

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

میرحسین سیدی

یافتن مکان تیتراسیون نقاط پایانی از اندازه‌های pH

گرچه شاخص‌ها هنوز به طور گسترده در تیتراسیون‌های اسیدی/بازی بکار می‌روند، ولی الکتروود pH شیشه‌ای و pH سنج اندازه‌گیری pH بعنوان تابعی از حجم تیترکننده را ممکن می‌کنند. الکتروود pH شیشه‌ای به طور مفصل در فصل ۲۱ شرح داده می‌شود. منحنی تیتراسیون برای تیتراسیون ۵۰ میلی لیتر از ۰/۱ M اسید ضعیف ($K_a = 1.0 \times 10^{-5}$) با ۰/۱ M از NaOH در شکل 14F-4a نشان داده می‌شود. نقطه پایانی می‌تواند به چند طریق با توجه به pH در قیاس با داده حجم مکان‌یابی شود.

شکل 14F-4a در (a) منحنی تیتراسیون ۵۰ میلی لیتر از ۰/۱ M اسید ضعیف با ۰/۱ M از NaOH

چنانچه بوسیله یک pH سنج جمع‌آوری شده است نشان داده می‌شود. در (b) مشتق دوم در یک مقیاس گسترده نشان داده می‌شود. توجه داشته باشید که مشتق دوم در نقطه پایانی از صفر می‌گذرد. این می‌تواند به طرز خیلی دقیقی برای مکان‌یابی نقطه پایانی بکار رود.

نقطه پایانی می‌تواند بعنوان **نقطه عطف** منحنی تیتراسیون در نظر گرفته شود. با یک منحنی تیتراسیون حلقوی شکل، نقطه عطف شیب‌دارترین بخش منحنی تیتراسیون است جایکه تغییر pH با توجه به حجم در یک ماکسیمم قرار دارد. این نقطه می‌تواند به طور بصری با توجه به نمودار تخمین زده شود، یا ما می‌توانیم برای یافتن مشتق اول و دوم منحنی تیتراسیون از حساب دیفرانسیل استفاده کنیم. مشتق اول که تقریباً برابر با $\Delta pH / \Delta V$ است، یک شیب از منحنی تیتراسیون می‌باشد، و از مقدار تقریباً برابر با صفر خیلی قبل‌تر از نقطه پایانی تا یک ماکسیمم در نقطه پایانی می‌رود و دوباره به صفر خیلی فراتر از نقطه پایانی برمی‌گردد. ما می‌توانیم برای مکان‌یابی ماکسیمم اولین مشتق یک بار دیگر از منحنی مشتق بگیریم، چون وقتی ما از ماکسیمم در اولین منحنی مشتق عبور می‌کنیم، شیب اولین مشتق به مقدار زیادی از یک مقدار مثبت بزرگ به یک مقدار منفی بزرگتر تغییر می‌کند. مشتق تخمینی دوم $\Delta^2 pH / \Delta V^2$ چنانچه در شکل 14F-4b نشان داده می‌شود، در نقطه پایانی برابر با صفر است. توجه داشته باشید که ما برای

آسان‌تر کردن مکان‌یابی محل صفر شدن مشتق دوم، مقیاس را توسعه دادیم. جزئیات محاسبه مشتق‌ها در بخش 21G ارائه می‌شوند. راهکار صفحه گسترده برای به دست آوردن این مشتقات و ساختن نمودارها در فصل ۷ کتاب "کاربردهای اکسل مایکروسافت در شیمی تحلیلی" ویرایش دوم به دست می‌آید.

نمودار گِرَن یک روش جایگزین برای مکان‌یابی نقطه پایانی در یک تیتراسیون است. در این روش، یک نمودار خطی ساخته می‌شود که می‌تواند هم ثابت تفکیک اسیدی و هم حجم باز لازم برای رسیدن به نقطه پایانی را نشان دهد. برخلاف منحنی تیتراسیون نرمال و منحنی‌های اشتقاقی، که نقطه پایانی را از داده‌های مکان‌یابی شدن در منطقه نقطه پایانی به دست می‌آورند، نمودار گِرَن از داده‌هایی در فاصله خیلی دور از نقطه پایانی استفاده می‌کند. این روش می‌تواند یکنواختی انجام اندازه‌گیری‌های زیاد پس از افزودن حجم‌های ناچیزی از تیتراکننده در نقطه پایانی را کاهش دهد.

قبل از نقطه هم‌ارزی تیتراسیون یک اسید ضعیف با یک باز قوی، غلظت اسید باقیمانده C_{HA} به این

شکل به دست می‌آید

$$C_{HA} = \frac{\text{تعداد میلی مولهای } NaOH \text{ موجود در ابتدا}}{\text{کل حجم محلول}} - \frac{\text{تعداد میلی مولهای } NaOH \text{ اضافه شده}}{\text{کل حجم محلول}}$$

یا

$$C_{HA} = \frac{C_{HA}^0 V_{HA}}{V_{HA} + V_{NaOH}} - \frac{C_{NaOH}^0 V_{NaOH}}{V_{HA} + V_{NaOH}}$$

جاییکه C_{HA}^0 غلظت تحلیلی اولیه HA و C_{NaOH}^0 غلظت اولیه باز است. حجم نقطه هم‌ارزی NaOH،

V_{eq} می‌تواند از استوکیومتری به دست آید که برای یک واکنش 1:1 به این صورت به دست می‌آید

$$C_{HA}^0 V_{HA} = C_{NaOH}^0 V_{eq}$$

جایگزین کردن $C_{HA}^0 V_{HA}$ به جای C_{HA} در معادله و تنظیم مجدد به دست می‌دهد

$$C_{HA} = \frac{C_{NaOH}^0}{V_{HA} + V_{NaOH}} (V_{eq} - V_{NaOH})$$

اگر K_a خیلی بزرگ نباشد، غلظت تعادل اسید در نقطه نقطه پیش-هم‌ارزی تقریباً برابر با غلظت تحلیلی است (به معادله 9-27 رجوع کنید). یعنی

$$[HA] \approx c_{HA} \approx \frac{c_{NaOH}^0}{V_{HA} + V_{NaOH}} (V_{eq} - V_{NaOH})$$

با تفکیک متوسط اسید، غلظت تعادل A^- در هر نقطه تقریباً برابر با میلی مول‌های باز اضافه شده بخش بر کل حجم محلول است.

$$[A^-] = \frac{c_{NaOH}^0 V_{NaOH}}{V_{HA} + V_{NaOH}}$$

غلظت H_3O^+ می‌تواند از ثابت تعادل به این شکل به دست آید

$$[H_3O^+] = \frac{K_a [HA]}{[A^-]} = \frac{K_a (V_{eq} - V_{NaOH})}{V_{NaOH}}$$

ضرب طرفین معادله در V_{NaOH} به دست می‌دهد

$$[H_3O^+] V_{NaOH} = K_a V_{eq} - K_a V_{NaOH}$$

* (کنار صفحه) * {وقتی ما این معادله را کمی بازچینی کنیم، ما صورت شیب-عرض از مبدأ یک خط

$$\underbrace{[H_3O^+] V_{NaOH}}_y = \underbrace{-K_a V_{NaOH}}_m \underbrace{x}_x + \underbrace{K_a V_{eq}}_b \quad \text{مستقیم را به دست می}$$

یا

$$y = mx + b$$

که در آن

$$y = [H_3O^+] V_{NaOH}$$

$$m = -K_a \text{ شیب}$$

$$x = V_{NaOH} \text{ و}$$

$$\{b = \text{عرض از مبدأ} = K_a V_{eq}$$

یک نمودار از سمت چپ این معادله در برابر حجم تیترکننده V_{NaOH} باید یک خط مستقیم را با یک شیب $-K_a$ و یک عرض از مبدأ $K_a V_{eq}$ به دست دهد. در شکل 14F-5 یک نمودار گرن از تیتراسیون ۵۰ میلی لیتر از ۰/۱ M اسید ضعیف ($K_a = 1.00 \times 10^{-5}$) با ۰/۱ M از NaOH همراه با معادله حداقل مجزورات نشان داده می‌شود. از مقدار عرض از مبدأ ۰/۰۰۰۵، ما به تقسیم کردن بر مقدار K_a یک حجم نقطه پایانی برابر با ۵۰ میلی لیتر را محاسبه می‌کنیم. معمولاً، نقاط موجود در مراحل میانی تیتراسیون ترسیم می‌شوند و برای به دست آوردن مقادیر شیب و عرض از مبدأ به کار می‌روند. اگر K_a خیلی بزرگ باشد، نمودار گرن می‌تواند خمیدگی را در مراحل ابتدایی نشان دهد و می‌تواند در نزدیکی نقطه هم‌ارزی خم شود.

شکل 14F-5: نمودار گرن برای تیتراسیون ۵۰ میلی لیتر از ۰/۱ M اسید ضعیف ($K_a = 1.00 \times 10^{-5}$) با ۰/۱ M از NaOH. معادله حداقل مجزورات برای این خط در این شکل به دست می‌آید.

خلاصه صفحه گسترده: در تمارین فصل ۷ از کتاب "کاربردهای اکسل مایکروسافت در شیمی

تحلیلی" ویرایش دوم، ما در ابتدا از اکسل برای ترسیم یک توزیع ساده از نمودار گونه‌ها (یک نمودار برای یک اسید ضعیف استفاده کردیم. سپس مشتق‌های اول و دوم منحنی تیتراسیون برای مکان‌یابی نقطه پایانی تیتراسیون ترسیم می‌شوند. یک نمودار ترکیبی به دست می‌آید که pH را در مقابل منحنی حجم و منحنی مشتق دوم به طور هم‌زمان نشان می‌دهد. در نهایت، یک نمودار گرن برای مکان‌یابی نقطه پایانی بوسیله یک روش خطی برگشتی بررسی می‌شود.

تمرین اینترنتی از یک موتور جستجو برای مکان‌یابی سند وب "*The Fall of the Proton: Why*

with Bases Acids React" (سقوط پروتون: چرا اسیدها با بازها واکنش می‌دهند) نوشته استفان لوئر

استفاده کنید. این سند رفتار اسید/باز را از نظر مفهوم انرژی آزاد پروتون شرح می‌دهد. تیتراسیون

اسید/باز از این منظر چگونه توصیف می‌شود؟ در یک نقطه پایانی یک اسید قوی با یک باز قوی، فروکش

انرژی آزاد چیست؟ در یک مخلوط پیچیده از سیستم‌های اسید/باز ضعیف، مانند سرم خون، چه اتفاقی برای

پروتون‌ها می‌افتد؟

سوالات و مسائل

۱۴/۱ چرا شاخص نوعی اسید/باز تغییر رنگ خود را در محدوده‌ای تقریباً برابر با ۲ واحد pH نشان

می‌دهد؟

۱۴/۲ چه عواملی تیزی نقطه پایانی در تیتراسیون اسید/باز را تحت تأثیر قرار می‌دهند؟

۱۴/۳ منحنی‌هایی را برای تیتراسیون 0.1 M از NaOH و 0.01 M از NH_3 با 0.1 M از HCl

در نظر بگیرید.

(الف) به طور مختصر اختلاف‌های بین منحنی‌ها را برای دو تیتراسیون توجیه کنید.

(ب) دو منحنی از چه نظر غیر قابل تمییز هستند؟

۱۴/۴ چرا معرف‌های استاندارد کلاً در خنثی‌سازی تیتراسیون‌های اسیدها و بازهای قوی و نه اسیدها

و بازهای ضعیف بکار می‌روند؟

۱۴/۵ کدام متغیرها می‌توانند موجب تغییر دامنه pH یک شاخص شوند؟

۱۴/۶ کدام ماده حل شده در یک تیتراسیون با 0.1 M از HCl نقطه پایانی تندتری را عرضه

می‌کند:

(الف) 0.1 M از NaOCl یا 0.1 M از هیدروکسیلامین؟

(ب) 0.1 M از NH_3 یا 0.1 M از سدیم فنولات؟

(ج) 0.1 M از متیل آمین یا 0.1 M از هیدروکسیلامین؟

(د) 0.1 M از هیدروزین یا 0.1 M از NaCN؟

۱۴/۷ کدام ماده حل شده نقطه پایانی تندتری را در یک نقطه پایانی در یک تیتراسیون 0.1 M از

NaOH، عرضه می‌کند؟

(الف) 0.1 M از نیتروس اسید یا 0.1 M از هیدروکسیلامین؟

(ب) 0.1 M از هیدروکلرید آنیلینیوم ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$) یا 0.1 M از بنزوئیک اسید؟

(ج) 0.1 M از هیپوکلروس اسید یا 0.1 M از پیروئیک اسید؟

(د) 0.1 M از سالیسیلیک اسید یا 0.1 M از استیک اسید؟

۱۴/۸ قبل از آنکه الکترودهای شیشه‌ای و pH سنج‌ها به طور وسیع مورد استفاده قرار گیرند، pH

اغلب بوسیلهٔ اندازه‌گیری غلظت اشکال اسید و باز شاخص به شیوه رنگ سنجی تعیین می‌شد (برای

جزئیات به فصل ۲۶ رجوع کنید). اگر بروموتیمول آبی به یک محلول اضافه شود و نسبت غلظت شکل

اسید به باز برابر با $1/29$ به دست آید، pH محلول کدام است؟

۱۴/۹ روش توصیف شده در مسئله ۱۸-۱۴ برای تعیین pH با متیل پرتقالی بعنوان شاخص بکار

رفت. نسبت غلظت شکل اسید به باز شاخص برابر $1/84$ بود. pH محلول را محاسبه کنید.

۱۴/۱۰ مقادیر K_w در صفر، ۵۰ و ۱۰۰ درجه سانتیگراد به ترتیب برابر با 1.14×10^{-15} ، $5.47 \times$

10^{-14} و 4.9×10^{-13} هستند. pH را برای یک محلول خنثی در هر یک از این دماها محاسبه کنید.

۱۴/۱۱ با استفاده از داده‌های مسئله ۱۴/۱۰، pK_w را در هر یک از این دماها محاسبه کنید

(الف) صفر درجه سانتیگراد

(ب) ۵۰ درجه سانتیگراد

(ج) ۱۰۰ درجه سانتیگراد

۱۴/۱۲ با استفاده از اطلاعات مسئله ۱۴/۱۰، pH یک محلول NaOH با 1.00×10^{-2} مولار را در

هر یک این دماها محاسبه کنید

(الف) صفر درجه سانتیگراد

(ب) ۵۰ درجه سانتیگراد

(ج) ۱۰۰ درجه سانتیگراد

۱۴/۱۳ pH یک محلول آبی که از نظر جرم ۳ درصد HCl است و یک چگالی برابر 1.015 g/mL

با دارد، کدام است؟

۱۴/۱۴ pH یک محلول حاوی ۲ درصد (w/w) از NaOH و با یک چگالی 1.022 g/mL را

محاسبه کنید.

۱۴/۱۵ pH یک محلول که دارای 2.00×10^{-8} NaOH مولار کدام است؟ (راهنمایی: در چنین

محلول رقیقی شما باید غلظت H_2O در غلظت یون هیدروکسید را در نظر بگیرید.)

۱۴/۱۶ pH یک محلول HCl 2.00×10^{-8} مولار کدام است (راهنمایی مسئله ۱۴/۱۵ را مشاهده

کنید)؟

۱۴/۱۷ pH محلول به دست آمده از ترکیب ۰/۰۹۳ گرم از $Mg(OH)_2$ با هر یک از این موارد کدام

است؟

(الف) ۷۵ میلی گرم از ۰/۰۵ M از HCl؟

(ب) ۱۰۰ میلی گرم از ۰/۰۵ M از HCl؟

(ج) ۱۵ میلی گرم از ۰/۰۵ M از HCl؟

(د) ۳۰ میلی گرم از ۰/۰۵ M از $MgCl_2$ ؟

۱۴/۱۸ pH محلول به دست آمده از ترکیب ۲۰ میلی لیتر از HCl ۰/۱۷۵ مولار با ۲۵ میلی لیتر از

هر یک از این موارد را محاسبه کنید

(الف) آب مقطر

(ب) $AgNO_3$ ۰/۱۳۲ مولار

(ج) NaOH ۰/۱۳۲ مولار

(د) NH_3 ۰/۱۳۲ مولار

(ه) NaOH ۰/۲۳۲ مولار

۱۴/۱۹ غلظت یون هیدرونیوم و pH یک محلول با ۰/۰۵ مولار در HCl را محاسبه کنید

(الف) با نادیده گرفتن فعالیت‌ها

(ب) با استفاده از فعالیت‌ها (فصل ۱۰ را مشاهده کنید).

۱۴/۱۹ غلظت یون هیدروکسین و pH یک محلول با $Ba(OH)_2$ ۰/۰۱۶۷ مولار را محاسبه کنید

(الف) با نادیده گرفتن فعالیت‌ها

(ب) با استفاده از فعالیت‌ها (فصل ۱۰ را مشاهده کنید).

۱۴/۲۱ pH یک محلول آبی را محاسبه کنید که

(الف) $HOCl$ 1.00×10^{-1} مولار

(ب) $HOCl$ 1.00×10^{-2} مولار

(ج) $HOCl$ 1.00×10^{-4} مولار

۱۴/۲۲ pH یک محلول را محاسبه کنید که دارای این شرایط باشد

(الف) $NaOCl$ 1.00×10^{-1} مولار

(ب) $NaOCl$ 1.00×10^{-2} مولار

(ج) $NaOCl$ 1.00×10^{-4} مولار

۱۴/۲۳ pH یک محلول آمونیاکی را محاسبه کنید که دارای این شرایط باشد

(الف) NH_3 1.00×10^{-1} مولار

(ب) NH_3 1.00×10^{-2} مولار

(ج) NH_3 1.00×10^{-4} مولار

۱۴/۲۴ pH یک محلول را محاسبه کنید که دارای این شرایط باشد

(الف) NH_4Cl 1.00×10^{-1} مولار

(ب) NH_4Cl 1.00×10^{-2} مولار

(ج) 1.00×10^{-4} NH₄Cl مولار

pH ۱۴/۲۵ محلولی را محاسبه کنید که در آن غلظت پیپردین برابر است با

(الف) 1.00×10^{-1} مولار

(ب) 1.00×10^{-2} مولار

(ج) 1.00×10^{-4} مولار

pH ۱۴/۲۶ یک محلول را محاسبه کنید که دارای این شرایط باشد

(الف) اسید سولفامیک 1.00×10^{-1} مولار

(ب) اسید سولفامیک 1.00×10^{-2} مولار

(ج) اسید سولفامیک 1.00×10^{-4} مولار

pH ۱۴/۲۷ محلولی را محاسبه کنید که با هر یک از این شرایط آماده می‌شود

(الف) حل کردن ۳۶/۵ گرم از لاکتیک اسید در آب و رقیق‌سازی تا ۵۰۰ میلی لیتر

(ب) رقیق‌سازی ۲۵ میلی لیتر از محلول در (الف) تا ۲۵۰ میلی لیتر

(ج) رقیق‌سازی ۱۰ میلی لیتر از محلول در (ب) تا ۱ لیتر

pH ۱۴/۲۸ محلولی را محاسبه کنید که با هر یک از این شرایط آماده می‌شود

(الف) حل کردن ۲/۱۳ گرم از پیکریک اسید $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ (229.11 g/mol) در ۱۰۰ میلی

لیتر آب

(ب) رقیق‌سازی ۲۵ میلی لیتر از محلول در (الف) تا ۲۵۰ میلی لیتر

(ج) رقیق‌سازی ۱۰ میلی لیتر از محلول در (ب) تا ۱ لیتر

pH ۱۴/۲۹ محلولی را محاسبه کنید که وقتی به دست می‌آید که ۲۰ میلی لیتر از اسید فورمیک

۰/۱۵۷ مولار

(الف) تا ۴۵ میلی لیتر با آب مقطر رقیق می‌شود

(ب) با ۲۵ میلی لیتر از محلول NaOH ۰/۱۴ مولار ترکیب می‌شود

(ج) با ۲۵ میلی لیتر از محلول NaOH ۰/۲ مولار ترکیب می‌شود

(د) با ۲۵ میلی لیتر از محلول سدیم فرمولات ۰/۲ مولار ترکیب می‌شود

۱۴/۳۰ pH محلولی را محاسبه کنید که وقتی به دست می‌آید که ۴۰ میلی لیتر از NH_3 ۰/۱۲۵ مولار

(الف) تا ۲۰ میلی لیتر با آب مقطر رقیق می‌شود

(ب) با ۲۰ میلی لیتر از محلول HCl ۰/۲۵ مولار ترکیب می‌شود

(ج) با ۲۰ میلی لیتر از محلول HCl ۰/۳ مولار ترکیب می‌شود

(د) با ۲۰ میلی لیتر از محلول NH_4Cl ۰/۲ مولار ترکیب می‌شود

(ه) با ۲۰ میلی لیتر از محلول HCl ۰/۱ مولار ترکیب می‌شود

۱۴/۳۱ یک محلول دارای NH_4Cl ۰/۰۵ مولار و NH_3 ۰/۰۳ مولار است. غلظت OH^- و pH آنرا

محاسبه کنید

(الف) با نادیده گرفتن فعالیت‌ها

(ب) با در نظر گرفتن فعالیت‌ها

۱۴/۳۲ pH محلولی را محاسبه کنید که

(الف) با حل کردن ۷/۸۵ گرم لاکتیک اسید (90.08 g/mol) و ۱۰/۰۹ گرم سدیم لاکتیت (112.06

g/mol) در آب و رقیق کردن تا یک لیتر به دست می‌آید.

(ب) استیک اسید ۰/۰۶۳ مولار و سدیم استات ۰/۰۲۱ مولار دارد.

