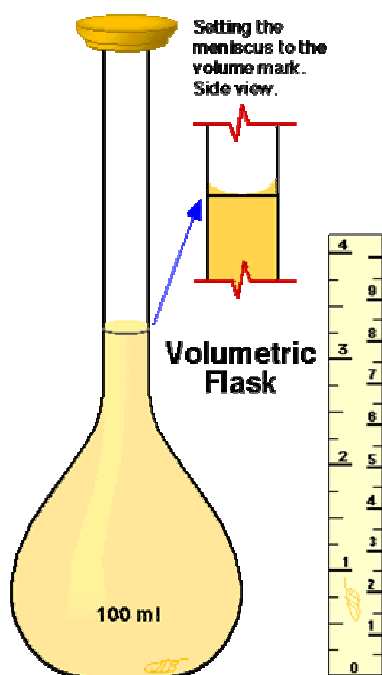
برای برداشتن مایعات سمی و خطرناک و یا مایعات نامشخص توسط پیپت از این وسیله استفاده می‌شود. ابتدا دکمه A و حباب را همزمان فشار دهید تا هوای داخل حباب خالی شود. سپس پیپت تمیز را از قسمت پائین پوآر و مقدار کم وارد پوآر کنید.

پیپت را وارد محلول مورد نظر کنید و سپس دکمه S را فشار دهید این عمل باعث می‌شود تا با عمل مکیدن مایع بدخل پیپت کشانده شود. این عمل را ادامه دهید تا محلول مقدار کمی از خط نشانه و یا صفر بگذرد سپس پیپت را از مایع بیرون آورید. دکمه E را فشار دهید تا سطح مایع مقابل نشانه یا صفر قرار گیرد. باید دقت کرد که اولاً انتهای پیپت کاملاً در پایین ظرف محتوی محلول قرار داشته باشد تا در موقع مکیدن هوا وارد پیپت نشود و ثانیاً مایع مکیده شده هیچگاه وارد پوآر نگردد. سپس پیپت را به ظرف مورد نظر انتقال داده و دکمه E را فشار دهید تا مایع خارج شود. پس از خالی شدن،



پیپت را بطور عمودی نگه دارید و نوک آن را حدود ۳۰ ثانیه به دیواره ظرف و بالاتر از سطح محلول تماس دهید تا اگر قطره‌ای در جداره پیپت مانده از آن خارج شود. مقدار مایعی که پس از طی زمان در نوک پیپت می‌ماند اضافه بر حجم آن است و نباید بوسیله دمیدن در ظرف وارد کرد.

۱۰) بالن حجمی (بالن ژوزه)



شکل شماره ۱۱) بالن ژوزه

بالن حجمی؛ ظرفی شیشه‌ای با گردن باریک و دراز است که بر روی آن خط نشانه حلقوی وجود دارد. گنجایش بالن حجمی با عددی که بر روی آن نوشته شده است مشخص می‌شود که حد آن همان خط نشانه است.

کاربرد: بالن حجمی معمولاً برای دو منظور به کار می‌رود: یکی برای رقیق کردن محلول با غلظت معین؛ دیگری برای تهیه محلولها با غلظت مشخص.

بالن مجهز به در شیشه‌ای یا پلاستیکی است که برای حفاظت محلول از گرد و غبار و نیز در بهمزدن و یکنواخت کردن محلول بکار می‌رود.

برای شستن بالن حجمی باید کمی آب معمولی در آن ریخت و در پوش آن را گذاشت سپس چند بار محلول را بشدت تکان داد. (با انگشت شست باید در بالن را نگه داشت). سپس محلول را دور ریخت. این عمل را باید چند بار انجام داد. پس از شستن با آب معمولی یک بار هم با آب مقطر باید شست.

استفاده از بالن ژوزه

از بالن ژوزه برای ساختن یک محلول با غلظت معین استفاده می‌شود. برای این کار وزن دقیقی از ماده شیمیایی درون بالن ژوزه ریخته می‌شود. در صورت مایع بودن ماده مورد نظر، حجم کاملاً مشخصی از آن را توسط پیپت مدرج برداشته و داخل بالن ژوزه می‌ریزند. سپس تا حدود نصف بالن، حلال روی نمونه ریخته شده و آنقدر تکان داده می‌شود تا نمونه کاملاً حل گردد حال آنقدر آب مقطر به بالن اضافه می‌شود تا ابتدای گردن بالن پر شود، سپس درب بالن ژوزه را که کاملاً تمیز



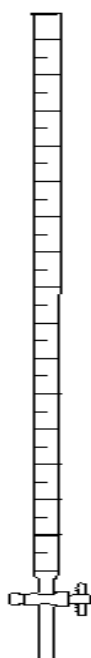
شده و با آب مقطر شسته شده است روی آن قرار داده و بالن را وارونه می‌کنیم تا کاملاً مخلوط شود. اگر محلول بدون به همزدن تا علامت نشانه به حجم رسانده شود و سپس تکان داده شود، گاهی اوقات امکان دارد که بر اثر انقباض یا انبساط محلول، سطح آن درست در برابر علامت نشانه قرار نگیرد، در حالی که به همزدن محلول قبل از به حجم رساندن آن از این اتفاق جلوگیری می‌کند. در مرحله نهایی می‌توان توسط یک پیپت که خوب عمل می‌کند، یا توسط یک پیست آب مقطر را قطره قطره وارد بالن نمود و قبل از آنکه محلول دقیقاً به حجم برسد باید صبر کرد تا آب چسبیده به دیواره ظرف پایین بیاید، آن وقت محلول شیمیایی مورد نظر با غلظت معین بدست می‌آید که می‌توان با نصب برچسب بر روی بالن آن را مشخص کرد.

تذکر: باید سعی کرد که بالن ژوژه همواره در دمای اطاق نگهداری شود. دماهای بسیار زیاد یا بسیار کم باعث تغییر حجم بالن ژوژه می‌شوند و در نتیجه اندازه‌گیری حجم محلول درون آن با خطا توأم می‌شود.

(۱۱) بورت

بورت وسیله‌ای شیشه‌ای به صورت لوله دراز و باریک است که در انتهای زیری آن محلی برای خارج شدن محلول وجود دارد. برای تنظیم بورت از شیر پایین بورت استفاده می‌شود.

کاربرد: بورت در سنجشهای حجمی استفاده می‌شود؛ درون آن محلولی که دارای غلظت معین است می‌ریزند.



شکل شماره ۱۲) بورت

استفاده از بورت

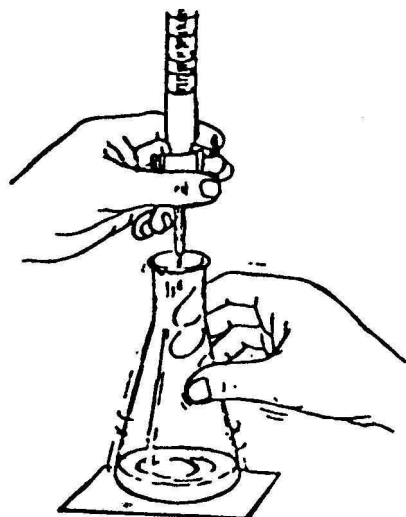
بورت را هم مانند سایر ابزار شیشه‌ای باید شست، آب کشید و خشک کرد. برای شستن بورت باید آنرا به کمک گیره مخصوص بورت به میله پایه‌ای بست و در زیر آن ارلنی گذاشت. سپس با آبفشان کم کم در بورت آب ریخت و آن را خالی کرد. ضمن این عمل باید سعی کرد که آب ریخته شده همه جای سطح داخلی بورت را بشوید و نیز باید صبر کرد تا آب ریخته شده کاملاً از بورت خارج شود سپس دوباره آب ریخته شود.

سپس بورت را باید دو تا سه مرتبه و هر بار با ۵ میلی‌لیتر از محلول شستشو داد و هر بار صبر کرد تا محلول کاملاً از آن خارج شود. سپس به آهستگی آن را تا بالاتر از علامت صفر از محلول مورد نظر پر کرد. بعد یک بشر زیر آن قرار داده شده و شیر آن کمی باز شود، تا هوای محبوس در نوک آن خارج شده و سطح محلول تا آنجایی که امکان دارد، دقیقاً در مقابل اولین درجهٔ بورت پایین بیاید. حال ارلن‌مایر محتوی محلولی را که هدف اندازه‌گیری آن است، زیر بورت قرار داده و تیترا کننده قطره قطره از بورت به آن اضافه می‌شود.

در طی عمل تیتراسیون، محلول تیترا کننده نباید به سرعت از بورت خارج شود، زیرا علاوه بر آنکه امکان دارد از نقطه پایانی گذشت، خطای خواندن در نقطه انتهایی نیز بیشتر می‌گردد. معمولاً سرعت خروج محلول بورت نباید بیشتر از ۱۰ میلی‌لیتر در دقیقه باشد و محلول نباید به صورت قطرات سریع خارج شود.

برای تیتراسیون یک محلول آن را به درون یک ارلن‌مایر می‌ریزند و با افزایش محلول با غلظت معلوم از بورت آن را اندازه‌گیری می‌کنند. محلولی که از بورت به درون ارلن‌مایر می‌افتد نباید در یک محل جمع شود، بلکه در طول مدت تیتراسیون محلول باید بهم زده شود تا قطرات کاملاً در تمام نقاط آن پخش شوند. نوک بورت نباید از ارلن‌مایر خیلی فاصله داشته باشد، به طوری که پس از افتادن به اطراف پخش شود.

بعد از هر تیتراسیون محلول باقیمانده در بورت باید دور ریخته شود، سپس بورت ابتدا با آب و بعد با آب مقطر شسته شده و در حالی که شیر آن در حالت باز می باشد، به طور وارونه به گیره بسته می شود. توجه شود که محلول نباید به مدت طولانی، به خصوص اگر قلیایی باشد در بورت بماند، زیرا در این صورت شیر آن بسته شده و باز کردن آن مشکل می باشد و چه بسا باعث شکسته شدن بورت گردد.

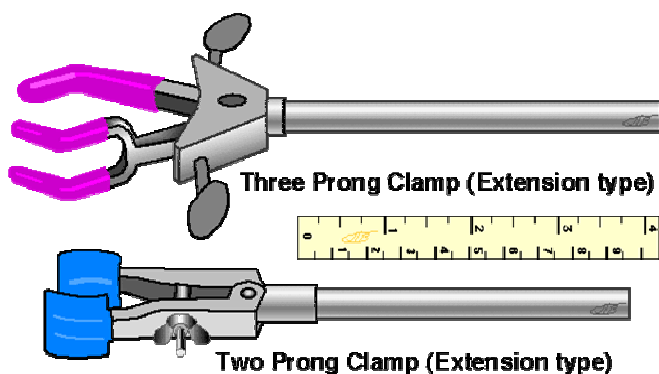


شکل شماره ۱۳) طرز استفاده صحیح از بورت

نکته: برای خواندن درجه های بورت ابتدا یک کاغذ کدر را در پشت قسمتی از بورت که سطح مایع در آن قرار دارد می گذاریم تا درجه های بورت به آسانی قابل خواندن باشد و سپس بطور عمودی درجه منطبق با سطح پایینی محلول را می خوانیم.

طرز استفاده صحیح از بورت مطابق شکل شماره ۱۳ است. با گرفتن شیر بورت با شست و دو انگشت دیگر خود خروج قطرات محلول را از بورت تنظیم کنید.

۱۲) گیره بورت

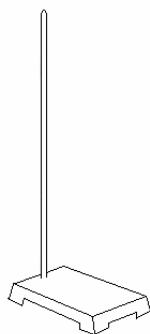


شکل شماره ۱۴) گیره بورت

نوعی گیره فلزی است که یک طرف آن دارای یک شاخک است که به پایه بورت وصل می شود و طرف دیگر آن می تواند شاخه بورت را دربر گیرد و به کمک پیچی آن را محکم به طور قائم نگهدارد.

میله با پایه فلزی

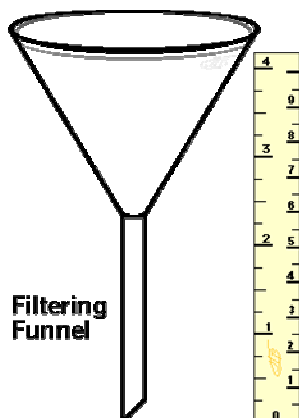
برای نگهداشتن وسایلی مانند بورت؛ بالن؛ و غیره و اغلب برای سوار کردن دستگاه‌های مختلف به کمک گیره بکار می‌رود.



شکل شماره ۱۵) پایه فلزی

۱۳) قیف شیشه‌ای

قیف شیشه‌ای؛ ابزار مخروطی شکلی است که در قسمت پایین آن لوله باریک و بلندی قرار دارد. نوک این لوله مورب است.



کاربرد: از قیف برای انتقال محلول از ظرفی به ظرف دیگر

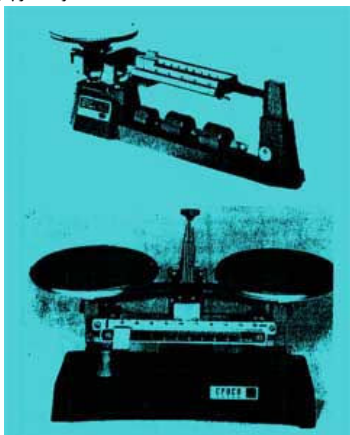
استفاده می‌شود. از قیف برای جدا کردن مایع از جامد نیز می‌توان استفاده کرد.

شکل شماره ۱۶) قیف شیشه‌ای

۱۴) هود آزمایشگاهی

اتاقکی است در آزمایشگاه شیمی که هنگام کار کردن با موادی که بخارات سمی دارند از آن استفاده می‌شود. این اتاقک دارای هواکشی است که بخارات سمی را به فضای بیرون از آزمایشگاه منتقل می‌کند.

۱۵) ترازو



شکل شماره ۱۷) ترازوی آزمایشگاهی

ابزاری است که با آن جرم مواد را اندازه می‌گیرند و انواع مختلفی در آزمایشگاه موجود است. مانند: ترازوی دوکفه‌ای، ترازوی سه اهرمی، ترازوی دیجیتال (ترازوی الکترونیکی) و...

از ترازوی دیجیتال برای توزین مواد با دقت زیاد

استفاده می‌شود.

قبل از شروع به کار توزین، باید دقت شود که ترازو تراز باشد، زیرا در غیراین صورت نتیجه توزین با خطا همراه می‌باشد. در صورتی که ترازو تراز نباشد، می‌توان با چرخاندن پایه‌های ترازو آن را تراز کرد. سپس کلید مربوط به روشن و خاموش کردن ترازو در موقعیت روشن قرار داده می‌شود ترازو باید عدد صفر را نشان دهد.

سپس یک تکه کاغذ مخصوص توزین یا ظرف توزین (شیشه ساعت و یا بشر کوچک) را روی ترازو قرار داده و دکمه Rezero را فشار دهید تا ترازو صفر را نشان دهد. آنگاه نمونه را توسط اسپاتول روی کاغذ یا ظرف توزین بریزید و وزن آن را یادداشت کنید.

در هنگام استفاده از ترازو به نکات زیر توجه کنید:

- ابتدا باید ترازو را تنظیم کرد و سپس عمل توزین را انجام داد.
- هیچگاه مواد را مستقیماً در داخل کفه های ترازو نگذارید. برای این منظور از کاغذ یا شیشه ساعت یا بشر استفاده کنید.
- هیچگاه ظروف را در حالت داغ و حتی گرم وزن ننمایید چون جریان هوای ایجاد شده باعث خطا می‌گردد.
- قبل از توزین، داخل ترازو باید کاملاً تمیز باشد.
- برای هر تغییر در میزان کردن ترازو از مربی آزمایشگاه کمک بخواهید.

۱۶) شیشه درب سناده‌ای

بطری شیشه‌ای برای نگهداری معرفها و ریختن معرفها به داخل ظروف دیگر استفاده می‌شود.

اطلاعات کلی درباره استفاده از وسایل حجم‌سنجی

تولید کنندگان لوازم حجم‌سنجی معمولاً آنها را با علائمی نشانه گذاری می‌کنند. نحوه درجه‌بندی یا به صورت TD (تحویل)^۱ و یا به صورت TC (محتوی)^۲ نشانه گذاری می‌شود. دمایی که در آن درجه‌بندی انجام می‌شود نیز بر روی وسیله چاپ می‌شود. پیپت و بورت معمولاً طوری درجه‌بندی و علامت گذاری می‌شوند که حجم معینی را "تحویل" دهند؛ در حالی که بالنهاي حجم‌سنجی بر اساس حجم "محتوی" آن درجه‌بندی می‌شوند.

آگاهی از نحوه به کارگیری صحیح وسایل حجم‌سنجی نه تنها از بروز حوادث جلوگیری می‌کند بلکه باعث کاهش خطای آزمایش و عمر طولانی وسایل می‌شود. برای این منظور لازم است دانشجویان عزیز نکات زیر را همیشه مد نظر داشته باشند.

ظروف حجم‌سنجی (پیپتها، بورت، بالن ژوژه، استوانه مدرج) به هیچوجه حرارت داده نشوند، زیرا حرارت باعث انبساط آنها و در نتیجه کاهش حساسیت آنها می‌گردد. برای برداشتن حجم مشخص از محلولهای غلیظ مثلاً اسیدها، آمونیاک، آب اکسیژنه و ... به هیچوجه از پیپت استفاده نشود، بلکه از استوانه مدرج برای این منظور استفاده شود. در صورتی که خالی کردن این مایعات مستقیماً به درون استوانه مدرج مشکل باشد، می‌توان ابتدا یک بشر را کاملاً شست بعد از شستن دیواره آن با آب مقطر، آن را درون آون خشک کرد، سپس محلول غلیظ مورد استفاده را درون آن خالی کرد. سپس از این بشر توسط مزور هر چقدر که لازم است برداشت. توجه کنید که حجم مورد نظر را در کمترین مقدار لازم بردارید که نیاز به باز گرداندن آن به ظرف اصلی نباشد.

^۱To Deliver

^۲To Contain



حتی برای تهیه محلولهای رقیق اسید مقادیر آب و اسید غلیظ را در استوانه مدرج روی هم نریزید، زیرا گرمای حاصل از هیدراتاسیون اسید باعث صدمه زدن به استوانه مدرج می‌شود. برای این کار مثلاً برای تهیه محلول ۱:۱ اسید سولفوریک، ابتدا یک حجم آب را توسط استوانه مدرج درون بشری که قبلاً با آب مقطر شسته شده است ریخته، سپس همان حجم اسید سولفوریک را توسط استوانه مدرج برداشته و قطره قطره به آب مقطر اضافه کنید، به این طریق محلول ۱:۱ اسید سولفوریک حاصل می‌شود.

جلسه سوم و چهارم: محلولسازی

محلولها

محلولها، مخلوطهای همگن هستند. محلولها را اغلب براساس حالت فیزیکی آنها طبقه‌بندی می‌کنند؛ محلولهای جامد، مایع و گازی را می‌توان تهیه کرد. متداولترین محلول گازی هوا می‌باشد. برخی از آلیاژها، محلولهای جامدند؛ سکه‌های نقره محلولهایی از مس حل شده در نقره هستند. محلولهای مایع متداولترین محلولها و از دیدگاه شیمییدانه‌ها، مهمترین آنها هستند.

معمولاً جزئی از یک محلول را که از لحاظ مقدار بیش از اجزاء دیگر است حلال و سایر اجزاء را حل شونده نامند. البته کاربرد این واژه‌ها اختیاری است و دقت چندانی ندارد.

برای یک محلول معین، مقدار ماده حل شونده در مقدار مشخصی از حلال یا مقدار حل شونده در مقدار مشخصی از یک محلول را غلظت ماده حل شونده گویند.

واحدهای مختلف غلظت محلولها:

غلظت یک ماده حل شونده در یک محلول را به شیوه‌های گوناگون می‌توان بیان کرد که در زیر به آنها اشاره می‌شود.

(۱) غلظت درصدی

شیمییدانه‌ها اغلب غلظتها را بر حسب درصد بیان می‌کنند. متأسفانه این شیوه به واسطه راههای متعددی که درصد اجزاء سازنده یک محلول را بیان می‌کند، می‌تواند منشا ابهام باشد. روشهای معمول عبارتند از:

$$(w/w) \text{ درصد وزنی} = \frac{\text{وزن ماده حل شده}}{\text{وزن محلول}} \times 100$$

$$(v/v) \text{ درصد حجمی} = \frac{\text{حجم ماده حل شده}}{\text{حجم محلول}} \times 100$$



$$(w/v) = \frac{\text{وزن ماده حل شده، گرم}}{\text{حجم محلول، میلی لیتر}} \times 100$$

درصد وزنی حجمی

لازم به تذکر است که مخرج کسر در هر یک از این روابط، به جای حلال به محلول اشاره دارد. به علاوه، دو رابطه اول، از واحدهای به کار رفته مستقل هستند (البته، به شرط آنکه، بین صورت و مخرج کسر هماهنگی باشد)، در حالی که برای سومی باید آحاد را ذکر کرد. از سه رابطه فوق، فقط درصد وزنی خاصیت عدم وابستگی به دما را دارد.

نکته مهم: درصد وزنی اغلب برای بیان غلظت تجارتی محلولهای آبی واکنشگرها به کار می رود؛ بنابراین، نیتریک اسید به صورت محلول ۷۰٪ به فروش می رسد، که می رساند در ۱۰۰ گرم محلول ۷۰ گرم HNO_3 وجود دارد.

درصد وزنی حجمی اغلب برای بیان ترکیب محلولهای آبی رقیق واکنشگرهای جامد به کار می رود؛ بنابراین، یک محلول آبی ۵٪ از نقره نیترات، معمولاً به محلولی اطلاق می شود که در ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۵ گرم نقره نیترات وجود دارد.

برای رفع ابهام، لازم است که نوع درصد ترکیب به کار رفته به روشنی مشخص شود. اگر نقصی در این اطلاعات باشد، در این صورت استفاده کننده ناچار خواهد بود که مطابق برداشت خود که کدام یک از انواع درصد می تواند باشد، تصمیم بگیرد.

۲) قسمت در میلیون^۱، قسمت در بلیون^۲

برای محلولهای بسیار رقیق، ساده تر است که غلظت را بر حسب قسمت در میلیون بیان کنیم.

$$\text{ppm} = \frac{\text{وزن ماده حل شده}}{\text{وزن محلول}} \times 10^6$$

^۱ ppm مخفف parts per million (قسمت در میلیون) است.

^۲ ppb مخفف parts per billion (قسمت در بلیون) است.



برای محلولهای باز هم رقیقتر به جای $۱۰^۶$ در معادله فوق، $۱۰^۹$ را به کار می‌برند؛ در این صورت نتایج بر حسب قسمت در بیلیون (ppb) بیان می‌شوند. اصطلاح قسمت در هزار (ppt)^۱ نیز گاهی به کار می‌رود.

نکته: اگر حلال آب باشد و مقدار ماده حل شده نیز چنان کم باشد که دانسیته محلول عملاً

$۱/۰۰ \text{ g/mL}$ باشد، ppm بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$\text{ppm} = \frac{\text{میلی گرم ماده حل شده}}{\text{لیتر محلول}}$$

(۳) توابع p

گاهی بهتر است که غلظت یک یون بر حسب لگاریتم منفی غلظت مولار آن یون بیان شود. متداولترین تابع p عبارت است از

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

عبارت داخل کروشه غلظت مولار یون هیدرونیوم است.

(۴) غلظت معمولی

غلظت معمولی که ارزش عملی کمتری دارد، عبارتست از وزن ماده با واحد گرم که در یک لیتر محلول وجود دارد. علامت آنرا معمولاً C می‌گیرند.

(۵) مولاریته یا غلظت مولار

مولاریته یا غلظت مولار که با (M) نشان داده می‌شود، عبارت است از تعداد وزن ملکول گرم (یا تعداد مول) از یک جسم حل شده در یک لیتر محلول. این غلظت را به صورت تعداد میلی مولهای جسم حل شده در یک میلی لیتر از محلول نیز تعریف می‌کنند.

مول (mol) کمیت اساسی است که یک شیمیدان تجزیه با آن سروکار زیادی دارد. یک مول برابر $۶/۰۲۳ \times ۱۰^{۲۳}$ ملکول از یک جسم می‌باشد. (این عدد بسیار بزرگ عدد آووگادرو نامیده

^۱ ppt مخفف parts per thousand (قسمت در هزار) است.



می‌شود.) اصطلاح مول را در یک مفهوم وسیع برای توصیف مقادیر ترکیبات ملکولی، عناصر آزاد و یونها به کار خواهیم برد. یک مول عبارت است از وزن فرمولی یک مولکول، عنصر یا یون که بر حسب گرم بیان می‌شود. به عبارت دیگر وزن تعداد 6.023×10^{23} عدد مولکول، یون یا عنصر یک مول ملکول، یون یا عنصر است که به صورت ملکول گرم، یون گرم یا عنصر گرم نامیده می‌شود. بنابراین:

$$\text{یک مول Na} = 22/99 \text{ گرم}$$

$$\text{یک مول Cl}^- = 35/45 \text{ گرم}$$

$$\text{یک مول Cl}_2 = 35/45 \times 2 = 70/90 \text{ گرم}$$

وزن فرمولی با جمع کردن وزنهای اتمی تمام اتمهایی که در فرمول شیمیایی ظاهر می‌شوند

محاسبه می‌گردد. برای مثال، وزن فرمولی Na_2SO_4 چنین محاسبه می‌شود:

$$(2 \times 22/99) + (32/06) + (4 \times 16/00) = 142/04$$

$$\text{یعنی یک مول Na}_2\text{SO}_4 = 142/04 \text{ گرم}$$

۶) مولالیت یا غلظت مولال

مولالیت یا غلظت مولال که با (m) نشان داده می‌شود عبارت است از تعداد مولهای ماده حل

شده در یک کیلوگرم حلال.

$$m = \frac{\text{تعداد مولهای ماده حل شده}}{\text{کیلوگرم حلال}}$$

می‌توان محلولهایی با مولالیت‌های معین تهیه کرد، به این ترتیب که وزن معینی از ماده حل

شده را در وزن قبلاً تعیین شده‌ای از حلال حل کرد. دقیق بودن غلظت‌های به دست آمده از این طریق

فقط بستگی به دقیق بودن ترازویی دارد که با آن عمل توزین انجام شده است. یکی از فواید مولالیت

مستقل بودن آن از درجه حرارت می‌باشد. یک محلول یک مولال که در 20°C تهیه شده در 100°C نیز،

در صورتی که هیچ مقدار ماده حل شده یا حلالی بر اثر گرما از بین نرود، یک مولال خواهد بود.



بنابر این، برای کارهای خیلی دقیق به علت کاهش مربوط به خطای حجم که در اثر تغییر دما صورت می‌گیرد، مولالیت به بر مولالیت ترجیح داده می‌شود. اما از آنجا که تهیه محلولهای مولار در آزمایشگاه با سرعت و سهولت انجام می‌شود، بیشتر از مولالیت استفاده می‌گردد.

(۷) نرمالیت یا غلظت نرمال

نرمالیت یا غلظت نرمال که آن را با (N) نشان می‌دهند، عبارت است از تعداد اکیوالانهای (هم ارزهای) ماده حل شده در یک لیتر محلول.

$$N = \frac{\text{تعداد اکیوالانهای جسم حل شده}}{\text{لیتر محلول}}$$

از نرمالیت نیز مانند مولالیت به اندازه زیادی در شیمی تجزیه کمی استفاده می‌شود. لذا به علت اهمیت زیاد این واحد غلظت و از آنجا که آگاهی از مفهوم اکیوالان یا وزن اکیوالانی باعث جلوگیری از خطا در آزمایشگاه می‌شود، این اصطلاح در اینجا روشن می‌گردد.

چگونگی تعریف نرمالیت و اکیوالان گرم (E_w) بستگی به نوع واکنش اعمال شده برای تجزیه دارد. بدین معنی که آیا واکنش تیتراسیون از نوع خنثی شدن، اکسایش- احیا، رسوبی و یا تشکیل کمپلکس است. پس تعریف وزن اکیوالانی یا وزن میلی اکیوالانی برای یک ماده همواره مبتنی بر چگونگی رفتار آن ماده در یک واکنش شیمیایی ویژه است. چنانچه نوع واکنش دقیقاً مشخص نباشد، ارزیابی وزن اکیوالانی غیرممکن خواهد بود. همچنین بدون در اختیار داشتن این اطلاعات، نمی‌توان غلظت محلولی را بر حسب نرمالیت بیان داشت.

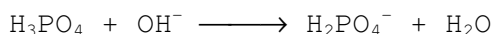
$$E_w = \frac{M}{n} = \frac{\text{جرم ملکولی ماده مورد نظر}}{\text{ظرفیت موثر}} = \text{اکیوالان گرم} = \text{وزن یک اکی والان از هر ماده}$$



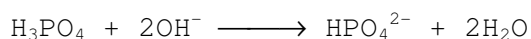
وزن اکیوالان^۱ ماده‌ای که در یک واکنش خنثی شدن شرکت می‌کند، وزنی از آن ماده است که در آن واکنش با یک مول یون هیدروژن ترکیب می‌شود و یا یک مول یون هیدروژن تولید می‌کند. وزن میلی اکیوالان^۲ برابر با یک هزارم وزن اکیوالان است.

برای اسیدها یا بازهای قوی و برای اسیدها و بازهایی که فقط یک یون هیدروژن (H^+) یا هیدروکسید (OH^-) فعال دارند، ظرفیت موثر آنها یک است. به عنوان مثال، وزن اکیوالانی پتاسیم هیدروکسید (KOH) و هیدروکلریک اسید (HCl) به ترتیب $۴۰/۰$ و $۳۶/۵$ گرم می‌باشد. یعنی یک اکیوالان گرم از هر یک از این مواد برابر با وزن ملکولی آنها می‌باشد. زیرا هر کدام از آنها فقط یک یون هیدروژن یا یک یون هیدروکسید فعال دارد. به همین نحو، می‌دانیم که در استیک اسید (CH_3COOH) فقط یک هیدروژن اسیدی وجود دارد، بنابر این، وزن ملکولی و وزن اکیوالانی این اسید نیز با هم برابر می‌باشد. باریم هیدروکسید $Ba(OH)_2$ یک باز قوی با دو یون هیدروکسید است که از یکدیگر قابل تمایز نیستند. این باز در هر واکنش اسید - باز، الزاماً با دو یون هیدروژن واکنش می‌دهد، پس ظرفیت موثر آن برابر دو است. یعنی وزن اکیوالانی آن برابر با نصف وزن ملکولی آن است. اسید سولفوریک (H_2SO_4) که یک اسید فوق العاده قوی است در هر واکنش اسید - باز با دو هیدروژن خود در واکنش شرکت می‌کند، پس ظرفیت موثر آن برابر دو است.

برای یک اسید چند عاملی که دارای دو یا چند هیدروژن با تمایلات متفاوت برای تفکیک شدن است، وضعیت دشوارتر است. به عنوان مثال، بعضی از معرفها (شناساگرها) هنگامی که فقط یکی از سه پروتون فسفریک اسید خنثی می‌شود، تغییر رنگ می‌دهند، یعنی،



عده‌ای دیگر از معرفها پس از خنثی شدن دو یون هیدروژن تغییر رنگ می‌دهند، یعنی،



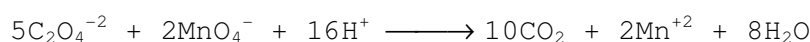
^۱Ew = eq wt. = equivalent weight

^۲mEw = meq Wt = milliequivalent weight



در تیتراسیون اول ظرفیت موثر فسفریک اسید برابر با یک است، در حالی که در تیتراسیون دوم ظرفیت موثر آن برابر دو است. تیتراسیون پروتون سوم فسفریک اسید جنبه کاربردی ندارد، پس با ظرفیت موثر ۳ آن سروکار نخواهیم داشت. بدون آگاهی از آنکه کدامیک از این واکنشها درگیر است، ارائه یک تعریف خالی از ابهام برای وزن اکیوالانی فسفریک اسید غیرممکن خواهد بود.

وزن اکیوالان در واکنشهای اکسایش - احیا عبارت است از وزنی که به طور مستقیم یا غیرمستقیم یک مول الکترون تولید یا مصرف می‌کند. بنابر این، ظرفیت موثر هر ماده‌ای که در واکنش اکسایش - احیا شرکت کرده است، برابر با تغییر عدد اکسیداسیون آن ماده است. به عنوان مثال، اکسایش یون اکسالات با پتاسیم پرمنگنات در محیط اسیدی را در نظر بگیرید.

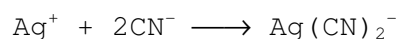


از آنجا که در این واکنش عنصر منگنز از حالت +۷ به حالت +۲ می‌رود، لذا تغییر عدد اکسیداسیون آن ۵ است، بنابر این وزن اکیوالان MnO_4^{-} یا Mn^{+2} برابر با یک پنجم وزن ملکولی آن است. به همین ترتیب اتم کربن در یون اکسالات از حالت +۳ به حالت +۴ اکسید شده است. از آنجا که هر یون اکسالات دو اتم کربن دارد، لذا ظرفیت موثر سدیم اکسالات برابر با دو است. از طرف دیگر چون CO_2 یک اتم کربن دارد، ظرفیت موثر آن برابر با یک است.

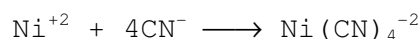
وزن اکیوالان برای یک نمک یا یک ماده شرکت کننده در یک واکنش رسوبی یا تشکیل کمپلکس برابر با آن وزنی از ماده است، که در صورت یک ظرفیتی بودن کاتیون، یک ملکول گرم، در صورت دو ظرفیتی بودن نصف ملکول گرم و در صورت سه ظرفیتی بودن ثلث ملکول گرم و الی آخر از کاتیون را مصرف و یا تولید نماید. بنابر این، مطابق آنچه که در اسیدها و قلیاها وزن اکیوالانی بر مبنای یک مول هیدروژن یا یک مول هیدروکسید تعریف شد، در اینجا یک مول از کاتیون یک ظرفیتی مورد نظر است. یعنی ظرفیت موثر در ماده شرکت کننده در یک واکنش رسوبی یا تشکیل کمپلکس برابر با بار مثبتی است که به ازاء یک مول از آن ماده در واکنش شرکت می‌کند.



مثلاً در واکنش زیر به ازاء هر دو مول CN^- یک بار مثبت واکنش می‌دهد، یعنی به ازاء هر مول CN^- یک دوم بار مثبت شرکت می‌کند پس ظرفیت موثر CN^- برابر با یک دوم است. ظرفیت موثر Ag^+ برابر یک است، چون به ازاء یک مول از آن یک بار مثبت شرکت می‌کند. ظرفیت موثر $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ نیز برابر یک است، چون به ازاء یک مول از آن یک بار مثبت شرکت می‌کند.



در واکنش زیر به ازاء هر چهار مول CN^- دو بار مثبت واکنش می‌دهد، یعنی به ازاء هر مول CN^- یک دوم بار مثبت شرکت می‌کند پس ظرفیت موثر CN^- برابر با یک دوم است:



ظرفیت موثر Ni^{+2} برابر دو است، چون به ازاء یک مول از آن دو بار مثبت شرکت می‌کند. ظرفیت موثر $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ نیز برابر دو است، چون به ازاء یک مول از آن دو بار مثبت شرکت می‌کند.

بنابر این، برای تهیه یک محلول با نرمالیه مشخص، ابتدا باید وزن اکیوالانی ماده مورد نظر را به دست آورد. سپس از حل کردن تعداد مشخصی از وزنهای اکیوالانی نرمالیه مورد نظر را به دست آورد.

به طور کلی واحدهای غلظت را می‌توان در جدول شماره ۲ خلاصه کرد.

جدول شماره ۲- واحدهایی برای بیان غلظت محلولها

تعریف	علامت	نام واحد
وزن ماده حل شده $\times 100$ وزن محلول	%W/W	درصد وزنی
حجم ماده حل شده $\times 100$ حجم محلول	%V/V	درصد حجمی
وزن ماده حل شده $\times 100$ حجم محلول	%W/V	درصد وزنی - حجمی
میلی گرم ماده حل شده	ppm	قسمت در میلیون
لیتر محلول		
گرم ماده حل شده	C	غلظت معمولی (گرم بر لیتر)
لیتر محلول		
تعداد مولهای ماده حل شده	M	مولار
لیتر محلول		
تعداد مولهای ماده حل شده	m	مولال
کیلوگرم حلال		
تعداد اکیوالان ماده حل شده	N	نرمال
لیتر محلول		

محاسبات شیمیایی با استفاده از ضریب تبدیل

در هر اندازه‌گیری باید واحد را به عنوان بخش جدایی ناپذیر سنجش، ذکر کرد. اگر بگوییم وزن یک شی ۵/۰ است، منظور ما روشن نخواهد بود. منظور از این مقدار چیست: ۵/۰g، ۵/۰kg یا ۵/۰ پوند؟ کاربرد دقیق واحدها، مسئله را ساده می‌کند و از احتمال خطا می‌کاهد.

نماد واحدهای مربوط به ارقام به کار رفته در محاسبات نیز باید مانند اعداد، دستخوش عملیات ریاضی مشابه شوند. در هر محاسبه‌ای، واحدهای یکسان در صورت و مخرج باید حذف شوند و واحدهای باقیمانده به صورت بخشی از پاسخ نشان داده شوند. اگر پاسخ مسئله دارای واحدهای مورد نظر نباشد، خطایی در محاسبه رخ داده است.

بسیاری از مسائل را با استفاده از یک یا چند ضریب تبدیل^۱ می‌توان حل کرد. این ضرایب از یک تساوی استخراج می‌شوند و برای تغییر واحد یک سنجش به کار می‌روند. برای مثال، فرض کنید می‌خواهیم بدانیم ۰/۵ مول سدیم سولفات چند گرم وزن دارد. می‌دانیم جرم مولکولی سدیم سولفات (Na_2SO_4) ۱۲۴/۰۴ است. یعنی یک مول Na_2SO_4 برابر ۱۲۴/۰۴ گرم است. ضریب تبدیل مورد نیاز برای حل این مسئله از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4 = 124.04 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$$

اگر دو طرف تساوی را بر $1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4$ تقسیم کنیم خواهیم داشت:

$$\frac{124.04 \text{ g Na}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4} = 1$$

ضریب ($124.04 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 / 1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4$) برابر با ۱ است، زیرا صورت و مخرج کسر

برابرند. مسئله مورد نظر را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

$$X \text{ g Na}_2\text{SO}_4 = 0.5 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4$$

¹ conversion factor

با ضرب کردن در ضریب تبدیل به دست آمده می‌توان مسئله را حل کرد:

$$X \text{ g Na}_2\text{SO}_4 = 0.5 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4 \times \frac{142.04 \text{ g Na}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4} = 71.02 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$$

چون ضریب تبدیل برابر ۱ است، این عمل تغییری در مقدار کمیت داده شده نمی‌دهد. توجه داشته باشید که نشانه‌های $\text{mol Na}_2\text{SO}_4$ حذف شده‌اند و پاسخ مسئله با واحد دلخواه، یعنی Na_2SO_4 بیان شده است. ضریب تبدیل دیگری نیز می‌توان از رابطه به دست آورد:

$$1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4 = 142.04 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$$

با تقسیم کردن دو طرف معادله بر $142.04 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$:

$$1 = \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{142.04 \text{ g Na}_2\text{SO}_4}$$

این ضریب که با ۱ برابر است، عکس ضریب قبلی می‌باشد و برای تبدیل گرم Na_2SO_4 به تعداد مولهای آن به کار می‌رود. برای مثال، $2/0$ گرم Na_2SO_4 برابر با چند مول است را به صورت زیر حل می‌کنیم:

$$X \text{ mol Na}_2\text{SO}_4 = 2.0 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{142.04 \text{ g Na}_2\text{SO}_4} = 0.014 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4$$

به این ترتیب یک معادله تساوی بین دو واحد، می‌تواند برای استخراج دو ضریب تبدیل به کار رود. این ضرایب عکس یکدیگرند. برای حل یک مسئله، ضریب تبدیل درست آن است که منجر به حذف واحدی شود که قرار است کنار گذاشته شود. توجه کنید که در این مورد، واحد حذف شونده در مخرج ضریب تبدیل است.



اگر ضریب تبدیل نادرستی برای حل یک مسئله به کار رود، واحد مربوط به پاسخ مسئله، همان واحد مورد نظر نخواهد بود. برای مثال، اگر ضریب به کار رفته در حل معادله قبلی عکس ضریب درست بود، نتیجه چنین می‌شد:

$$X \text{ mol Na}_2\text{SO}_4 = 2/0 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \times \frac{142/04 \text{ g Na}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4} = 284/08 \text{ g}^2/\text{mol Na}_2\text{SO}_4$$

این پاسخ اگرچه از نظر ریاضی درست است، نه مفید است و نه به پرسش مورد نظر پاسخ می‌دهد. چون این پاسخ فاقد واحدهای دلخواه است، فوراً می‌توان به وقوع اشتباه پی برد.

حل برخی از مسائل، مستلزم به کارگیری چندین ضریب تبدیل است. اگر بخواهیم بدانیم در 2/0 گرم Na_2SO_4 چند مول Na^+ وجود دارد، می‌توان مسئله را به صورت زیر حل کرد.

در ابتدا می‌توان با استفاده از ضریب تبدیل گفته شده وزن Na_2SO_4 را به تعداد مولهای Na_2SO_4 ربط داد:

$$1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4 = 142/04 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$$

$$\frac{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{142/04 \text{ g Na}_2\text{SO}_4} = 1$$

$$X \text{ mol Na}_2\text{SO}_4 = 2/0 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{142/04 \text{ g Na}_2\text{SO}_4}$$

ضرب کردن مقدار داده شده در این ضریب تبدیل، گرم Na_2SO_4 را به تعداد مولهای Na_2SO_4 تبدیل می‌کند اما حل مسئله کامل نمی‌شود، یعنی هنوز به تعداد مولهای Na^+ نرسیده‌ایم. طبق فرمول مشخص است که در هر مول Na_2SO_4 ، دو مول Na^+ وجود دارد، در نتیجه مشخص می‌شود که ضریب مورد نیاز برابر با $(2 \text{ mol Na}^+ / 1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4)$ می‌باشد:

$$X \text{ mol Na}^+ = 2/0 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{142/04 \text{ g Na}_2\text{SO}_4} \times \frac{2 \text{ mol Na}^+}{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4} = 0/028 \text{ mol Na}^+$$



روش ضریب تبدیل در حل مسئله

الف) اگر مقدار مورد نظر یک نسبت نباشد:

- ۱- واحد بیان پاسخ مسئله، یک علامت تساوی، و کمیتی که در مسئله داده شده و حل مسئله بر آن استوار است را بنویسید.
- ۲- ضریب تبدیلی به دست آورید که واحد مخرج آن با واحد کمیت داده شده یکسان باشد. این ضریب را می‌توان از اطلاعات داده شده در مسئله یا از تعریف یک واحد به دست آورد.
- ۳- ضریب تبدیل را بعد از کمیت داده شده (نوشته در مرحله ۱)، برای انجام عمل ضرب بنویسید. واحدها را حذف کنید. پس از انجام این عمل ضرب، پاسخ مسئله بر حسب واحد موجود در صورت ضریب تبدیل بیان خواهد شد.
- ۴- اگر واحد به دست آمده، واحد مورد نظر نبود، ضریب تبدیل‌های دیگری باید به کار گرفت. واحد مربوط به مخرج هر ضریب باید با واحد مربوط به صورت قبل از آن حذف شود.
- ۵- این عمل را تا جایی ادامه دهید که تنها واحد باقیمانده همان واحد مورد نظر باشد.
- ۶- با انجام عملیات ریاضی مشخص شده، پاسخ مسئله را به دست آورید.

ب) اگر مقدار مورد نظر یک نسبت باشد:

- ۱- واحدهای بیان مسئله (به صورت نسبت خواهند بود)، یک علامت تساوی، و نسبتی با همان صورت کلی خواسته شده (برای مثال، mol/L) و قابل استخراج از داده‌های مسئله را بنویسید.
- ۲- یک یا چند ضریب تبدیل برای تبدیل واحدهای مربوط به نسبت داده شده به واحدهای دلخواه به دست آورید.
- ۳- ضرایب تبدیل را بعد از نسبت داده شده در مسئله بنویسید. در برخی موارد، واحد مربوط به صورت نسبت با واحدهای مخرج کمیت داده شده حذف خواهد شد. در موارد دیگر، واحدهای مربوط به مخرج ضریب با واحدهای موجود در صورت کمیت داده شده حذف خواهند شد.
- ۴- عملیات ریاضی مشخص شده را انجام دهید و پاسخ مسئله را با واحدهای خواسته شده به دست آورید.

مثال در مورد غلظت معمولی:

۰/۸ گرم سود (NaOH) در ۲۰ mL محلول وجود دارد. غلظت معمولی این محلول چقدر است؟

$$\text{gNaOH/L} = \frac{0.8 \text{ gNaOH}}{20 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 40 \text{ gNaOH/L}$$

مثال در مورد مولاریته:

روش تهیه ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱۰ مولار سدیم کربنات را از نمک جامد آن با درجه خلوص ۹۷٪ بنویسید.