(ج) با حل ۳ گرم اسید سالیسیلیک در ۵۰ میلی لیتر از NaOH ۰/۱۱۳ مولار و رقیق کردن تا ۵۰۰

میلی لیتر به دست می‌آید.

(د) دارای پیکریک اسید ۰/۰۱ مولار و سدیم پیکرات ۰/۱ مولار است.

۱۴/۳۳ pH محلولی که دارای این شرایط است کدام است

(الف) با حل ۳/۳ گرم از $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ در آب با افزودن ۱۲۵ میلی لیتر از NaOH ۰/۱۰۱۱ مولار و رقیق کردن تا ۵۰۰ میلی لیتر آماده می‌شود.

(ب) دارای پیریدین ۰/۱۲ مولار است و نمک کلرید آن ۰/۰۱ مولار است.

(ج) ۰/۰۵ مولار اتیل آمین و ۰/۱۶۷ مولار نمک کلرید دارد.

(د) با حل ۲/۳۲ گرم از آنیلین (93.13 g/mol) در ۱۰۰ میلیتر HCL ۰/۰۲ مولار و رقیق‌سازی تا ۲۵۰ میلی لیتر به دست می‌آید.

۱۴/۳۴ تغییر در pH در هر یک از محلول‌های آمده در لیست زیر را در اثر یک رقیق‌سازی ده برابر با آب محاسبه کنید. مقادیر محاسبه شده برای pH را تا سه رقم سمت راست اعشار گرد کنید.

(الف) H_2O

(ب) HCl ۰/۰۵ مولار

(ج) NaOH ۰/۰۵ مولار

(د) CH_3COOH ۰/۰۵ مولار

(ه) CH_3COONa ۰/۰۵ مولار

(و) CH_3COOH ۰/۰۵ مولار + CH_3COONa ۰/۰۵ مولار

(ز) CH_3COOH ۰/۵ مولار + CH_3COONa ۰/۵ مولار

۱۴/۳۵ تغییر در pH را زمانی محاسبه کنید که ۱ میلی مول از یک اسید قوی به ۱۰۰ میلی لیتر از محلول‌های لیست شده در مسئله ۱۴/۳۵ اضافه می‌شود.

۱۴/۳۶ تغییر در pH را زمانی محاسبه کنید که ۱ میلی مول از یک باز قوی به ۱۰۰ میلی لیتر از محلول‌های لیست شده در مسئله ۱۴/۳۵ اضافه می‌شود. مقادیر محاسبه شده را تا سه رقم سمت راست اعشار گرد کنید.

۱۴/۳۷ تغییر در pH را تا هزارگان زمانی محاسبه کنید که ۰/۵ میلی مول از یک اسید قوی به ۱۰۰

میلی لیتر از محلول‌های زیر اضافه می‌شود

(الف) لاکتیک اسید ۰/۰۲ مولار + سدیم لاکتات ۰/۰۸ مولار

(ب) لاکتیک اسید ۰/۰۸ مولار + سدیم لاکتات ۰/۰۲ مولار

(ج) لاکتیک اسید ۰/۰۵ مولار + سدیم لاکتات ۰/۰۵ مولار

۱۴/۳۸ یک جز ۵۰ میلی لیتری از NaOH ۰/۱ مولار با HCl ۰/۱ مولار تیترا می‌شود. pH محلول

را پس از افزودن ۰، ۱۰، ۲۵، ۴۰، ۴۵، ۴۹، ۵۰، ۵۱، ۵۵ و ۶۰ میلی لیتر اسید محاسبه کنید و یک

منحنی تیتراسیون را از داده‌ها آماده کنید.

۱۴/۳۹ در تیتراسیون ۵۰ میلی لیتر از فرمیک اسید ۰/۰۵ مولار با KOH ۰/۱ مولار، خطای

تیتراسیون باید کمتر از ۰/۰۵ میلی لیتر باشد. کدام شاخص می‌تواند برای رسیدن به این هدف انتخاب شود؟

۱۴/۴۰ در تیتراسیون ۵۰ میلی لیتر از اتیل آمین ۰/۱ مولار با HClO₄ ۰/۱ مولار، خطای

تیتراسیون باید کمتر از ۰/۰۵ میلی لیتر باشد. کدام شاخص می‌تواند برای رسیدن به این هدف انتخاب شود؟

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

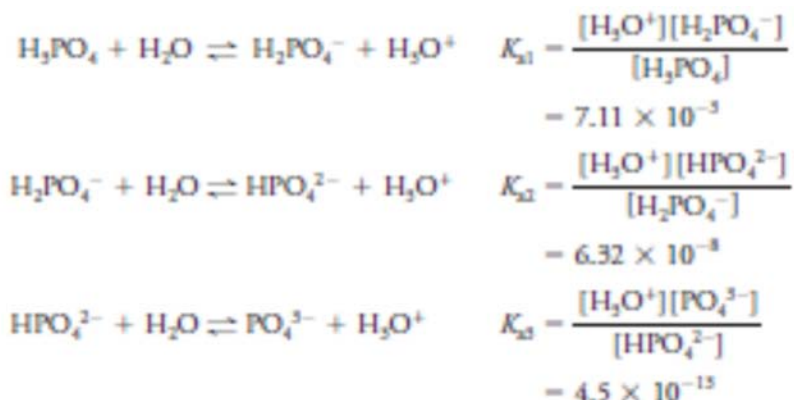
مترجم:

سهیل قاسمی

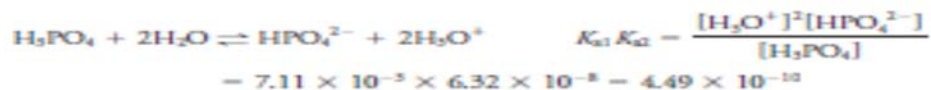
اسید های پایه و چند عاملی

چندین بخش در جذب در شیمی تجزیه وجود دارد که دو یا بیشتر از دو اسیدی یا گروه های اساسی و کاربردی دارند آن بخش ها چندین کاربرد و اساس اسیدی و رفتار های پایه را به نمایش میگذارد. به طور کلی با اسید های چند کاربرده مثل فسفریک اسید و بخش های پروتونه به اندازه ی کافی در تجزیه و تفکیک موقت فرق دارند که آن ها در چندین نقطه ی پایان در خنثی سازی تیتراسیون نشان میدهند

فسفریک اسید یک اسید چند کاربرد معمولی و رایج است در حلال آبدار که در سه واکنش دنبال کننده تجزیه و تفکیک اتفاق می افتند



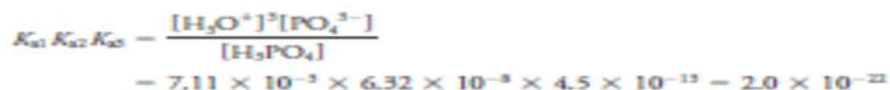
وقتی ما دو موازنه گام به گام مجاور را اضافه میکنیم. ما در دو واکنش ابدار موقت دوگانه به عنوان دریافت کننده موقت برای نتیجه گرفتن کل واکنش که برای دوتا از اولین واکنش های تجزیه و تفکیک برای فسفریک اسید. می نویسیم..



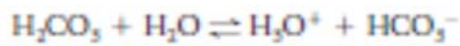
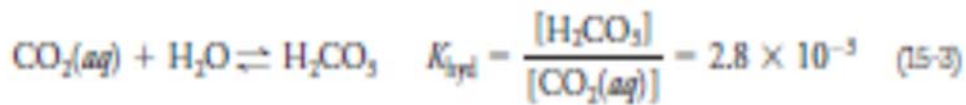
Similarly, for the reaction



we may write



برای کریب دی اکسید محلول در آب. سیستم اسید غیر پایه که در واکنش ذیل دنبال میکند



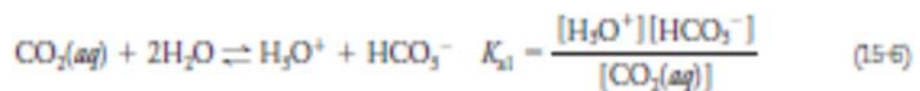
$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 1.5 \times 10^{-4} \quad (15-4)$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.69 \times 10^{-11} \quad (15-5)$$

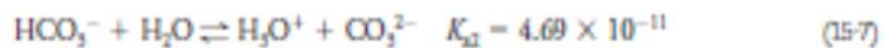
اولین واکنش توضیح دهنده و نشان دهنده هیدروژن از کربن دی اکسید ابدار برای نشان دادن کربنیک اسید. توجه اینکه اندازه و اهمیت از نشان دهنده تمرکز در کربن دی اکسید خیلی بیشتر از هیدروژن کربنات است

راه مفید تر بودن در بحث حلال اسیدی در کربن دی اکسید که در مخلوطی از روابط زیر است ...



$$= 2.8 \times 10^{-3} \times 1.5 \times 10^{-4}$$

$$= 4.2 \times 10^{-7}$$



مثال.....

$$c_{\text{CO}_2}^0 = 0.02500 = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

The small magnitude of K_{hyd} , K_1 , and K_2 (see Equations 15-3, 15-4, and 15-5) suggests that

$$([\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]) \ll [\text{CO}_2(\text{aq})]$$

and we may write

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] \approx c_{\text{CO}_2}^0 = 0.02500 \text{ M}$$

The charge-balance equation is

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

We will then assume that

$$2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \ll [\text{HCO}_3^-]$$

Therefore,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{HCO}_3^-]$$

(continued)

Substituting these approximations in Equation 15-6 leads to

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0.02500} = K_{a1} = 4.2 \times 10^{-7}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{0.02500 \times 4.2 \times 10^{-7}} = 1.02 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(1.02 \times 10^{-4}) = 3.99$$

Calculating values for $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, and $[\text{OH}^-]$ indicates that the assumptions were valid.

از سیستم چند عاملی چند عاملی مانند فسفریک اسید و یا کربنات سدیم میتوان با دقت زیاد از طریق استفاده از رویکرد سیستماتیک به محاسبه مشکلاتی چند موازنه ای شرح داده شده در فصل ۱۱. حل کردن به صورت دستی در معادلات همزمان که درگیر است میتواند مشکل و وقت گیر باشد اما یک کامپیوتر میتواند به طور دراماتیک و ساده کار کند در

بسیاری از موارد ساده سازی بدیهی میتواند درست کند و میتواند به صورت زمانی که ثابت تعادل های پی در پی برای اسید یا پایه توسط یک عامل از حدود ۱۰۳ یا بیشتر متفاوت است این فرضیات میتواند آن را ممکن سازد برای محاسبه پی اچ در منحنی تیتراسیون توسط تکنیک های مورد بحث در فصل قبل بوده است.

راه حل های بافر مربوط به اسید های پلی پروتیک –

دو سیستم بافر را میتوان از اسید غیر پایه ضعیف و نمک آن را آماده کرده است. اولین آن شامل اسید ازاد و باز مزدوج و دوم از اسید و باز مزدوج آن بالاتر از سیستم به این دلیل که ثابت تفکیک اسید برای همیشه کمتر از آن برای است

ما می توانیم معادلات مستقل را به اندازه کافی به اجازه ارسال یک محاسبه دقیق

از غلظت یون هیدرونیوم برای هر یک از این سیستم ها. به طور معمول آماده کنیم، با این حال

جایز است به معرفی فرض ساده که تنها یکی از

تعادل در تعیین غلظت یون هیدرونیوم مهم است

و ناهای تفکیک آماده H2A راه حل آن است. بنابراین، برای یک بافر

معمولا می تواند نادیده گرفته شود به طوری که محاسبه شده است تنها بر اساس A22 به عملکرد HA2

تفکیک اول است. با استفاده از این ساده سازی، غلظت یون هیدرونیوم است

برای یک راه حل ساده بافر C-1 محاسبه شده توسط روش در بخش ۹

همانطور که در مثال نشان داده شده است ۴-۱۵، اعتبار این فرض را می توان با محاسبه چک

و این مقدار با A22 غلظت تقریبی

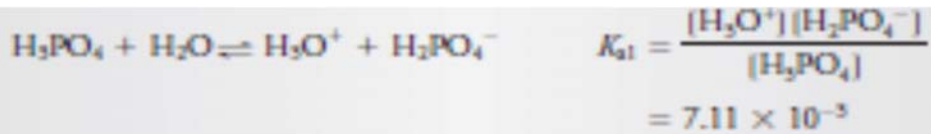
HA و H2A مقایسه کرد

M محاسبه غلظت یون هیدرونیوم برای یک محلول بافر است که ۲/۰۰

در اسید فسفریک و ۱/۵۰ پتاسیم فسفات

راه حل

H3PO4 تعادل اصلی در این راه حل را تفکیک است



We assume that the dissociation of H_2PO_4^- is negligible, that is, $[\text{HPO}_4^{2-}]$ and $[\text{PO}_4^{3-}] \ll [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ and $[\text{H}_3\text{PO}_4]$. Then,

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{PO}_4] &\approx c_{\text{H}_3\text{PO}_4}^0 = 2.00 \text{ M} \\ [\text{H}_2\text{PO}_4^-] &\approx c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^0 = 1.50 \text{ M} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{7.11 \times 10^{-3} \times 2.00}{1.50} = 9.49 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

We now use the equilibrium constant expression for K_{a2} to see if our assumption was valid.

$$K_{a2} = 6.34 \times 10^{-8} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{9.48 \times 10^{-3}[\text{HPO}_4^{2-}]}{1.50}$$

Solving this equation yields

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$$

از آنجایی که این غلظت بسیار کمتر از غلظت گونه های اصلی،

H_3PO_4 و H_2PO_4^-

$[\text{PO}_4^{3-}]$ ، فرض ما معتبر است. توجه داشته باشید که 2×10^{-3}



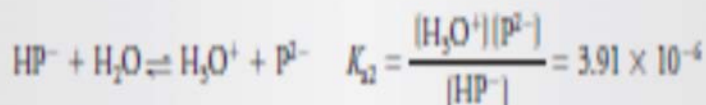
HPO_4^{2-} است و حتی کوچکتر از

مثال

M محاسبه غلظت یون هیدرونیوم از یک بافر است که 0.0500

پتاسیم M و 0.150 (KHP) در فتالات هیدروژن پتاسیم

(K2P) فتالات حساب کنید؟



راه حل

در این قابل اغماض است H2P ما فرض را که غلظت

بنابر این

است با جایگزین محاسبه [H2P] برای بررسی این فرضیه اول، یک مقدار تقریبی برای

Ka1 به بیان [HP2] و [H3O1] مقادیر عددی برای...

در تمام اما چند موقعیت، فرض تعادل تنها اصلی، به عنوان نشان داده شده است

$$[HP^-] \approx c_{\text{H2P}}^0 = 0.0500 \text{ M}$$
$$[P^{2-}] \approx c_{\text{K2P}} = 0.150 \text{ M}$$
$$[H_3O^+] = \frac{3.91 \times 10^{-6} \times 0.0500}{0.150} = 1.30 \times 10^{-6} \text{ M}$$

To check the first assumption, an approximate value for $[H_2P]$ is calculated by substituting numerical values for $[H_3O^+]$ and $[HP^-]$ into the K_{a1} expression:

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HP^-]}{[H_2P]} = 1.12 \times 10^{-3} = \frac{(1.30 \times 10^{-6})(0.0500)}{[H_2P]}$$
$$[H_2P] = 6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Since $[H_2P] \ll [HP^-]$ and $[P^{2-}]$, our assumption that the reaction of HP^- to form OH^- is negligible is justified.

بافر pH در مثال ۱۵-۴-۱۵ و، فراهم می کند یک برآورد رضایت بخش به

اشتباهات قابل ملاحظه رخ می دهد، با این حال، زمانی که چند پایه مخلوط به دست آمده از اسیدهای

غلظت اسید یا نمک بسیار پایین است و یا وقتی که دو ثابت تفکیک

می عددی نزدیک است. در این موارد، یک محاسبه دقیق تر مورد نیاز است

از راه حل های نمک که pH ما هنوز در نظر گرفته نشده چگونه محاسبه

هر دو خواص اسیدی و اساسی است، که شده است، نمک که آمفروتیک می باشد. چنین نمک می

و پایگاه های. به عنوان مثال، چند عاملی شکل گرفته در طول تیتراسیون خنثی سازی اسیدهای

اسید اضافه شده است، H2A زمانی که ۱ مول از سود به محلول حاوی ۱ مول از

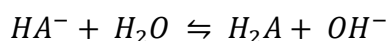
از این راه حل است که توسط دو تعادل مشخص pH مول از ناها تشکیل می شود. به 1

و آب HA2 ایجاد شده است

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

فرهاد دهقانی



اگر واکنش اول با موفقیت انجام شود ، محلول اسیدی خواهد بود و اگر واکنش دوم صورت گیرد ، محلول بازی خواهد بود. اندازه های ثابت مربوط به این معادله برای این فرایند، بازی یا اسیدی بودن این محلول را معلوم می کند.

$$K_{a2} = \frac{[H_2O^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \quad (15-8)$$

$$K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[H_2O][OH^-]}{[HA^-]} \quad (15-9)$$

در فرمول های بالا K_{a1} و K_{a2} مقدار تجزیه اسیدی H_2A ، و K_{b2} مقدار تجزیه بازی برای HA^- می باشد. اگر K_{b2} از K_{a2} بیشتر باشد ، محلول بازی خواهد بود و اگر K_{a2} از K_{b2} بیشتر باشد ، محلول اسیدی است.

برای به دست آوردن غلظت یون هیدرونیوم یا یک محلول HA^- ، از روش سیستماتیک توضیح داده شده در بخش II قسمت A.1 استفاده می کنیم. ابتدا عبارت تعادل کلی را می نویسیم.

$$C_{NaHA} = [HA^-] + [H_2A] + [A^{2-}] \quad (15-10)$$

معادله تعادل وزنی عبارتست از :

$$[NA^+] + [H_3O^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]$$

از آنجایی که میزان یون سدیم برابر با میران مولی تجزیه $NaHA$ می باشد ، آخرین معادله می تواند به صورت زیر نیز نوشته شود.

$$C_{NaHA} + [H_3O^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] \quad (15-11)$$

اکنون چهار معادله جبری (معادلات (15-10) و (15-11) و دو عبارت مربوط به مقادیر مربوط به H_2A) داریم و برای حل مقادیر مجهول به یک معادله دیگر نیاز داریم. میزان محصول یونی برای آب این هدف را تامین می کند :

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

حل دقیق این معادلات برای به دست آوردن پنج مجهول دشوار است اما متدهای کامپیوتری این عمل را نسبت به گذشته بسیار آسان نموده اند. یک تقریب منطقی قابل کاربرد برای بیشتر نمک های اسیدی می تواند برای ساده سازی این مشکل مورد استفاده قرار بگیرد. ابتدا معادله تعادل کلی را از عبارت تعادل وزنی کم می کنیم:

$$C_{NaHA} + [H_3O^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] \quad \text{تعادل وزنی}$$

$$C_{NaHA} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad \text{تعادل کلی}$$

$$[H_3O^+] = [A^{2-}] + [OH^-] - [H_2A] \quad (15-12)$$

سپس عبارت ثابت تفکیک اسید را برای H_2A و HA^- بازنویسی می کنیم:

$$[H_2A] = \frac{[H_3O^+][HA^-]}{K_{a1}}$$

$$[A^{2-}] = \frac{K_{a2}[HA^-]}{[H_3O^+]}$$

با جایگذاری این عبارات و مقدار K_w در معادله ۱۲-۱۵:

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a2}[HA^-]}{[H_3O^+]} + \frac{K_w}{[H_3O^+]} - \frac{[H_3O^+][HA^-]}{K_{a1}}$$

با ضرب $[H_3O^+]$ در عبارت، خواهیم داشت:

$$[H_3O^+]^2 = K_{a2}[HA^-] + K_w - \frac{[H_3O^+]^2[HA^-]}{K_{a1}}$$

با ساده سازی عبارت خواهیم داشت:

$$[H_3O^+]^2 \left(\frac{[HA^-]}{K_{a1}} + 1 \right) = K_{a2}[HA^-] + K_w$$

در نهایت:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}[HA^-] + K_w}{1 + [HA^-]/K_{a1}}} \quad (15-13)$$

در بیشتر مواقع، می توانیم با تقریب بگوییم:

$$[HA^-] \approx C_{NaHA} \quad (15-14)$$

با جای گذاری این عبارت در معادله (15-14)، عبارت زیر به دست می آید:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}C_{NaHA} + K_w}{1 + C_{NaHA}/K_{a1}}} \quad (15-15)$$

تقریبی که در معادله (۱۴-۱۵) نشان داده شد در صورتی صحیح می باشد که میزان غلظت $[HA^-]$ بیشتر از غلظت تمامی مواد در معادلات ۱۰-۱۵ و ۱۱-۱۵ بیشتر باشد. این فرض برای محلول رقیق NaHA، یا در صورتی که K_{a2} یا K_w/K_{a1} نسبتاً بزرگ باشند، معتبر نیست.

معمولا نسبت C_{NaHA}/K_{a1} بزرگتر از واحد در مخرج معادله ۱۵-۱۵ است، و $K_{a2}C_{NaHA}$ بسیار بزرگ تر از K_w در صورت کسر است. به این ترتیب، معادله ۱۵-۱۵ به صورت زیر ساده می شود:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} \quad (15-16)$$

توجه داشته باشید که معادله ۱۶-۱۵ شامل C_{NaHA} نمی باشد، که بیانگر اینست که pH این محلول در بازه وسیعی از ثابت محلول که فرضیه ها معتبر هستند، بدون تغییر باقی می ماند.

مثال ۶-۱۵:

غلظت یون هیدرونیوم را در محلول $1.00 \times 10^{-3} M Na_2HPO_4$ محاسبه کنید.

راه حل:

ثابت تجزیه مربوطه K_{a2} و K_{a3} می باشد که هر دو شامل $[HPO_4^{2-}]$ هستند. مقادیر آنها $K_{a2} = 6.32 \times 10^{-8}$ و $K_{a3} = 4.5 \times 10^{-13}$ می باشد. برای محلول Na_2HPO_4 می توان فرمول ۱۵-۱۵ را اینگونه بازنویسی کرد:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a3}C_{NaHA} + K_w}{1 + C_{NaHA}/K_{a2}}}$$

توجه داشته باشید که در معادله ۱۵-۱۵ از K_{a3} به جای K_{a2} و از K_{a2} به جای K_{a1} استفاده کردیم زیرا این ها زمانی که Na_2HPO_4 نمک است، ثابت تجزیه مناسب هستند.

اگر دوباره فرضیاتی را که منجر به معادله ۱۶-۱۵ شدند را در نظر بگیریم، متوجه می شویم که کسر

$$C_{NaHA}/K_{a2} = 1.0 \times 10^{-3} / 6.32 \times 10^{-8}$$

بسیار بزرگ تر از ۱ است بنابراین می توان مخرج را ساده کرد.

البته در صورت $K_{a3}C_{NaHA} = 4.5 \times 10^{-13} \times 1.00 \times 10^{-3}$ در مقایسه با K_w امکان ساده کردن صورت را نمی دهد. در نتیجه از معادله نسبتا ساده شده ۱۵-۱۵ استفاده می کنیم:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a3}C_{NaHA} + K_w}{C_{NaHA}/K_{a2}}} = \sqrt{\frac{4.5 \times 10^{-13} \times 1.00 \times 10^{-3} + 100 \times 10^{-14}}{1.00 \times 10^{-3} / 6.32 \times 10^{-8}}} = 8.1 \times 10^{-10} M$$

عبارت ساده شده معادله ۱۵-۱۵ عدد 1.7×10^{-10} را جواب می دهد که حد بسیاری خطا دارد.

مثال ۷-۱۵:

غلظت یون هیدرونیوم محلول $0.0100 M NaH_2PO_4$ را حساب کنید.

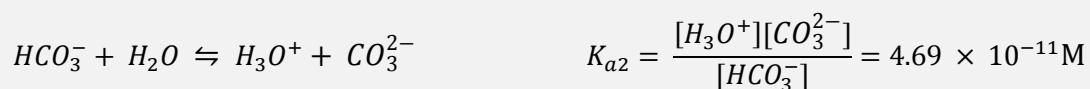
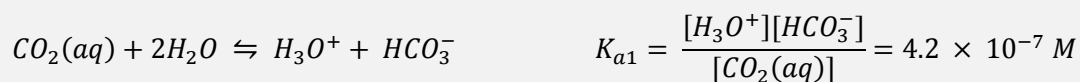
راه حل:

مثال ۸-۱۵ :

غلظت یون هیدرونیوم محلول 0.1000 M NaHCO_3 را حساب کنید.

راه حل :

همان طور که قبلا گفتیم (در ص ۳۵۳) ، فرض می کنیم که $[CO_2(aq)] \ll [H_2CO_3]$ و موازنه زیر سیستم را توصیف می کند:



توجه داریم که $1 \gg C_{NaHA}/K_{a1}$ بنابراین مخرج ۱۵-۱۵ قابلیت ساده شدن دارد. علاوه بر آن $K_{a2}C_{NaHA}$ دارای مقدار 4.69×10^{-12} است که از K_w بزرگ تر است. بنابراین معادله ۶-۱۵ کاربرد دارد:

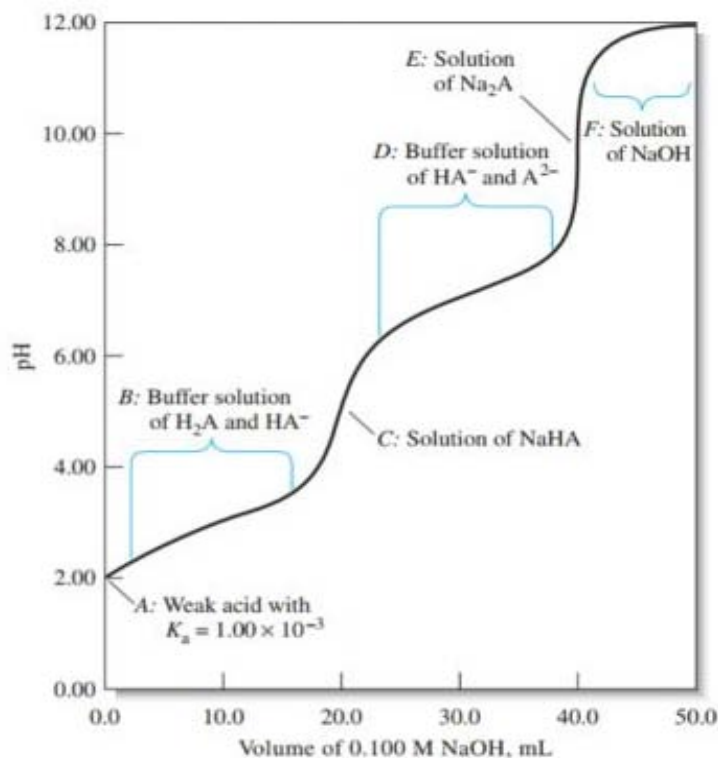
$$H_3O^+ = \sqrt{4.2 \times 10^{-7} \times 4.69 \times 10^{-11}} = 4.4 \times 10^{-9}$$

15E منحنی تعیین عیار (pH) اسیدهای چند کاربردی:

ترکیب دو یا بیشتر گروه های کاربردی اسیدی ، در صورتی که گروه های به کار گرفته شده به اندازه کافی از نظر قدرت تفاوت داشته باشند، باعث به وجود آمدن نقاط مختلف از نظر عیار می شود. تکنیک های محاسباتی گفته شده در فصل ۱۴ اجازه تشکیل تئوریک منحنی که تا حد منطقی صحیح باشد را برای اسیدهای پولی پروتیک در صورتی که نسبت K_{a1}/K_{a2} بیشتر از 10^3 باشد ، می دهد. اگر این نسبت کوچک تر باشد ، خطا بسیار افزایش می یابد ، به خصوص در محدوده نقطه تعادل اولیه و در نتیجه روش بسیار دقیق تر رابطه موازنه مورد نیاز است.

شکل ۲-۱۵ منحنی عیار برای یک اسید دیپروتیک H_2A با ثابت تفکیک $K_{a1} = 1.00 \times 10^{-3}$ و

$K_{a2} = 1.00 \times 10^{-7}$ را نشان می دهد. از آنجایی که نسبت K_{a1}/K_{a2} بسیار بزرگ تر از 10^3 است ، می توان این منحنی را با تکنیک گفته شده در فصل ۱۴ برای اسید های مونوپروتیک ضعیف محاسبه کرد (به جز نقطه تعادل اولیه). بنابراین برای محاسبه pH اولیه (نقطه A) با سیستم به گونه ای برخورد می کنیم که گویی تنها یک اسید مونوپروتیک با ثابت تفکیک 1.00×10^{-3} دارد. در محدوده B ، معادل یک محلول ساده میانی که شامی اسید ضعیف H_2A و ترکیب بازی $NaHA$ را داریم. بنابراین فرض می کنیم غلظت A^{2-} با توجه به دو گونه شامل A قابل چشم پوشی است و از معادله ۲۹-۹ (ص ۲۲۰) برای یافتن $[H_3O^+]$ استفاده می کنیم.



در نقطه تعادل اولیه (نقطه C) ، یک محلول نمک اسیدی داریم و برای محاسبه غلظت یون هیدرونیوم از معادله ۱۵-۱۵ یا یکی از فرم های ساده شده آن استفاده می کنیم. در محدوده ای که با برچسب D مشخص شده است ، یک محلول میانی دیگر شامل اسید ضعیف HA^- و ترکیب بازی آن Na_2A داریم و pH را با استفاده از ثابت تفکیک دوم ،

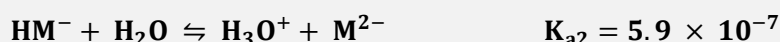
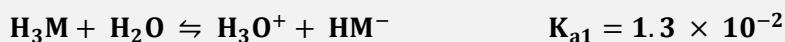
$K_{a2} = 1.00 \times 10^{-7}$ محاسبه می کنیم. در نقطه E محلول دارای ترکیب بازی یک اسید ضعیف با ثابت تفکیک 1.00×10^{-7} می باشد. بنابراین فرض می کنیم غلظت هیدروکسید محلول تنها از طریق واکنش آب با A^{2-} برای تشکیل OH^- و HA^- اندازه گیری می شود. در نهایت، در محدوده ای که با برچسب F مشخص شده است، دارای $NaOH$ اضافی هستیم و غلظت هیدروکسید را از طریق غلظت مولی $NaOH$ به دست می آوریم. سپس pH از طریق این مقدار و محصول یونی آب، محاسبه می شود.

مثال ۹-۱۵، مثال پیچیده تری را برای تعیین عیار مالنیک اسید H_2M با $NaOH$ را نشان می دهد. اگرچه نسبت K_{a1}/K_{a2} به اندازه کافی برای استفاده از تکنیک گفته شده بزرگ می باشد، اما مقدار K_{a1} به اندازه ای بزرگ است که برخی ساده سازی های ذکر شده، به خصوص در نزدیکی و قبل از ناحیه تعادل، قابل اعمال نیستند.

مثال ۹-۱۵:

منحنی عیار محلول ۲۵/۰۰ ml ملانیک اسید ۰/۱۰۰۰ (HOOC - CH = CH - COOH) با ۰/۱۰۰۰ $NaOH$ M را تشکیل دهید.

می توانیم دو موازنه را به صورت زیر بنویسیم:



از آنجایی که نسبت K_{a1}/K_{a2} بزرگ است (2×10^{-4}) می توانیم از تکنیک گفته شده استفاده کنیم:

راه حل:

pH اولیه:

در ابتدا، محلول $0.1000 M H_2M$ را داریم. در این نقطه، تنها ثابت دوم مشارکت قابل محسوس در H_3O^+ دارد. پس:

$$[H_3O^+] \approx [HM^-]$$

تعادل کلی نیاز دارد که:

$$C_{H_2M}^0 \approx [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}] = 0.1000 M$$

از آنجایی که ثابت دوم قابل چشم پوشی است، $[M^{2-}]$ بسیار کوچک است، پس:

$$C_{H_2M}^0 \approx [H_2M] + [HM^-] = 0.1000 M$$

$$[H_2M] = 0.1000 - [HM^-] = 0.1000 - [H_3O^+]$$

با جایگذاری این رابطه در عبارت K_{a1} خواهیم داشت:

$$K_{a1} = 1.3 \times 10^{-2} = \frac{[H_3O^+][HM^-]}{[H_2M]} = \frac{[H_3O^+]^2}{0.1000 - [H_3O^+]}$$

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

سید طه حسینی

$$[H_3O^+] + 1.3 \times 10^{-2}[H_3O^+] - 1.3 \times 10^{-3} = 0$$

چونکه K_{a1} مالایک اسید یک اسید نسبتا بزرگ است، ما باید حل کنیم معادله درجه دوم و پیدا کنیم $[H_3O^+]$ توسط تقریب متوالی. وقتی ما این کار را انجام دادیم، ما به دست آوردیم:

$$[H_3O^+] = 3.01 \times 10^{-2} M$$

$$PH = 2 - \text{Log } 3.01 = 1.52$$

اولین منطقه بافر:

علاوه بر این لایه، برای مثال 5ml: نتایج در شکل گیری یک بافر متشکل از اسید ضعیف $[H_2M]$ و این باز مزدوج $[HM^-]$ است. به حدی که تفکیک $[HM^-]$ به ما می دهد $[M^{2-}]$ ناچیز است و راه حل می تواند به عنوان سیستم بافر ساده رفتار کند. پس، معادله استفاده شده (۹-۲۷) و (۹-۲۸) (صفحه ۲۲۰) می دهد:

$$c_{NAHM} \approx [HM^-] = \frac{5 \times 0.1}{30} = 1.67 \times 10^{-2} M$$

$$c_{H_2M} \approx [H_2M] = \frac{25 \times 0.1 - 5 \times 0.1}{30} = 6.67 \times 10^{-2} M$$

تعویض از این مقادیر به بیان ثابت تعدل مربوط به K_{a1} بازده تجربی ارزش $[H_3O^+] 5.2 \times 10^{-2} M$ مربوط می شود.

روشن است، اما، تقریب c_{HM^-} یا $c_{H_2M} \ll [H_3O^+]$ معتبر نیست. لذا، معادلات ۹-۲۵ و ۹-۲۶ باید استفاده شود و

$$[HM^-] = 1.67 \times 10^{-2} + [H_3O^+] - [OH^-]$$

$$[H_2M] = 4.47 \times 10^{-2} - [H_3O^+] - [OH^-]$$

چرا که راه حل کاملاً اسیدی، تقریبی که $[OH^-]$ بسیار کوچک است مطمئناً توجیه شده است. جایگزینی این عبارت به رابطه ثابت تفکیک می دهد:

$$[k_{a1}] = \frac{[H_3O^+](1.67 \times 10^{-2} + [H_3O^+])}{6.67 \times 10^{-2} - [H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2 + (2.47 \times 10^{-2}[H_3O^+] - 867 \times 10^{-4}) = 0$$

امتیاز اضافی را در منطقه بافر برای اولین بار در یک روش:

$$[H_3O^+] = 1.81 \times 10^{-2} M$$

مشابه تا درست قبل از این نقطه هم ارزی محاسبه می شود:

$$PH = -\text{Log}(1.81 \times 10^{-2}) = 1.74$$

درست قبل از اولین نقطه هم ارزی:

درست قبل از هم ارزی برای اولین بار، غلظت $[H_2M]$ آنقدر کوچک است که می شود قابل مقایسه با غلظت M^{2-} ، و تعادل دوم نیز باید در نظر گرفته شود. در حدود $0.1m$ از اولین نقطه هم ارزی، ما یک راه حل در درجه دوم HM^- با مقدار کمی از $[H_2M]$.

باقی مانده و مقدار کمی M^{2-} تشکیل می شود. برای مثال 24.9ml از NaOH اضافه شده:

$$[HM^-] \approx [c_{\text{NaHm}}] = \frac{24.9 \times 0.1}{49.9} = 4.99 \times 10^{-2} M$$

$$[c_{\text{H}_2\text{M}}] = \frac{25 \times 0.1}{49.9} - \frac{24.9 \times 0.1}{49.9} = 2 \times 10^{-4} M$$

- موازنه جرمی می دهد:

$$[c_{\text{H}_2\text{M}}] + [c_{\text{NaHm}}] = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}]$$

- موازنه بار می دهد:

$$[H_3O^+] + [Na^+] + [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

از این راه حل شامل عمدتاً از اسید $[HM^-]$ در اولین نقطه هم ارزی و ما باید با خیال راحت غافل شویم از $[OH^-]$ در معادله قبلی و جایگزین $[Na^+]$ با $[c_{\text{NaHm}}]$ شود. بعد از جایگزینی، به دست می آوریم:

$$[c_{\text{NaHm}}] = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [H_3O^+]$$

جایگزینی این معادله به تعادل جرم بیان و حل برای $[H_3O^+]$ می دهد:

$$[H_3O^+] = [c_{\text{H}_2\text{M}}] + \frac{[K_{a2}][HM^-]}{[H_3O^+]} - \frac{[H_3O^+][HM^-]}{[K_{a1}]}$$

ضرب به وسیله $[H_3O^+]$ می دهد، بعد از بازآرایی

$$[H_3O^+]^2 \left(1 + \frac{[HM^-]}{[K_{a1}]} \right) - [c_{\text{H}_2\text{M}}][H_3O^+] - [K_{a2}][HM^-] = 0$$

$$[HM^-] = 4.99 \times 10^{-2}, [c_{\text{H}_2\text{M}}] = 2 \times 10^{-4}$$

و مقادیر $[K_{a1}]$ و $[K_{a2}]$ منجر به:

$$4.838 [H_3O^+]^2 - 2 \times 10^{-4} [H_3O^+] - 2.94 \times 10^{-8} = 0$$

راه حل برای این معادله:

$$[H_3O^+] = 1.014 \times 10^{-4} M$$

$$PH=3.99$$

استدلال همین امر 24.99ml از تیترانت، که در آن پیدا کنیم:

$$[H_3O^+] = 8101 \times 10^{-5} M$$

$$PH=4.10$$

اولین نقطه هم ارزی

در اولین نقطه هم ارزی

$$[HM^-] \approx [c_{NaHm}] = \frac{25 \times 0.1}{50} = 5 \times 10^{-2} M$$

ما با ساده کردن کسر معادله ۱۵-۱۵ قطعاً متوجه می شویم. از سوی دیگر و دوره دوم در مخرج نیست کوچکتر از یک از این دو:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{[K_{a2}][c_{NaHm}]}{1 + [c_{NaHm}]}} = \sqrt{\frac{5.9 \times 10^{-7} \times 5 \times 10^{-2}}{1 + (5 \times 10^{-2})}} = 7.8 \times 10^{-5} M$$

$$PH = -\text{Log}(7.80 \times 10^{-5} M) = 4.11$$

بعد از اولین نقطه هم ارزی.

قبل از نقطه هم ارزی دوم ما می توانیم تحلیلی به دست آوریم غلظت NaHM و Na2M از استوکومتری تیتراسیون. در 25.01ml و برای مثال این اندازه ها

$$\begin{aligned} [c_{NaHm}] &= \frac{\text{تشکیل } mmol \text{ NaHM} - (\text{اضافی } mmol \text{ NaOH} - \text{تشکیل } mmol \text{ NaHM})}{\text{میانگین حجم محلول}} \\ &= \frac{25 \times 0.1 - (25.01 - 25) \times 0.1}{50.01} = 0.04997 M \end{aligned}$$

$$[c_{Na2m}] = \frac{(\text{تشکیل } mmol \text{ NaHM} - \text{اضافی } mmol \text{ NaOH})}{\text{میانگین حجم محلول}} = 1.9996 \times 10^{-5} M$$

در حدود چند دهم میلی لیتر اولین نقطه هم ارزی، راه حل به عنوان درجه اول $[HM^-]$ با مقداری $[M^{2-}]$ تشکیل و نتیجه این تیتراسیون است. موازنه جرم اضافی است
25.01ml

$$[c_{Na_2M}] + [c_{NaHM}] = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}] = 0.04997 + 1.9996 \times 10^{-5} \\ = 0.04999M$$

و موازنه بار است:

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

دوباره، باه حل باید اسید باشد، و به همین ترتیب، ما می توانیم از $[OH^-]$ به عنوان یک گونه مهم در نظر نگیریم. $[Na^+]$ غلظتی برابر با تعداد میلی مول از NaOH اضافی تقسیم به میانگین حجم

$$[Na^+] = \frac{25.01 \times 0.1}{50.01} = 0.05001M$$

کسر موازنه جرم از تعادل با دو حل برای $[H_3O^+]$ می دهد

$$[H_3O^+] = [M^{2-}] - [H_2M] + [c_{Na_2M}] + [c_{NaHM}] - [Na^+]$$

بیان $[H_2M]$ و $[H_2M]$ از نظر گونه قالب $[HM^-]$ و ما داریم

$$[H_3O^+] = \frac{[K_{a2}][HM^-]}{[H_3O^+]} - \frac{[H_3O^+][HM^-]}{[K_{a1}]} + [c_{Na_2M}] + [c_{NaHM}] - [Na^+]$$

از $[HM^-] \approx [c_{NaHM}] - 0.04997$ ، لذا، اگرما جایگزین این مقدار و ارزش های عددی $[Na^+] + [c_{Na_2M}] + [c_{NaHM}]$ در معادله قبلی ما داریم و بعد از چینش دوباره، دنبال می کنیم معادله درجه دوم

$$\begin{aligned} [H_3O^+] &= \frac{[K_{a2}](0.04997)}{[H_3O^+]} - \frac{[H_3O^+](0.04997)}{[K_{a1}]} - 1.9996 \\ &\times 10^{-5} [K_{a1}][H_3O^+]^2 \\ &= 0.04997[K_{a1}][K_{a2}] - 0.04997[H_3O^+]^2 \\ &- 1.9996 \times 10^{-5} [K_{a1}][H_3O^+]([K_{a1}] + 0.04997)[H_3O^+]^2 \\ &+ 1.9996 \times 10^{-5} [K_{a1}][H_3O^+] - 0.04997[K_{a1}][K_{a2}] = 0 \end{aligned}$$

این معادله می تواند جواب $[H_3O^+]$ باشد

$$[H_3O^+] = 7.60 \times 10^{-5} M$$

$$PH=4.12$$

منطقه بافر دوم

علاوه بر این از پایه به راه حل ایجاد یک سیستم بافر جدید شامل $[HM^-]$ و $[M^{2-}]$ ، وقتی به اندازه کافی مقدار را پایه، اضافه شده است به طوری که واکنش از $[HM^-]$ با آب به ما می دهد $[OH^-]$ می توان گذشت (چند دهم میلی لیتر بیشتر از نقطه اول به نقطه هم ارزی) مخلوط PH ممکن است از محاسبه $[K_{a2}]$ به دست آید. با معرفی

از $NaOH$ برای مثال: $25.5ml$

$$[M^{2-}] \approx [c_{Na_2M}] = \frac{(25.5 - 25)(0.1)}{50.50} = \frac{0.050}{50.50} M$$

و غلظت مولار NaHM:

$$[HM^-] \approx [c_{Na_2M}] = \frac{(25 \times 0.1) - (25.50 - 25)(0.1)}{50.50} = \frac{2.45}{50.50} M$$

جایگزین این مقادیر به بیان $[K_{a2}]$ می دهد:

$$[K_{a2}] = \frac{[H_3O^+][M^{2-}]}{[HM^-]} = \frac{[H_3O^+](0.05 \div 50.50)}{2.45 \div 50.50} = 5.4 \times 10^{-7}$$

$$[H_3O^+] = 2.84 \times 10^{-5} M$$

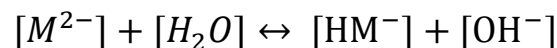
این فرض که $[H_3O^+]$ نسبت کوچک است $c_{M^{2-}}$ و c_{HM^-} معتبر است و $PH=4.54$. ارزش دیگر در منطقه بافر دوم به شیوای مشابه محاسبه می شود.