تذکر شماره ۱: هنگام تهیه محلول با مولاریته یا نرمالیه مشخص از ماده جامد آن یا از محلولهای غلیظ تجارتي، حتماً باید درجه خلوص ماده، تعداد آب هیدراته و دانسیته آن را در محاسبه شرکت داد. در صورتی که ماده اولیه‌ای که می‌خواهیم از آن محلول تهیه کنیم جامد باشد باید وزن آن را برحسب گرم بدست آورد و اگر مایع یا محلول باشد باید حجم آنرا برحسب میلی‌لیتر بدست آورد.

تذکر شماره ۲: همیشه درجه خلوص را روی قوطی مواد به صورت درصد وزنی - وزنی می‌نویسند. مثلاً درجه خلوص ۹۷٪ به این معنی است که در ۱۰۰ گرم از این ماده ۹۷ گرم سدیم کربنات خالص وجود دارد و ۳ گرم هم ناخالصی وجود دارد.

حل مسئله: محلول ۰/۱ مولار بدین معنی است که در هر لیتر محلول، ۰/۱ مول از ماده مورد نظر وجود دارد. از آنجائیکه حجم محلول برحسب میلی‌لیتر داده شده است بهتر است بجای لیتر از هزار میلی‌لیتر استفاده کرد. یعنی ۰/۱ مول Na_2CO_3 در هر هزار میلی‌لیتر وجود دارد. با ضرب کردن حجم محلول در غلظت آن تعداد مولهای Na_2CO_3 باقی می‌ماند.

سپس باید با استفاده از جرم ملکولی Na_2CO_3 ، تعداد مولهای آنرا به وزن Na_2CO_3 ربط داد. اما باید دید این مقدار خالص در چقدر ماده ناخالص وجود دارد. برای این منظور باید درصد خلوص ترکیب را در نظر گرفت. درصد خلوص این نمک ۹۷٪ است، یعنی در هر صد گرم نمک ناخالص، ۹۷



گرم از ماده خالص وجود دارد. با استفاده از این ضرایب تبدیل و طبق فرمول زیر می‌توان وزن سدیم کربنات ناخالص مورد نیاز برای تهیه این محلول را محاسبه کرد.

$$gNa_2CO_3 = \frac{0.10 \text{ mol } Na_2CO_3}{1000 \text{ mL}} \times 250 \text{ mL} \times \frac{106 \text{ g } Na_2CO_3}{1 \text{ mol } Na_2CO_3} \times \frac{100 \text{ g } Na_2CO_3 \text{ ناخالص}}{97 \text{ g } Na_2CO_3} = 2.73 \text{ g } Na_2CO_3 \text{ ناخالص}$$

مقدار ۲/۷۳ گرم از نمک فوق بدقت وزن شده در بالن ژوژه ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته می‌شود. با افزودن آب مقطر حل کرده و سپس به حجم رسانده می‌شود.

مثال در مورد مولالیت:

مولالیت محلولی را که از حل شدن ۱/۰۰ گرم اوره $\{CO(NH_2)_2\}$ در ۴۸/۰ گرم آب مقطر به وجود می‌آید، محاسبه کنید.

حل: برای به دست آوردن تعداد مولهای جسم حل شده باید بدانیم که:

$$\text{گرم } 60.06 = \text{یک مول } CO(NH_2)_2$$

$$\frac{\text{اوره mol}}{\text{آب Kg}} = \frac{1.00 \text{ g اوره}}{48.0 \text{ g آب}} \times \frac{1 \text{ mol اوره}}{60.06 \text{ g اوره}} \times \frac{1000 \text{ g آب}}{1 \text{ Kg آب}} = 0.348 \frac{\text{mol اوره}}{\text{آب Kg}}$$

بنابر این، اگر ۱/۰۰ گرم اوره در ۴۸/۰ گرم آب مقطر حل شود، یک محلول ۰/۳۴۸ مولال حاصل می‌شود.

مثال در مورد نرمالیت:

طرز تهیه ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول پتاسیم پرمنگنات ۰/۱۰ نرمال را از پتاسیم پرمنگنات با خلوص ۹۷٪ بیان کنید؟ (محصول واکنش Mn^{+2} می‌باشد)

در اینجا عدد اکسیداسیون منگنز از +۷ در MnO_4^- به +۲ در Mn^{+2} رسیده است، پس ظرفیت موثر آن برابر پنج است.

$$\text{وزن اکیوالانی KMnO}_4 = E_w = \frac{M}{n} = \frac{158/0.3}{5} = 31/60.6 \text{ گرم}$$

در یک لیتر (۱۰۰۰ میلی لیتر) از محلول ۰/۱۰N پتاسیم پرمنگنات ۰/۱۰ اکیوالان پتاسیم پرمنگنات موجود است، داریم:

$$g\text{KMnO}_4 = \frac{0/10 \text{ eq KMnO}_4}{1000 \text{ mL}} \times 250 \text{ mL} \times \frac{31/60.6 \text{ g KMnO}_4}{1 \text{ eq KMnO}_4} \times \frac{100 \text{ g KMnO}_4 \text{ ناخالص}}{97 \text{ g KMnO}_4} = 0/81 \text{ g KMnO}_4 \text{ ناخالص}$$

مقدار ۰/۸۱ گرم از نمک فوق در بالن ۲۵۰ میلی لیتر با آب مقطر حل و به حجم رسانده می شود.

مثال: برای تهیه ۲۵۰ mL محلول HNO₃ با غلظت ۲/۰N چه وزنی از محلول نیتریک اسید غلیظ ۷۰٪ لازم است؟ اگر چگالی نیتریک اسید غلیظ، ۱/۴۲ g/mL باشد، چه حجم از این اسید مصرف می شود؟

نکته: توضیحی در مورد دانسیته و سنگینی ویژه

دانسیته یک ماده جرم آن را در واحد حجم بیان میکند، در حالی که سنگینی ویژه یک ماده برابر با نسبت جرم ماده به جرم آب هم حجم آن در ۴°C است. در سیستم SI، دانسیته دارای واحد کیلوگرم بر لیتر یا گرم بر میلی لیتر می باشد. از طرف دیگر، سنگینی ویژه بدون واحد است و لذا متکی به هیچ سیستم واحدی نیست و به همین دلیل به طور وسیعی در تشریح مشخصات اقلام تجارتي به کار می رود. نظر به اینکه دانسیته آب در ۴°C دقیقاً ۱/۰۰ گرم بر میلی لیتر است، لذا دانسیته و سنگینی ویژه، از نقطه نظر عملی، به جای هم به کار می روند. در تهیه محلولهای مورد نظر از محلول واکنشگرهای تجارتي، پس از محاسبه وزن محلول (گرم ناخالص)، وزن حاصل را توسط دانسیته به حجم محلول ربط می دهیم.

$$g\text{HNO}_3 = \frac{2/0 \text{ eq HNO}_3}{1000 \text{ mL}} \times 250 \text{ mL} \times \frac{63/0 \text{ g HNO}_3}{1 \text{ eq HNO}_3} \times \frac{100 \text{ g HNO}_3 \text{ محلول غلیظ}}{70 \text{ g HNO}_3} = 45/0 \text{ g HNO}_3 \text{ محلول غلیظ}$$

برای تبدیل این مقدار به حجم اسید غلیظ برحسب میلی لیتر، به طریق زیر عمل می کنیم:

$$\text{mL HNO}_3 \text{ غلیظ} = 45/0 \text{ g HNO}_3 \text{ محلول غلیظ} \times \frac{1/0 \text{ mL HNO}_3 \text{ محلول غلیظ}}{1/42 \text{ g HNO}_3 \text{ محلول غلیظ}} = 31/7 \text{ mL HNO}_3 \text{ غلیظ}$$

نمونه سؤالات مربوط به محلولسازی

غلظت درصدی:

۱- طرز تهیه ۲۵۰ mL آمونیاک ۸٪ (w/v) از محلول تجارتي ۳۲٪ و دارای دانسیته ۰/۸۸ g/mL را شرح دهید؟

۲- چه مقدار شکر را باید در ۶۰ گرم آب حل کنیم تا محلول ۲۵٪ بدست آید؟

۳- دانسیته محلول سولفوریک اسید ۴۴٪ برابر با ۱/۳۴ g/mL است. چند گرم H_2SO_4 در ۶۰ mL از این محلول وجود دارد؟

۴- ۵۰ گرم $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ در ۲۵۰ گرم آب حل شده است. درصد وزنی سولفات فرو متبلور و بدون آب را در محلول حساب کنید؟

۵- معین کنید چه مقدار سولفوریک اسید غلیظ (درصد وزنی ۹۷/۵ و سنگینی ویژه ۱/۸۴) و چه مقدار آب برای ساختن ۱۰ لیتر سولفوریک اسید با سنگینی ویژه ۱/۲۸ و درصد وزنی ۳۷/۳۶ (اسید باطری) لازم است؟

۶- چند گرم آب باید به ۲۰۰ میلی لیتر محلول ۳۰٪ سدیم هیدروکسید با سنگینی ویژه ۱/۳۳ اضافه کرد تا محلول ۱۰٪ سدیم هیدروکسید حاصل شود؟

۷- دانسیته محلول آب اکسیژنه تجارتي ۱/۱۱ g/mL و دارای ۳۰٪ وزنی آب اکسیژنه می باشد. چه حجم از این نمونه برای تهیه ۳ لیتر آب اکسیژنه ۵٪ (۱/۰۱۳ g/mL) لازم است؟

۸- چند میلی لیتر آب مقطر باید به X mL هیدروکلریک اسید ۱۲M افزود تا ۱۰۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۲/۰M تهیه گردد؟

قسمت در میلیون:

۹- ۵۰ mL محلول ۱٪ (وزنی-حجمی) از $K_4\{Fe(CN)_6\}$ نسبت به k^+ چند ppm است؟

توابع p.

۱۰- مقدار تابع p را برای هر یک از یونها در محلولهای زیر محاسبه کنید؟

(الف) $0.01M$ نسبت به $NaBr$.

(ب) $0.01M$ نسبت به $BaBr_2$.

(ج) $10^{-3}M \times 3/5$ نسبت به $Ba(OH)_2$.

(د) $10^{-2}M \times 5/2$ نسبت به $CaCl_2$ و $10^{-2}M \times 3/6$ نسبت به $BaCl_2$.

۱۱- مقادیر تابع p- زیر را به غلظت مولی تبدیل کنید؟

(الف) $pH = 8/67$ (ب) $pOH = 0/125$ (ج) $pBr = 0/34$

(د) $pNO_3 = 7/77$ (هـ) $pMnO_4 = 0/025$

مولاریته:

۱۲- طرز تهیه ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول NH_3 ۶/۰ مولار را از محلول غلیظ آن شرح دهید. بر چسب روی

بطری آمونیاک تجاری مشخص می‌کند که سنگینی ویژه آن ۰/۹ و درصد وزنی آن ۲۷٪ است.

۱۳- طرز تهیه محلولهای زیر را شرح دهید:

(الف) ۷۵۰ میلی‌لیتر محلول $K_4Fe(CN)_6$ ۰/۰۱۵۰M از ماده جامد $K_4Fe(CN)_6$ با خلوص ۹۵٪

(ب) ۳۰۰ میلی‌لیتر محلول K^+ ۰/۰۱۵۰M از ماده جامد $K_4Fe(CN)_6$ با خلوص ۹۵٪

(ج) ۱۶/۰ لیتر محلول $BaCl_2$ ۰/۰۲۰۰M از ماده جامد $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ با خلوص ۹۷٪

(د) ۱۰۰mL سولفوریک اسید ۰/۳N از محلول تجاری که دارای خلوص ۹۸٪ است و هر ۵mL از این

محلول ۸/۲g وزن دارد

۱۴- محلولی را با حل کردن دقیقاً ۲/۴۲ گرم از $MgCl_2$ در آب و رقیق نمودن تا ۲/۰۰ لیتر، تهیه

کرده‌اند. موارد زیر را محاسبه کنید:

(الف) غلظت فرمال $MgCl_2$

(ب) غلظت مولار Cl^-

(ج) درصد وزنی - حجمی $MgCl_2$

(د) درصد وزنی - وزنی $MgCl_2$ را در صورتی که دانسیته محلول ۱/۰۱ گرم بر میلی‌لیتر باشد

ه) تعداد میلی مولهای Mg^{2+} را در ۲۵/۰ میلی لیتر از محلول

۱۵- طرز تهیه محلولهای زیر را شرح دهید:

الف) ۱۰۰ میلی لیتر محلول $AgNO_3$ ، ۰/۱۰ مولار از محلول $AgNO_3$ ، ۰/۴۴۱ مولار

ب) ۵/۰۰ لیتر محلول K^+ ۰/۰۱۵۰M از یک محلول K_2SO_4 ۰/۷۰۰M

ج) ۵۰۰ میلی لیتر محلول $KMnO_4$ ۱/۰۰٪ (وزنی-حجمی) از یک محلول $KMnO_4$ ۱/۲۱M

۱۶- هیدروکلریک اسید غلیظ دارای سنگینی ویژه ۱/۱۸۵ و ۳۶/۵٪ (وزنی) HCl می باشد.

الف) چند میلی لیتر گاز HCl (در شرایط متعارفی S.T.P) در ۱/۰۰ لیتر واکنشگر غلیظ وجود دارد؟

ب) چگونگی تهیه ۱/۵۰ لیتر HCl تقریباً ۰/۳۰M را از واکنشگر غلیظ شرح دهید.

۱۷- مولاریته یک محلول ۲۹٪ وزنی H_2SO_4 برابر با ۳/۵۸M است. دانسیته این محلول را محاسبه کنید؟

مولالیه:

۱۸- مولالیه محلول ۶۷٪ ساکارز ($C_{12}H_{22}O_{11}$) را پیدا کنید؟

۱۹- مولالیه یک محلول ۱۵٪ سولفوریک اسید را که سنگینی ویژه آن ۱/۱۰ می باشد را پیدا کنید؟

۲۰- چه مقدار گلوکز ($C_6H_{12}O_6$) را باید در ۱۵۰mL آب حل کرد تا محلول ۰/۳۴m گلوکز بدست آید؟
(دانسیته آب ۱g/mL فرض شود)

نرمالیه:

۲۱- طرز تهیه ۱۰۰ میلی لیتر از محلولهای زیر را بنویسید.

الف) محلول $K_2Cr_2O_7$ N ۰/۲۵ از ماده جامد $K_2Cr_2O_7$ با خلوص ۹۶٪. در صورتی که محصول واکنش Cr^{3+} باشد

ب) محلول H_3PO_4 N ۰/۲ از محلولی با خلوص ۸۵٪ و دانسیته ۱/۷g/mL. در صورتی که محصول واکنش HPO_4^{2-} باشد.

ج) محلول KI N ۰/۰۲ از ماده جامد KI با خلوص ۹۷٪. در صورتی که محصول واکنش I_2 باشد.



د) محلول KI، 0.04 N از ماده جامد KI با خلوص 97% در صورتی که محصول واکنش AgI باشد.

۲۳- چه حجم از پرکلریک اسید $12/1\text{ N}$ باید تا یک لیتر رقیق شود تا محلول 0.1 نرمال بدست آید؟

۲۴- چه حجم سود 0.6 N بایستی به 750 mL سود 0.2 N اضافه شود تا محلول 0.3 N حاصل شود؟

کوناگون:

۲۵- غلظت متوسط سیلیس (SiO_2) در رودخانه‌های دنیا 15 ppm است. با فرض آنکه دانسیته آب $1/00$ گرم بر میلی‌لیتر است، غلظت مولار سیلیس را محاسبه کنید.

۲۶- طرز تهیه 2 لیتر محلول 25 ppm نسبت به Na^+ از یک محلول Na_3PO_4 0.3 M را بنویسید؟

۲۶- 20 mL محلول 0.2 M از $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ نسبت به یون کلر چند ppm است؟

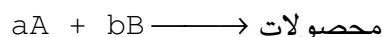
۲۷- هیدروکلریک اسید غلیظ 36% است و دانسیته آن 1.18 g/mL است، نرمالیه، مولاریته و مولالیه آن را به دست آورید.

جلسه پنجم و ششم: تیتراسیون^۱ اسید و باز

تیتراسیون یکی از روشهای سریع و دقیق بوده و به طور وسیعی برای اندازه‌گیری مقدار جسم در یک محلول به کار می‌رود. در تیتراسیون، حجم معینی از جسم مجهول (تیترا شونده) را در یک ارلن مایر ریخته و از بورت به اندازه معادل شیمیایی آن از یک محلول استاندارد (تیترا کننده) اضافه می‌کنند. بعد با دانستن حجم محلول استاندارد مصرف شده که غلظت آن معلوم است، غلظت محلول مجهول را محاسبه می‌کنند.

این طریقه را تیتراسیون مستقیم نامند، در تیتراسیون غیرمستقیم مقدار اضافی از یک محلول استاندارد به حجم معینی از جسم مجهول اضافه می‌شود و سپس زیادی آن را توسط یک استاندارد دیگر تیترا کرده و از کم کردن این دو حجم، حجم استاندارد را که برای جسم مجهول مصرف شده پیدا می‌کنند.

تیتراسیون براساس یک واکنش شیمیایی که به صورت زیر نشان داده می‌شود، پایه‌گذاری می‌گردد.



در اینجا A جسم تیتراکننده، B جسم تیتراشونده و a و b تعداد مولهای هر یک از آنها می‌باشد.

حداقل شرایط لازم در تیتراسیون عبارتند از:

- ۱- واکنش باید استوکیومتری باشد، یعنی در واکنش باید نسبتی بین a و b برقرار باشد.
- ۲- سرعت واکنش شیمیایی باید سریع باشد، بطوری که بتوان تیتراسیون را به سرعت انجام داد.
- ۳- واکنش باید کمی باشد. برای صحت تجزیه، واکنش باید پس از افزایش مقدار استوکیومتری تیتراکننده حداقل به میزان ۹۹/۹٪ کامل باشد.

^۱titration



۴- برای تشخیص نقطه پایان باید روش مناسب وجود داشته باشد. این روش به طور تجربی توسط تغییر رنگ معرف یا توسط تغییراتی در خواص فیزیکی یا الکتروشیمیایی محلول تعیین می‌شود.

روشهای تیتراسیون را می‌توان به چندین دسته مهم تقسیم کرد که عبارتند از:

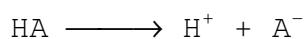
- ۱- تیتراسیون اسید - باز
- ۲- تیتراسیون رسوبی
- ۳- تیتراسیون تشکیل کمپلکس
- ۴- تیتراسیون اکسایش - احیا

در این آزمایشگاه، برای هر یک از روشهای فوق یک یا چند آزمایش در نظر گرفته شده است، که با اجرای آنها می‌توان اطلاعات تئوری را که در درس شیمی تجزیه فرا گرفته‌اید، تکمیل کرده و مسائلی نیز که در عمل با آن مواجه می‌شوید حل گردد.

تیتراسیونهای اسید - باز

در تیتراسیون اسید - باز یا تیتراسیون خنثی شدن^۱، واکنش بین یک اسید و یک باز اتفاق می‌افتد. مطابق ساده‌ترین تعریف، کلمه اسید به اجسام دارای هیدروژن اطلاق می‌شود که در اثر حل شدن در آب به یون H^+ و یک آنیون تفکیک می‌شوند. کلمه باز به اجسامی گفته می‌شود که دارای هیدروکسیل بوده و در آب به یون OH^- و یک کاتیون تفکیک می‌شوند. بر حسب تعریف برونشتد و لوری بازها ترکیباتی هستند که میتوانند H^+ جذب کنند.

قدرت یک اسید یا یک باز بستگی به درجه تفکیک آن دارد. اسیدها و بازهای قوی را می‌توان صد در صد تفکیک‌پذیر در نظر گرفت. اسیدها و بازهای ضعیف به طور ناقص تفکیک شده و برای آنها می‌توان رابطه تعادلی بکار برد. مثلاً برای اسید ضعیف یک پروتونه داریم،

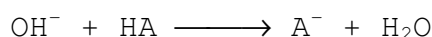


^۱ neutralization reaction

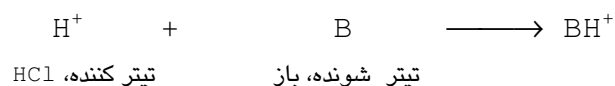


$$ka = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

صدها ترکیب معدنی و آلی می‌توانند توسط تیتراسیونی که بر پایه خواص اسیدی یا بازی پایه‌گذاری شده‌اند، تعیین مقدار گردند. اسیدها توسط تیتراسیون با یک باز قوی استاندارد (با غلظت معین) مانند سدیم هیدروکسید تعیین مقدار می‌شوند.



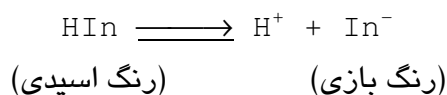
بازها توسط تیترکردن با یک محلول اسید قوی استاندارد (با غلظت معین) مانند هیدروکلریک اسید یا پرکلریک اسید تعیین مقدار می‌گردند:

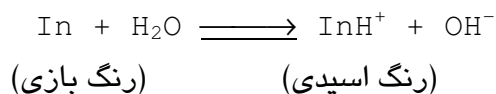


حجمی از تیترانت که برای واکنش کامل با ماده مورد تجزیه در تیترشونده لازم است، نقطه هم‌ارزی تیتراسیون نامیده می‌شود. این نقطه را می‌توان در طی تیتراسیون با مشاهده تغییر رنگ معرف که قبل از شروع تیتراسیون به تیترشونده اضافه شده تعیین نمود. در بعضی موارد، تیترکننده و یا تیتر شونده، در طی واکنش شیمیایی تغییر رنگ می‌دهد، که در این صورت استفاده از معرف برای تعیین نقطه هم‌ارزی ضروری نمی‌باشد. تعیین نقطه هم‌ارزی با استفاده از معرف، نقطه پایانی تیتراسیون نامیده می‌شود. تحت شرایط مطلوب، نقطه هم‌ارزی و نقطه پایانی برابر هستند. در اکثر تجزیه‌های عملی نقطه پایانی تقریباً مساوی نقطه هم‌ارزی است ولی کاملاً با آن برابر نخواهد بود

معرفهای شیمیایی اسید و باز:

معرفهای شیمیایی اسید و باز معمولاً ترکیبات آلی هستند که وزن ملکولی زیاد دارند و در آب یا حلالهای دیگر مثل اسید یا باز ضعیف عمل می‌کنند و از این جهت حالت تعادلی را که نشان میدهند تقریباً مشابه حالت تعادل یک اسید ضعیف یا یک باز ضعیف در یک حلال است.