درست قبل از نقطه تعادل دوم:

درست قبل از نقطه تعادل دوم (49.9ml و بیشتر)، نسبت $\frac{[M^{2-}]}{[HM^-]}$ بزرگ می شود و معادله ساده بافر دیگر اعمال می شود 49.9ml

$$[c_{HM^-}] = 1.335 \times 10^{-4} M, [c_{m^{2-}}] = 0.03324$$

تعادل اولیه در حال حاضر



ما می توانیم بنویسیم زابت تعادل را:

$$[K_{b1}] = \frac{K_w}{[K_{a2}]} = \frac{[OH^-][HM^-]}{[M^{2-}]} = \frac{[OH^-](1.335 \times 10^{-4} + [OH^-])}{(0.03324 - [OH^-])}$$

$$= \frac{1 \times 10^{-14}}{5 - 9 \times 10^{-7}} = 1.69 \times 10^{-8}$$

در این مورد، راه آسان تر برای جواب $[OH^-]$ از $[H_3O^+]$ است. حل معادله درجه دوم و در نتیجه می دهد:

$$[OH^-] = 4.10 \times 10^{-6} M$$

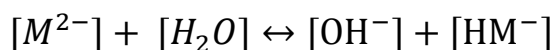
$$POH = 5.39$$

$$PH = 14 - POH = 8.61$$

همان استدلال برای 49.99ml منجر به $PH=9.2$ ، $[OH^-] = 1.8 \times 10^{-5} M$

نقطه تعادل دوم:

بعد از اضافه کردن 50ml محلول 0.1M سدیم هیدروکسید، $Na_2M(2.5mmpl/75ml)$ واکنش پایگا $[M^-]$ با آب قالت است در این سیستم و فقط ما این را به حساب نیاز داریم در نتیجه:



$$[K_{b1}] = \frac{K_w}{[K_{a2}]} = \frac{[OH^-] + [HM^-]}{[M^{2-}]} = 1.69 \times 10^{-8}$$

$$[OH^-] \cong [HM^-]$$

$$[M^{2-}] = 0.0333 - [OH^-] \cong 0.0333$$

$$\frac{[OH^-]^2}{0.0333} = 1.69 \times 10^{-8}$$

$$[OH^-] = 2.37 \times 10^{-5} M, POH = -\text{Log}(2.37 \times 10^{-5}) = 4.62$$

$$PH = 14 - POH = 9.38$$

PH تنها فراتر از نقطه هم ارزی دوم

تنها در بالا منطقه هم ارزی دوم (برای مثال 50.01ml) ما هنوز نیاز به محاسبه واکنش $[M^{2-}]$ با آب که می دهد $[OH^-]$ کافی نیست اضافی شود بیش از حد باعث توقف شدن این واکنش می شود. غلظت تحلیلی $[M^{2-}]$ یک عدد است از میلی مون $[M^{2-}] =$ تولید شده از تقسیم به میانگین حجم محلول:

$$[c_{m^2}] = \frac{25 \times 0.1}{75.01} = 0.03333M$$

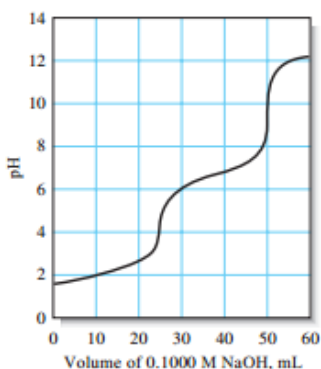
$[OH^-]$ حالا می آید از واکنش $[M^{2-}]$ با آب و $[OH^-]$ اضافه در تیترانت می شود. تعداد میلی مول های $[OH^-]$ باقی مانده فعال تعداد میلی مول های NaOH باقی مانده تعداد مورد نیاز برای رسیدن به نقطه هم ارزی دوم را می دهد. غلظت اضافی تعداد میلی مول های $[OH^-]$ تقسیم بر میانگین حجم محلول می دهد:

$$[OH^-] = \frac{(50.01 - 50) \times 0.1}{75.01} = 1.333 \times 10^{-5} M$$

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

الناز عرب



شکل ۱۵-۳ منحنی تیتراسیون برای ml ۲۵,۰۰ از 0.1000 M مالتیک اسید،
H₂M با 0.1000M NaOH

در تیتراسیون اسید یا باز چند پروتونی،
اگر

نسبت ثابتهای تفکیک بیش از ۱۰^۴ باشد
و اگر

اسید یا باز ضعیفتر دارای ثابت تفکیک
بیش از

10⁻⁸ باشد، دو نقطه پایانی قابل استفاده
وجود

خواهد داشت.

حال نسبتاً ساده است معادله را برای [HM⁻] از K_{b1} حل کنیم.

$$[M^{2-}] - M^{2-} - [HM^{-}] - ./.۳۳۳۳ - [HM^{-}]$$

$$[OH^{-}] - ۱/۳۳۳۳ \times ۱۰^{-۳} + [HM^{-}]$$

$$K_{a1} = \frac{[HM^{-}][OH^{-}]}{M^{2-}} = \frac{[HM^{-}](1/3333 \times 10^{-3} + [HM^{-}])}{.3333 - [HM^{-}]} = 1/69 \times 10^{-8}$$

فرمول درجه دوم برای [HM⁻] به صورت زیر است

$$[HM^{-}] - ۱/۸۰۷ \times ۱۰^{-۳} M$$

$$[OH^{-}] - ۱/۳۳۳۳ \times ۱۰^{-۳} + [HM^{-}] - ۱/۳۳ \times ۱۰^{-۳} + ۱/۸۰۷ \times ۱۰^{-۳} - ۳/۱۴ \times ۱۰^{-۳} M$$

$$pOH = ۴/۵ \text{ and } pH = ۱۴/۰ - pOH = ۹/۵$$

به همین نحو برای 10 ml و ۵۰ خواهیم داشت pH=10.14

pH بعد از نقطه هم ارزی دوم

افزایش بیشتر سود تفکیک بازی M²⁻ را پس میزند. pH محلول از غلظت NaOH که

علاوه بر مقدار مورد نیاز برای خنثی سازی کامل H₂M به محیط افزوده شده است

محاسبه می شود. بنابراین بعد از افزودن 51.00 ml از 0.1000M NaOH اضافی

خواهیم داشت

$$[OH^{-}] = \frac{1/0.001/100}{76/0.0} = \frac{1}{32} \times 10^{-3} M$$

$$pOH = -\log\left(\frac{1}{32} \times 10^{-3}\right) = ۲/۸۸$$

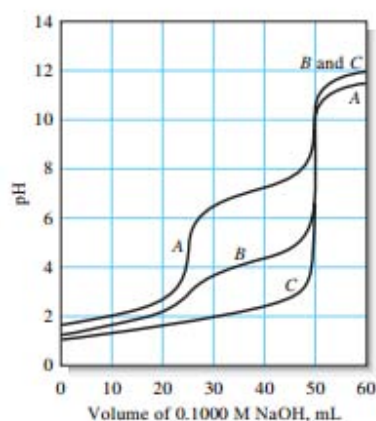
$$pH = ۱۴/۰۰ - pOH = ۱۱/۱۲$$

در شکل ۱۵-۳ منحنی تیتراسیون مالتیک اسید 0.1000M است که مطابق مثال ۹-۱۵ تهیه شده است. دو نقطه پایانی به وضوح ملاحظه می شود که هر کدام به طور اصولی می تواند برای تعیین غلظت اسید بکار رود. با این حال، نقطه پایانی دوم رضایتبخش تر

است، زیرا تغییرات pH در آن بیشتر است.

در شکل ۴-۱۵ منحنی تیتراسیون سه اسید چند پروتون نشان داده شده است. این منحنیها نشان می دهند که نقطه پایانی خیلی واضح مربوط به نقطه هم ارزی اول هنگام مشاهده میشود که درجه تفکیک پروتون اول خیلی متفاوت از پروتون دوم باشد. نسبت K_{a1} به K_{a2} برای اکسالیک اسید (منحنی B) در حدود ۱۰۰۰ است. منحنی این تیتراسیون دارای نقطه عطفی منطبق بر نقطه پایانی اول است. ولی، مقدار تغییر pH آن قدر زیاد نیست که تعیین دقیق هم ارزی رابا یک شناساگر امکان پذیر سازد. اما، نقطه پایانی دوم، تعیین دقیق غلظت اکسالیک اسید را ممکن می سازد.

منحنی A در شکل ۴-۱۵ منحنی تیتراسیون نظری برای فسفریک اسید سه پروتونی است. در اینجا نسبت K_{a2}/K_{a1} برابر با ۱۰۵ است. این امر موجب ایجاد دو نقطه پایانی خیلی واضح می شود که هر کدام از آنها برای انجام تجزیه مناسب است. یک شناساگر با گستره تغییر رنگ اسیدی هنگامی تغییر رنگ می دهد که به ازای 1mol اسید، 1mol باز افزود.



یک شناساگر یا دامنه بازی، به ازای 1mol اسید به 2mol باز نیاز خواهد داشت. هیدروژن سوم فسفریک اسید آنقدر کم تفکیک می شود ($K_{a2} = 4.5 \times 10^{-13}$) که هیچ نقطه پایانی عملی برای خنثی سازی آن وجود ندارد. با این حال، اثر بافری مربوط به تفکیک سوم قابل توجه است و باعث می شود که در ناحیه بعد از نقطه هم ارزی دوم، pH منحنی A کمتر از دو منحنی دیگر باشد. منحنی C تیتراسیون سولفوریک اسید است، ماده ای که یک پروتون کاملاً تفکیک شده دارد و یک پروتون که به مقدار نسبتاً قابل توجهی تفکیک می شود ($K_{a2} = 1.02 \times 10^{-2}$). نظر به تشابه قدرت دو اسید، فقط یک نقطه پایانی که به تیتراسیون

شکل ۴-۱۵ منحنی تیتراسیون اسیدهای چند پروتونی از محلول 0.1000M NaOH برای تیتراسیون 25.00ml از H_3PO_4 0.1000M، اکسالیک اسید (A) و 0.1000M H_2SO_4 (B) استفاده شده است. (C)

چالش: یک منحنی تیتراسیون برای 50.0ml از 0.0500M H_2SO_4 با 0.1000M NaOH رسم کنید.

هر دو پروتون مربوط است ملاحظه می شود. به طور خلاصه، تیتراسیون اسیدها و بازهایی که دو گروه واکنش پذیر دارند فقط هنگامی دو نقطه پایانی عملاً باارزش خواهند داشت که نسبت بین دو ثابت تفکیک آنها حداقل 10^4 باشد اگر نسبت خیلی کوچکتر از این باشد، در آن صورت تغییر pH در نقطه هم ارزی اول برای تجزیه مناسب نخواهد بود.

نکته ۱-۱۵

تفکیک سولفوریک اسید

سولفوریک اسید از این نظر غیر عادی است که یکی از پروتونهای آن مانند یک اسید قوی و دیگری مانند یک اسید ضعیف ($K_{a2}=1.02 \times 10^{-2}$) رفتار میکند. حال، طرز محاسبه غلظت یون هیدرونیوم محلول سولفوریک اسید را، مثلاً در محلولی که غلظت تجربی آن 0.400M دارد، مورد توجه قرار می دهیم.

اگر تفکیک HSO_4^- را به علت اضافی زیاد H_3O^+ حاصل از تفکیک کامل H_2SO_4 ناچیز فرض کنیم، خواهیم داشت:

$$-[H_3O^+] - [HSO_4^-] = 0/0400M$$

قسمت اول در سمت راست رابطه عبارت از غلظت H_3O^+ است که از تفکیک H_2SO_4 به HSO_4^- حاصل شده است. قسمت دوم، H_3O^+ حاصل از تفکیک HSO_4^- است. با نوآرایی رابطه خواهیم داشت

$$[SO_4^{2-}] = [H_3O^+] - 0/0400$$

با توجه به موازنه جرم داریم:

$$CH_3SO_4 = 0/0400 = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$$

از جمع دو رابطه اخیر و نوآرایی آن داریم:

$$[HSO_4^-] = 0/0800 - [H_3O^+]$$

با جانشین کردن این معادله ها به جای $[SO_4^{2-}]$ و $[HSO_4^-]$ در رابطه K_{a2} خواهیم داشت

$$\frac{[H_3O^+](0/0800 - [H_3O^+])}{0/0800 - [H_3O^+]} = 1/02 \times 10^{-2}$$

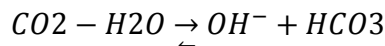
$$[H_3O^+] = 0/0471M$$

Spreadsheet Summary (خلاصه کاربرگ): فصل ۸ کاربردهای اکسل مایکروسافت

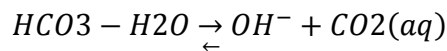
در شیمی تجزیه، رفتار منحنیهای خنثی شدن اسیدهای عاملی را توسعه دادیم. برای تیتراسیون مالنیک اسید با سدیم هیدروکسید هم از یک طریق استوکیومتری و هم از یک طریق معادله اصلی استفاده کردیم.

۱۵ و منحنی تیتراسیون بازهای چند عاملی

استخراج منحنی تیتراسیون باز چند عاملی هیچ اصول جدیدی را مطرح نمی سازد. برای روشن شدن موضوع، تیتراسیون محلولی از سدیم کربنات را با محلول استاندارد هیدروکلریک اسید در نظر بگیرید. ثابتهای تعادل مهم عبارتند از:



$$K_{a2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1/10 \times 10^{-14}}{4/2 \times 10^{-7}} = 2/1 \times 10^{-8}$$



$$K_{a2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1/10 \times 10^{-14}}{4/2 \times 10^{-7}} = 2/4 \times 10^{-8}$$

واکنش یون کربنات با آب pH اولیه محلول را تعیین می کند که می تواند با روشی که برای نقطه هم ارزی دوم در مثال ۹-۱۵ نشان داده شده است محاسبه گردد. با اولین افزایشهای اسید بافر کربنات/هیدروژن کربنات ایجاد می شود. در این ناحیه pH را می توان از غلظت یون هیدروکسید که از K_{b1} محاسبه می شود و یا از غلظت یون هیدرونیوم که از K_{a2} محاسبه شود به دست آورد.

سدیم هیدروژن کربنات گونه حل شده اصلی در اولین نقطه هم ارزی است و معادله ۱۵-۱۶ برای محاسبه غلظت یون هیدرونیوم به کار می رود (مثال ۱۵-۸). با افزایش مقدار بیشتری از اسید، بافر جدیدی مشتمل بر سدیم هیدروژن کربنات و کربنیک اسید تشکیل می شود. این بافر به سهولت از K_{b2} یا K_{a1} به دست می آید

در نقطه پایانی دوم، محلول حاوی کربن دیوکسید و سدیم کلرید است. کربن دیوکسید را می توان یک اسید ساده ضعیف با ثابت تفکیک K_{a1} در نظر گرفت. در نهایت، پس از افزایش هیدروکلر اسید به مقدار اضافی، تفکیک اسید ضعیف تا بدان حد کاهش می یابد که اصولاً غلظت یون

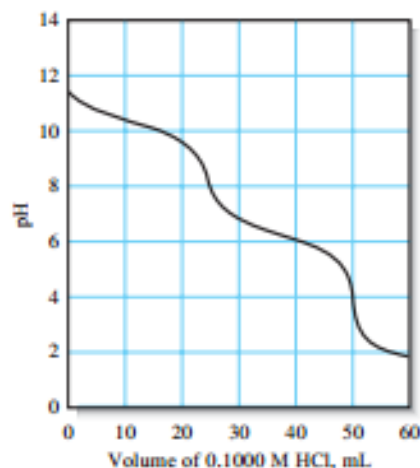
چالش: نشان دهید که می توان هم از K_{b2} و هم K_{a1} برای محاسبه pH بافری که 0.100M نسبت به Na_2CO_3 و 0.100M نسبت به $NaHCO_3$ است استفاده کرد.

هیدرونیوم را می توان همان غلظت مولی اسید قوی در نظر گرفت.

در شکل ۵-۱۵ نشان داده شده است که در تیتراسیون سدیم کربنات دو نقطه پایانی وجود دارد که دومی تیزتر از اولی است. واضح است که هریک از اجزای مخلوط سدیم کربنات و سدیم

Spreadsheet Summary (خلاصه کاربرگ)

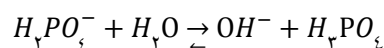
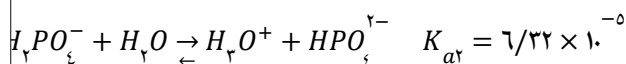
عاملی مورد تیتراسیون با یک اسید قوی در فصل ۸ کاربردهای اکسل میکروسافت در شیمی تجزیه آمده است. در مثالی که بررسی شد، اتیلن دیامین با هیدروکلریک اسید تیترا شده است. یک روش معادله اصلی بررسی و کاربرگ برای رسم pH در برابر کسر تیترا شده به کار گرفته شد.



شکل ۵-۱۵ منحنی برای تیتراسیون
0.1000M Na₂CO₃ از 25.00mL
با 0.1000M HCl .

۱۵ ز منحنی تیتراسیون گونه های دو خصلتی

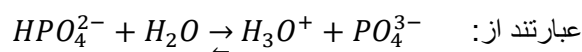
همانطور که قبلا اشاره شد، یک ماده دو خصلتی، با انحلال در یک حلال مناسب، هم به صورت یک اسید و هم به صورت یک باز رفتار می کند. هر زمان هریک از خصلتهای اسیدی یا بازی آن برتری یابند، تیتراسیون آن با یک باز قوی یا یک اسید قوی ممکن میشود مثلا در محلول سدیم دی هیدروژن فسفات تعادلهای زیر وجود دارد:



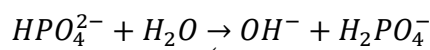
$$K_{a3} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{7.11 \times 10^{-3}} = 1.41 \times 10^{-12}$$

ملاحظه کنید که K_{b2} آنقدر کوچک است که امکان تیتراسیون H_3PO_4 با یک اسید وجود ندارد اما از طرف دیگر K_{a2} آنقدر بزرگ است که امکان تیتراسیون یون مذکور با یک محلول استاندارد باز به خوبی فراهم می باشد.

در محلولهایی که محتوی دی سدیم هیدروژن فسفات است موقعیت دیگری حاکم است. تعادل



$$K_{a3} = 4/5 \times 10^{-13}$$



$$K_{a2} = \frac{K_W}{K_{a2}} = \frac{1/00 \times 10^{-14}}{6/32 \times 10^{-8}} = 1/58 \times 10^{-4}$$

مقدار ثبتهای تعادل نشان می دهد که HPO_4^{2-} را میتوان با اسید استاندارد و نه با باز استاندارد، تیتر کرد.

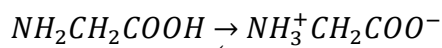
آمینو اسیدها دو خصالتی اند

نکته ۱۵-۲

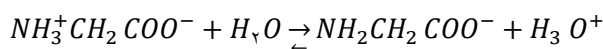
رفتار اسیدی/بازی آمینو اسیدها

آمینو اسیدهای ساده گروه مهمی از ترکیبات دو خصالتی اند که هر دو گروه عاملی اسید ضعیف و باز ضعیف را دارند. در یک محلول آبی محتوی یک آمینو اسید نوعی، مانند گلیسین، سه تعادل مهم زیر عمل می کنند:

(۱۷-۱۵)

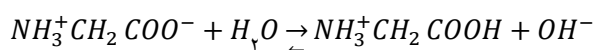


(۱۸-۱۵)



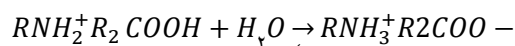
$$K_a = 2 \times 10^{-10}$$

(۱۹-۱۵)



$$K_B = 2 \times 10^{-12}$$

واکنش نخست یک نوع واکنش داخلی اسید/باز است و به واکنش بین یک اسید کربوکسیلی و یک آمین شباهت دارد



آمین آلیفاتیک نوعی دارای ثابت تفکیک بازی 10^{-4} الی 10^{-5} است (پیوست ۳) در حالی که بسیاری از اسیدهای کربوکسیلی ثابت تفکیک اسیدی در همان حد پیشگفته دارند. نتیجه اینکه هر دو واکنش ۱۵-۱۸ و ۱۵-۱۹ کاملاً در سمت راست پیشرفت و محصول با محصولاتی را ایجاد میکنند که گونه های عمده در محلول اند

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

سارا بیک محمدی

یون دوقطبی یک گونه یونی است که هم بار مثبت و هم بار منفی دارد.

نقطه ی ایزوالکتریک عبارت از pHی است که هنگامی که آمینواسیدها در آن pH در یک میدان الکتریکی قرار می گیرند هیچ

آمین آلفاتیک نوعی دارای ثابت تفکیک بازی ۷-۱۰ الی ۱۴-۱۰ است (پیوست ۱)

در حالی که بسیاری از اسیدهای کربوکسیلی ثابت تفکیک اسیدی در همان حد پیشگفته دارند. نتیجه اینکه هر دو واکنش ۱۵-۱۸ و ۱۵-۱۹ نشان داده شده است، یون دوقطبی گلیسین از نظر اسیدی کمی قویتر از بازی است. بنابراین، محلول آبی گلیسین نیز کمی اسیدی است.

یون دوقطبی یک آمینواسید که دارای بار مثبت و منفی است هیچ تمایلی به مهاجرت در یک میدان الکتریکی را ندارد، در حالی که گونه های آنیونی و کاتیونی تک بار به وسیله الکترودهای با بار مخالف جذب می شود. در یک میدان الکتریکی، هنگامی که pH حلال در حدی است که غلظت شکل آنیونی و شکل کاتیونی آمینواسید یکسان است، هیچ مهاجرت خالصی انجام نمی گیرد. آن pH را که هیچ مهاجرتی در آن رخ ندهد نقطه ایزوالکتریک می نامند که یک ثابت فیزیکی مهم است و برای تعیین مشخصات آمینواسیدها به کار می رود.

نقطه ایزوالکتریک به سهولت به ثابت یونش گونه ارتباط داده می شود، پس برای گلیسین

$$K_a = \frac{[H_3O^+][NH_2CH_2COO^-]}{[NH_3^+CH_2COO^-]}$$

$$K_b = \frac{[OH^-][NH_3^+CH_2COO^-]}{[NH_3^+CH_2COOH]}$$

در نقطه ایزوالکتریک

$$[NH_3^+CH_2COO^-] = [NH_3^+CH_2COOH]$$

پس از تقسیم K_b بر K_a خواهیم داشت:

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{[H_3O^+][NH_3^+CH_2COO^-]}{[OH^-][NH_3^+CH_2COOH]} = \frac{[H_3O^+]}{[OH^-]}$$

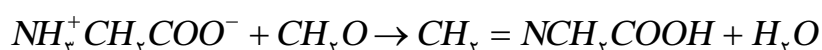
از قرار دادن $K_w/[H_3O^+]$ به جای $[OH^-]$ و نوآرایی آن، داریم:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_a K_w}{K_b}}$$

نقطه ایزوالکتریک گلیسین در $pH = 6$ واقع می شود. یعنی

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{(2 \times 10^{-10})(1 \times 10^{-14})}{2 \times 10^{-12}}} = 1 \times 10^{-6} M = 1 \times 10^{-6}$$

برای آمینواسیدهای ساده، عموماً K_a و K_b آن قدر کوچک اند که اندازه گیری آنها با نیتراسیون خشتی سازی مستقیم امکان پذیر نیست. ولی، افزایش فرمالدهید باعث خارج شدن گروه عاملی آمین می گردد و باعث می شود که کربوکسیلیک اسید با یک باز استاندارد تیتر شود. مثلاً، در مورد گلیسین



منحنی نیتراسیون برای محصول واکنش بر طبق تیتراسیون یک کربوکسیلیک نوعی است.

Spreadsheet Summary (خلاصه کاربرد) در تمرین نهایی در فصل ۸ کاربرد اکسل

مایکروسافت در شیمی تجزیه تیتراسیون گونه های دوخصلتی، فنل آلانین بررسی می شود. کار برگه برای رسم منحنی تیتراسیون این آمینواسید و تهیه و pH ایزوالکتریک محاسبه می شود.

۱۵ ج) ترکیب محلول اسیدهای چندپروتونی برحسب تابعی از pH

در قسمت ۱۴ هـ نشان دادیم که مقادیر آلفا تا چه حد در ملاحظه انواع تغییرات غلظت که در نیتراسیون یک اسید ساده ضعیف روی می دهد مفیدند. مقادیر آلفا برای اسیدها و بازهای چند عاملی را نیز می توان محاسبه کرد. مثلاً اگر C_T جمع غلظت مولی تمامی گونه های حاوی **مالتات** طی تیتراسیون مشروح در مثال ۱۵-۹ باشد، مقدار آلفا برای اسید آزاد α عبارت است از :

$$a_1 = \frac{[H_1 M]}{C_T}$$

که در آن

$$C_T = [H_1 M] + [HM^-] + [M^{2-}] \quad (15-21)$$

مقادیر آلفا برای HM^- و M^{2-} نیز از معادله های مشابه ذیل به دست می آید:

$$a_1 = \frac{[MH^-]}{C_T}$$

$$a_2 = \frac{[M^{2-}]}{C_T}$$

همان طور که بخش ۹-ج ۲- ملاحظه شد، جمع مقادیر آلفا برای یک سیستم باید مساوی واحد باشد:

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$$

مقادیر آلفا برای مالتیک اسید به سهولت برحسب $[H_3O^+]$ ، K_{a1} و K_{a2} قابل بیان است. برای این منظور

از روشی که برای استخراج معادله های ۹-۳۵ و ۹-۳۶ در قسمت ۹-ج ۲- بکار رفته است استفاده می کنیم:

$$\alpha_1 = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (22-15)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1}[H_3O^+]}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (23-15)$$

$$\alpha_3 = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (24-15)$$

چالش: معادلات ۱۵-۲۲، ۱۵-۲۳ و ۱۵-۲۴ را بدست آورید.

ملاحظه کنید که مخرج کسر برای هر سه رابطه یکسان است. ضمناً توجه کنید که مقدار کسری هرگونه در هر

pH ثابت و مستقل از غلظت کل α_T است.

نکته ۱۵-۳

یک رابطه عمومی برای مقادیر آلفا

برای اسید ضعیف H_nA ، مخرج کسر در تمامی روابط مرتبط با مقادیر آلفا دارای شکل زیر است:

$$[H_3O^+]^n + K_{a1}[H_3O^+]^{(n-1)} + K_{a1}K_{a2}[H_3O^+]^{(n-2)} + \dots + K_{a1}K_{a2}\dots K_{an}$$

صورت کسر برای α_1 عبارت است از اولین جمله در مخرج کسر، صورت کسر برای ??? عبارت است از دومین جمله در مخرج کسر و الی آخر. پس اگر مخرج کسر را D فرض کنیم در آن صورت

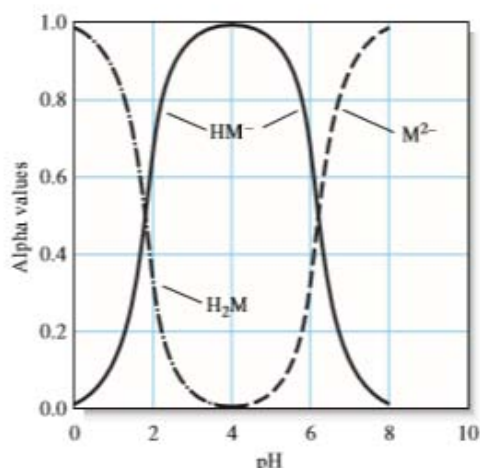
$$\alpha_1 = K_{a1} [H_2O^+]^{(-1)} / D \text{ و } \alpha = [H_2O^+]^n / D$$

مقادیر آلفا برای بازهای چندعاملی نیز به طریق مشابه با نوشتن معادله ها برحسب ثابتهای تفکیک باز و $[OH^-]$ محاسبه می شوند.

مقادیر آلفا برای مالتیک اسید به سهولت برحسب

ساختار مولکولی یون دوقطبی گلیسین $NH_3^+CH_2COO^-$ گلیسین یکی از به اصطلاح آمینواسیدهای ناساسی از این نظر است که در بدن پستانداران سنتز می شود و بنابراین معمولاً در رژیم غذایی لازم نیست. به علت ساختار فشرده گلیسین به عنوان یک بلوک ساختمانی چندمنظوره در سنتز پروتئینها و در زیست سنتز هموگلوبین عمل می کند. قسمت مهمی از کلاژن یا جزء سازنده پروتئین فیبری استخوان، کارتیلاج، پی و سایر بافتهای پیوندی در بدن انسان از گلیسین ساخته شده است. گلیسین همچنین یک فرستنده عصبی است و در نتیجه به عنوان یک عامل برای امراض و سیستم اعصاب مرکزی مانند تصلب بافتهای چندتایی و صرع پیشنهاد شده است. آثار آرام بخشی گلیسین در حال حاضر مورد بررسی است تا مفید بودن آن در درمان - جنون حیوانی ارزیابی شود.

منحنیهای تیتراسیون pH و نمودارهای آلفا برای تیتراسیون بازهای ضعیف چندعاملی



شکل ۱۵-۶-

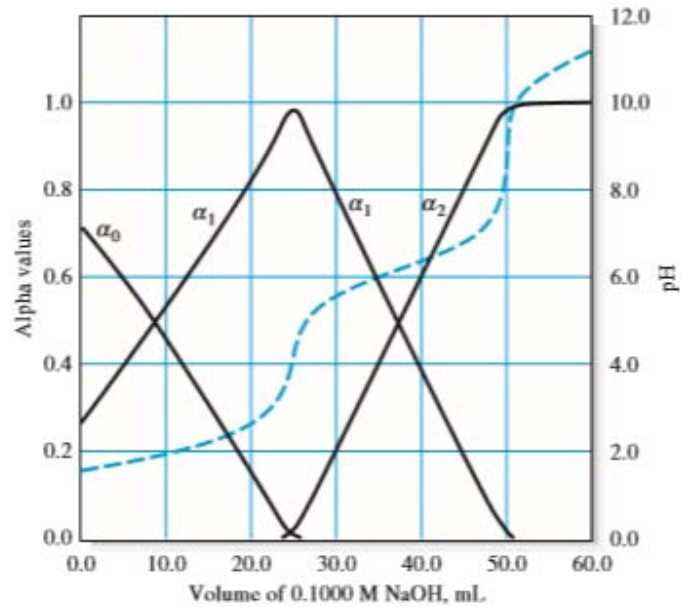
در شکل ۱۵-۶

سه منحنی رسم شده

مقدار آلفا را برای گونه های حاوی مالئات برحسب pH نشان می دهند. منحنیهای بر در شکل ۱۵-۷ همان مقادیر آلفا را، منتها این بار برحسب حجم سدیم هیدروکسید و به تدریج که اسید خنثی می شود، نشان می دهد. منحنی نیتراسیون نیز با خطوط نقطه چین در شکل ۱۵-۷ نشان داده شده است. بر مبنای این منحنیها، تصویر روشنی از تمامی تغییراتی که در غلظت طی تیتراسیون رخ می دهد به دست می آید.

مثلاً شکل ۱۵-۷ نشان می دهد که، قبل از افزایش بار، برای H_2M تقریباً ۰٫۷ و برای HM^- در حدود ۰٫۳ و عملاً صفر است. پس، تقریباً ۷۰٪ مالیک اسید به صورت H_2M و ۳۰٪ به صورت HM^- است. با افزایش باز، pH و همچنین HM^- افزایش می یابد. در اولین نقطه هم ارزی (۱۱ ر ۴ pH) ، اصولاً تمامی مالئات به صورت HM^- ($\alpha \rightarrow 1$) است. پس از نقطه هم ارزی اول، HM^- کاهش و

M^{2-} افزایش می یابد. در نقطه هم ارزی دوم ($pH = 4.11$) و پس از آن، اصولاً تمامی مائتات به صورت M^{2-} است.



شکل ۱۵-۷ تیتراسیون ۲۵٫۰۰ ML ازمالتیک اسید ۰٫۱۰۰۰ M یا ۰٫۱۰۰۰ M NaOH منحنی های پُر تغییرات مقادیر آلفا برحسب حجم است. منحنی خط چین تغییرات PH برحسب حجم است.

نمودارهای لگاریتمی غلظت

یک نمودار لگاریتمی غلظت رسمی از لگاریتم غلظت برحسب یک متغیر اصلی مانند PH است. این گونه نمودارها مفیدند، زیرا غلظت تمام گونه های دریک محلول اسیدی چند پروتونی را به صورت تابعی از PH بیان می کنند. این امر اجازه می دهد تا بایک نگاه کوتاه غلظت گونه های مهم دریک PH خاص را مشاهده کنیم. مقیاس لگاریتمی از این نظر به کار برده می شود که غلظت ها میتوانند با چند مرتبه بزرگی زیاد تغییر کنند.

نمودار لگاریتمی غلظت تنها برای یک اسید ویژه و برای یک غلظت اولیه خاص اسید اعمال پذیر است. چنین نمودارهایی را به سهولت می توان از نمودارهای توزیع بحث شده قبلی به دست آورد. جزئیات رسم نمودارهای لگاریتمی غلظت در فصل ۸ کاربردهای اکسل مایکروسافت در شیمی تجزیه داده شده است.

نمودارهای لگاریتمی غلظت را می توان از غلظت اسید و ثابت های تفکیک به دست آورد. به عنوان یک مثال، سیستم مالئیک اسید بحث شده قبلی را در نظر می گیریم. نمودار نشان داده شده در شکل ۱۵ و ۱۰ نمودار لگاریتمی غلظت برای غلظت مالئیک اسید برابر 0.10 M ($M = 0.1$)؟ مالئیک اسید) است در نمودار غلظت تمام شکل های مالئیک اسید H_2M , HM^- و M^{2-} به صورت تابعی از pH بیان شده است. غلظت H_3O^+ و OH^- نیز ضمیمه شده است. نمودار بر اساس شرایط موازنه جرم و ثابت های تفکیک اسدی استوار است. تغییرات در شیب نمودار برای گونه های مالئیک اسید در به اصطلاح نقاط سیستم تحقق می یابد. اینها بوسیله غلظت کل اسید، 0.10 M در این مورد و مقادیر pK تعریف می شوند. برای مالئیک اسید، اولین نقطه سیستم در $-1 = ?$

بنابراین در طرف چپ اولین نقطه سیستم (ناحیه A)، نمودار $\log[HM^-]$ در برابر pH یک خط مستقیم با شیب +۱ است.

با استفاده از دلایل مشابه، نتیجه می گیریم که در طرف راست اولین نقطه سیستم، $cT \approx [HM^-]$ و

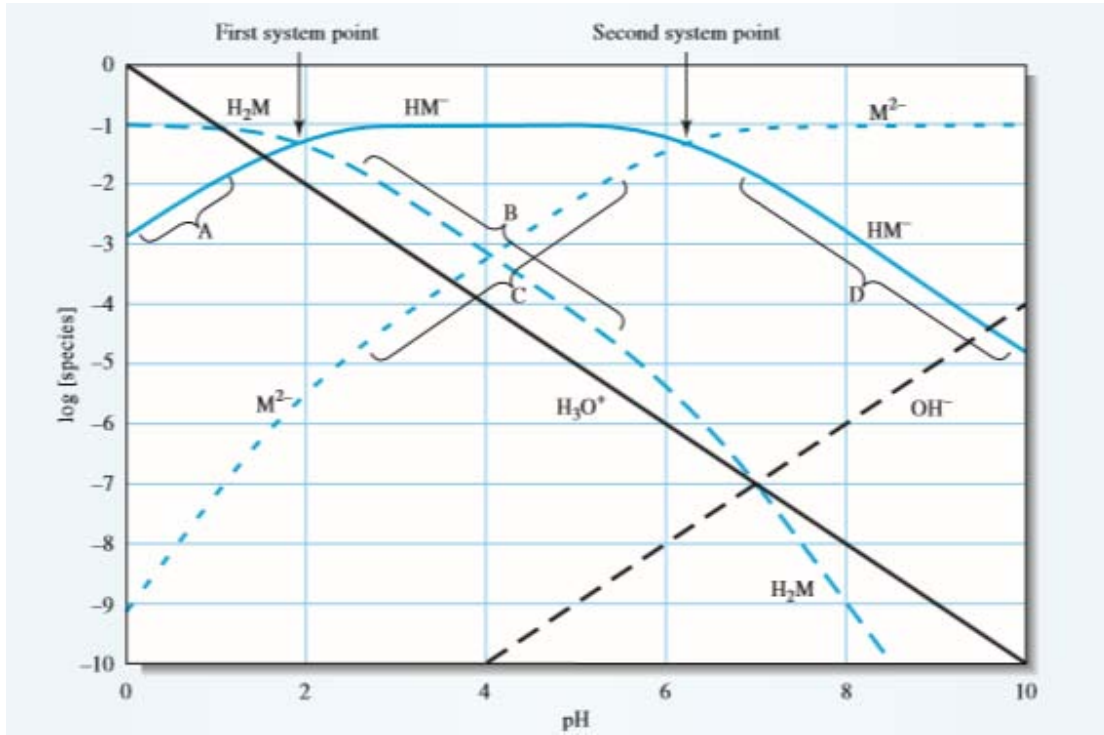
$$[H_2M] \approx \frac{cT[H_3O^+]}{K_{a1}}$$

با گرفتن لگاریتم از دو طرف این معادله مشاهده می کنیم که نمودار $\log[H_2M]$ در برابر pH (ناحیه B) باید خطی با شیب -۱ باشد . این امر صادق است تا نزدیک به دومین نقطه سیستم برسیم، که در $pH = pK_{a_2} = -\log(5/9 \times 10^{-7}) = 6/23$ و $\log cT = -1$ تحقق می یابد.

در دومین نقطه سیستم ، غلظت HM^- و M^{2-} یکسان است . توجه کنید که در طرف چپ دومین نقطه سیستم ، $[HM^-] \approx cT$ و $\log[M^{2-}]$ با افزایش pH با شیبی برابر +۱ زیاد می شود (ناحیه C) در طرف راست دومین نقطه سیستم $[M^{2-}] \approx cT$ و $\log[HM^-]$ با افزایش pH با شیبی برابر -۱ کاهش می یابد (ناحیه D) خطهای H_2O^+ و OH^- را به سهولت می توان رسم کرد ، بنابراین ،

$$\log[H_2O^+] = -pH \quad \text{و} \quad \log[OH^-] = pH - 14$$

می توان ی نمودار لگاریتمی غلظت به سهولت با توجه به رابطه های داده شده در بالا رسم کرد. روش ساده تر این است که نمودار توزیع را تعدیل کنیم که نمودار لگاریتمی غلظت را تولید کند. این روشی است که در فصل ۸ کاربردهای اکسل مایکروسافت در شیمی تجزیه تشریح شده است . توجه کنید که نمودار برای یک غلظت تجزیه ای $0/10M$ کل و برای مالئیک اسدی ویژه است، زیرا ثابت های تفکیک اسید ضمیمه شده اند.



ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

بیبا چاقمی

همچنین مشاهده می کنیم که غلظت سایر گونه های با بار منفی M^{2-}

و OH^- در مقایسه با غلظت HM^- نا چیز است. از این رو PH محلول $0.1M$

مالتیک اسید تقریباً $1/5$ است محاسبات دقیقتر با استفاده از معادله درجه دوم $PH=1.52$ را به دست می دهد

می توان سوال دیگری را طرح کرد: PH محلول $0.100M$ $NaHM$ چیست؟ در این حالت معادله ی موازنه جرم عبارت است از

$$[H_2O^+] + [Na^+] = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

غلظت Na^+ برابر است با کل غلظت گونه های حاوی مالتات:

$$[Na^+] = C_T = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}]$$

با جایگزینی این رابطه در معادله موازنه ی جرم خواهیم داشت

$$[H_3O^+] + [H_2M] = [M^{2-}] + [OH^-]$$

حل این معادله روی نمودار لگاریتم غلظت گذاشته می شود اگر مجدداً در طرف چپ در $ph=0$ شروع و در طول خط H_3O^+ یا خط H_2M حرکت کنیم مشاهده می کنیم که در مقادیر PH بزرگتر از حدود 2 غلظت H_2M در مقایسه با غلظت H_2O^+ در حدود یک مرتبه ی بزرگی بیشتر است. حال در طول خط H_2M حرکت می کنیم تا خط M^{2-} یا خط OH^- را قطع کند. مشاهده می کنیم که خط M^{2-} را ابتدا در $PH=4.1$ قطع می کند بنابراین $[H_2M] = [M^{2-}]$ و غلظت $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ در مقایسه با H_2M و M^{2-} نسبتاً کم است بنابراین نتیجه میگیریم که PH محلول $0.100M$ $NaHM$

تقریباً 4.1 است با محاسبه دقیق تر با استفاده از فرمول درجه دوم مشاهده می کنیم که PH این محلول 4.08 است

در نهایت PH محلول $0.100M$ Na_2M را به دست می آوریم. معادله موازنه مانند معادله بالاست

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

به هر حال در این صورت غلظت Na^+ با رابطه ی زیر داده می شود:

$$[Na^+] = 2C_T = 2[H_2M] + 2[HM^-] + [M^{2-}]$$

با جایگزینی این رابطه در معادله موازنه ی جرم خواهیم داشت

$$[H_3O^+] + [H_2M] + [HM^-] = [OH^-]$$

در این مورد ساده تر است غلظت OH^- را به دست آوریم. مجدداً در طول خط OH^- به طرف پایین از طرف راست به طرف چپ حرکت می کنیم تا خط HM^- را در PH تقریباً 9.7 قطع کند. از آنجا که $[H_3O^+]$ و $[H_2M]$ در این تقاطع بسیار کوچک اند

$$[HM^-] = [OH^-]$$

بنابر این نتیجه می گیریم که 9.7 تقریباً $0.100M$ Na_2M است. محاسبه دقیقتر با استفاده از محلول درجه دوم $PH=9.61$ را به دست می دهد

Spreadsheet summary (خلاصه ی کاربرد) در اولین تمرین در فصل ۸ کاربرد های اکسل مایکروسافت در شیمی تجزیه محاسبه ی نمودارهای توزیع برای اسیدها و باز های چند عاملی را بررسی می کردیم. مقادیر الفا به صورت تابعی از PH رسم شده اند. از نمودار ها برای به دست آوردن غلظت در یک PH معین و اینکه چه گونه هایی را می توان در محاسبه مفصلتر نادیده گرفت

استفاده شده است. یک نمودار لگاریتمی غلظت رسم شده است. از این نمودارها برای تخمین غلظت ها در یک PH معین و برای به دست آوردن PH برای شرایط اولیه ی مختلف با یک سیستم اسید ضعیف استفاده شده است.