رنگ حالت یونیزه شده یک معرف با رنگ غیریونیزه آن متفاوت است. ثابت یونیزه شدن آن را ثابت معرف (ایندیکاتور) نامند.

$$K_{\text{In}} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

$$[\text{H}^+] = K_{\text{In}} \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

رنگ معرف بستگی به نسبت غلظت فرم HIn به غلظت فرم In^- دارد و چون K_{In} مقدار ثابتی

است از این رو نسبت $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$ بستگی به غلظت یون هیدروژن دارد. pH محلول بصورت زیر محاسبه میشود.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log K_{\text{In}} \times \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = -\log K_{\text{In}} - \log \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

اگر محلولی شامل دو جزء رنگی A و B باشد برای یک چشم عادی رنگ A وقتی از رنگ B تمیز داده میشود که شدت رنگ A تقریباً ده برابر شدت رنگ B باشد و بالعکس اگر شدت رنگ B ده برابر بزرگتر از شدت رنگ A باشد رنگ B از A قابل تشخیص است. از این رو برای یک معرف رنگ اسیدی وقتی قابل رؤیت است که:

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \leq \frac{1}{10}$$

و رنگ بازی وقتی مشاهده میشود که:

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \geq \frac{10}{1}$$



بعبارت دیگر اگر $[H^+] = 10K_{In}$ باشد، معرف رنگ اسیدی و اگر $[H^+] = 0.1K_{In}$ باشد، معرف رنگ بازی را نشان میدهد.

اگر در رابطه pH بجای نسبت $\frac{[In^-]}{[HIn]}$ یکبار $\frac{1}{10}$ و یکبار $\frac{10}{1}$ را قرار دهیم، خواهیم داشت:

$$pH = pK_{In} + \log \frac{1}{10} = pK_{In} - 1$$

$$pH = pK_{In} + \log \frac{10}{1} = pK_{In} + 1$$

یا بطور کلی: $pH = pK_{In} \pm 1$

از روی رابطه اخیر میتوان با در دست داشتن pH محیط نوع معرف را که باید برای تشخیص رنگ یا ایجاد تغییر رنگ بکار برده شود را مشخص کرد. چنانچه محدوده pH مربوط به تغییر رنگ معرف، pH نقطه هم ارزی تیتراسیون را شامل نگردد در این صورت موجب بروز خطا در تیتراسیون خواهد شد. وقتی تغییر رنگ معرف قبل از نقطه هم ارزی باشد، حجم نقطه پایانی از حجم مربوط به هم ارزی کمتر خواهد بود. همچنین وقتی معرف بعد از نقطه هم ارزی تغییر رنگ دهد، آنگاه حجم نقطه پایانی از حجم مربوط به هم ارزی بیشتر خواهد بود. فهرست چند معرف اسید و باز همراه با رنگ و محدوده pH تغییر رنگ مربوط به آنها در جدول شماره ۳ آورده شده است. معمولاً یک یا دو قطره از محلول معرف ذخیره شده قبل از تیتراسیون به تیتراشونده افزوده می‌شود.

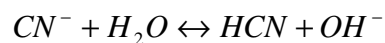
جدول شماره ۳- فهرست چند معرف اسید و باز

غلظت محلول ذخیره	pH ناحیه تغییر رنگ	تغییر رنگ الف	معرف
۰/۰۴ درصد	۳/۱ - ۴/۴	قرمز به زرد	متیل اورانژ
۴ درصد ب	۳/۸ - ۵/۴	زرد به آبی	برومو کرزول سبز
۰/۱ درصد ج	۸/۳ - ۱۰/۰	بیرنگ به قرمز	فنل فتالئین
۰/۱ درصد ج	۸/۳ - ۱۰/۵	بیرنگ به آبی	تیمول فتالئین
۰/۰۵ درصد ج	۱۰/۱ - ۱۲/۰	زرد به نارنجی	زرد آلیزارین

الف) اولین رنگ در pH پائین تر و رنگ دوم در pH بالاتر مشاهده می‌گردد.
 ب) برای تهیه این محلول هیدروکسید سدیم اضافه می‌گردد.
 ج) در اتانول حل می‌گردد.



مثال: در تیتراسیون HCN به غلظت ۰/۲M با سود ۰/۲M کدامیک از معرفهای ذکر شده در جدول شماره ۳ برای تعیین نقطه پایانی مناسب تر است؟ ثابت تفکیک $K_a = 4 \times 10^{-10}$ HCN



$$[HCN] = X = [OH^-]$$

$$[CN^-] = 0.1 - X$$

$$K_h = \frac{[HCN]}{[CN^-]} [OH^-] = \frac{x^2}{0.1 - x} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4 \times 10^{-10}} = 2.5 \times 10^{-5}$$

از آنجا که X بعلاوه کوچکی در برابر ۰/۱ صرفنظر می‌شود.

$$X^2 = 2.5 \times 10^{-6}$$

$$X = [OH^-] = 1.58 \times 10^{-3} M$$

$$pOH = -\log(1.58 \times 10^{-3}) = 2.8$$

$$pH = 14 - 2.8 = 11.2$$

$$pK_{In} = 11.2 \pm 1$$

$$Range = (10.2 - 12.2)$$

با توجه به دامنه بدست آمده ملاحظه می‌شود که معرف مناسب در این تیتراسیون فنل فتالئین

است که pK_{In} آن برای pH محیط مناسب است.

تهیه محلولهای استاندارد:

محلول استاندارد محلولی است که غلظت واکنشگر در آن کاملاً مشخص است. اگر واکنشگر بطور خالص در دسترس باشد، محلول با نرمالیت معین به سادگی با توزین وزن مشخصی از آن و حل کردن جسم وزن شده در حلالی که معمولاً آب است و رساندن محلول به حجم مورد نظر به دست می آید.

وقتی واکنشگر بطور خالص موجود نباشد، مانند بیشتر هیدروکسیدهای قلیایی، برخی اسیدهای معدنی و مواد مختلفی که نمگیر هستند، ابتدا محلولی را که نرمالیت آن نزدیک به محلول مورد نظر باشد، تهیه میکنند. سپس این محلول را توسط تیتراژ کردن با محلول ماده خالصی که نرمالیت آن معین است استاندارد میکنند. معمولاً بهتر است محلول را با واکنشی از نوع همان واکنشی که محلول باید برای آن به کار رود، استاندارد کنیم. باید دقت کنیم که تا حد امکان، دو واکنش شرایط تجربی یکسان داشته باشند. خطای تیتراژ کردن و سایر خطاها به این ترتیب بطور قابل ملاحظه ای کاهش یافته یا از بین میرود. این روش غیرمستقیم برای تهیه بسیاری از محلولها از جمله بیشتر اسیدها مثل هیدروکلریک اسید، سدیم هیدروکسید، پتاسیم هیدروکسید، پتاسیم پرمنگنات، پتاسیم تیوسیانات و پتاسیم تیوسولفات به کار میرود.

برای استاندارد کردن محلولها از اجسامی که به عنوان استاندارد اولیه^۱ معروف هستند استفاده می شود. طبق تعریف استاندارد اولیه ماده ای است که اگر از آن محلولی تهیه کنیم نسبت به غلظت آن یقین داشته باشیم.

موادی که معمولاً بعنوان استانداردهای اولیه برای واکنشهای اسید و باز بکار میروند عبارتند از: سدیم کربنات (Na_2CO_3)، بوراکس (سدیم تتراپورات، $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) برای اسیدها و پتاسیم هیدروژن فتالات $\text{KH} (\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ که به اختصار به آن KHP گفته میشود و بنزوئیک اسید $\text{H} (\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)$ برای بازها.

برای تیتراسیونهای رسوبی، میتوان از سدیم کلرید برای استاندارد کردن نقره نیترات استفاده نمود و برای تیتراسیونهای اکسایش-احیا میتوان پتاسیم یدات، پتاسیم هیدروژن یدات و ... را نام برد.

یک ماده شیمیایی برای اینکه بتواند به عنوان استاندارد اولیه رضایت بخش مورد استفاده قرار گیرد بایستی حائز شرایط زیر باشد:

۱- ماده شیمیایی مورد استفاده باید دارای اجزای متشکله معین بوده و از درجه خلوص بالایی برخوردار باشد و ترجیح داده شود که درجه خلوص آن ۱۰۰٪ باشد، اگرچه خلوص کمی پایینتر نیز به شرط آنکه دقیقاً معلوم باشد، قابل قبول است.

۲- این ماده باید با محلول مورد استاندارد کردن، واکنش شیمیایی سریع و استوکیومتری داشته باشد. به عنوان مثال در تیتراسیون اسید - باز، استاندارد اولیه تا حد امکان باید اسید یا باز قوی باشد.

۳- ماده شیمیایی در دمای آزمایشگاه باید فوق العاده پایدار بوده و باید در موقع خشک کردن در آون (oven) بدون تغییر باقی بماند، این ماده نباید از محیط آب یا کربن دی اکسید جذب کند.

۴- در صورت امکان ماده شیمیایی دارای وزن اکیوالانی بالا باشد، زیرا توزین مقدار بیشتری از جسم خطای نسبی حاصل از توزین را در تجزیه به حداقل می‌رساند.

۵- جاذب الرطوبه نباشد.

۶- پودری شکل باشد.

۷- سمی نباشد.

۸- حلالیت بالایی در آب داشته باشد.

۹- ارزان و در دسترس باشد.



روش انجام محاسبات در تیتراسیون:

معمولاً عمل تیتراسیون به این ترتیب انجام می‌گیرد که حجم مشخص (V_1) از محلول تیتروشونده که نرمالیت آن مجهول است (N_1) انتخاب کرده و به کمک یک بورت به تدریج محلول یک تیتراکننده به نرمالیت مشخص (N_2) به آن اضافه می‌کنند. عمل خنثی شدن وقتی کامل است که مقدار اکیوالان های تیتراکننده مصرفی برابر با مقدار اکیوالان های تیتروشونده موجود در محلول است. اگر حجم تیتراکننده مصرف شده برابر V_2 باشد. تعداد اکیوالان های تیتراکننده (N_2V_2) برابر با تعداد اکیوالان های تیتروشونده (N_1V_1) است یعنی:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

در تیتراسیونها معمولاً غلظت محلول مجهول و یا وزن آنالیت موجود در نمونه مورد سؤال است. هر کدام را می‌توان با محاسباتی ساده انجام داد:

(۱) اگر غلظت خواسته شده باشد، می‌توان از روش ضریب تبدیل و یا از فرمول زیر استفاده کرد:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

N_1 = نرمالیت تیتروشونده، پارامتری مجهول است.

V_1 = حجم تیتروشونده، پارامتری معلوم است چونکه این حجم را توسط پیپت حبابدار برمی‌داریم.

N_2 = نرمالیت تیتراکننده، پارامتری معلوم است چونکه این محلول را خودمان تهیه می‌کنیم.

V_2 = حجم تیتراکننده مصرفی، پارامتری معلوم است چونکه این حجم را از روی بورت می‌خوانیم.

(۲) اگر وزن آنالیت خواسته شده باشد، می‌توان از روش ضریب تبدیل و یا از فرمول زیر استفاده کرد:

$$NV = \frac{g1000}{E} \Rightarrow NV = \frac{g1000}{\frac{M}{n}}$$

N = نرمالیت تیتراکننده، پارامتری معلوم است چونکه این محلول را خودمان تهیه می‌کنیم.

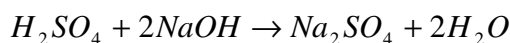
V = حجم تیتراکننده مصرفی، پارامتری معلوم است چونکه این حجم را از روی بورت می‌خوانیم.

g = وزن آنالیت، پارامتری مجهول است M = جرم ملکولی آنالیت

n = ظرفیت موثر آنالیت E = اکیوالان گرم آنالیت



مثال شماره ۱: بر طبق واکنش زیر، چه حجم از محلول NaOH، ۰/۷۵ مولار برای واکنش با ۵۰ میلی لیتر از محلول H_2SO_4 ، ۰/۱۶ مولار لازم است؟



روش اول (روش ضریب تبدیل):

$$X \text{ mL NaOH} = \frac{0.16 \text{ mol } H_2SO_4}{1000 \text{ mL}} \times 50 \text{ mL} \times \frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol } H_2SO_4} \times \frac{1000 \text{ mL}}{0.75 \text{ mol NaOH}} = 20 \text{ mL}$$

روش دوم:

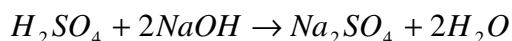
$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

N_1 = نرمالیه سود، (مولاریته سود مشخص است که طبق فرمول $N = C_M \times n$ میتوان نرمالیه آن را مشخص کرد. چون ظرفیت موثر سود برابر یک است، در نتیجه نرمالیه سود همان ۰/۷۵ نرمال است)
 V_1 = مجهول

N_2 = نرمالیه اسید سولفوریک، (مولاریته اسید سولفوریک مشخص است که طبق فرمول $N = C_M \times n$ میتوان نرمالیه آن را مشخص کرد. چون ظرفیت موثر اسید سولفوریک برابر دو است، در نتیجه نرمالیه اسید سولفوریک برابر ۰/۳۲ نرمال است)
 V_2 = حجم اسید سولفوریک، ۵۰ میلی لیتر

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \Rightarrow 0.75 \times V_1 = 0.32 \times 50 \Rightarrow V_1 = 20 \text{ mL}$$

مثال شماره ۲: بر طبق واکنش زیر، اگر در تیتراسیون محلولی از NaOH، ۵۰ میلی لیتر از محلول H_2SO_4 ، ۰/۱۶ مولار مصرف شود، وزن سود موجود در نمونه چقدر است؟



روش اول (روش ضریب تبدیل):

$$X \text{ g NaOH} = \frac{0.16 \text{ mol } H_2SO_4}{1000 \text{ mL}} \times 50 \text{ mL} \times \frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol } H_2SO_4} \times \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = 6.4 \text{ g NaOH}$$



روش دوم:

$$NV = \frac{g1000}{E} \Rightarrow NV = \frac{g1000}{\frac{M}{n}}$$

$N = N_M \times n$ = نرمالیه اسید سولفوریک، (مولاریته اسید سولفوریک مشخص است که طبق فرمول $N = C_M \times n$ میتوان نرمالیه آن را مشخص کرد. چون ظرفیت موثر اسید سولفوریک برابر دو است، در نتیجه نرمالیه اسید سولفوریک برابر ۰/۳۲ نرمال است)

V = حجم اسید سولفوریک، ۵۰ میلی لیتر

g = وزن سود، پارامتر مجهول

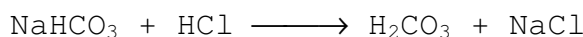
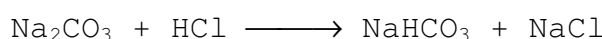
M = جرم ملکولی سود که برابر با ۴۰ است

n = ظرفیت موثر سود که برابر یک است

$$NV = \frac{g1000}{\frac{M}{n}} \Rightarrow 0.32 \times 50 = \frac{g1000}{\frac{40}{1}} \Rightarrow g = \frac{0.32 \times 50 \times 40}{1000} \Rightarrow g = 0.64$$

استاندارد کردن محلول هیدروکلریک اسید توسط سدیم کربنات

تیتراسیون محلول سدیم کربنات با محلول هیدروکلریک اسید، از نظر عملی اهمیت زیادی دارد. واکنشهای اتفاق افتاده در این تیتراسیون به قرار زیر می باشد.



این معادلات نشان می دهند که اول سدیم کربنات به سدیم بی کربنات تبدیل می گردد، و در این

تبدیل pH محلول از ۱۱/۶ به ۸/۳۱ تغییر می کند.

در صورتی که قبل از شروع تیتراسیون معرف فنل فتالئین به محلول سدیم کربنات اضافه شود،

رنگ محلول قرمز روشن می گردد. حال اگر این محلول با HCl تیترا گردد، بر طبق معادله ای که در آن

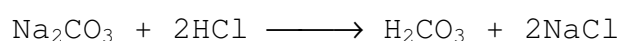
NaHCO_3 تولید می شود، در نقطه اکیوالان رنگ محلول بی رنگ می گردد. این عمل در $\text{pH} \approx 8.3$

اتفاق می افتد (شکل شماره ۱۸).

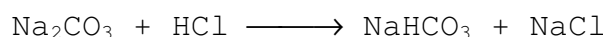


حال اگر در این لحظه چند قطره معرف متیل‌اورانژ به محلول اضافه شود، رنگ آن زرد می‌گردد. با تیتراسیون این محلول توسط HCl ، سدیم بی‌کربنات به کربنیک اسید تبدیل شده و در نقطه پایان رنگ محلول قرمز می‌شود. در این لحظه pH محلول تقریباً ۴/۰ می‌باشد (شکل شماره ۱۸).

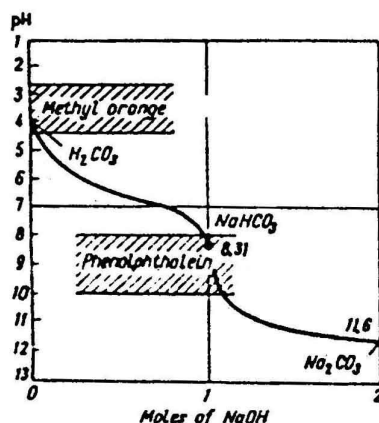
اگر محلول سدیم کربنات از ابتدا در حضور معرف متیل‌اورانژ تیتراژ شود، مطابق معادله زیر دو مول HCl به ازای یک مول Na_2CO_3 مصرف می‌گردد.



ولی در حضور معرف فنل‌فتالئین مقدار HCl مصرف شده نصف مقدار قبلی خواهد بود. یعنی در این حالت به ازای یک مول NaHCO_3 یک مول HCl مصرف می‌شود.



بنابراین، می‌توان گفت که در حضور فنل‌فتالئین فقط نصف سدیم کربنات تیتراژ می‌گردد، در حالیکه در حضور متیل‌اورانژ همه سدیم کربنات تیتراژ می‌شود.



شکل شماره ۱۸) منحنی تیتراسیون اسید کربنیک توسط محلول استاندارد سود. عکس این نمودار همان طور که دیده می‌شود سنجش سدیم کربنات توسط HCl را نشان می‌دهد.

آزمایش جلسه ششم) تیتراسیون اسید و باز

تعیین مقدار سود توسط اسید کلریدریک

مرحله اول: تهیه تیتراکننده (HCl) و استاندارد کردن آن توسط Na_2CO_3

- (۱) در یک بالن ژوژه، ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول HCl، ۰/۱ نرمال تهیه کنید.
- (۲) در یک بالن ژوژه، ۵۰ میلی‌لیتر محلول Na_2CO_3 ، ۰/۱ نرمال تهیه کنید.
- (۳) بورت را با HCl تهیه شده پر کنید.
- (۴) ۲۵/۰ میلی‌لیتر از محلول سدیم کربنات را توسط پیپت حبابدار به یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل کنید.
- (۵) ۲ الی ۳ قطره معرف فنل‌فتالئین به محلول اضافه کرده و با HCl تهیه شده، تیترا کنید (در نقطه پایانی محلول از قرمز به بی‌رنگ تبدیل می‌شود).
- (۶) حجم اسید مصرفی را یادداشت کنید.

محاسبات:

- غلظت دقیق محلول HCl را گزارش کنید.

مرحله دوم: تعیین مقدار سود در مجهول

- (۱) بورت را با محلول هیدروکلریک اسید تهیه شده در مرحله قبل پر کنید.
- (۲) مجهول داده شده را به یک بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری منتقل کرده و پس از حل کردن توسط آب مقطر به حجم برسانید.
- (۳) ۲۵/۰ میلی لیتر از مجهول را توسط پیپت حبابدار برداشته و به یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل کنید.
- (۴) ۲ الی ۳ قطره معرف فنل فتالئین به محلول افزوده کرده و با HCl استاندارد شده تیترا کنید.
- (۵) حجم اسید مصرفی را یادداشت کنید.

محاسبات:

- وزن NaOH را در مجهول گزارش کنید.



نمونه سؤالات مربوط به تیتراسیون اسید و باز:

(۱) ۰/۵mL اسید فسفریک با درصد وزنی ۸۵ و سنگینی ویژه ۱/۶۹ می‌تواند چند گرم سدیم کربنات را خنثی کند؟

(۲) ۴۰mL سود ۰/۰۹ مولار را به حجم ۱۰۰mL می‌رسانیم، سپس ۳۰mL اسید کلریدریک ۰/۱N اضافه می‌کنیم pH محلول چیست؟

(۳) به ۱۰۰mL آب چند میلی‌لیتر اسید کلریدریک با $pH=1$ بیفزاییم تا $pH=2$ گردد؟

(۴) ۰/۱۰۶ گرم سدیم کربنات توسط ۱۰mL اسید ۰/۱ مولار خنثی می‌گردد. ظرفیت اسید را بدست آورید؟

۵- الف) برای تعیین مقدار سدیم کربنات در یک نمونه ۲/۵ گرمی مقدار اضافی از HCl شد (۳۵mL اسید کلریدریک ۰/۱M)، سپس مقدار باقیمانده HCl با سود تیترا شد (حجم مورد نیاز سود با $pOH=2/13$ برای رسیدن به نقطه ختم عمل ۱۲/۵mL می‌باشد). درصد خلوص نمونه را محاسبه کنید؟

۵-ب) اگر نقطه ختم عمل آزمایش ذکر شده در $pH=6/90$ صورت گیرد کدامیک از معرفهای زیر را جهت انجام این تیتراسیون پیشنهاد می‌نمائید؟

III- فنل رد با ثابت تعادل $1/58 \times 10^{-8}$

I- متیل اورانژ با ثابت تعادل $2/0 \times 10^{-4}$

IV- فنل فتالئین با ثابت تعادل $2/51 \times 10^{-10}$

II- تیمول فتالئین با ثابت تعادل $5/01 \times 10^{-10}$

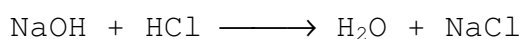
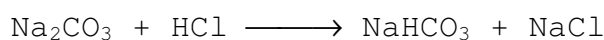
(۶) ۰/۴۲۴ گرم از Na_2CO_3 با خلوص ۵۰٪ توسط ۴۰/۰۱ میلی‌لیتر HCl ۰/۱ نرمال خنثی می‌شود. خطای این تیتراسیون چیست؟

(۷) ۰/۲۷۲ گرم از Na_2CO_3 با خلوص ۸۰٪ را در بالن ۱۰۰mL با آب مقطر به حجم می‌رسانیم. تیتراسیون این محلول با چند مول HCl به ختم عمل فنل فتالئین می‌رسد؟

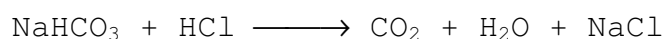
جلسه هفتم: تیتراسیون مخلوط اسیدها یا بازها

تعیین مقدار سود و سدیم کربنات در یک مخلوط به روش R.B.Warder

برطبق این روش، به حجم معینی از مخلوط Na_2CO_3 و NaOH چند قطره معرف فنل فتالین افزوده و توسط محلول HCl استاندارد شده تا بی‌رنگ شدن تیتراسیون می‌شود. در نتیجه این عمل کلیه NaOH و نصف مقدار Na_2CO_3 خنثی می‌گردد.



سپس به همان محلول بی‌رنگ ۲ تا ۳ قطره معرف متیل‌اورانژ اضافه شده و مجدداً با هیدروکلریک اسید استاندارد شده، تا پیدا شدن رنگ قرمز تیتراسیون می‌شود. بدین ترتیب نصف دیگر مقدار سدیم کربنات معلوم می‌شود.



محاسبه

در قسمت اول یعنی تیتراسیون در مجاورت فنل فتالین همه NaOH و نصف مقدار Na_2CO_3 تیتراسیون می‌شود. در قسمت دوم یعنی در حضور معرف متیل‌اورانژ نصف باقیمانده Na_2CO_3 تیتراسیون می‌شود. اگر حجم اسید مصرفی در قسمت اول V_1 میلی‌لیتر و حجم اسید مصرفی در قسمت دوم V_2 میلی‌لیتر فرض شود، حجم هیدروکلریک اسید مصرفی برای خنثی کردن همه سدیم کربنات برابر با $2V_2$ میلی‌لیتر خواهد شد. حجم اسید مصرفی برای خنثی کردن NaOH نیز $V_1 - V_2$ میلی‌لیتر خواهد شد. با داشتن غلظت دقیق اسید کلریدریک می‌توانید مقدار سدیم هیدروکسید و سدیم کربنات را به دست آورید.

آزمایش جلسه هفتم) تیتراسیون مخلوط اسیدها یا بازها

تعیین درصد سود و سدیم کربنات در یک مخلوط به روش R.B.Warder

مرحله اول:

تهیه تیتراکننده (HCl، ۰/۱ نرمال) و استاندارد کردن آن توسط Na_2CO_3 ، ۰/۱ نرمال

- (۱) در یک بالن ژوژه، ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول HCl، ۰/۱ نرمال تهیه کنید.
- (۲) در یک بالن ژوژه، ۵۰ میلی‌لیتر محلول Na_2CO_3 ، ۰/۱ نرمال تهیه کنید.
- (۳) بورت را با HCl تهیه شده پر کنید.
- (۴) ۲۵/۰ میلی‌لیتر از محلول سدیم کربنات را توسط پیپت حبابدار به یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل کنید.
- (۵) ۲ الی ۳ قطره معرف فنل‌فتالئین به محلول اضافه کرده و با HCl تهیه شده، تیترا کنید (در نقطه پایانی محلول از قرمز به بی‌رنگ تبدیل می‌شود).
- (۶) حجم اسید مصرفی را یادداشت کنید.

محاسبات:

- غلظت دقیق محلول HCl را گزارش کنید.

مرحله دوم: تعیین مقدار سود و سدیم کربنات در مجهول

- (۱) بورت را با محلول هیدروکلریک اسید تهیه شده در مرحله قبل پر کنید.
- (۲) مجهول داده شده را به یک بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری منتقل کرده و پس از حل کردن توسط آب مقطر به حجم برسانید.
- (۳) ۲۵/۰ میلی لیتر از مجهول را توسط پیپت حبابدار برداشته و به یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل کنید.
- (۴) ۲ الی ۳ قطره معرف فنل فتالئین به محلول اضافه کرده و با HCl استاندارد شده، تیتراژ کنید (در نقطه پایانی محلول از قرمز به بی رنگ تبدیل می شود).
- (۵) حجم اسید مصرفی را یادداشت کنید. (V_1)
- (۶) ۲ قطره معرف متیل اورانژ به همان محلول اضافه کنید، رنگ محلول زرد می شود.
- (۷) مجدداً افزایش HCl را ادامه دهید تا محلول به رنگ قرمز روشن تبدیل شود.
- (۸) حجم اسید مصرفی را یادداشت کنید. (V_2)

محاسبات:

- وزنهای NaOH و Na_2CO_3 را در مجهول گزارش کنید.
- درصد NaOH و Na_2CO_3 را در مجهول گزارش کنید.

نمونه سؤالات مربوط به مخلوط اسیدها یا بازها:

(۱) تیتراسیون 0.129g سدیم بی‌کربنات و 0.097g سود توسط 0.4 میلی‌مول اسید کلریدریک با $\text{pH}=1/5$ صورت می‌گیرد. اگر ختم عمل توسط معرف فنل فتالئین با 10mL از این اسید صورت گیرد، درصد خلوص سود و بی‌کربنات را بدست آورید؟

(۲) برای تجزیه کامل یک مخلوط سدیم بی‌کربنات و سود خالص $3/5$ میلی‌مول اسید کلریدریک مصرف می‌شود. اگر مقدار سود در نمونه 0.75 برابر سدیم بی‌کربنات باشد، درصد سود و بی‌کربنات را در نمونه محاسبه کنید؟

(۳) در تیتراسیون 0.415 گرم از یک مخلوط سود و سدیم بی‌کربنات با HCl دارای $\text{pH}=1/7$ حجم اسید مصرفی برای رسیدن به ختم عمل معرف متیل اورانژ 13mL و حجم اسید مصرفی برای رسیدن به ختم عمل معرف فنل فتالئین $4/7\text{mL}$ می‌باشد درصد سود و بی‌کربنات را در مخلوط بدست آورید؟

(۴) در تعیین میزان سود و سدیم کربنات در یک مخلوط $2/45$ گرمی، حجم اسید کلریدریک 0.12M مصرفی برای سود $9/5\text{mL}$ می‌باشد. اگر ختم عمل متیل اورانژ در حجم $23/3\text{mL}$ صورت گیرد و آزمایش با خطای نسبی 17% پایان پذیرد، مقدار کربنات و درصد خلوص آنرا بدست آورید؟

(۵) در تیتراسیون یک مخلوط سدیم کربنات و سود با اسید کلریدریک دارای $\text{pH}=1/5$ برای رسیدن به نقطه ختم عمل متیل اورانژ 0.33 لیتر اسید مصرف می‌شود. اگر حجم اسید مصرفی برای سود نصف حجم مصرفی برای سدیم کربنات باشد، مقدار سود و سدیم کربنات را محاسبه کنید؟

(۶) 10mL محلول حاوی سدیم کربنات و سود در حضور معرف فنل فتالئین با 15mL HCl مولار خنثی می‌گردد. 10mL دیگر محلول در حضور متیل اورانژ با 22 میلی‌لیتر محلول HCl مولار خنثی می‌گردد. نسبت گرمهای سود به گرمهای سدیم کربنات را بدست آورید؟

(۷) در تیتراسیون 10mL از یک محلول سدیم کربنات و سود میزان حجم مصرفی اسید کلریدریک 0.1N ، 20mL می‌باشد. اگر حجم اسید کلریدریک برای رسیدن از نقطه اکی والان اول به نقطه اکی والان دوم $7/5\text{mL}$ باشد، مقدار سود و سدیم کربنات را محاسبه کنید؟

(۸) حجم نهائی اسید کلریدریک 0.1N برای تیتراسیون مخلوطی از سدیم کربنات و سدیم بی‌کربنات 27mL می‌باشد. اگر این تیتراسیون با 10mL از اسید به ختم عمل معرف فنل فتالئین برسد، مقدار هر جزء در ترکیب را حساب کنید؟

جلسه هشتم: تیتراسیون مور

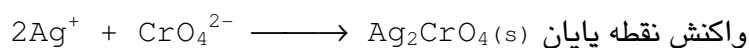
تیتراسیونهای تشکیل رسوب^۱

تشکیل رسوب را می‌توان به عنوان اساس تیتراسیون به کار برد، مشروط بر اینکه پس از افزایش میزان استوکیومتری از جسم تیتراکننده راهی مناسب برای تعیین مقدار وجود داشته باشد. همچنین لازم است که پس از هر افزایش از تیتراکننده سیستم سریعاً به حال تعادل برسد. اگر چه روشهای تیتراسیون رسوبی توسعه زیادی یافته‌اند، ولی تیتراسیون یونهای هالید (Br^- و Cl^-) با نقره از مهمترین آنها به شمار می‌روند.

اهمیت تیتراسیونهای تشکیل رسوب در اندازه‌گیری یونهای Br^- ، Cl^- و Ag^+ به قدری زیاد است که به تیتراسیونهای نقره‌سنجی^۲ نیز معروف است. در این تیتراسیونها نقره نیترات استفاده می‌شود و در طول زمان تیتراسیون یک رسوب (مانند $AgCl$ ، $AgBr$ و $AgSCN$) ایجاد می‌گردد. تیتراسیونهای نقره‌سنجی دارای روشهای مختلفی است که در زیر شرح داده می‌شوند.

روش مور^۳ برای هالیدها

روش مور برای اندازه‌گیری یون کلرید و برومید متجاوز از صد سال منتشر شده و هنوز هم مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش یون کلرید با نقره نیترات استاندارد در حضور معرف محلول کرومات (CrO_4^{2-}) تیترا می‌گردد. هنگامی که راسب شدن یون کلرید به صورت $AgCl$ کامل شود، اولین مقدار اضافی یون Ag^+ با کرومات واکنش داده و رسوب قرمز آجری نقره کرومات (Ag_2CrO_4) تشکیل می‌گردد.



قرمز آجری

^۱Precipitation titration

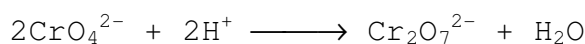
^۲Argentometry

^۳Mohr Method

تیترا کننده اضافه شده در نزدیکی نقطه پایان، در همان نقطه‌ای که وارد محلول می‌گردد، سبب پیدا شدن رنگ قرمز می‌شود. ولی نقطه پایان صحیح، پیدا شدن تیرگی دائم در رنگ زرد کرومات می‌باشد. نقطه پایان آنطور که باید واضح نیست و برای اینکه بتوان رنگ کرومات را در مخلوط رسوب سفید و سنگین $AgCl$ و محلول زرد کرومات مشاهده نمود، باید مقداری اضافی از نقره نیترات افزوده شود. این موضوع ما را وادار می‌کند که مصرفی نقره نیترات برای محلول شاهد را تعیین کرده و از نقره نیترات مصرفی در تیتراسیون نمونه کسر نمود.

در این تیتراسیون غلظت معرف کرومات عامل مهمی می‌باشد. اگر مقدار خیلی زیادی کرومات اضافه شود، نقطه پایانی قبل از نقطه اکیوالان واقع می‌شود و در صورتی که مقدار آن کافی نباشد نقطه پایانی دیررس خواهد بود.

pH محیط در این تیتراسیون اهمیت زیادی دارد. در محیط اسیدی یون کرومات به یون دی کرومات تبدیل می‌شود:



با افزایش غلظت یون هیدروژن، تعادل بالا به سمت راست جابجا می‌شود. نظر به اینکه نقره دی کرومات بسیار محلولتر از نقره کرومات می‌باشد، لذا واکنش معرف در محلول اسیدی اساساً به غلظت یون نقره بیشتری نیاز دارد.

در محلولهای قلیایی‌تر نیز خطر تشکیل مقداری از رسوب اکسید یا هیدروکسید نقره وجود دارد. در نتیجه تیترا نت بیشتر مصرف می‌شود.



پس، اندازه‌گیری کلرید به روش مور باید در یک محیط خنثی یا تقریباً خنثی (pH حدود ۷ تا ۱۰) صورت پذیرد. افزایش سدیم بی‌کربنات، کلسیم کربنات یا بوراکس به محلول، یک طریق مناسب برای ابقای غلظت یون هیدروژن در محدوده مناسب است.

نکاتی در مورد روش مور

روش مور را می‌توان برای اندازه‌گیری نقره، کلریدها و برومیدها به کار برد، برای اندازه‌گیری یدیدها و تیوسیاناتها به دلیل پدیده جذب سطحی معرف توسط نقره تیوسیانات و نقره یدید مفید نمی‌باشد. چه از روش مور برای اندازه‌گیری نقره و چه برای هالیدها استفاده شود، روش تیتراسیون همیشه یکسان است. به طوری که همیشه محلول نقره نیترات درون بورت ریخته می‌شود.

در روش مور، عمل تیتراسیون باید در محیط خنثی و یا قلیایی نسبتاً ضعیف انجام شود. بهترین حالت تیتراسیون در pH های بین ۷/۰ تا ۱۰ و ترجیحاً در pH=۸ و در درجه حرارت محیط انجام می‌پذیرد. محلولهای اسیدی را می‌توان با افزایش بوراکس ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) عاری از کلسیم کلرید، سدیم کربنات یا سدیم بی‌کربنات خنثی کرده و برای تیتراسیون آماده نمود. در صورتی که از سدیم کربنات یا سدیم بی‌کربنات استفاده شود باید قبل از تیتراسیون محلول جوشانده شود تا عاری از کربن دی اکسید گردد، سپس تا دمای محیط سرد شود.

روش مور باید در غیاب کاتیونهایی که با CrO_4^{2-} تشکیل رسوب می‌دهند، انجام شود. بنابر این، در محلولهایی که دارای Ba^{2+} ، Pb^{2+} ، Bi^{3+} و غیره می‌باشد، این روش عملی نیست. همچنین آنیونهایی مانند PO_4^{3-} ، AsO_4^{3-} ، $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ و غیره که با یون Ag^+ تشکیل رسوب می‌دهند مزاحم هستند.

مثال: در تیتراسیون ۵۰ میلی‌لیتر سدیم کلرید ۰/۱M با نقره نیترات ۰/۱M غلظت یون کرومات چقدر باید باشد تا در نقطه پایانی نقره کرومات شروع به رسوب کردن نماید؟
با در نظر گرفتن حاصلضرب انحلالی نقره کلرید که برابر 1.78×10^{-10} است در نقطه اکی‌والان غلظت یون کلرید و نقره با هم برابر است و بصورت زیر محاسبه می‌شود:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.78 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+]^2 = K_{sp} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 1.33 \times 10^{-5} \text{ M}$$

مطلوب است که بمجرد رسیدن غلظت یون نقره به این مقدار معرف با آن ایجاد رسوب نماید. نقره کرومات موقعی رسوب خواهد کرد که حاصلضرب غلظت یونهای آن که به توان مربوطه رسیده باشند از حاصلضرب انحلالی تجاوز نماید. غلظت یون کرومات لازم برای راسب کردن این مقدار یون نقره را می توان بطریق زیر محاسبه کرد:

$$K_{sp} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 1.29 \times 10^{-12}$$

$$[Ag^+] = 1.33 \times 10^{-5}$$

$$1.29 \times 10^{-12} = (1.33 \times 10^{-5})^2 [CrO_4^{2-}]$$

$$[CrO_4^{2-}] = 0.0072 M$$

یعنی از نظر تئوری نقره کرومات موقعی رسوب می کند که غلظت یون کرومات در پایان عمل ۰/۰۰۷۲ مولار باشد. به چندین دلیل در تیتراسیون مور معرف ایجاد اشتباهات قابل اندازه گیری می نماید. اول اینکه یون کرومات زرد رنگ است و در نتیجه رنگ قرمز حاصل از مقادیر کم رسوب قابل تشخیص نخواهد بود. دوم اینکه باید رنگ رسوب بمقداری که بوسیله چشم قابل تشخیص باشد برسد. عامل اول مستلزم غلظت کمتری از معرف است ولی عامل دوم غلظت بیشتری از معرف را احتیاج دارد. به طوری که رسوب رنگی در این حال کمی قبل از ختم عمل حقیقی تشکیل می شود. برای بدست آوردن مناسب ترین غلظت معرف فاکتور اول سهم بیشتری دارد و معمولاً معرف را به غلظت ۰/۰۰۲ مولار مورد استفاده قرار می دهند. با چنین غلظت کمی از معرف رسوب اندکی پس از ختم عمل حقیقی شروع به تشکیل می نماید و ختم عمل موقعی نشان داده می شود که مقدار قابل روئیتی از نقره کرومات در محیط بوجود آمده باشد. اختلاف بین ختم عمل حقیقی و تجربی در حدود ۰/۲ میلی لیتر از نقره نیترات استاندارد ۰/۱ نرمال است.

بعلت اشتباه در این روش بکار بردن محلول شاهد لازم است و در این حال یا باید برای آزمایش یک محلول شاهد بکار ببریم و عمل تصحیح را انجام دهیم و یا می توانیم تصحیحی را که در این آزمایش بدست آورده ایم برای آزمایشات دیگر بکار ببریم.

آزمایش جلسه هشتم) تیتراسیون مور

اندازه‌گیری مقدار کلرید سدیم به روش مور

مرحله اول: تهیه محلول تیترا کننده ($0.1M, AgNO_3$) و استاندارد کردن آن توسط $NaCl$

- (۱) در یک بالن ژوژه، $100mL$ محلول $AgNO_3$ 0.1 مولار تهیه کنید.
- (۲) در یک بالن ژوژه، $50mL$ محلول $NaCl$ 0.1 مولار تهیه کنید.
- (۳) بورت را با نقره نیترات تهیه شده پر کنید.
- (۴) $25/0$ میلی‌لیتر از محلول سدیم کلرید را توسط پیپت حباب‌دار به یک ارلن مایر 250 میلی‌لیتری منتقل کنید.
- (۵) $1mL$ (معادل 20 قطره) معرف پتاسیم کرومات به محلول اضافه کرده و با $AgNO_3$ تهیه شده، تیترا کنید. (در نقطه پایانی رسوب قرمز رنگ تولید میشود)
- (۶) حجم تیتراکننده مصرفی را یادداشت کنید.

محاسبات:

- غلظت دقیق محلول نقره نیترات را گزارش کنید.

مرحله دوم: اندازه‌گیری مقدار نمک موجود در یک نمونه به روش مور

- (۱) بورت را با محلول نقره نیترات تهیه شده در مرحله قبل پر کنید.
- (۲) مجهول داده شده را به یک بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری منتقل کرده و پس از حل کردن توسط آب مقطر به حجم برسانید.
- (۳) ۲۵/۰ میلی لیتر از مجهول را توسط پیپت حبابدار برداشته و به یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل کنید.
- (۴) ۱ mL (معادل ۲۰ قطره) معرف پتاسیم کرومات به محلول اضافه کرده و با AgNO_3 استاندارد شده، تیترا کنید.
- (۵) حجم تیتراکننده مصرفی را یادداشت کنید.

محاسبات:

- وزن NaCl موجود در نمونه را گزارش کنید.

نمونه سؤالات مربوط به تیتراسیون مور:

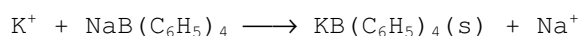
(۱) تیتراسیون ۰/۴۸۵g از یک نمونه با روش مور به ۲۶/۸mL از محلول AgNO_3 ۰/۱۰۶M نیاز دارد. درصد کلرید را در نمونه محاسبه کنید؟

(۲) تاثیر نمونه ۰/۴ گرمی از پتاسیم کلرید ناخالص بر مقدار اضافی از AgNO_3 به تشکیل ۰/۷۳۳ گرم از AgCl منجر شد. درصد KCl را در نمونه محاسبه کنید؟

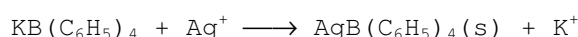
(۳) غلظت CrO_4^{2-} لازم را برای آغاز تشکیل Ag_2CrO_4 در نقطه هم ارزی یک تیتراسیون مور برای اندازه گیری یون Cl^- محاسبه کنید؟

$$M \text{ K}_2\text{CrO}_4 = 194 \text{ g/mol} \quad K_{sp} \text{ AgCl} = 1/8 \times 10^{-10} \quad K_{sp} \text{ Ag}_2\text{CrO}_4 = 1/9 \times 10^{-12}$$

(۴) یک نمونه ۲ لیتری از آب معدنی تا حجم کمی تبخیر و سپس K^+ موجود در آن با سدیم تترافنیل بور اضافی رسوب داده می شود:



پس از صاف کردن، رسوب پتاسیم تترافنیل بور مجدداً در استون حل می شود. پس از کامل شدن واکنش در روش مور ۴۳/۸۵mL از AgNO_3 ۰/۳۹۴M مصرف شده است.



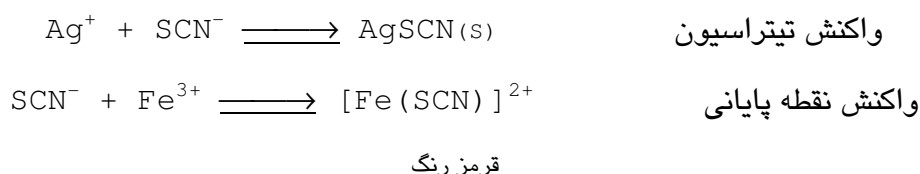
نتیجه این تجزیه را برحسب قسمت در میلیون پتاسیم (ppm K^+) گزارش کنید؟

(۵) یک نمونه ۳/۰۹۵g حاوی KCl و KClO_4 و مواد بی اثر در مقدار کافی آب حل شد و یک محلول ۲۵۰ میلی لیتری بدست آمد. ۵۰mL از این محلول در تیتراسیون مور به ۳۸/۳۲mL از AgNO_3 ۰/۰۶۳۷M نیاز دارد. سپس یک حجم ۲۵ میلی لیتری دیگر از محلول اولیه برای احیاء ClO_4^- به Cl^- با $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ واکنش داده شد. متعاقباً تیتراسیون این محلول به ۳۹/۶۳mL از همان محلول AgNO_3 نیاز دارد. درصدهای مربوط به KCl و KClO_4 را در نمونه محاسبه کنید؟

جلسه نهم: تیتراسیون ولهارد

روش ولهارد^۱ طریقه‌ای برای تیتراسیون یون نقره با پتاسیم تیوسیانات استاندارد می‌باشد. از این روش به طور غیرمستقیم می‌توان برای تعیین مقدار هالیدها یا هر آنیون دیگری که به طور کمی با نقره نیترات رسوب دهد، استفاده نمود. مهمترین کاربرد این روش، تعیین مقدار کمی آنیونهای هالید می‌باشد.

تیتراسیون توسط تیوسیانات در محلول اسیدی انجام می‌شود و معرف مورد استفاده یون Fe^{3+} می‌باشد، که بصورت معرف فریک آلوم استفاده می‌شود. هنگامی که Ag^+ تماماً به صورت رسوب نقره تیوسیانات ($AgSCN$) سفید رنگ تبدیل شد، اولین مقدار اضافه تیترا کننده (یون SCN^-) با معرف Fe^{3+} واکنش داده و کمپلکس قرمز رنگی تشکیل می‌دهد. معادلات روش ولهارد برای تیتراسیون نقره به صورت زیر می‌باشد:

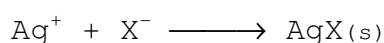


نکته: فرمول کلی آلومها بصورت $MN(SO_4)_2 \cdot xH_2O$ می‌باشد. در این فرمول M یک کاتیون یک ظرفیتی است و N یک کاتیون سه ظرفیتی است. x تعداد آب هیدراته است که برحسب ملکول فرق می‌کند. منظور از فریک آلوم، آلومی است که کاتیون سه ظرفیتی آن یون آهن و کاتیون یک ظرفیتی آن یون آمونیوم است. بنابراین فرمول فریک آلوم بصورت $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ است. برای تهیه معرف فریک آلوم حدود ۱۰ گرم نمک فریک آلوم در ۱۰۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۶مولار حل می‌شود. اسید نیتریک از هیدرولیز آهن (III) جلوگیری می‌کند.