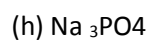
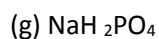
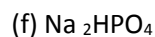
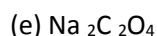
Web works

مرورگر وب خود را برای اتصال به [http:// chemistry.brookscole.com/skoogfac/](http://chemistry.brookscole.com/skoogfac/) به کار ببرید. از web works.chapter Resource Menue را انتخاب کنید بخش فصل ۱۵ را پیدا و روی خط پیوند به Virtual Titrator کلیک کنید. روی فرمت نشان داده شده کلیک کنید تا Virtual Titrator Java applet and display و two windows را به راه اندازید main window men Menu Panel and the Virtual Titrator main window روی Acids روی main window men کلیک و diprotic acid o-phthalic acid را انتخاب کنید. منحنی تیتراسیون حاصل را واریسی کنید سپس روی Graphs/Alpha کلیک کنید و نتیجه را مشاهده کنید روی Graphs/ Alpha Plot vs. mL base کلیک کنید. فرایند را برای چند اسید تک عاملی و چند عاملی تکرار و نتایج را مشاهده کنید

۱۵ سوالات و مسال

۱. چرا نمی توان تمام سه پروتون فسفریک اسید را در محلول آبی تیتر کرد؟

۲. نشان دهید کدام یک از محلول های آبی ترکیبات زیر اسیدی. خنثی یا بازی است در باره ی جواب خود توضیح دهید



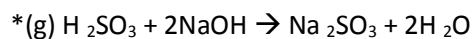
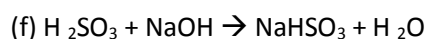
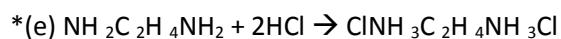
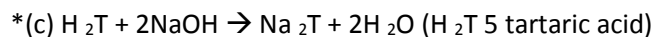
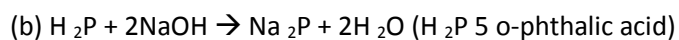
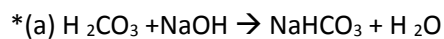
۳. شناساگری پیشنهاد کنید که بتوان آن برای تشخیص نقطه ی پایانی تیتراسیون اولین پروتون در H_3PO_4 به کار برد؟

۴. شناساگری پیشنهاد کنید که یک نقطه ی پایانی برای تیتراسیون اولین دو پروتون H_3PO_4 در اختیار بگذارید.

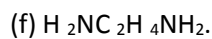
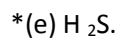
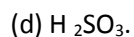
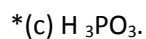
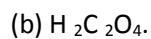
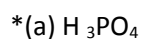
۵. روشی برای تعیین مقادیر H_3PO_4 و NaH_2PO_4 در یک محلول آبی پیشنهاد کنید

۶. یک شناساگر مناسب برای تیتراسیون مبتنی بر واکنش های زیر پیشنهاد کنید در صورت نیاز به غلظت نقطه ی هم ارزی

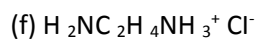
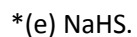
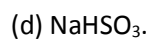
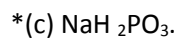
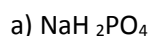
۰/۰۵M را به کار ببرید



۷. PH محلولی را که 0.0400 M نسبت به هر یک از موارد زیر است محاسبه کنید



۸. PH محلولی را که 0.0400 M نسبت به هر یک از موارد زیر است محاسبه کنید.



۹. PH محلولی را که 0.0400 M نسبت به هر یک از مواد زیر است محاسبه کنید.

- a) Na_3PO_4 .
- (b) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
- * (c) Na_2HPO_3 .
- (d) Na_2SO_3 .
- * (e) Na_2S .
- . (f) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}^{3+}\text{Cl}^-)_2$

۱۰. PH محلولی را که ساخته شده است تا حاوی غلظت های تجزیه ای زیر باشد را حساب کنید

NaH_2PO_4 نسبت به H_3PO_4 و 0.0500 M نسبت به 0.0200

NaH_2AsO_4 نسبت به 0.0300 M و NaH_2AsO_4 نسبت به 0.0500

NaHCO_3 نسبت به 0.0300 M و Na_2CO_3 نسبت به 0.0600

Na_2HPO_4 نسبت به 0.0200 M و H_3PO_4 نسبت به 0.0400

Na_2SO_4 نسبت به 0.0400 M و NaHSO_4 نسبت به 0.0500

۱۱. PH محلول ساخته شده ی حاوی غلظتهای تجزیه ای زیر را محاسبه کنید

NaH_2PO_4 نسبت به 0.48 و H_3PO_4 نسبت به 0.240 M

NaHSO_4 نسبت به 0.315 و Na_2SO_4 نسبت به 0.670 M

$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}$ نسبت به 0.750 و $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ نسبت به 0.640 M

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ نسبت به 0.360 و (اکسالیک اسید) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ نسبت به 0.24 M

NaHC_2O_4 نسبت به 0.400 M و $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ نسبت به 0.100 M

۱۲. PH محلول های زیر را حساب کنید.

HCl نسبت به 0.0100 M و 0.0200 نسبت به پیکریک اسید

HCl نسبت به 0.100 M و 0.300 نسبت به بنزوئیک اسید

Na_2CO_3 نسبت به 0.100 و NaOH نسبت به 0.100 M

NH_3 نسبت به 0.100 و NaOH نسبت به 0.100 M

۱۳. PH محلول های زیر را حساب کنید

0.0100 نسبت به HClO_2 و 0.0300 نسبت به مونوکلرواستیک

0.0100 نسبت به HCl و 0.0150 نسبت به H_2SO_4

0.0100 نسبت به NaOH و 0.0300 نسبت به Na_2S

0.0100 نسبت به NaOH و 0.0300 نسبت به سدیم استات

۱۴. زوج اسید/باز مزدوج اصلی حاوی ترکیبات زیر را شناسایی و نسبت بین آنها را در محلولی که تا بافری شده است را محاسبه کنید:



سیتریک اسید

مالونیک اسید

تاتریک اسید

۱۵. زوج اسید/باز مزدوج اصلی حاوی ترکیبات زیر را شناسایی و نسبت بین آنها را در محلولی که تا بافری شده است محاسبه کنید:



اتیلن دی آمین دی هیدروکلرید



۱۶. چندگرم از $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ باید به 400 ml از $0.200 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ افزوده شود تا بافری با $\text{PH}=7.30$ به دست آید؟

۱۷. چند گرم از دی پتاسیم فتالات باید به 750 ml از 0.0500 M فتالیک اسید افزود تا بافری با $\text{PH}=5.75$ به دست آید؟

۱۸. PH تشکیل شده توسط مخلوط کردن 50.0 ml از $0.200 \text{ M NaH}_2\text{PO}_4$ با هر یک از محلول های زیر چیست؟

(۱) 0.120 M HCl از 50.0 ml

(۲) 0.120 M NaOH از 50.0 ml

۱۹. PH بافر تشکیل شده توسط افزودن 100 ml از 0.150 M پتاسیم هیدروژن فتالات به محلول زیر چیست؟

(۱) 0.0800 M NaOH 100 ml

(۲) 0.0800 M HCl از 100 ml

۲۰. چگونه 1.00 L از بافری با $\text{PH}=9.60$ از $0.300 \text{ M Na}_2\text{CO}_3$ و 0.200 M HCl تهیه می کنید؟

۲۱. چگونه 1.00 L بافری با $\text{PH}=7.00$ از $0.200 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ و 0.16 M NaOH تهیه می کنید؟

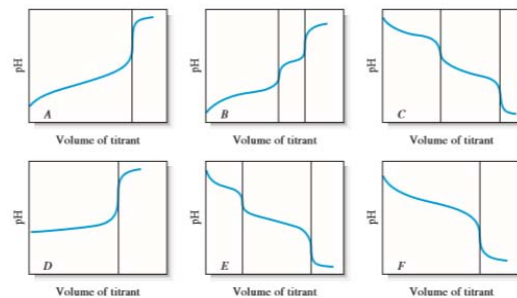
۲۲. چگونه 1.00 L بافری با $\text{PH}=6.00$ از $0.500 \text{ M Na}_3\text{AsO}_4$ و 0.400 M HCl تهیه می کنید؟

۲۳. با حروف منحنی مورد انتظار در تیتراسیون یک محلول حاوی مواد زیر را مشخص کنید

(۱) دی سدسم مالئات Na_2M با اسید استاندارد

(۲) پیروویک اسید HP با باز استاندارد

(۳) سدیم کربنات Na_2CO_3 با اسید استاندارد



Titration curves for Problem 15-26.

۲۴. ترکیب محلولی را که انتظار دارید یک منحنی مشابه یکی از موارد در مسئله ۲۳/۱۵ را به دست دهد شرح دهید

(۱) منحنی B

(۲) منحنی A

(۳) منحنی E

۲۵. به اختصار شرح دهید چرا با منحنی B نمی توان تیتراسیون مخلوطی متشکل از H_3PO_4 و NaH_2PO_4 را شرح داد.

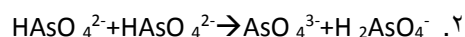
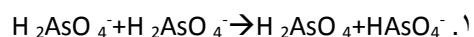
۲۶. یک منحنی برای تیتراسیون $50/00 \text{ ml}$ از محلول $0/1000 \text{ M}$ ترکیب A با محلول $0/2000 \text{ M}$ از ترکیب B از فهرست زیر رسم کنید. برای هر تیتراسیون PH را بعد از افزودن $0/00$ - $12/50$ - $20/00$ - $24/00$ - $25/00$ - $26/00$ - $37/50$ - $45/00$ محاسبه کنید

	B	A
	NaOH	H_2SO_3
	HCl	اتیلن دیامین
	NaOH	H_2SO_4

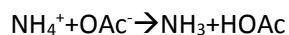
۲۷. یک منحنی برای تیتراسیون ۵۰/۰۰ ml محلولی که در آن غلظت تجزیه ای NaOH برابر ۰/۱۰۰۰ M و برای هیدرازین برابر ۰/۰۸۰۰ M است رسم کنید. PH بعد از افزودن ۰/۰۰-۱۰/۰۰-۲۰/۰۰-۲۴/۰۰-۲۵/۰۰-۲۶/۰۰-۳۵/۰۰-۴۴/۰۰ و ۴۶/۰۰-۴۵/۰۰ ml از ۰/۲۰۰۰ M HClO₄ محاسبه کنید

۲۸. یک منحنی برای تیتراسیون ۵۰/۰۰ ml محلولی که در آن غلظت تجزیه ای HClO₄ برابر ۰/۱۰۰۰ M و غلظت تجزیه ای فرمیک اسید ۰/۰۸۰۰ M است رسم کنید PH را بعد از افزودن ۰/۰۰-۱۰/۰۰-۲۰/۰۰-۲۴/۰۰-۲۵/۰۰-۲۶/۰۰-۳۵/۰۰ و ۴۶/۰۰-۴۵/۰۰-۴۴/۰۰ ml از ۰/۲۰۰۰ M KOH محاسبه کنید

۲۹. ثابتهای تعادل را برای تعادل های زیر فرمولبندی کنید و مقادیر عددی بابر ثابتها را ذکر کنید



۳۰. مقادیر عددی برای ثابت تعادل واکنش زیر را محاسبه کنید



۳۱. برای مقادیر PH برابر ۰/۰۰-۶/۰۰-۲/۰۰ مقدار الف را برای هرگونه در محلول آبی مواد زیر محاسبه کنید

(۱) فتالیک اسید

(۲) فسفریک اسید

(۳) سیتریک اسید

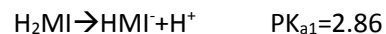
(۴) آرسنیک اسید

(۵) فسفرو اسید

(۶) اکسالیک اسید

۳۲. معادلاتی به دست آورید که a_0, a_1, a_2, a_3 را برای اسید H_3AsO_4 تعریف کند

۳۳. مسله چالشی. مالونیک اسید $COOH.(H_4MI).HOOC-CH_2$ اسیدی دو پروتونی است که محتمل واکنشهای تفکیک زیر می شود



(۱) یک نمودار لگاریتمی غلظت برای کل غلظت مالونیک اسید $c_r = 0.050 M$ رسم کنید

(۲) با توجه به نمودار لگاریتمی غلظت. غلظت های گونه ها را در مقادیر PH برابر با ۰/۰۰-۲/۰۰-۳/۶۰-۴/۸۰-۶/۱۰ تعیین کنید

(۳) PH محلولی حاوی ۰/۰۵ M سدیم مالونات Na_2HMI را محاسبه کنید

(۴) PH محلولی حاوی ۰/۰۵۰ سدیم هیدروژن مالونات $NaHMI$ را به دست آورید

۵) توضیح دهید که چگونه می توانید نمودار لگاریتمی غلظت را طوری تعدیل کنید که بتواند PH را به جای غلظت یون هیدروژن بر حسب فعالیت یون هیدروژن a_{H^+} نشان دهد ($PH = -\log a_{H^+}$ به جای $PH = -\log c_{H^+}$) در بحث خود قاطع باشید و مشکلات ممکن را نشان دهید

کاربرد های تیتراسیون خنثی شدن

اسید ها و باز ها در محیط زیست در بدن ما و در بسیاری از سیستم های دیگر از اهمیت زیادی برخوردارند. در محیط زیست بارش باران اسیدی بر روی آب های سطحی در یاجه ها و رودخانه ها می توانند موجب اسیدی شدن آن ها شود. در شرق آمریکا از سال ۱۹۳۰ الی ۱۹۷۰ در اثر باران اسیدی تعداد دریاچه های اسیدی افزایش یافته است. تعداد زیادی از دریاچه ها در غرب میانه شکلی از بابت اسیدی شدن ندارند هرچند که این تصور وجود دارد که غرب میانه صنعتی منبع اصلی سید هایی است که در باران اسیدی یافت شده است. در غرب میانه سنگ های سطحی اغلب سنگ آهک (کلسیم کربنات) است که با H_2O و CO_2 واکنش می دهد و بی کربنات ایجاد می کند. بی کربنات نیز با خنثی کردن اسید موجب ثابت ماندن نسبی PH می شود. این تاثیر به عنوان ظرفیت خنثی سازی اسیدی دریاچه توصیف می شود که در نواحی غنی از سنگ آهک این ظرفیت بالاست. در مقابل بسیاری از دریاچه ها و رودها در شرق با سنگ گرانیت احاطه شده اند که خیلی کمتر واکنش پذیرند. این توده های آب دارای ظرفیت خنثی سازی پایینی اند و بنابراین بیشتر در معرض اسیدی شدن قرار دارند. برای مقابله با این مشکل غالباً سنگ آهک را از ایالات غنی از سنگ آهک به ایالات شرقی منتقل و به دریاچه ها و رودها اضافه می کنند. در تصویر حاشیه کارگرانی نشان داده شده است که در حال تخلیه سنگ آهک پودر شده به داخل (مرداب سرو) منطقه شاندها در ایالات ویرجینیا برای خنثی سازی آب های اسیدی اند که قبلاً موجب کشته شدن تعداد زیادی ماهی قزل آلا شده بودند. ظرفیت خنثی سازی اسیدی را همواره با تیتراسیون توسط یک محلول اسید استاندارد اندازه گیری می کنند.

تیتراسیون های خنثی شدن به صورت گسترده برای تعیین غلظت آنالیت هایی به کار می روند که یا خود اسید یا باز اند و یا با انجام عملیاتی قابل تبدیل به یک چنین گونه ها می باشند. آب حلال معمول برای تیتراسیون های خنثی شدن است زیرا به سهولت در دسترس قرار می گیرد ارزان و غیر رسمی است. ظریب انبساط گرمایی پایین آن نیز امتیاز دیگری است. با این حال بعضی آنالیت ها در محیط آبی قابل تیتراسیون نیستند زیرا که یا انحلال پذیری خیلی پایینی دارند و یا قدرت آنها به عنوان اسید یا باز آنقدر زیاد نیست که موجب ایجاد نقطه پایانی رضایتبخش شوند. غالباً یک چنین موادی در حلالی غیر از آب تیتر می کنند. ما مباحث خود را به سیستم های آبی محدود می کنیم.

(حلال های غیر آبی مانند متیل و اتیل الکل، استیک اسید یخی و متیل ایزوبوتیل کتون. غالباً این امکان را فراهم می کنند تا بتوان اسید ها یا باز های خیلی ضعیف در محلول های آبی را که تیتراسیون آنها ممکن نیست تیتر کرد.)

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

مهشاد مرادی

واکنش گرهای تیتراسیون های خنثی سازی

در فصل ۱۴ اظهار داشتیم که اسید های قوی و قلیاهای قوی بیشترین تغییر را در pH نقطه تعادل ایجاد می کنند. به این دلیل محلولهای معیار برای تیتراسیون خنثی سازی همواره برای این واکنش گرها آماده هستند .

16A-1. آماده سازی محلولهای اسیدی معیار

محلول اسید هیدروکلرید به فراوانی به عنوان محلولهای معیار برای تیتراسیون قلیاها بکار می روند . محلولهای دیلوت HCl در مدت محدودی دارای ثبات و بسیاری از نمکهای کلرید در این محلول آبی انحلال پذیر هستند . محلولهای 0.1 M HCl را می توان به مدت یک ساعت بدون از دست دادن هیچ اسیدی جوشاند ، که نشان دهنده این است که کاهش آب از طریق تبخیر به طور دوره ای جایگزین می شود ، 0.5 M محلول می تواند حداقل برای ده دقیقه بدون هیچ کاهش چشم گیری جوشانده شود . محلولهای پریکلرید اسید و اسید سولفوریک نیز ثابت هستند و برای تیتراسیون مفید می باشند در حالی که یون کلرید با شکل گیری رسوبات به میان می آید محلولهای معیار اسید نیتریک به ندرت بکار می روند که به علت ویژگی اسیده شدن آنهاست .

محلولهای HCl و HClO_4 و H_2SO_4 به صورت نا محدودی ثابت هستند . معیار یابی مجدد تا زمان تبخیر نیاز نیست .

برای بدست آوردن بیشتر محلولهای اسیدی معیار ، محلول یک غلظت تقریبی ابتدا با رقیق کردن غلظت واکنش گرها آماده سازی می شود . محلول اسید رقیق شده سپس در مقابل قلیای استاندارد ، استاندارد سازی می شود . معمولا ترکیب اسید غلیظ شده با اندازه های دقیق غلظت به دست می آیند . کمیت وزن اسید غلیظ شده سپس به حجمی معین رقیق می شود . اکثر مقالات شیمی و مهندسی شیمی در بردارنده جدولهایی مربوط به غلظت واکنش گر برای ترکیبات دارند .

محلول ماده اولیه با اسید هیدروکلرید با غلظت مشخص می تواند با رقیق سازی کمیت واکنش گر غلیظ شده با حجم برابر آب به دنبال فرآیند تقطیر آماده سازی شود . تحت شرایط کنترل شده آخرین ربع به نام HCl ثابت جوشان ، ثابت و ترکیبی شناخته شده است .

میزان اسید HCl ثابت جوشان ، تنها به فشار اتمسفری بستگی دارد. برای فشار p میان ۷۸۰ و ۶۷۰ torr ، حجم هوای تقطیر که دقیقا یک مول ... H₃O را در بر دارد .

(۱ - ۱۶)

$$\frac{\text{حجم HCl ثابت جوشان در } g}{\text{mol H}_3\text{O}^+} = 164.673 + 0.02039P$$

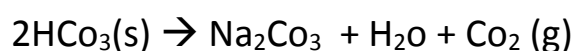
محلولهای معیار با تقطیر کمیت‌های وزنی این اسید برای مقادیرهای دقیق شناخته شده آماده شده اند.

16-A-2 معیار سازی اسیدها

سدیم کربنات غالب ترین واکنش گر برای معیار سازی اسیدهاست . بسیاری از واکنش گرهای دیگر نیز بکار می روند .

سدیم کربنات

سدیم کربنات میزان استاندارد اولیه به طور اقتصادی موجود است یا می تواند با گرمادهی سدیم هیدروژن کربنات خالص شده میان C ۳۰۰ تا ۲۷۰ به مدت یک ساعت به دست آید.



سدیم کربنات به طور طبیعی در رسوبات عظیم مانند قلیای شستشو $10\text{H}_2\text{ONa}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. NaHCO_3 . Na_2CO_3 به عنوان ترنو روی دهد . این مواد معدنی در صنعت شیشه بکار می رود . سدیم کربنات استاندارد اولیه با خلوص بسیار بالای این مواد معدنی ساخته می شود . حجم دقیق مشخص شده مواد استاندارد اولیه در اسید معیار بکار رفته اند .

همانطور که در شکل ۱-۱۶ آمده است دو نقطه پان در تیتراسیون سدیم کربنات وجود دارد . اولی نسبت به تبدیل کربنات به هیدروژن کربنات است که در حدود 8.3 ph روی می دهد و دوم با شکل

گیری کربونیک اسید و کربن دی اکسید است که در 3.8 pH بدست می آید نقطه پایان دوم همواره برای معیار سازی بکار می رود .

این که تغییر در pH از مورد اول بسیار بزرگتر است . حتی نقطه پایان دقیق تر می تواند با جوشاندن اندک محلول تا از بین بردن محصول واکنش ، کربونیک اسید و کربن دی اکسید به دست آید . نمونه تا اولین ظهور رنگ اسیدی شاخص (مانند برومکروسل سبز ، یا متیل نارنجی) تیترا می شود . در این نقطه محلول حاوی مقدار زیادی از کربن دی اکسید نا محلول و میزان اندکی از اسید کربونیک و هیدروژن واکنش نداده است . جوشاندن این محلول تامپون را با حذف کربن دی اکسید از بین می برد .