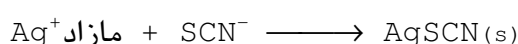
^۱Volhard Method



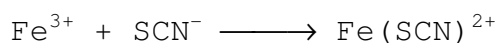
در روش ولهارد برای تعیین مقدار یونهای هالید (Cl^- و Br^-) و سایر آنیونها، حجم معینی از محلول نقره نیترات استاندارد را به محلول نمونه افزوده، به طوری که حجم آن بیشتر از مقدار لازم برای واکنش دادن با هالید باشد. در این شرایط مقداری از Ag^+ با یون هالید (X^-) واکنش داده و رسوب AgX تشکیل می‌شود، و مازاد یون Ag^+ توسط پتاسیم تیوسیانات استاندارد تیتراسیون برگشتی می‌شود.



واکنش تیتراسیون



واکنش تیتراسیون

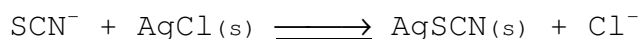


واکنش نقطه پایانی

اگر حاصلضرب انحلالی AgSCN و هالیدهای نقره مقایسه شوند، مشاهده می‌شود که AgCl در مقایسه با بقیه محلولتراست.

نمک	Ksp
AgSCN	$1/96 \times 10^{-12}$
AgCl	$1/78 \times 10^{-10}$
AgBr	$5/2 \times 10^{-13}$
AgI	$8/3 \times 10^{-17}$

بنابراین در اندازه‌گیری Cl^- ، در ضمن تیتراسیون اضافی Ag^+ با SCN^- مقداری از رسوب AgCl به سود تشکیل رسوب AgSCN حل خواهد شد. حاصل این پدیده مصرف اضافی یون تیوسیانات و ایجاد خطای منفی برای تجزیه است.



ولی در تیتراسیون برگشتی Br^- و I^- خطایی حاصل نخواهد شد چون هر دو نامحلولتر از AgSCN هستند. ولی با وجود این می‌توان روش ولهارد را با اصلاحاتی در مورد یون کلرید به کار برد. در یک روش رسوب AgCl را روی کاغذ صافی جمع و محلول شامل Ag^+ اضافی را با SCN^- تیتراسیون می‌کنند. چون رسوب AgCl حذف شده است، تیتراسیون بدون خطا انجام می‌شود. البته مدت

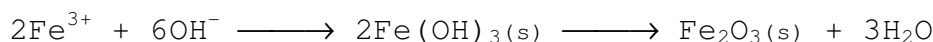


زمانی که صرف صاف کردن می‌شود عیبی برای این روش به حساب می‌آید. در روش کالدول و مویر^۱ به محلول نیتروبنزن (یا اوره) افزوده و آن را به شدت تکان می‌دهند. نیتروبنزن با آب غیرقابل اختلاط بوده و سنگینتر از آب است. تکان دادن محلول با نیتروبنزن سبب انعقاد و پوشیده شدن رسوب نقره کلرید گردیده، به طوری که از واکنش آن با لایه آبگین محلول در حین تیتراسیون جلوگیری می‌نماید. مازاد نقره نیترات در لایه آبگین باقی مانده و توسط نقره تیوسیانات استاندارد تیتر می‌گردد.

این تیتراسیون باید منحصراً در یک محیط اسیدی انجام شود زیرا در محیط قلیایی مقداری از یون نقره بصورت رسوب اکسید یا هیدروکسید نقره در می‌آید.

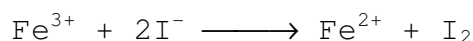


از طرف دیگر مادامیکه محلول کاملاً اسیدی نباشد یون فریک بصورت اکسید آبدار فریک از محیط عمل خارج شده و دیگر نمی‌تواند بعنوان معرف در عمل تیتراسیون شرکت کند.



نکاتی در مورد روش ولهارد

۱- در اندازه‌گیری یدید معرف یون فریک باید پس از افزایش نقره نیترات اضافی به محلول اضافه شود. در غیر این صورت مطابق واکنش زیر، یون فریک (Fe^{3+}) مقداری ید در داخل محلول آزاد کرده و مانع انجام واکنش می‌شود.



۲- یکی از بزرگترین محاسن روش ولهارد آن است که می‌توان آن را جهت اندازه‌گیری هالیدها (I^- و Br^- , Cl^-) در محلولهایی که نسبتاً اسیدی قوی هستند به کار برد، در حالیکه در روش مور در محیطهای اسیدی محدودیت وجود دارد.

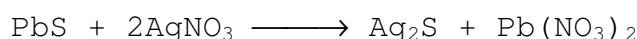
¹ Caldwell and Moyer



واحد قوچان

۳- روش ولهارد را می‌توان جهت اندازه‌گیری آن گروه از آنیونهایی که نمکهای نقره آنها در آب یا محلول خنثی نسبتاً کم محلول بوده، ولی در اسیدهای قوی حل می‌شوند (نظیر اکسالاتها، فسفاتها، آرسناتها و غیره) به کار برد.

۴- بیشتر سولفورهای که ثابت حاصلضرب انحلالی آنها از سولفور نقره کوچکتر است، می‌توانند به طور مثال بر طبق فرمول زیر با نقره نیترات وارد واکنش شده و معادل خود سولفور نقره ایجاد کنند.

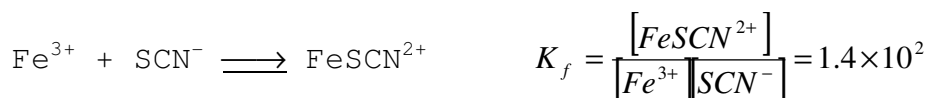


بنابراین، می‌توان بر روی رسوب، نقره نیترات اضافی ریخته و آن را صاف کرد. زیادی نقره نیترات را اندازه گرفت و یا اینکه رسوب را در اسید نیتریک حل کرده و نقره موجود در آن را اندازه گرفت.

۵- برای استفاده در روش ولهارد محلول پتاسیم تیوسیانات را می‌توان تهیه و استاندارد کرد، در صورتی که پتاسیم تیوسیانات در آزمایشگاه موجود نباشد می‌توان از آمونیم تیوسیانات نیز استفاده کرد.

محاسبه غلظت معرف در تیتراسیون ولهارد:

از آزمایش مشخص شده که مشاهده گر معمولی میتواند رنگ قرمز $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ را دقیقاً هنگامی ببیند که غلظت آن به $6/4 \times 10^{-6} \text{M}$ برسد.



برای خطای تیتراسیونی برابر صفر، رنگ $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ باید هنگامی ظاهر شود که غلظت Ag^+

باقیمانده در محلول برابر با حاصل جمع غلظت دو گونه تیوسیانات باشد. یعنی در نقطه اکی والان:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] + [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] + 6.4 \times 10^{-6}$$

$$\frac{K_{sp}}{[\text{SCN}^-]} = \frac{1.1 \times 10^{-12}}{[\text{SCN}^-]} = [\text{SCN}^-] + 6.4 \times 10^{-6}$$

که بصورت زیر بازنویسی میشود:



$$[SCN^-]^2 + 6.4 \times 10^{-6} [SCN^-] - 1.1 \times 10^{-12} = 0$$

$$[SCN^-] = 1.7 \times 10^{-7}$$

ثابت تشکیل برای $Fe(SCN)^{2+}$ برابر است با:

$$K_f = 1.4 \times 10^2 = \frac{[FeSCN^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]}$$

اکنون اگر $[SCN^-]$ لازم برای ایجاد غلظت قابل روئیتی از $Fe(SCN)^{2+}$ در نقطه هم ارزی را

در رابطه قرار دهیم، خواهیم داشت:

$$1.4 \times 10^2 = \frac{6.4 \times 10^{-6}}{[Fe^{3+}] 1.7 \times 10^{-7}}$$

$$[Fe^{3+}] = 0.27 M$$

در تیتراسیون ولهارد غلظت معرف مسئله ای بحرانی نیست. در حقیقت، محاسباتی مثل بالا نشان میدهند که اگر غلظت آهن(III) بین ۰/۰۰۲ و ۱/۶M نگه داشته شود، بطور نظری میتوان انتظار یک خطای تیتراسیون معادل با یک قسمت در هزار یا کمتر را داشت. در عمل مشخص شده که اگر غلظت معرف بیش از ۰/۲M باشد، شدت رنگ حاصل از آن به درجه ای میرسد که شناسایی کمپلکس تیوسیانات را دشوار میسازد. بنابراین، غلظتهای کمتری (معمولاً در حدود ۰/۱M) از یون آهن(III) به کار برده میشود.

جلسه نهم: تیتراسیون ولهارد

اندازه‌گیری مقدار NaCl به روش ولهارد

مرحله اول: تهیه تیتراکننده (NH_4SCN ، 0.1M) و استاندارد کردن آن توسط AgNO_3

- (۱) در یک بالن ژوژه، 250 mL محلول NH_4SCN 0.1M تهیه کنید.
- (۲) در یک بالن ژوژه، 100 mL محلول AgNO_3 0.1M تهیه کنید. (میتوان این محلول را به کمک سدیم کلرید و در حضور معرف پتاسیم کرومات استاندارد کرد).
- (۳) بورت را با NH_4SCN تهیه شده پر کنید.
- (۴) $25/0$ میلی‌لیتر از محلول نقره نیترات را توسط پیپت حبابدار به یک ارلن مایر 250 میلی‌لیتری منتقل کنید.
- (۵) 1 mL اسید نیتریک غلیظ و 1 mL معرف فریک آلوم (حدود 20 قطره) به محلول اضافه کرده و با محلول NH_4SCN تهیه شده تیترا کنید.
- (۶) حجم تیتراکننده مصرفی را یادداشت کنید.

محاسبات:

- (در صورت استاندارد کردن محلول نیترات نقره غلظت دقیق آنرا گزارش کنید).
- غلظت دقیق NH_4SCN را گزارش کنید.

مرحله دوم: اندازه‌گیری مقدار نمک موجود در یک نمونه به روش ولهارد

- (۱) بورت را با محلول NH_4SCN تهیه شده در مرحله قبل پر کنید.
- (۲) مجهول داده شده را به یک بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری منتقل کرده و پس از حل کردن توسط آب مقطر به حجم برسانید.
- (۳) ۲۵/۰ میلی لیتر از مجهول را توسط پیپت حبابدار برداشته و به یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل کنید.
- (۴) ۱ mL اسید نیتریک غلیظ و سپس ۲۵/۰ میلی لیتر محلول نقره نیترات تهیه شده در مرحله اول را به ارلن اضافه کنید.
- (۵) ارلن را خوب تکان داده و سپس ۲ گرم اوره به آن اضافه کرده و مجدداً کاملاً تکان دهید.
- (۶) ۱ mL معرف فریک آلوم (حدود ۲۰ قطره) به ارلن اضافه کرده و با محلول NH_4SCN تهیه شده تیترا کنید.
- (۷) حجم تیترا کننده مصرفی را یادداشت کنید.

محاسبات:

- وزن NaCl موجود در نمونه را گزارش کنید.



نمونه سؤالات مربوط به تیتراسیون ولهارد:

(۱) برای اندازه‌گیری ۳/۸۵ گرم نمونه حاوی $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ مقدار ۶/۲g از AgNO_3 (۹۷٪ خلوص) به آن اضافه می‌کنیم. مقدار اضافی نقره را با ۰/۳۹۲ گرم NH_4SCN تیترو می‌کنیم. درصد $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ را در نمونه حساب کنید؟

(۲) برای تعیین درصد خلوص یک نمونه $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ مقدار ۰/۲ گرم از نمونه را در حدود ۳۰mL آب مقطر حل کرده و آزمایش را بروش ولهارد غیر مستقیم انجام می‌دهیم. اگر در این تیتراسیون از ۳۰mL نقره نیترات ۰/۱M استفاده شود و تعداد میلی‌مول مصرفی تیترانت نیز ۰/۹۵ باشد، درصد خلوص نمونه چیست؟

(۳) برای اندازه‌گیری میزان نمک در یک نمونه آب پنیر با غلظت ۳٪ بروش ولهارد ۱۰mL از آنرا برداشته به حجم ۱۰۰mL می‌رسانیم. اگر آزمایش بر روی ۲۵mL رقیق شده انجام گیرد با افزایش ۱۷mL نقره نیترات با $\text{pAg} = ۰/۹۳$ حجم تیترانت مصرفی ۰/۰۵ مولار ۱۳/۵mL می‌باشد. مقدار خطای آزمایش را محاسبه کنید؟

(۴) برای یک آزمایش غیرمستقیم ولهارد بر روی یک نمونه ۰/۱۸ گرمی که ۳۰٪ کلر دارد، ۱/۲۵ میلی‌مول از تیترانت نیاز است. حجم نقره نیترات با نرمالیه ۰/۱ را بدست آورید.

(۵) در یک نمونه ۰/۲۸۳ گرمی که ۳۰٪ آن هالیدهای کلر و برم می‌باشند بروش ولهارد اندازه‌گیری می‌شوند اگر نقره نیترات بکار رفته برای رسوب دادن این هالیدها ۲۵mL محلول با غلظت ۰/۱ نرمال باشد و تیترانت مصرفی نیز ۱۰mL با غلظت ۰/۰۵ نرمال باشد، درصد کلر و درصد برم را در نمونه اولیه بدست آورید؟

(۶) برای آشکارسازی نقطه پایانی در یک آزمایش تعیین کلر بروش ولهارد غیرمستقیم که در آن میزان کل آهن (III) ۰/۲ppm می‌باشد حداقل غلظت مورد نیاز از تیترانت را بدست آورید؟

$$K_f [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} = 1/4 \times 10^2$$

(۷) در تیتراسیون ۲۵mL از Ag^+ ۰/۰۲M توسط NH_4SCN ۰/۰۲۵M حداقل غلظت یون Fe^{3+} مورد نیاز در نقطه اکی والان چقدر باید باشد تا در نقطه اکی والان رنگ کمپلکس $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ قابل رویت باشد. اگر ۱mL معرف فریک آلوم اضافه شود، غلظت اولیه معرف تهیه شده باید چقدر باشد؟

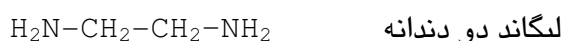
$$K_f [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} = 1/4 \times 10^2$$

$$K_{sp} \text{AgSCN} = 1/96 \times 10^{-12}$$

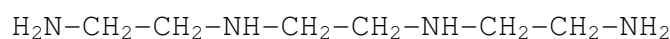
جلسه دهم) اندازه گیری سختی آب

تیتراسیونهای تشکیل کمپلکس

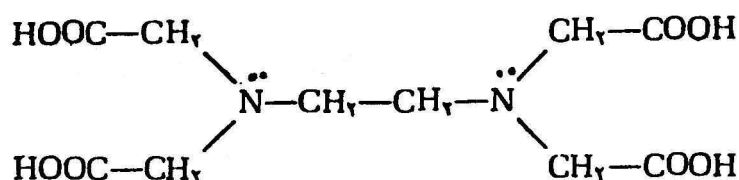
بسیاری از یونهای فلزی با گروههایی که دارای زوج الکترون هستند ترکیبات کئوردیناسیون یا یونهای کمپلکس به وجود می آورند. گروهی را که الکترون خود را به طور یک جانبه در اختیار یون فلز قرار دهد لیگاند گویند. لیگاندها را بسته به اینکه چند اتم کئوردینانس شوند دارند، به لیگاندهای یک دندانه، دودندانه و ... تقسیم می کنند. به عنوان مثال گروههای CN^- ، Cl^- ، NH_3 ، OH_2 که فقط از یک مکان خود کئوردینه می شوند لیگاندهای یک دندانه هستند. گروههای اتیلندی آمین (به صورت en نوشته می شود) که از دو مکان خود کئوردینه می شود یک لیگاند دو دندانه است.



چند لیگاند چند دندانه معروف در زیر نشان داده شده است.



تری اتیلن تترا آمین (یک لیگاند چهار دندانه)



اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA) یک لیگاند شش دندانه

کمپلکسهای که در آنها لیگاندهای چند دندانه اطراف یون فلز را گرفته باشند، اصطلاحاً کمپلکسهای کیلیت^۱ خوانده می شوند. از نقطه نظر شیمی تجزیه واکنشگرهایی که تشکیل کمپلکسهای کیلیت می کنند اهمیت زیادی دارند و نسبت به واکنشگرهایی که کمپلکس ساده تولید می کنند، مزیت دارند. علت این موضوع را می توان به این طریق بیان کرد که تشکیل کمپلکس کیلیت اصولاً یک فرایند

^۱Chelates Complexes



یک مرحله‌ای است، در حالی که تشکیل کمپلکس ساده می‌تواند با تولید یک یا بیشتر از گونه‌های واسطه همراه باشد.

لیگاند EDTA، از آنجا که یک لیگاند شش دندانه است و می‌تواند با یونهای فلزی کمپلکسهای شش کئوردینه هشت وجهی (شکل شماره ۱۹) به صورت کی‌لایت ایجاد کند در شیمی تجزیه کمی اهمیت زیادی دارد.

نکات مهم در مورد EDTA:

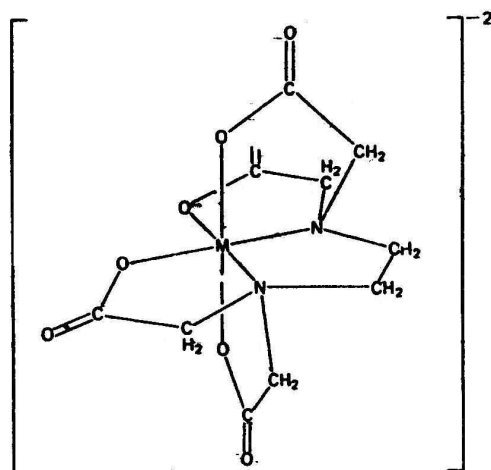
(۱) تقریباً تمام فلزات موجود در جدول تناوبی (بجز فلزات قلیایی، پلاتین، یونهای کوچک با بار زیاد مثل بور و بریلیوم) را به طریقه مستقیم و یا غیرمستقیم می‌توان توسط محلول استاندارد EDTA تعیین مقدار کرد.

(۲) این جسم اسیدی است ضعیف که در چهار مرحله و بصورت زیر تفکیک می‌شود:



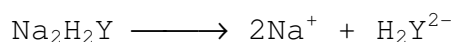
این کمیتها نشان می‌دهند که دو پروتون اول خیلی ساده‌تر از دو پروتون دیگر آزاد می‌شوند. بر حسب تابعی از pH، پنج گونه محتوی EDTA می‌توانند در یک محلول آبی وجود داشته باشند. مقدار نسبی هر گونه در یک محلول معین بستگی به pH دارد. آشکار است که H_2Y^{2-} فراوانترین گونه در محیط اسیدی ملایم (pH ۳ الی ۶) است. در گستره pH بین ۶ الی ۱۰، HY^{3-} جزء عمده است. فقط در pH های بالاتر از ۱۰ است که Y^{4-} به صورت جزء سازنده اصلی در محلول ظاهر می‌شود.

(۳) این ترکیب یک آمینو اسید است که چون در آب غیرمحلول می‌باشد نمک سدیم آن (معمولاً نمک دی سدیم، $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) مورد استفاده قرار می‌گیرد.

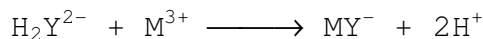
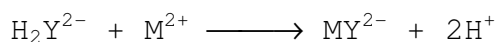
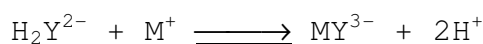


شکل شماره ۱۹) ساختمان یک کی لیت فلز- EDTA

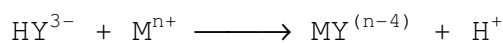
برای سهولت فرمول نمک دی سدیم EDTA را به صورت $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ نمایش می‌دهند که مطابق فرمول زیر در آب تفکیک می‌شود:



۴) EDTA با یونهای فلزی تولید کمپلکسهای ۱:۱ می‌کند. یعنی یک مول EDTA با یک مول از یون فلزی واکنش داده و یک مول کمپلکس ایجاد می‌کند. این نکته جهت محاسبه مقدار یون فلزی که توسط EDTA تعیین می‌شود، اهمیت دارد. در محلول اسیدی ملایم، می‌توان این واکنشها را به صورت زیر فرمولبندی کرد:



واکنشهای انجام شده در محلولهای خنثی تا بازی ملایم را به صورت زیر بنویسیم:



تیتراسیون تشکیل کمپلکس (روش مستقیم)

در این نوع تیتراسیون، به محلول یون فلزی که هدف اندازه‌گیری آن می‌باشد، به اندازه لازم محلول تامپون اضافه می‌شود تا pH محلول به مقدار مناسب برسد (برای مثال به $\text{pH}=10$ برسد).



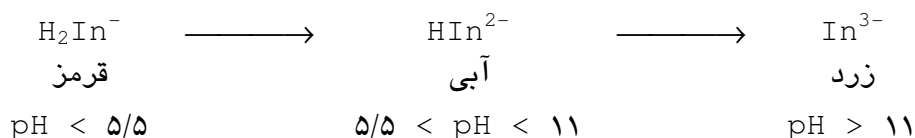
سپس محلول EDTA استاندارد شده از طریق بورت قطره قطره به آن اضافه شده و محلول تیترو می‌گردد. بعضی از یونهای فلزی ممکن است در pH های قلیایی تشکیل رسوب هیدروکسید داده و ایجاد اشکال نمایند، بنابراین می‌توان قبل از شروع تیتراسیون مقداری از یک ماده کمپلکس کننده فرعی به محلول اضافه نمود. از جمله این کمپلکس کننده‌های فرعی می‌توان یون تارتارات، سیترات و یا تری اتانول آمین را نام برد.

در نقطه اکیوالان غلظت یون فلزی به طور ناگهانی کاهش می‌یابد و این موضوع توسط تغییر رنگ معرفی که به کار برده شده است، قابل تشخیص است.

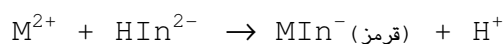
معرفی رنگی تیتراسیونهای تشکیل کمپلکس

این معرفها عوامل کمپلکس کننده‌ای هستند که رنگ آنها با محلول مواد به کار رفته (مثلاً EDTA، محلول تامپون و احیاناً سایر معرفهای لازم) فرق داشته و با یونهای فلزی تولید یک کمپلکس رنگی می‌نمایند، که پایداری آن از کمپلکس آن فلز با عامل کمپلکس کننده به کار رفته بعنوان استاندارد (مثلاً EDTA) کمتر است. لذا تا مادامی که هنوز فلز در محلول وجود دارد، رنگ کمپلکس معرف - فلز مشهود است، ولی به محض تیترو شدن یونهای فلزی و تمام شدن آنها، EDTA اضافی فلز را از کمپلکس آن با معرف خارج کرده و تغییر رنگ صورت می‌گیرد.

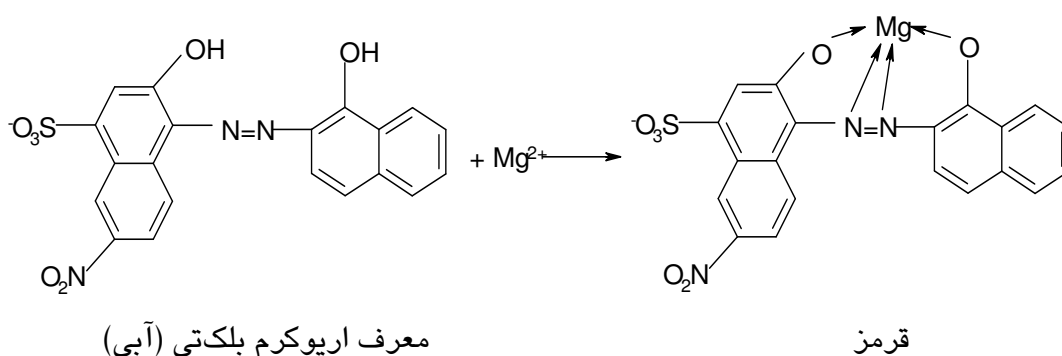
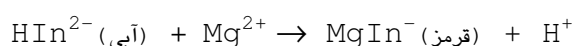
برای مثال تیتراسیون منیزیم با EDTA را در مجاورت معرف اریوکرم بلکتی در نظر می‌گیریم. نام اصلی این معرف سدیم (۱- هیدروکسی، ۲- نفتیل آزو، ۶- نیترو-۲- نفتیل -۴- سولفانات) می‌باشد. این معرف در pH بین ۵/۵ تا ۱۱ به رنگ آبی است و در pH بالاتر از ۱۱/۰ به رنگ زرد و در pH کمتر از ۵/۵ به رنگ قرمز در می‌آید. اگر به فرمول شیمیایی آن توجه شود، دیده می‌شود که دارای دو اتم هیدروژن فنلی است می‌توان با احتساب گروه سولفونیک اسید آن را به صورت H_2In^- نمایش داد که مقادیر pK برای این دو هیدروژن فنلی به ترتیب برابر با ۶/۵ و ۱۱/۵ می‌باشد.



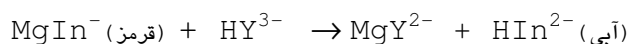
باید توجه نمود که تفکیک اول این ترکیب را در نظر نمی‌گیرند زیرا عامل سولفون که اسیدی است قوی کاملاً یونیزه می‌شود. در pH بین ۷ تا ۱۱ با افزودن نمکهای مختلف تغییر رنگ واضح و سریعی از آبی به قرمز حاصل می‌گردد:



برای ثابت نگهداشتن pH در حدود ۱۰ از محلول بافر استفاده می‌شود در محلول قلیایی با pH بین ۷ تا ۱۱ رنگ آن به علت وجود آنیون HIn^{2-} آبی است. ولی کمپلکس این معرف با یون Mg^{2+} قرمز رنگ است، لذا در نقطه پایانی تغییر رنگ از قرمز به آبی صورت می‌گیرد. فرمول واکنش Mg^{2+} با معرف اریوکرم بلک تی به صورت زیر است:



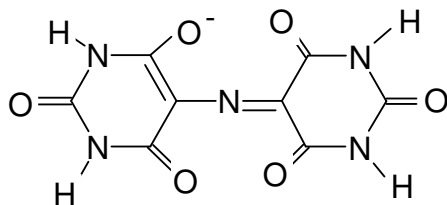
در نقطه پایانی EDTA با $MgIn^{-}$ واکنش داده و تغییر رنگ از قرمز به آبی صورت می‌گیرد:



معرفهای فلزی دیگری نیز برای تیتراسیونهای EDTA به کار برده شده‌اند. رفتار اکثر آنها یکسان است، ولی از اریوکرم بلکتی بیشتر استفاده می‌گردد. عده‌ای از این معرفها بر خلاف اریوکرم بلکتی می‌توانند در محیط اسیدی قوی نیز به کار روند.

موراکساید^۱

این ترکیب نمک آمونیم اسید پورپوریک می باشد و آنیون آن به شکل زیر است.



موراکساید اولین ترکیبی است که در تیتراسیونهای تشکیل کمپلکس به کار رفته است. محلول آن تا $\text{pH}=9$ به رنگ قرمز مایل به بنفش (به علت وجود یون H_4D^-) و از pH بین ۹ تا ۱۱ به رنگ بنفش (به علت وجود یون H_3D^{2-}) بالاتر از $\text{pH}=11$ به رنگ آبی یا آبی مایل به بنفش (به علت وجود یون H_2D^{3-}) می باشد. این تغییر رنگها مربوط به جابه جا شدن پروتونهای گروه ایمیدی می باشد. چون چهار گروه ایمید در این ترکیب وجود دارد می توان آن را به صورت H_4D^- نمایش داد.

موراکساید را می توان برای تیتراسیون مستقیم کلسیم با EDTA در $\text{pH}=11$ به کار برد. تغییر رنگ انتهای تیتراسیون از قرمز به آبی مایل به بنفش می باشد. محلول آبگین موراکساید ناپایدار است، بنابراین، باید برای هر بار تیتراسیون آن را تازه تهیه کرد. میتوان از این معرف بصورت جامد نیز استفاده کرد.

تعیین سختی آب توسط تیتراسیونهای تشکیل کمپلکس

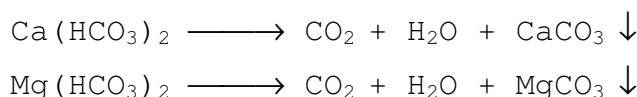
تعریف سختی آب^۱

سختی عبارت است از مجموع املاح کلسیم و منیزیم موجود در آب، خواه این املاح به صورت سولفات یا کلرور باشد و خواه به صورت کربنات و بی کربنات یا املاح دیگر باشد. درجه سختی آب بر حسب ppm کلسیم کربنات (ppm = parts per million = mg/liter) نمایش داده می شود.

جدول شماره ۴- طبقه بندی آبها بر حسب سختی آنها

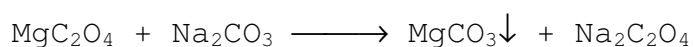
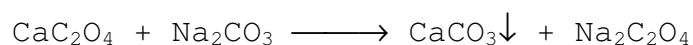
سختی (بر حسب CaCO_3 ppm)	نوع آب
۵-۵۰	نرم
۵۰-۱۰۰	نیمه سبک
۱۰۰-۲۰۰	نیمه سخت
۲۰۰-۳۰۰	سخت
> ۳۰۰	خیلی سخت

برای سختی آب معمولاً از دو اصطلاح سختی دائم و موقت استفاده می شود. سختی دائم عبارتست از مجموع املاح کلسیم و منیزیم که به صورت سولفات، اگزالات یا کلرور در آب موجود هستند. یعنی املاحی از کلسیم و منیزیم که در اثر جوشاندن از بین نمی روند. سختی موقت عبارتست از مجموع املاح بی کربنات کلسیم و منیزیم موجود در آب، و بدین جهت آن را موقت گویند که در نتیجه حرارت دادن بصورت کربنات کلسیم و منیزیم رسوب نموده و از آب جدا می شود.



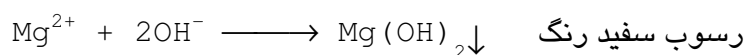
سختی دائم را نمی توان با حرارت از بین برد و برای از بین بردن آنها از یک سری ترکیبات شیمیایی مثل سدیم کربنات استفاده می شود.

^۱Water hardness



مجموع سختی دائم و موقت، سختی کل نامیده می‌شود که معمولاً تعیین آن مورد نظر می‌باشد.

بهترین روش برای تعیین سختی آب استفاده از EDTA استاندارد می‌باشد و چون معمولاً بدست آوردن سختی کل مورد نظر است، این عمل با تیتراسیون مستقیم در حضور معرف اریوکرم بلک تی انجام می‌شود. در صورتی که تعیین سختی مربوط به کلسیم و سختی مربوط به منیزیم به طور جداگانه مورد نظر باشد می‌توان به نحوی منیزیم را در محیط عمل استتار کرد. ماده استتار کننده سود می‌باشد:



با توجه به اینکه در محیط عمل سود می‌ریزیم پس pH باید از ۱۲ بالاتر باشد. در اینجا معرف دیگر اریوکروم بلک تی نیست چون نمی‌تواند در این pH ختم عمل مشخص را نشان دهد. در این محیط از معرف موراکساید استفاده می‌کنیم.

آزمایش جلسه دهم: اندازه گیری سختی آب

مرحله اول: استاندارد کردن EDTA توسط استاندارد اولیه (CaCO_3)

- (۱) بورت را با محلول EDTA پر کنید.
- (۲) ۲۵/۰ میلی لیتر از محلول CaCO_3 با غلظت ۱g/L را توسط پیپت حبابدار برداشته و به یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل کنید.
- (۳) به محلول داخل ارلن، ۱ میلی لیتر بافر آمونیاکی و ۵ تا ۱۰ قطره معرف اریوکروم بلک تی اضافه کرده و با EDTA تیترو کنید. (تغییر رنگ از قرمز به آبی می باشد)
- (۴) حجم EDTA مصرفی را یادداشت کنید.

محاسبات:

- مولاریته دقیق EDTA را گزارش کنید.

مرحله دوم: اندازه‌گیری سختی کل آب شهر به کمک EDTA

- (۱) بورت را با محلول EDTA پر کنید.
- (۲) ۵۰/۰ میلی‌لیتر آب شهر را توسط پیپت حبابدار برداشته و به یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل کنید.
- (۳) به محلول داخل ارلن، ۱ میلی‌لیتر بافر آمونیاکی و ۵ تا ۱۰ قطره معرف اریوکروم بلک تی اضافه کرده و با EDTA تیترا کنید. (تغییر رنگ از قرمز به آبی می‌باشد)
- (۴) حجم EDTA مصرفی را یادداشت کنید.

محاسبات:

- سختی کل آب را بصورت CaCO_3 ppm (میلی گرم CaCO_3 در لیتر محلول) گزارش کنید.

مرحله سوم: تعیین سختی کلسیم در غیاب منیزیم

- (۱) بورت را با محلول EDTA پر کنید.
- (۲) ۵۰/۰ میلی لیتر آب شهر را توسط پیپت حبابدار برداشته و به یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل کنید.
- (۳) به محلول داخل ارلن ۱۵mL محلول NaOH ۱M و سپس یک سر اسپاتول معرف جامد موراکساید اضافه کرده و با EDTA تیترا کنید. (تغییر رنگ از قرمز به بنفش می باشد)
- (۴) حجم EDTA مصرفی را یادداشت کنید.

محاسبات:

- مقدار کلسیم را به صورت ppmCaCO_3 (میلی گرم CaCO_3 در لیتر محلول) گزارش کنید.

نمونه سؤالات مربوط به تیتراسیون تشکیل کمپلکس:

(۱) سختی ۵۰mL نمونه آبی که توسط ۱۰mL EDTA ۰/۰۱ مولار تیتر شده است را بر حسب mg/L گزارش دهید؟

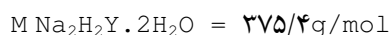
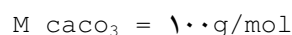
(۲) به ۵۰mL از یک نمونه آب که حاوی یونهای Ca^{2+} است ۰/۰۲۱۲ گرم Na_2CO_3 اضافه می‌کنیم تا یونهای کلسیم بصورت $CaCO_3$ رسوب کنند. با صرفنظر از انحلال این رسوب، محلول موجود را با EDTA ۰/۱۱ مولار تیتر می‌کنیم و نقطه ختم عمل در حجم ۸/۷mL از EDTA ظاهر می‌شود. سختی این نمونه از آب را برحسب ppm گزارش دهید؟

(۳) سختی کل یک نمونه آب (برحسب $CaCO_3$) ۳۰۰ppm می‌باشد. اگر یک آزمایشگر بعد از انجام آزمایش سختی آب به کمک EDTA، سختی آنرا با خطای ۲/۳٪ گزارش دهد و آزمایش با ۱۰۰mL نمونه صورت گرفته باشد میزان حجم مصرفی از تیترانت ۰/۵ مولار را محاسبه کنید؟

(۴) در اندازه‌گیری سختی ۱۰۰mL از یک نمونه آب که سختی آن ۴۵۰ppm می‌باشد، چه حجم از تیترانت ۰/۰۱M مورد نیاز است؟

(۵) برای اندازه‌گیری سختی ۵۰mL از یک نمونه آب با سختی ۲۰ppm در حضور معرف موراکساید چند گرم EDTA با درجه خلوص ۹۹٪ مورد نیاز است. اگر وزن EDTA در حضور اریوکرم بلکتی ۱/۸ برابر مقدار ذکر شده باشد. نوع آب از لحاظ سختی چیست؟

(۶) ۱۰۰mL از یک نمونه آب قبل از جوشاندن توسط ۱۵/۷mL محلول EDTA ۰/۰۱ مولار در حضور معرف اریوکرم بلکتی به ختم عمل می‌رسد و بعد از جوشاندن تیتراسیون توسط ۰/۱۱۸ میلی مول از محلول EDTA در حضور اریوکرم بلکتی به ختم عمل می‌رسد. سختی کربناتی این نمونه آب را محاسبه کنید؟

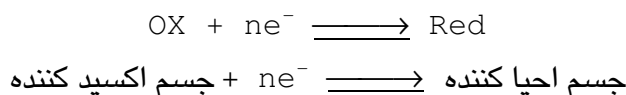


(۷) یک ستون از رزین کاتیونی را در مسیر آبی که دارای سختی ۵۰۰ppm است قرار می‌دهیم با آزمایش بر روی ۲۰mL از خروجی آن در حضور معرف اریوکرم بلکتی ۰/۵mL از تیترانت ۰/۰۱ مولار استفاده می‌شود. این ستون چند درصد سختی را کاهش داده است؟

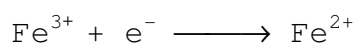
جلسه یازدهم: تیتراسیون یدومتری

تیتراسیونهای اکسایش - احیا

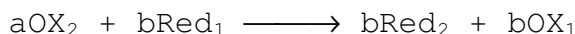
واکنشهای اکسایش احیا بر اساس انتقال الکترون هستند. اگر یک اتم یا یک ملکول و یا یک یون، الکترون دریافت نماید احیا و اگر الکترون از دست بدهد اکسید می‌گردد. جسمی که اکسید می‌شود الکترونی را برای جسم دیگر فراهم کرده و آنرا احیا می‌کند بهمین خاطر به آن احیاکننده گویند. جسمی که احیا می‌شود الکترونی را از جسم دیگر دریافت می‌کند و آنرا اکسید می‌کند بهمین خاطر به آن اکسید کننده گویند. بنابر این، رابطه زیر بین دو جزء اکسید کننده و احیا کننده برقرار است:



مانند نیم واکنش اکسایش احیای یون آهن که به صورت زیر نوشته می‌شود:



در تیتراسیون اکسایش - احیا، یک جسم احیا کننده را می‌توان توسط محلول استاندارد یک جسم اکسید کننده تیترا نمود. عکس این عمل نیز صادق است، یعنی یک جسم اکسید کننده را می‌توان توسط محلول استاندارد یک جسم احیا کننده تیترا نمود. بنابر این، فرمول کلی تیتراسیون اکسایش - احیا عبارت خواهد بود از:



a, b ضرایب اجسام اکسید کننده و احیا کننده در واکنش می‌باشند. در یک واکنش اکسایش - احیا نظیر فوق، هر چقدر اختلاف پتانسیل استاندارد (E°) برای نیم واکنشهای اکسایش و احیا بیشتر باشد، واکنش کاملتر است، و این نوع واکنشها در تیتراسیونها اهمیت بیشتری دارند.



واکنشهای اکسایش - احیا به کار رفته در تیتراسیون، برگشت پذیر^۱ بوده و در شیمی تجزیه کمی اهمیت زیادی دارند. تقریباً تمام عناصر و عده زیادی از اجسام آلی را می‌توان به طریق مستقیم و یا غیرمستقیم با این روش اندازه‌گیری نمود.

اکسید کننده‌های مهم که از محلول استاندارد آنها در تیتراسیونهای اکسایش - احیا استفاده می‌شود، عبارتند از ید، پتاسیم پرمنگنات، سریک سولفات، پتاسیم دی‌کرومات و پتاسیم آیدات، که از دو جسم آخر می‌توان بعنوان استاندارد اولیه^۲ استفاده کرد.

احیا کننده‌های مهم عبارتند از: سدیم تیوسولفات که محلول استاندارد آن در یدومتري^۳ بکار می‌رود و محلول استاندارد انیدرید آرسینو As_2O_3 که برای سنجش محلول ید و سریک سولفات به کار برده می‌شود. بعضی از واکنشهای اکسایش - احیا را بر حسب نام استاندارد بکار برده شده نامگذاری نموده‌اند که عبارتند از:

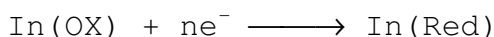
- ۱- **منگانومتري^۴:** اساس این روش واکنش اکسیداسیون با پتاسیم پرمنگنات است. یعنی در این روش از محلول استاندارد پتاسیم پرمنگنات استفاده می‌شود.
- ۲- **یدسنجی یا یدومتري:** این روش بر اساس اکسیداسیون توسط ید آزاد یا احیا توسط یون I^- پایه‌گذاری شده است. یعنی یک جسم مجهول را می‌توان با محلول استاندارد ید در مجاورت معرف چسب نشاسته اندازه‌گیری کرد.
- ۳- **کروماتومتري:** در این روش یک جسم احیا کننده توسط محلول استاندارد پتاسیم دی‌کرومات اکسید شده و تعیین مقدار می‌شود.
- ۴- **بروماتومتري:** مستلزم اکسیداسیون با پتاسیم برومات ($KBrO_3$) می‌باشد.

^۱Reversible^۲Primary standad^۳Iodimetry^۴Permangantometry

معرفهای شیمیایی برای تیتراسیونهای اکسایش - احیا

در بعضی از واکنشهای بکار رفته نظیر منگانومتری، استاندارد خود نقش معرف را دارد و باقی ماندن رنگ آن خاتمه واکنش را نشان می‌دهد. در واکنشهای یدومتری نیز ظاهر شدن رنگ آبی در نقطه پایانی به علت جذب ید در سطح نشاسته می‌باشد. عده‌ای از دانشمندان رنگ آبی را در نتیجه تشکیل کمپلکس بین نشاسته و یون تری یدید به صورت (I_3^-) دانسته‌اند. ید در مجاورت یدید به صورت تری یدید در می‌آید.

برای سایر واکنشهای اکسایش - احیا معرفهای شیمیایی ویژه‌ای وجود دارد، که رنگ فرم احیا شده آنها با اکسید شده آنها فرق می‌کند. اگر معرف را به In نشان دهیم تعادل زیر بین دو فرم نامبرده شده به قرار زیر است:



اگر فرمول نرنست را برای تعادل فوق به کار ببریم مقدار پتانسیل برابر خواهد بود با

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{In(Red)}]}{[\text{In(ox)}]}$$

n تعداد الکترونهای مبادله شده و E° پتانسیل استاندارد معرف است. نسبت رنگ فرمهای In(Red) به In(ox) در حین تیتراسیون متغیر است، برای اینکه رنگ یکی از فرمها مشاهده شود باید غلظتش حداقل ده برابر دیگری باشد. بنابر این، فاصله برای مشاهده هر یک از رنگها برابر خواهد بود با:

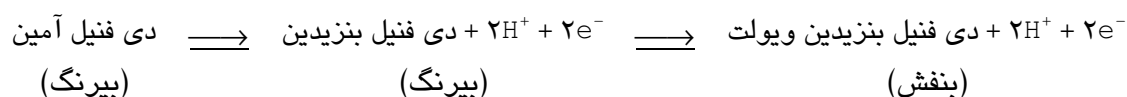
$$E_1 = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{10}{1}$$

$$E_2 = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{10}$$

و لذا، تغییر رنگ معرف در فاصله پتانسیل $E^\circ \pm \frac{0.059}{n}$ صورت می‌گیرد.



برای مثال معرف دی فنیل آمین را در تیتراسیون یون Fe^{2+} با محلول استاندارد پتاسیم دی کرومات در محیط اسید سولفوریک در نظر می گیریم. پس از نقطه اکیوالان معرف در نتیجه اولین قطره پتاسیم دی کرومات اضافی مطابق فرمول زیر ابتدا به دی فنیل بنزیدین بی رنگ و بعد به دی فنیل بنزیدین ویولت بنفش رنگ اکسید می شود، پیدا شدن این رنگ نشانه نقطه پایان است.



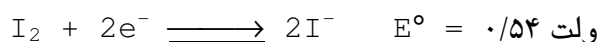
چون E° برای معرف دی فنیل آمین برابر 0.76 ولت و $n=2$ است، پس فاصله تغییر رنگ، یا پتانسیل انتقالی آن برابر خواهد شد با:

$$E = 0.76 \pm \frac{0.059}{2}$$

که می شود از 0.73 ولت تا 0.79 ولت، یعنی در پتانسیل کمتر از 0.73 ولت قسمت اعظم معرف به صورت فرم احیا شده وجود دارد و لذا معرف بی رنگ است. بین پتانسیل 0.73 ولت تا 0.79 ولت تغییر رنگ به فرم اکسایش شروع شده و در پتانسیل 0.79 ولت فرم اکسید شده قسمت اعظم رنگ را شامل خواهد بود.

یدومتري

ید جسمی است که دارای خاصیت اکسید کنندگی نسبتاً ضعیفی بوده، پتانسیل احیا آن نسبت به بسیاری از اکسید کننده هایی مانند پتاسیم دی کرومات و پتاسیم پرمنگنات که در شیمی تجزیه به کار می روند، پایینتر می باشد.