شکل (۱-۱۶) تیتراسیون 25.00 ml از 0.1000 MNa₂CO₃ را با 0.10000 MHCl پس از حدود 49 ml از HCl که اضافه شد ، محلول در نقطه جوش است که به علت افزایش در pH نشان داده شده می باشد . تغییر در pH در زمان اضافه کردن HCl بسیار بیشتر از بعد از جوش است .

حجم زیادی در مصرف پروتون در معیار اولیه مطلوب است زیرا که حجم زیادی از واکنش گر باید بکار رود ، بنابراین خطای نسبی وزن کاهش می یابد .

بوراکس Na₂B₄O₇.10H₂O ماده معدنی است که در صحرا یافت شده و به فراوانی در آماده سازی شستشو بکار می رود بوراکس با خلوص بالا به عنوان معیار اولیه قلیا بکار می رود .

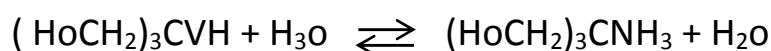
سپس محلول دوباره به علت یون هیدروژن کربنات الکامین می شود . تیتراسیون پس از سرد شدن محلول کامل می شود که به کاهش بسیاری در pH در طول آخرین اضافه کردن اسید می انجامد (در شکل ۱-۱۶ می بینید) که تغییر رنگ بیشتری نتیجه می شود .

میزان اسید به آرامی در کنار آنچه برای تبدیل کربنات سدیم به اسید کربنات لازم است ممکن است مشاهده شود . محلول قبل از خروج دی اکسید کربن و سرد شدن جوش است . اسید اضافی با محلول رقیق شده قلیای معیار به تیترا باز می گردد . هر شاخص مناسب برای تیتراسیون اسید

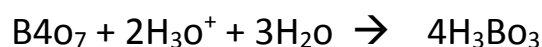
قوی / قلیای قوی رضایت بخش است . تیتراسیون مستقل برای ایجاد حجم مبنی اسید به باز مورد استفاده است.

دیگر معیارهای اولیه اسیدها

تریس (هیدوکسی متال) آمینو متان $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$ شناخته شده به TRIS یا THAM در خلوص استاندارد اولیه از منابع تجاری موجود است . مزیت اصلی TRIS حجم مبشر آن در واحد مول پرتونهای مصرف شده (121.1 g/mol) نسبت به کربنات سدیم (53.0 g/mol) است . مثال ۱-۱۶ این فریت را نشان می دهد . که واکنش TRIS با اسید :



سدیم تترابورات دکاهیدرات و اسید مرکوری (۱۱) نیز به عنوان معیارهای اولیه ارائه شده اند واکنش یک اسید با تترابورات این است :



مثال ۱-۱۶

صفحه گسترده برای مقایسه مقادیر TRIS(121g/mol) (b) و Na_2CO_3 (106g/mol) و $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (381g/mol) برای استاندارد سازی حدود 0.020m محلول HCl برای مقادیر HCl زیر مورد نیاز است : 20.00 , 30.00 , 40.00 و 50.00 ml . فرض کنید که انحراف معیار این حجم از هر قلیای استاندارد اولیه 0.1mg باشد صفحه گسترده را برای محاسبه درصد نسبت انحراف معیار که به طور نا مشخص در هر یک از غلظتهای محاسبه شده معرفی شده اند بکار برید .

راه حل

صفحه گسترده در شکل ۱۶-۲ آمده است . غلظت مولی HCl در خانه B_2 و اندازه های مولی در سه معیار اولیه در خانه های B_3 و B_4 و B_5 آمده اند . مقادیر HCl برای هر یک از محاسبات به طور

مطلوب در خانه A8 از A11 آمده است . ما محاسبه نمونه را برای Hcl 20.00ml انجام داده ایم و داده های صفحه گسترده نشان داده شده است . در هر مورد تعداد مولهای Hcl از این معادله محاسبه شده اند .

$$\text{Mmol Hcl} = \text{mlHcl} \times 0.020 \frac{\text{mmol Hcl}}{\text{ml Hcl}}$$

TRIS (a)

$$\text{MasTRIS} = \text{mmol Hcl} \times \frac{1 \text{ mmol TRIS}}{\text{mmol Hcl}} \times \frac{121 \text{g TRIS/mol}}{1000 \text{ mmol TRIS/mol}}$$

فرمول مناسب برای این معادله در خانه B8 آمده است و سپس در خانه B9 تا B11 رونوشت شده است . خطای تخمینی نسبی در غلظت مولی به علت مقدار جرم برابر خطای تخمینی در مقدار جرم است . برای اولین بار (خانه B8 0.048g) درصد انحراف معیار نسبی (%RSD) همانطور که در شکل ۲-۱۶ آمده است . %۱۰۰ × (0.0061/B8) می باشد . سپس این فرمول در خانه های C11 و C9 آمده است .

Na₂CO₃ (b)

$$\text{جرم Na}_2\text{CO}_3 = \text{mmol Hcl} \times \frac{1 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{2 \text{ mmol Hcl}} \times \frac{106 \text{g Na}_2\text{CO}_3 \text{ 1mol}}{1000 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3/\text{mol}}$$

این فرمول در خانه D8 وارد شده و در خانه های D9 و D11 رونوشت گردیده است . انحراف معیار نسبی در خانه E8 این طور محاسبه شده است . %۱۰۰ × (0.0001/D8)

Na₂B₄O₇.10H₂O (c)

فرمولی مشابه با فرمول بکار رفته برای Na₂CO₃ بکار می رود به جز اینکه جرم مولکولی بوراکس (381g/mol) جایگزین مقدار Na₂CO₃ می شود . دیگر فرمولها در شکل ۲-۱۶ آمده اند .

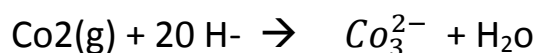
در شکل ۱۶-۲ توجه کنید که انحراف معیار نسبی در غلظت بکار رفته در TRIS اگر حجم HCl بیش از 40.00ml باشد برابر 0.10% یا کمتر خواهد بود. برای Na_2CO_3 بیش از 50.00ml HCl ممکن است برای این طرح از خطای تخمین مورد نیاز باشد. در بوراکس هر میزان بالا حدود 26.00ml کفایت کند.

شکل 16A-3 آماده سازی محلولهای معیار قلیا

سدیم هیدروکسید رایج ترین قلیا برای آماده سازی محلول معیار است. اگر چه پتاسیم هیدروکسید و باریوم هیدروکسید نیز بکار می روند. این بازها را نمی توان در خلوص معیار ابتدایی به دست آورد و بنابراین همه باید پس از آماده سازی استاندارد شوند.

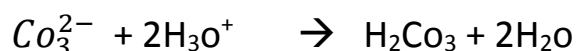
تاثیر کربن دی اکسید بر محلولهای قلیایی استاندارد

در محلول همانند حالت جامد، هیدروکسیدهای سدیم، پتاسیم و باریوم به سرعت با کربن دی اکسید اتمسفری برای تولید کربناتهای مربوطه واکنش می دهند.



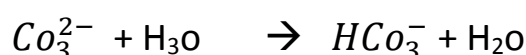
جذب کربن دی اکسید با محلول استاندارد شده هیدروکسید سدیم و پتاسیم به خطای سیستماتیک منفی در تحلیلها می انجامد به طوری که شاخص میزان قلیایی بکار می رود. هیچ خطای سیستماتیکی در هنگام شاخص اسیدی بکار می رود وجود ندارد.

اگر چه تولید هر یون کربنات دو یون هیدروکسید مصرف می کند جذب کربن دی اکسید با یک محلول قلیایی ضرور تا ظرفیت پیوند آن را برای یونهای هیدرونیوم تغییر نمی دهد. بنابراین در نقطه پایانی تتراسیون که یک شاخص اسیدی (مانند بروموکرمول سبز) نیاز دارد هر یون کربنات از هیدروکسید سدیم و پتاسیم با دو یون هیدرونیوم اسید واکنش می دهد. (شکل ۱۶-۱ را ببینید)



به علت اینکه میزان یون هیدرونیوم بکار رفته در این واکنش نسبت به میزان هیدوکسید کم شده در طول شکل گیری یون کربنات شناسایی می شود هیچ خطایی از واکنش هیدوکسید با CO_2 ایجاد نمی شود .

متاسفانه بیشتر عملیاتهای قلیای استاندارد نیازمند شناساگر با یک انتقال دهنده قلیایی (برای مثال فنول فتالین) است . در این مورد ، یون کربنات تنها با یک یون هیدورنیوم در زمانی که زنگ شناساگر مشاهده شده است واکنش می دهد.



غلظت موثر قلیایی بنابراین با جذب کربن دی اکسید کاهش می یابد و خطای سیستماتیک (به نام خطای کربنات) همانطور که در مثال ۲-۱۶ آمده است نتیجه می دهد .

مثال ۲-۱۶

غلظت هیدروکسید در محلول کربنات آزاد NaOH فوراً پس از آماده سازی 0.05118NaOH به دست آمد . اگر دقیقاً 1.000L از این محلول در معرض هوا قرار گیرد و 0.1962gCO₂ جذب کند خطای کربنات را که ممکن است در تعیین اسید استیک با محلول تغییر یافته اگر فنولفتالین بکار رفته باشد را محاسبه کنید .

راه حل



$$C_{Na_2CO_3} = \frac{0.01962gCO_2}{1.000 L} \times \frac{1mol CO_2}{44.01g CO_2} \times \frac{1mol Na_2CO_3}{mol CO_2} = 4.458 \times 10^{-3} M$$

غلظت موثر NaOH C_{NaOH} برای اسید استیک این است .

$$C_{NaOH} = \frac{0.05118 mol NaOH}{h} - \left(\frac{4.456 \times 10^{-3} mol Na_2CO_3}{L} \times \frac{1 mol HoAc}{mol Na_2CO_3} \times \frac{1 mol NaOH}{mol HoAc} \right) = 0.04672 M$$

$$\text{خطای نسبی} = \frac{0.04672 - 0.05118}{0.05118} \times 100\% = 8.7\%$$

یون کربنات در محلولهای قلیای معیار تیزی را در نقطه پایانی کاهش می دهد و معمولا قبل از معیار سازی خارج می کند .

واکنش گره های جامد برای آماده سازی محلولهای معیار قلیایی بکار می روند و همیشه با میزان مهمی از یون کربنات ناخالص می شوند . حضور این آلودگی باعث خطای کربنات در شناساگر مشابه بکار رفته در معیار سازی و تحلیل نمی شود . همچنین کربنات باعث کاهش در تیزی نقاط پایانی می شود . به این دلیل یون کربنات معمولا قبل از حل شدن قلیا خارج شده و استاندارد می شود .

هشدار : محلولهای غلیظ شده NaOH (و KOH) به شدت برای پوست مضر هستند . محافظ صورت ، دستکش و لباس محافظ در تمام اوقات باید با این محلولها پوشیده شود .

آب که در این تعادل با محتویات اتمسفری وجود دارد . تنها حدود $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol Co}_2/\text{L}$ است و میزان تاثیری ناچیز بر قدرت قلیاهای قوی دارد . به عنوان چاره جوشاندن برای خروج CO_2 از محلولهای سیر شده CO_2 بکار می رود و گاز اضافی را خارج می کند که در چند ساعت با حباب دادن وارد هوا می شود .

این فرآیند پخش کردن نام دارد و محلولی شامل غلظت تعادلی CO_2 تولید می کند .

پخش کردن فرآیند خروج گاز از محلول با حباب دهی از گاز درون محلول است .

بهترین روش برای آماده سازی محلولهای هیدروکسید سدیم کربنات آزاد استفاده از فریت انحلال بسیار آرام سدیم کربنات در محلول غلیظ شده قلیاست . حدود ۵۰٪ محلول آبی هیدروکسید سدیم مجاز به دریافت مایعی صاف است که با فیلتر شدن و کیوم را خارج می شود .

آبی که برای آماده سازی محلولهای کربنات آزاد قلیا استفاده می شود نیز باید بدون کربن دی اکسید باشد . آب تقطیر شده که گاهی با کربن دی اکسید اشباه شده است باید مدتی کوتاه جوشانده شود تا CO_2 خارج گردد . سپس آب می تواند در دمای اتاق قبل از اضافه کردن قلیا خنک شود زیرا محلول دکلامی گرم به سرعت کربن دی اکسید را جذب می کند . آب دیونیزه شده معمولا هیچ کربن دی اکسیدی در خود ندارد .

معمولا یک بطری پلی اتیلن با غلظت کم محافظتی کوتاه مدت را در مقابل جذب کربن دی اکسید اتمسفری ایجاد می کند . همچنین مراقبتهای باید برای بسته نگه داشتن بطری به جز در مواقع کوتاه مدت انتقال محتوی بطری در بورت باید اعمال شود . در طول زمان محلول هیدوکسید سدیم باعث شکننده شدن بطری پلی اتیلن می شود .

غلظت محلول هیدوکسید سدیم به آرامی در صورتی که قلیا در بطری شیشه ای نگه داری شود (۰,۳٪ تا ۰,۱٪ در هفته) کاهش می یابد . از دست دادن قدرت نیز به دلیل واکنش قلیا با شیشه برای تولید سیلیکاتهای سدیم رخ می دهد . به این دلیل محلولهای استاندارد قلیا نباید در مدت‌های طولانی تر بیش از یک یا دو هفته نگهداری شوند .

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

رضوان صادقی

در ظروف شیشه ای نگهداری می شود. علاوه بر این پایه راهر گزن باید در ظروف شیشه ای با درپوش نگهداری شود به دلیل اینکه واکنش بین پایه و درپوش ممکن است باعث شود که بعد از یک دوره توقف ایجاد شود. در نهایت، برای جلوگیری از همین نوع انجماد باید بورت‌های با قفل شیشه بلافاصله پس از استفاده با محلول استاندارد پایه باید با آب شست‌شود. بورت‌های مدرن مجهز به قفل تفلون مشکلی در نتیجه این مشکل ندارند.

استاندارد کردن بازها

چندین استاندارد اولیه عالی برای پایگاه های استاندارد موجود. اکثر آنها اسیدهای آلی ضعیف اند که به شاخص بادامه تغییر رنگ بازی نیاز دارند.

پتاسیم هیدروژن فتالات

پتاسیم هیدروژن فتالات ($KHC_8H_4O_4$)، یک استاندارد اولیه نزدیک به ایده ال است. این ماده جامد بلوری، با جرم مولکولی نسبتاً بزرگ (۲۰۴٫۲) (گرم/مول). برای بسیاری از اهداف تجاری تصفیه کاربرد دارد. برای کارهای سخت میتوان پتاسیم هیدروژن فتالات با خلوص صدای گواهی از موسسه ملی استانداردها و تکنولوژی تهیه می شود.

سایر استانداردهای اولیه برای بازها

بنزویک اسید با خلوص اولیه استاندارد بدست آمده و مورد استفاده برای استاندارد کردن پایگاه بنزویک اسید و حلالیت آن در آب محدود است. معمولاً منحل می کنند آنرا در اتانول قبل از رقیق کردن با آب، و تیتراسیون، از طریق استاندارد کردن همیشه باید انجام شود. به دلیل اینکه الکل تجاری است گاهی اوقات کمی اسیدی می شود.

پتاسیم هیدروژن یدات ($KH(IO_3)$)، یک استاندارد اولیه بسیار عالی است با جرم مولکولی بالا به ازای هر مول پروتون است. به علاوه، این ماده یک نوع اسید قوی است که میتواند با استفاده از هر شناساگر باطیف گذار بین ph چهار و ده است.

کاربردهای نوعی تیتراسیون های خنثی شدن

تیتراسیون های خنثی سازی برای تعیین بسیاری از مواد معدنی، آلی و بیولوژی که خواص ذاتی اسیدی یا بازی دارند هر چند کاربرد های بسیار دیگری باهمان در رجه اهمیت وجود دارد که در آن آنالیت را با انجام عملیات شیمیایی به اسید یا باز تبدیل شده و سپس بایک باز قوی استاندارد یا اسید تیتراسیون می کنند. ،دو نوع عمده از نقاط پایانی بصورت گسترده استفاده میشود. در تیتراسیون اول، نقطه پایانی بر اساس استفاده از شناساگر، مانند آنهایی که در بخش ۱۴ شرح داده شده. دوم، نقطه پایانی پتانسیومتری است که در آن پتانسیل شیشه ای سیستم الکتروود یا توسط ولت سنج تعیین می شود و لثاژ اندازه گیری شده مستقیماً با pH متناسب است. توصیف نقطه پایانی پتانسیومتری در بخش ۲۱-G می باشد.

تجزیه عنصری

چند عنصر مهم در سیستم های آلی و بیولوژی است که به راحتی توسط روش هایی که به تیتراسیون اسید/پایه به عنوان آخرین مرحله رخ می دهد. بطور کلی، عناصری که ابتدا به این نوع از تجزیه و تحلیل گازهای نجیب مانند مانند کربن، نیتروژن، کلر، برم و فلوئور و هم چنین تعداد دیگر از گونه های کمتر متعارف اند. عنصر را به یک اسید یا پایه معدنی تبدیل کرده و پس از آن تیتراسیون می کنند. چند نمونه را دنبال کنید.

نیتروژن

نیتروژن در طیف گسترده ای از مواد مورد علاقه در علو زندگی در صنعت و کشاورزی رخ می دهد. مثال هایی عبارتند از آمینو اسیدها، پروتئینها، داروهای سنتزی، کودهای شیمیایی، ممواد منفجره، خاک، آبهای اشامیدنی و رنگها وجود دارد. بنابراین، روشها برای تعیین نیتروژن آلی وجود دارد.

روشی که در تیتراسیون خنثی سازی بر اساس ویژگی (۱-۱۶ مراجعه کنید)، روشی است سر راست و بدون نیاز به تجهیزات و به آسانی تجزیه و تحلیل تعداد زیادی از نمونه صورت می گیرد. روش (kjeldahi) روشی است استاندارد برای تعیین میزان پروتئین در دانه، گوشت و سایر مواد بیولوژیکی (ویژگی ۲-۱۶ برای روش های دیگر مراجعه کنید). از آنجا که پروتئین ها حاوی حدود آبه همان مقدار نیتروژن دارند، بنابراین از ضرب کردن این درصد در یک عامل مناسب (۲۵،۶ برای گوشت، ۳۸،۶ برای محصولات لبنی، و ۷۰،۵ برای غلات) درصد پروتئین در نمونه رامی دهد.

نکته ۱-۱۶

تعیین مقدار کل پروتئین سرم خون

تعیین مقدار کل پروتئین سرم خون یک اندازه گیری مهم بالینی است که برای تشخیص بیماری کبد بکار می رود. هر چند روش کلدال دقت و صحت بالقوه بالایی دارد اما برای اندازه گیری پروتئین کل سرم خون خیلی کند و پر زحمت است. به هر حال، روش کلدال، از نظر تاریخی، نقش یک روش مرجع را دارد که سایر روشها نسبت به آن ارزیابی می شوند. روشهایی که به کار برده میشوند شامل روش بیروت و روش لاری است در روش بیورت، از یک واکنشگر محتوی یونهای کوپریک استفاده می شود، و کمپلکسی با رنگ بنفش بین یون (کلسیم) و پیوند پپتید تشکیل می گردد. از مقدار افزایش جذب تابش مرئی برای اندازه گیری پروتئین سرم خون استفاده می شود. این روش به سادگی قابل اجرا بصورت خودگردان است. در روش لاری، نمونه سرم را ابتدا تحت تاثیر یک محلول قلیایی مس و سپس یک واکنشگر فنولی قرار می دهند. در اثر احیای فسفو تنگستیک اسید و فسفو مولیبیک اسید، رنگی آبی ناجور پلی اسید ظاهر می شود. در هر دو روش بیورت و لاری از طیف نورسنجی برای اندازه گیری کمی استفاده می شود.

سایر روش های تعیین مقدار نیتروژن آلی

روش های متعدد دیگری برای تعیین مقدار نیتروژن در مواد آلی وجود دارد. در روش دوماس، نمونه را با گرمس (۲) اکسید مخلوط می کنند و سپس آن را در داخل یک لوله احتراق می افروزند تا کربن دیوکسید، آب، نیتروژن، و مقدار کمی اکسیدهای نیتروژن ایجاد می شود. این مواد را توسط جریانی از گاز کربن دیوکسید از درون توده ای از مس داغ عبور می دهند تا هر نوع اکسید ی از نیتروژن به نیتروژن عنصری تبدیل شود. سپس مخلوط را به درونیک بورت گاز محتوی پتاسیم هیدروکسید غلیظ هدایت می کنند. تنها ماده ای که در محلول باز جذب نمی شود، نیتروژن است که حجم آن مستقیماً اندازه گیری می شود. جدیدترین روش برای تعیین مقدار نیتروژن در ترکیبات آلی، شامل احتراق نمونه در ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت چند دقیقه برای تبدیل نیتروژن به نیتریک اکسید است. سپس اوزون به داخل مخلوط گازها هدایت می کنند تا نیتریک اکسید به نیتروژن دیوکسید تبدیل شود این واکنش تابش مرئی منتشر می کند (نورتابی شیمیایی)، که شدت آن اندازهای گیری می شود و متناسب با میزان نیتروژن در نمونه است. دستگاه مرتبط با این روش به صورت تجاری موجود است.