همین پتانسیل احیا پایین باعث می شود که تیتراسیونهای محلول ید دارای خاتمه عمل بسیار دقیق باشد. همچنین، در صورتی که پتانسیل احیا استاندارد سیستم $I_2/2I^{-}$ را در جدول پتانسیل استاندارد مشاهده کنیم، ملاحظه می شود که این سیستم در وسط جدول قرار دارد (جدول شماره ۵ را مطالعه کنید)، و این بدان معنی است که:



- ۱- تعداد زیادی عوامل احیا کننده موجود است که می‌توان آنها را توسط ید آزاد اکسید کرد و بنابر این، آنها را تعیین مقدار نمود. این عوامل پتانسیلی کمتر از ۰/۵۴ ولت دارند.
- ۲- تعداد زیادی عوامل اکسید کننده وجود دارند، که پتانسیل استاندارد آنها بیشتر از ۰/۵۴ ولت است. بنابر این، می‌توان آنها را توسط احیا با یون I^- تعیین مقدار نمود. به همین دلایل در شیمی تجزیه کمی از یدومتری به اندازه زیادی استفاده می‌شود.

جدول شماره ۵- پتانسیل احیا استاندارد

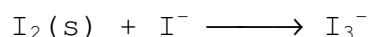
$Ce^{4+} + e^-$	$\longrightarrow$	Ce^{3+}	$E^\circ = +1.55 \text{ V}$
$IO_3^- + 6H^+ + 6e^-$	$\longrightarrow$	$I^- + 3H_2O$	$E^\circ = +1.08 \text{ V}$
$Ag^+ + e^-$	$\longrightarrow$	$Ag(s)$	$E^\circ = +0.80 \text{ V}$
$Fe^{3+} + e^-$	$\longrightarrow$	Fe^{2+}	$E^\circ = +0.77 \text{ V}$
$I_2(S) + 2e^-$	$\longrightarrow$	$2I^-$	$E^\circ = +0.54 \text{ V}$
$Cu^+ + e^-$	$\longrightarrow$	$Cu(s)$	$E^\circ = +0.52 \text{ V}$
$Cu^{2+} + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Cu(s)$	$E^\circ = +0.34 \text{ V}$
$Cu^{2+} + e^-$	$\longrightarrow$	Cu^+	$E^\circ = +0.17 \text{ V}$
$Sn^{4+} + 2e^-$	$\longrightarrow$	Sn^{2+}	$E^\circ = +0.15 \text{ V}$
$S_4O_6^{2-} + 2e^-$	$\longrightarrow$	$2S_2O_3^{2-}$	$E^\circ = +0.08 \text{ V}$
$Pb^{2+} + 2e^-$	$\longrightarrow$	$Pb(s)$	$E^\circ = -0.13 \text{ V}$

تیتراسیونهای یدسنجی بطور کلی به دو دسته تقسیم می‌شوند. دسته اول، اجسامی هستند که در جدول پتانسیل احیا پایینتر از سیستم $I_2/2I^-$ هستند و به سادگی توسط I_2 اکسید می‌گردند. این اجسام را می‌توان توسط تیتراسیون با محلول استاندارد ید اندازه گرفت. این روش را روش یدسنجی مستقیم گویند و برای اندازه‌گیری عوامل احیا کننده مثل، سولفیتها، تیوسولفاتها، آرسنیتها و قلع (II) مورد استفاده قرار می‌گیرد. این عمل یدیمتری (iodimetry) نامیده می‌شود.

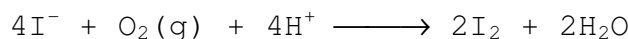
دسته دوم، اجسامی هستند که در جدول پتانسیل احیا بالاتر از سیستم $I_2/2I^-$ قرار دارند و می‌توانند I^- را به I_2 تبدیل کنند. برای اندازه‌گیری این اجسام می‌توان مقدار ید آزاد شده را با محلول سدیم تیوسولفات استاندارد تیترا نمود. این روش را روش یدسنجی غیرمستقیم یا یدومتری (iodometry) گویند، و برای اندازه‌گیری اکسید کننده‌هایی مثل کلر، برم، یدات، مس (II) و آهن (III) و سرب و ... مورد استفاده قرار می‌گیرد.

بنابر این، در روش یدسنجی غیرمستقیم که بیشتر استفاده می‌شود، مقدار یدی که از پتاسیم یدید توسط یک جسم اکسید کننده (جسم مورد اندازه‌گیری) در محیط اسیدی آزاد می‌گردد، توسط محلول استاندارد سدیم تیوسولفات اندازه‌گیری می‌شود. محلول سدیم تیوسولفات استاندارد مصرف شده برای تیتراسیون معادل مقدار ید آزاد شده است، و مقدار ید آزاد شده نیز معادل مقدار جسم اکسید کننده مورد اندازه‌گیری است. از این رو مقدار جسم اکسیدکننده به طور غیرمستقیم از طریق اندازه‌گیری مقدار ید با تیوسولفات سدیم استاندارد تعیین می‌گردد.

ید در آب به مقدار خیلی کم حل می‌شود. برای تهیه محلولهایی با غلظت تجزیه‌ای مناسب، معمولاً ید در غلظتهای نسبتاً زیاد محلول پتاسیم یدید حل می‌شود. حلالیت رضایت‌بخش ید در محلول پتاسیم یدید به واسطه واکنش زیر است:



محلولهای ید به چند دلیل ناپایدارند. یکی اینکه ید حل شده فرار است. از دست رفتن ید در یک ظرف درباز حتی در حضور مقدار اضافی یدید در زمان نسبتاً کوتاهی انجام می‌گیرد. همچنین اکسید شدن یون یدید در مجاورت هوا باعث تغییر در غلظت محلول ید می‌گردد:



در مقایسه با اثرات دیگر، این واکنش باعث افزایش غلظت محلول ید می‌شود. واکنش ترکیب با اکسیژن هوا، به وسیله اسیدها، گرما و نور تسریع می‌شود.

معرف ختم عمل در یدومتري

رنگ محلول ید در پتاسیم یدید قهوه‌ای بوده و در غلظتهای بسیار کم، رنگ زرد کهربایی پیدا می‌کند که در محلول $10^{-5} \times 5$ نرمال نسبت به ید توسط چشم قابل تشخیص می‌باشد یعنی در پاره‌ای از تیتراسیونها بدون استفاده از معرف می‌توان ختم عمل را توسط همین رنگ زرد و یا از بین رفتن آن در محیط اسیدی تشخیص داد. ولی در محلولهای رنگی یا هنگامی که رسوبی در محیط ظاهر می‌شود، یا اگر بخواهیم دقت بیشتری در تشخیص ختم عمل داشته باشیم از معرف مخصوص



یدومتری استفاده می‌شود. این معرف ویژه، محلول نشاسته است که علت تغییر رنگ این جسم را باید تشکیل کمپلکس ید و نشاسته دانست که رنگ آبی تند ایجاد می‌کند.

البته باید گفت در مورد بوجود آمدن این رنگ دو نظر وجود دارد. عده‌ای آن را به علت تشکیل کمپلکس ید و نشاسته می‌دانند، عده‌ای دیگر وجود این رنگ را تنها به علت جذب سطحی مولکولهای ید (I_3^-) بر روی مولکولهای بزرگ نشاسته می‌دانند. در تهیه محلول چسب نشاسته باید مقداری جیوه (II) یدید به آن اضافه کرد و باید آنرا در یک شیشه قهوه‌ای رنگ نگهداری کرد. علت افزودن جیوه یدید آن است که چون نشاسته ماده غذایی است و امکان فاسد شدن زیاد است، یدید جیوه به علت سمی بودن از واکنشهای باکتری‌زا و در نتیجه تخریب نشاسته برای مدتی جلوگیری می‌کند.

برای هر ۵۰ تا ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول مورد آزمایش، ۵ میلی‌لیتر نشاسته کافی است. باید توجه داشت که محلول نشاسته نباید از اول تیتراسیون به محلول اضافه شود بلکه باید ابتدا عمل تیتراسیون را شروع کرد تا رنگ زرد کمرنگ ایجاد شود، سپس محلول نشاسته به آن افزوده شده و تیتراسیون تا از بین رفتن رنگ زرد و ایجاد رنگ آبی ادامه می‌یابد. اگر غلظت ید زیاد باشد ممکن است نشاسته تجزیه شود، از طرف دیگر چون محلول نشاسته بزرگ است ممکن است مقادیری از ید در فضاهای آن باقی بماند و تیترا نشود. لذا محلول نشاسته تقریباً نزدیک نقطه پایانی اضافه می‌شود.

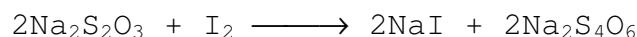
تهیه محلول سدیم تیوسولفات

سدیم تیوسولفات بلورین $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ را می‌توان به صورت خالص تهیه کرد، ولی چون آب تبلور خود را به تدریج از دست می‌دهد، با وزن کردن دقیق نمی‌توان محلول استاندارد آن را تهیه کرد. بنابر این، باید ابتدا یک محلول با غلظت مورد نظر تقریبی تهیه کرد، سپس این محلول را با استفاده از محلولهای استاندارد اولیه، استاندارد نمود.

چندین استاندارد اولیه برای استاندارد کردن محلول سدیم تیوسولفات وجود دارد که همه آنها مواد بسیار خالص جامد هستند. تعدادی از آنها عبارتند از: ید جامد، پتاسیم آیدات (KIO_3)، برومات ($KBrO_3$)، پتاسیم فروسیانید ($[Fe(CN)_6]^{4-}$)، پتاسیم دی‌کرومات ($K_2Cr_2O_7$)، و غیره. در عمل بیشتر از پتاسیم آیدات و پتاسیم دی‌کرومات برای این منظور استفاده می‌شود.

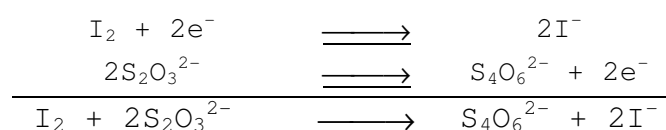
برای تهیه محلول ۰/۱۰ نرمال سدیم تیوسولفات باید از واکنش اکسایش - احیا که در آن

شرکت دارد مطلع بود. واکنش اتفاق افتاده در این حالت به صورت زیر است:



ترکیب $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ که در واکنش فوق حاصل می‌شود، سدیم تتراتیونات^۱ نام دارد. واکنش فوق

مهمترین واکنش یدومتری است که به صورت یونی به ترتیب زیر نوشته می‌شود:



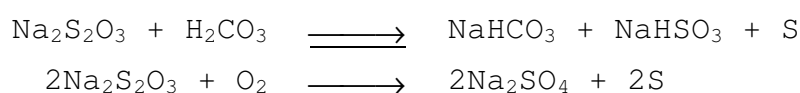
این معادله نشان می‌دهد که دو یون $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ با دو الکترون به یک یون $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ تبدیل می‌شود.

یعنی ظرفیت موثر تیوسولفات در این واکنش برابر یک است و لذا وزن اکیوالانی سدیم تیوسولفات مساوی وزن ملکولی آن است.

سدیم تیوسولفات ممکن است تحت تأثیر اسید کربنیک محلول در آب تجزیه شده و گوگرد آزاد

نماید. همچنین ممکن است توسط اکسیژن هوا اکسیده شده و گوگرد آزاد نماید. به همین خاطر در

تهیه محلول سدیم تیوسولفات باید از آب مقطر تازه تهیه شده استفاده نمود.



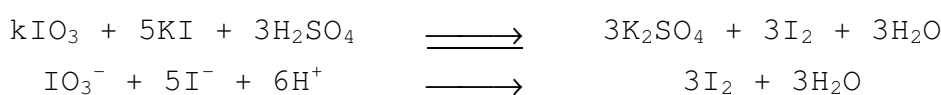
همچنین سدیم تیوسولفات ممکن است تحت تأثیر میکروارگانیزمها تجزیه شود، لذا مقداری

کلروفرم، جیوه (II) یدید یا جیوه (II) سیانید، برای جلوگیری از این تجزیه‌ها به آن اضافه می‌شود.

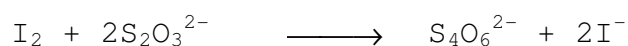
^۱sodium tetrathionate

استاندارد کردن محلول تیوسولفات

ترکیب پتاسیم آیدات به طور کاملاً خالص قابل تهیه می‌باشد. محلول این ترکیب در مقابل کمترین مقدار یون هیدروژن (محیط اسیدی ضعیف) به سرعت با پتاسیم یدید واکنش داده و ید آزاد می‌کند به همین علت می‌توان از این ترکیب جهت تیتراسیون سدیم تیوسولفات و استاندارد کردن آن استفاده نمود. واکنش اتفاق افتاده به صورت کامل و یونی در زیر نشان داده شده است:

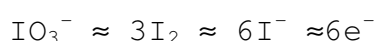


معادله فوق نشان می‌دهد که یونهای هیدروژن مصرف شده و ید آزاد می‌شود، سپس این ید آزاد شده با تیوسولفات تیترا می‌شود.



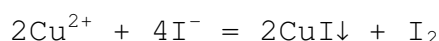
حال اگر محلول پتاسیم آیدات دقیقاً غلظت معلوم داشته باشد می‌توان غلظت تیوسولفات را دقیقاً تعیین کرد. برعکس این هم ممکن است، اگر محلول تیوسولفات دقیقاً استاندارد باشد، می‌توان غلظت یک نمونه مجهول پتاسیم آیدات را تعیین کرد.

رابطه فوق نشان می‌دهد که ظرفیت موثر پتاسیم آیدات در این واکنش شش است و لذا وزن اکیوالان پتاسیم آیدات یک ششم وزن مولکولی آن است.



اندازه‌گیری مس در محلول سولفات مس

یکی از مهمترین کاربردهای یدومتری در اندازه‌گیری مس می‌باشد که بطور وسیعی برای آنالیز آلیاژها، سنگ معدن مس و غیره استفاده می‌شود. اساس این اندازه‌گیری واکنش زیر می‌باشد:



این معادله نشان می‌دهد که Cu^{2+} یک الکترون از I^- می‌گیرد و به Cu^+ تبدیل می‌گردد سپس یون Cu^+ با I^- رسوب CuI را می‌دهد که حلالیت بسیار کمی نیز دارد. بنابر این، ظرفیت موثر Cu^{2+} در این واکنش برابر یک است.

آزمایش جلسه یازدهم: تیتراسیون یدسنجی

تعیین مقدار مس در یک نمونه مجهول (CuSO_4)

مرحله اول: استاندارد کردن سدیم تیوسولفات توسط KIO_3

- (۱) در یک بالن ژوژه، ۵۰ میلی لیتر محلول KIO_3 ، ۰/۱ نرمال تهیه کنید.
- (۲) بورت را با محلول سدیم تیوسولفات پر کنید.
- (۳) ۲۵/۰ میلی لیتر از محلول KIO_3 را توسط پیپت حبابدار برداشته و به یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل کنید.
- (۴) ۳ گرم KI و سپس ۵/۷ میلی لیتر محلول H_2SO_4 ، ۲N را به محلول اضافه کرده و تا ایجاد رنگ زرد کم رنگ تیترا کنید.
- (۵) ۱۰ قطره چسب نشانسته افزوده، تیتراسیون را تا بی رنگ شدن محلول ادامه دهید.
- (۶) حجم سدیم تیوسولفات مصرفی را یادداشت کنید.

محاسبات:

- نرمالیتة دقیق تیوسولفات را گزارش کنید.

مرحله دوم: تعیین مقدار مس در یک نمونه مجهول (CuSO_4)

- (۱) بورت را با محلول سدیم تیوسولفات پر کنید.
- (۲) $0/2$ گرم نمونه مجهول را به دقت وزن کرده و داخل ارلن بریزید.
- (۳) 30 میلی لیتر آب مقطر، 10 میلی لیتر اسید استیک $0/2$ نرمال و سپس 3 گرم KI به ارلن اضافه کنید.
- (۴) درب ارلن را بسته و به مدت ده دقیقه آن را در یک محل تاریک قرار دهید.
- (۵) پس از گذشت ده دقیقه تیتراسیون را تا ایجاد رنگ زرد کم رنگ انجام دهید.
- (۶) 10 قطره چسب نشانسته افزوده، تیتراسیون را تا از بین رفتن رنگ آبی ایجاد شده ادامه دهید.
- (۷) حجم سدیم تیوسولفات مصرفی را یادداشت کنید.

محاسبات:

- درصد خلوص (CuSO_4) را گزارش کنید.

نمونه سؤالات تیتراسیونهای اکسایش – احیا

(۱) محدوده پتانسیل برای معرفی که در تیتراسیونهای اکسایش و احیا بکار می‌رود و وابسته به pH محیط باشد را بنویسید.

(۲) واکنشهای یدومتری در محیط قلیایی را بنویسید و تفاوت آن با محیط مناسب یدومتری چیست؟

(۳) برای تجزیه ۰/۲۵ گرم از یک کانه مس با خلوص ۶۸٪ به روش یدومتری حجم تیترانت مصرفی (۰/۱۱N) را برای مشاهده ختم عمل محاسبه کنید؟

(۴) برای تجزیه ۲/۵g از یک کانه مس با خلوص ۶۸٪ بروش یدومتری خطای آزمایش کننده‌ای که با ۱۰/۲mL تیترانت ۰/۱۱N ختم عمل را مشاهده می‌کند را حساب کنید؟

جدول نشانه های شیمیایی و جرمهای اتمی تقریبی عناصرها به ترتیب اعداد اتمی

عدد اتمی	نام عنصر	نشانه عنصر	جرم اتمی
۲۷	کبالت	Co	۵۹
۲۸	نیکل	Ni	۵۸/۵
۲۹	مس	Cu	۶۳/۵
۳۰	روی	Zn	۶۵
۳۱	گالیم	Ga	۶۹/۵
۳۲	ژرمانیوم	Ge	۷۲/۵
۳۳	آرسنیک	As	۷۵
۳۴	سلنیم	Se	۷۹
۳۵	برم	Br	۸۰
۳۶	کریپتون	Kr	۸۳/۵
۳۷	روبییدیم	Rb	۸۵/۵
۳۸	استرونیسم	Sr	۸۷/۵
۳۹	ایتیریم	Y	۸۹
۴۰	زیرکنیم	Zr	۹۱
۴۱	نیوبیم	Nb	۹۳
۴۲	مولیبدن	Mo	۹۶
۴۳	تکنسیم	Te	۹۹
۴۴	روتنیم	Ru	۱۰۱
۴۵	رودیم	Rh	۱۰۳
۴۶	پالادیم	Pd	۱۰۶/۵
۴۷	نقره	Ag	۱۰۸
۴۸	کادمیم	Cd	۱۱۲/۵
۴۹	ایندیم	In	۱۱۴/۵
۵۰	قلع	Sn	۱۱۸/۵
۵۱	انتیموان	Sb	۱۲۱/۵
۵۲	تلور	Te	۱۲۷/۵

عدد اتمی	نام عنصر	نشانه عنصر	جرم اتمی
۱	هیدروژن	H	۱
۲	هلیوم	He	۴
۳	لیتیم	Li	۷
۴	بریلیم	Be	۹
۵	بور	B	۱۱
۶	کربن	C	۱۲
۷	نیتروژن	N	۱۴
۸	اکسیژن	O	۱۶
۹	فلوئور	F	۱۹
۱۰	نئون	Ne	۲۰
۱۱	سدیم(ناتریم)	Na	۲۳
۱۲	منیزیم	Mg	۲۴
۱۳	آلومینوم	Al	۲۷
۱۴	سیلیسیم	Si	۲۸
۱۵	فسفر	P	۳۱
۱۶	گوگرد	S	۳۲
۱۷	کلر	Cl	۳۵/۵
۱۸	آرگن	Ar	۴۰
۱۹	پتاسیم(کالیم)	K	۳۹
۲۰	کلسیم	Ca	۴۰
۲۱	اسکاندیم	Sc	۴۵
۲۲	تیتانیم	Ti	۴۷
۲۳	وانادیم	V	۵۱
۲۴	کروم	Cr	۵۲
۲۵	منگنز	Mn	۵۵
۲۶	آهن	Fe	۵۶



عدد اتمی	نام عنصر	نشانه عنصر	جرم اتمی
۸۱	تالیم	Tl	۲۰۴
۸۲	سرب	Pb	۲۰۷
۸۳	بیسموت	Bi	۲۰۹
۸۴	پولونیم	Po	۲۱۰
۸۵	استاتین	At	۲۱۰
۸۶	رادون	Rn	۲۲۲
۸۷	فرانسیم	Fr	۲۲۳
۸۸	رادیوم	Ra	۲۲۶
۸۹	آکتینیم	Ac	۲۲۷
۹۰	توریم	Th	۲۳۲
۹۱	پروتاکتینیم	Pa	۲۳۱
۹۲	اورانیم	U	۲۳۸
۹۳	نپتونیم	Np	۲۳۷
۹۴	پلوتونیم	Pu	۲۴۲
۹۵	امریسیم	Am	۲۴۳
۹۶	کوریم	Cm	۲۴۷
۹۷	برکلیم	Bk	۲۴۹
۹۸	کالیفورنیم	Cf	۲۵۱
۹۹	اینشتینیم	Es	۲۵۴
۱۰۰	فرمیم	Fm	۲۵۳
۱۰۱	مندلویم	Md	۲۵۶
۱۰۲	نوبلیوم	No	۲۵۴
۱۰۳	لورنسیم	Lw (Lr)	۲۵۷
۱۰۴	کورچاتوویم	Ku	۲۶۴
۱۰۵	هانیم (رادر فوردم)	Ha (Ra)	
۱۰۶	نیلزبوهریم	(Ns)	
۱۰۷			

عدد اتمی	نام عنصر	نشانه عنصر	جرم اتمی
۵۳	ید	I	۱۲۷
۵۴	گزنون (زنون)	Xe	۱۳۱
۵۵	سزیم	Cs	۱۳۳
۵۶	باریم	Ba	۱۳۷
۵۷	لانتان	La	۱۳۹
۵۸	سریوم	Ce	۱۴۰
۵۹	پراسئودیمیم	Pr	۱۴۱
۶۰	نئودیمیم	Nd	۱۴۴
۶۱	پرومتیم	Pm	۱۴۷
۶۲	ساماریوم	Sm	۱۵۰/۵
۶۳	اروپیم	Eu	۱۵۲
۶۴	گادولینیم	Gd	۱۵۷
۶۵	تربیوم	Tb	۱۵۹
۶۶	دیسپرونیم	Dy	۱۶۲/۵
۶۷	هولمیم	Ho	۱۶۵
۶۸	اریبیم	Er	۱۶۷
۶۹	تولیم	Tm	۱۶۹
۷۰	ایتربیوم	Yb	۱۷۳
۷۱	لوتسیم	Lu	۱۷۵
۷۲	هافنیم	Hf	۱۷۸/۵
۷۳	تانتال	Ta	۱۸۱
۷۴	تنگستن (ولفرام)	W	۱۸۴
۷۵	رنیم	Re	۱۸۶
۷۶	اسمیم	Os	۱۹۰
۷۷	ایریدیم	Ir	۱۹۲
۷۸	پلاتین	Pt	۱۹۵
۷۹	طلا	Au	۱۹۷
۸۰	جیوه	Hg	۲۰۰/۵