در روش کلدال نمونه را در سولفوریک اسید غلیظ و گرم تجزیه می کنند. برای اینکه نیتروژن به یون آمونیوم تبدیل شود. محلول حاصل را سپس سرد و رقیق کرده یون آمونیوم به آمونیاک تبدیل می کنند. آمونیاک از یک راه حل اساسی تقطیر در یک محلول اسیدی جمع آوری می کنند و تیتراسیون خنثی سازی تعیین می کنند. قدم مهم در روش کلدال تجزیه با سولفوریک اسید است که اکسید کربن و هیدروژن نمونه را به دی اکسید کربن و آب اکسید می کنند. با این حال، سرنوشت نیتروژن به حالت ترکیبی از نمونه اصلی بستگی دارد. آمین و نیتروژن آمیدی بصورت کمی به یون آمونیوم تبدیل شده است. در مقابل نیترو آزوگروه های آزوکسی به احتمال زیاد به عملکرد عنصر یا اکسیدها

مختلف را بنماید که همه آنها در محیط داغ از بین می روند. این ازدست دادن را می توان با انجام کارهای مقدماتی و یک عامل کاهنده بر روی نمونه برای تشکیل نیتروژن آمیدی و یا آمین جلوگیری کرد. در یکی از این روش های پیش گاهش به محلول اسید سولفوریک نمونه اسید سالیسیلیک و سدیم نیوسولفات اضافه می کنند. پس از یک دوره کوتاه هضم بصورت روش معمول انجام می شود. پیریدین و مشتقات پیریدین به ویژه در تجزیه کامل با سولفوریک اسید مقاومت نشان می دهند. بنابراین نتایج حاصل برای یک چنین ترکیباتی کم است. (نگاه کنید به شکل ۳-۵) مگر اینکه اقدامات احتیاجی ویژه گرفته شده است.

اغلب تجزیه نمونه وقت گیرترین جنبه از روش تعیین کلدال است. برخی از نمونه ها ممکن است. دوره گرم آنها بیش از ۱ ساعت نیاز دارند. تغییرات متعددی در روش های اصلی با هدف کوتاه شدن زمان هضم ارائه شده است. در اصلاح بطور گسترده استفاده می شود. نمک خنثی مانند سولفات پتاسیم برای افزایش نقطه جوش اسید سولفوریک اسید اضافه می کنند. و در نتیجه افزایش حرارت که در آن تجزیه می شود. در یکی دیگر از روش های اصلاح پس از هضم بسیاری از ماتریس آلی محلول پراکسید هیدروژن به مخلوط اضافه می کنند. بسیاری از مواد تسرع تجزیه ترکیبات آلی توسط سولفوریک هستند. جیوه، مس، سلنیوم، و یا ترکیبات آنها در حالت عنصری موثر هستند. جیوه (۲) در صورت وجود قبل از تقطیر با سولفید هیدروژن رسوب داده شود. تا از احتباس آمونیاک به عنوان یک کمپلکس آمین جیوه (۲) جلوگیری شود. به عنوان مثال ۳-۱۶ نشان می دهد که محاسبات در روش کلدال انجام شده است.

مثال ۱۶-۳

مقدار ۰,۷۱۲۱ گرم آرد گندم را با روش کلدال تجزیه می کنند. پس از هضم نمونه با سولفوریک اسید آمونیاک ایجاد شده از افزایش باز غلیظ رابه داخل ۲۵ میلی لیتر محلول هیدروکلریک اسید ۰,۴۹۷۷ مولار تقطیر می

کنند. هیروکلریک اسید اضافی را با ۳۰۹۷ میلی لیتر، ۰،۰۴۰۱۲ مولار سدیم هیدروکسید تیتراسیون معکوس می کنند. درصد پروتئین را در آرد محاسبه کنید؟

$$\text{مقدار هیدروکلریک اسید} / \text{mlHCL} = 1.2443 \text{mmol} = 25 \text{mlHCL} * 0.0497 \text{mmolHCL}$$

$$\text{مقدار naoh} = 0.1593 \text{mmol} = 3097 \text{mlnaoh} * 0.04012 \text{mmolnaoh/mlnaoh} = 1.0850 \text{mmol} @ \text{N}$$

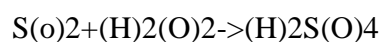
$$1.0850 \text{mmolN} * 0.0114007 \text{gN} / 1 \text{mmolN} = 0.012369$$

$$\text{N} = 0.012369 \text{Gn} / 0.712 \text{g} * 100\% = 2.1341\% \text{ نمونه}$$

$$\text{پروتئین} \% = 5.70\% * 2.1341\% \text{N} = 12.16\% \text{ پروتئین}$$

گوگرد

گوگرد را به راحتی در ترکیبات آلی و زیست شناختی با سوزاندن نمونه در جریان از گاز اکسیژن اندازه گیری می کنند. گوگرد دیوکسید را که طی اکسایش ایجاد می شود با تقطیر در داخل محلول رقیقی از هیدروژن پروکسید جمع آوری می کنند؛



سپس سولفوریک اسید را با محلول استاندارد باز تیتر می کنند.

سایر عناصر

در جدول ۱-۱۶ سایر عناصری را که می توان با روش خنثی شدن اندازه گیری کرد. ارائه شده است.

تعیین مقدار مواد معدنی

تعدادی از گونه های معدنی رامی توان با تیتراسیون توسط اسیدها یا بازهای قوی اندازه گیری کرد. چند مثال در زیر ملاحظه می شود.

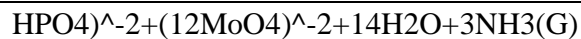
نمکهای آمونیوم

نمکهای آمونیوم به راحتی با تبدیل به آمونیاک توسط باز قوی و سپس تقطیر آنها قابل اندازه گیری اند. آمونیاک را بر طبق روش کلدال جمع آوری و تیتراسیون می کنند.

جدول ۱-۱۶

تجزیه عنصری بر پایه تیتراسیون های خنثی شدن

عنصر	تبدیل می شود به	محصولات جذب سطحی یار سوبی	تیتراسیون
NH3	N	$NH_3(G) + H_3O^+ \rightarrow NH_4^{++} + H_2O$	NAOH اضافی با HCL
S	S	$S(O)_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2S(O)_4$	NAOH
CO2	C	$CO(g) + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(CO)_3 + H_2O$	HCL اضافی با Ba(OH)2
HCL	CL(Br)	$HCL(G) + H_2O \rightarrow (CL)^{-1} + (H_3O)^{+1}$	NaOH
SIF4	F	$SIF_4(g) + H_2O \rightarrow H_2SIF_6$	NaOH
H3PO4	p	$12H_2MoO_4 + 3(NH_3)^{+1} + H_3PO_4 \rightarrow$	
		$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3(S) + 12H_2O + 3H^{+1}$	
		$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3(S) + 26(OH)^{-1} \rightarrow$	



نیترات ها و نیتريت ها

روشی که در فوق برای نمک های آمونیوم شرح داده شد برای اندازه گیری نیترات یا نیتريت معدنی نیز قابل تعمیم است. ابتدایین یونها را با آلیاژ دواردا (۵۰٪ مس، ۴۵٪ آلومینیم، ۵٪ زروی) به یون آمونیوم می کاهند. دانه های آلیاژ را به محلول کاملاً قلیایی نمونه در یک بالن کلدال می افزاید. بعد از کامل شدن واکنش، آمونیاک را تقطیر می کنیم و از آلیاژارند (۶۰٪ مس، ۴۰٪ آلومینیم) نیز به عنوان عامل کاهنده استفاده می شه.

کربنات و مخلوط کربناتها

تعیین کمی و کیفی اجزای تشکیل دهنده ترکیب که شامل سدیم کربنات، سدیم کربنات هیدروژن و هیدروکسید سدیم یا به تنهایی و یا به عنوان مخلوط های مختلف است. نمونه هایی جالب از چگونگی خنثی تیترا رامیتوان با تجزیه و تحلیل مخلوط استفاده می شود. بیش از دو تا از این ۳ جز نمی تواند در میزان قابل ملاحظه ای در هر راه حلی وجود داشته باشند چرا که سومین جز واکنش از بین میرود.

به عنوان مثال مخلوط کردن هیدروکسید سدیم، کربنات سدیم با هیدروژن نتایج در شکل گیریکربنات سدیم تایک یاد دیگر (باهر دو) از واکنش دهنده اصلی استفاده می شود. اگر هیدروکسید سدیم استفاده بشود کربنات سدیم و کربنات هیدروژن سدیم باقی می ماند. اگر هیدروژن سدیم کربنات تخلیه بشه کربنات سدیم و هیدروکسید سدیم باقی خواهد ماند. اگر مقدار کربنات هیدروژن سدیم و هیدروکسید سدیم مخلوط شوند گونه اصلی کربنات سدیم خواهد ماند. تجزیه و تحلیل چنین مخلوطی نیاز به دو تیترا سسیون دارد با اسید قوی: یکی با استفاده از شاخص قلیایی

ماند فنول وازسوی دیگر باشاخص اسیدی مانند سبزو مومو کرزول. ترکیب پس از آن را از حجم های نسبی اسید برای تیترا کردن حجم های مساوی نمونه استنباط کرد. (جدول ۱۶-۲ و شکل ۱۶-۳ را ببینید). به عنوان مثال ۱۶-۴ نشان می دهد که محاسبات نیاز به تجزیه و تحلیل یک مخلوط کربنات .

روش شرح داده شده در مثال ۱۶-۴ بطور کامل است، زیرا pH رضایت بخش نیست تغییر مربوط به نقطه پایان کربنات هیدروژن است که کافی نیست که باعث تغییر رنگ باشاخص های شیمیایی (شکل ۱۵-۵) این عدم وضوح با خطای نسبی ۱٪ یا بیشتر رایج است. دقت روش برای تجزیه تحلیل مخلوط هایی که شامل مخلوط کربنات و یونهای کربنات هیدروژن بایونهای کربنات و هیدروکسید با استفاده از حلالیت محدود کربنات باریم در محلول های خنثی و بازی می تواند تا حد زیادی بهبود باشد. بعنوان مثال در روش وینکلر برای تجزیه و تحلیل کربنات /مخلوط هیدروکسید هر دو مولفه ها بایک استاندارد تا نقطه پایان باشناساگر اسیدی مانند سبزو مومو کرزول تیترا می کنند. پس از جوشاندن محلول به حذف دی اکسید کربن می انجامد. نقطه پایان پس از آن باریم کلرید خنثی بدست می آید و سپس به نصف دوم اضافه اندازه گیری نشده رسوب یون کربنات حاصل می شود. زیرا که یون هیدروکسید به یک نقطه پایان فنول فتالین تیترا می کند. حضور باریم کربنات که محدودیت انحلال دارد تا زمانی که غلظت یون باریم بیش از $10^{-4} M$ باشد موجب تداخل نمی شود.

۱۶-۲ جدول حجمی در تجزیه مخلوط یونهای هیدروکسید، کربنات، و هیدروژن کربنات

رابطه میان V_{phth} and V_{bcg} در تیتراسیون حجم مساوی از نمونه	اجزای سازنده نمونه
NaOH	$V_{phth} = V_{bcg}$
Na ₂ CO ₃	$V_{phth} = \frac{1}{2} V_{bcg}$
NaHCO ₃	$V_{phth} = 0; V_{bcg} > 0$
NaOH, Na ₂ CO ₃	$V_{phth} > \frac{1}{2} V_{bcg}$
Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃	$V_{phth} < \frac{1}{2} V_{bcg}$

به نام خدا

بهاره معصومی ۹۲۱۵۴۱۳۲۶۳

آزمایشگاه تجزیه

از صفحه ۳۹۲ تا ۳۹۶

استاد: دکتر حسین هاشمی موسوی

برنامه های خنثی سازی تیترانت

یک محلول شامل NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 به تنهایی یا در یک ترکیب تیترانت از ۵۰٪ میلی لیتر بخشی از فنول فتالئین نقطه پایان به حجم ۲۲/۱ میلی لیتر از ۰/۱ مولار HCl را هنگامی که تیتر میشود با یک بروموکرزول سبز پایانی انتخاب کنید (شاخص ترکیب و غلظت املاح و مولار موجود از راه حل اصلی است)

محلول:

تنها اسید موجود NaOH که حجمی از اسید مورد نیاز خواهد بود بدون در نظر گرفتن شاخص (شکل ۱۶-۳ آ رنگاه کنید)

به طور مشابه ما میتوانیم حضور NaCO_3 را به دلیل تیتراسیون این ترکیب را در بروموکرزول سبز رد کنیم. با دو برابر حجم اسید مورد نیاز برای رسیدن به فنول نقطه ی پایان.

کمتر از نیمی از این مبلغ در تیتراسیون برای اولین بار استفاده میشود راه حل برخی مانند NaHCO_3 علاوه بر Na_2HCO_3 (شکل ۱۶-۳ ای را ببینید)

ما میتوانیم حساب کنیم غلظت این دو ترکیب را وقتی که فنل فتالئین به نقطه پایان رسید CO_3^{2-} فرمول اصلی تبدیل می شود به HCO_3^- بنابراین:

$$\text{مقدار } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 22.1 \text{ mL} \times 0.100 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = 2.21 \text{ mmol}$$

تیترانتی از فنل فتالئین به نقطه سبز پایانی فرمول و تیترانتی از کربنات می شود بنابر این:

$$\text{مقدار NaHCO}_3 + \text{مقدار Na}_2\text{HCO}_3 = 26.3 \text{ mL} \times 0.100 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = 2.63 \text{ mmol}$$

$$\text{مقدار NaHCO}_3 = 2.63 \text{ mmol} - 2.21 \text{ mmol} = 0.42 \text{ mmol}$$

غلظت مولار میتواند حساب شود از راه حل زیر :

$$c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{2.21 \text{ mmol}}{50.0 \text{ mL}} = 0.0442 \text{ M}$$

$$c_{\text{NaHCO}_3} = \frac{0.42 \text{ mmol}}{50.0 \text{ mL}} = 0.084 \text{ M}$$

کربنات و هیدروژن کربنات میتوانند با دقت مشخص شوند در مخلوط توسط تیتراته شدن یون ها با اسید استاندارد به نقطه پایان توسط شاخص رنج اسیدی (جوشاندن کربن دی اکسید را از بین میبرد)

هیدروژن کربنات در دومین محلول ابی به کربنات تبدیل می شود با اضافه کردن مازاد مشخص از استاندارد پایه بعد از مازاد زیادی از باریم کلراید که معرفی شده مازاد پایه تیتراته شده توسط اسید استاندارد فنل فتالئین نقطه اخر استفاده میشود

حضور باریم کربنات جامد در کشف نتیجه اخر با این روش ها موثر نیست .

*مشخص کردن گروه های توابع آلی:

خنثی سازی تیترانت ها ارائه مناسبی از روش های مستقیم و غیر مستقیم برای مشخص کردن بسیاری از گروه های توابع آلی است. خلاصه کوتاهی از روش ها برای بیان بیشتر گروه های مورد اشاره .

*گروه های سولفوریک اسید و کربوکسیلیک:

کربوکسیلیک و سولفوریک اسید ها هر رایج ترین اسید های آلی هستند بیشتر کربوکسیلیک اسید ها ثابت تفکیک دارند که رنج آنها بین 10^{-6} , 10^{-4} است.

پس این ترکیب ها به اسانی تیتراته می شوند.

شاخص تغییر رنگ در رنج پایه - مثل فنل فتالین - لازم است.

بسیاری از کربوکسیلیک اسید ها به اندازه کافی مناسب نیستند در اب تا اجازه بدهند به طور مستقیم در محلول ابی تیتراته شوند.

زمانی که این مشکل وجود داشته باشد این اسید میتواند محلول شود در اتانول و تیتراته شود با پایه ابی. متناوبا اسید میتواند حل شود در مازاد از استاندارد پایه که پیروی میکند توسط تیترانت قبل با اسید استاندارد سولفوریک اسید معمولا به راحتی در اب حل می شود تیترانت با پایه استاندارد می تواند به عنوان شناساگر خنثی سازی تیترانت ها معمولا برای تشخیص دادن جرم معادل اسید های آلی خالص و اسید های آلی ناخالص استفاده می شود.

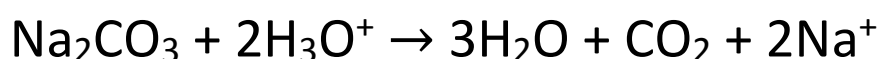
*وزن خالصی از اسید و پایه:

وزن خالصی از شرکت کننده در واکنش خنثی سازی هست وزن واکنش دهنده ها برای آماده کردن مولی از یک واکنش خاص.

برای مثال وزن خالص H_2SO_4 هست نصف غلظت جرمی آن.

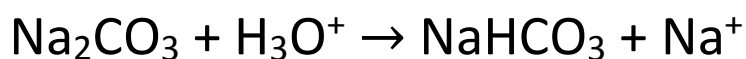
وزن Na_2CO_3 معمولاً نیمی از غلظت جرمی آن است که اکثر

برنامه های کاربردی واکنش آن است :



وقتی تیتر می شود با تعدادی از شاخص ها. اما Na_2CO_3 با مصرف

تنها یک پروتون:



این یک مثال برای وزن خالص و غلظت مولی Na_2CO_3 که

مشاهدات نشان می دهند که وزن خالص ترکیب را نمی توان

مشخص کرد بدون داشتن یک واکنش خاص در ذهن.

*آمین ها:

آلیپاتیک آمین ها معمولاً به طور کلی پایه ثابت تفکیک در

دستور 10^{-5} می تواند به طور مستقیم تیترانت شوند توسط یک

محلول اسیدی قوی آمین های اروماتیک مثل انی لایین و مشتقاتش

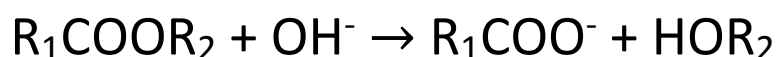
اغلب خیلی ضعیف هستند. در محلول ابی خیلی از اشباعات

سایسیلیک اسیدتیرانت شده مثل پیرداین که به امناتیک امین ها منجر میشود که در رسانه های ابی تیراته میشوند و رفتار اسیدی دارند.

بسیاری از امین ها ضعیف هستند. بنابراین به عنوان پایگاه در اب به راحتی تیراته شده و محلول های غیر ابی مثل انهیدرواستیک اسیدها حالت بنیانی شان را افزایش می دهند.

*گروه استر:

صابون سازی بامقدار کمی Saponification استرها معمولا توسط معین از پایه استاندارد مازاد پایه بعد از تیراته شدن توسط اسید استاندارد مشخص میشود (پایه بیش از حد است پیس با اسید استاندارد تیراته می شود)



استر ها به صورت بسیار گسترده هستند در طبقه بندی های صابون سازی بعضی ها نیازمند ساعات زیادی از گرما دادن هستند توسط پایه تا مراحل کامل طی شود.

در حالی که مقدار کمی خیلی سریع واکنش می دهد به اندازه کافی تیرا سیون مستقیمبا پایه استاندارد امکان پذیر است به طور معمول

استر بازگشت شده توسط استاندارد ۰/۵ مولار KOH

برای ۱ تا ۲ ساعت بعد از خنک کردن پایه اضافی تیرانت شده توسط اسید استاندارد.

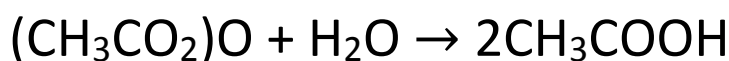
*گروه های هیدروکسیلی:

گروه های هیدروکسیلی در ترکیبات الی می توانند توسط گروه های استری با تنوع هایی از کربوکسیلیک. اسید هیدر ایدز یا کلر ایدز تعیین شوند.

استیک هیدریک هاو فتالیک هیدریک هادوتا از رایج ترین معرف ها هستند.



معمولا نمونه با دقت و اندازه مشخص با حجمی از استیک هیدریک مخلوط می شوند. بعد از حرارت دادن اب اضافه می کنیم به هیدرو لایزوانیدریدواکنش ندازه بر اساس



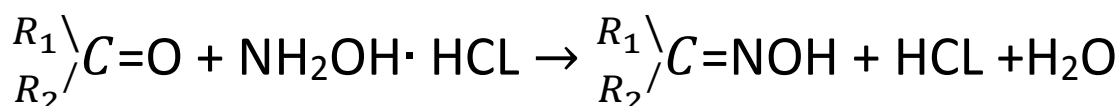
استیک اسید هست و سپس تیترا ته میشود با محصول استاندارد دی از سدیم اکولیک یا پتاسیم هیدروکسید.

اپرامین ها برانگیخته باشند آنها به صورت کمی مبدل می شوند به امین ها توسط استیک ان هیدرید.

تصحیح برای این دخالت بلقوه است اغلب توسط شیوه مستقیم تعیین عیار ساخته می شود و بخش دیگری از نمونه همراه با اسید استاندارد تعیین می شود.

*گروه کربنال ها:

بسیاری از الدهید هاوکتون ها می توانند تعیین شوند توسط محلول هیدروکسیلامین. هیدروکسیلاویدودر جواب چیزی که هیدروکسیم تولید می کند هست:



جایی که R₂ می تواند هیدروژن باشد HCL آزاد شده. تیترا ته می شود شرط لازم برای واکنش کمی متفاوت است به طور معمول ۳۰ دقیقه کافی است برای الدهید هادر حالی که بسیاری از کتون ها نیاز دارند بازگردند توسط معرف برای اساعت یا بیشتر.

*نمک:

مقدار نمک مجموع یک راه حل می تواند با دقت تعیین شود توسط اسید یا تیتراسیون پایه نمک تبدیل می شود به اکیوالانتمقداری از اسیدیا پایه توسط عبور محلول حاوی نمک از طریق یک ستون بسته بندی شده با تغییر یونی اسید استانداردیا محلول پایه می تواند تنها با یک تغییر یونی رزین را بسازد.

یک محلول دربرگیرنده یک بی نظمی شناخته شده از یک ترکیب مثل سدیم کلراید شسته شده از میان رزین رقیق به حجم خالص معین نمک آزاد می کند.

*سوالات:

۱۶-۱. چرا از اسید نیتریک در ساختن محلول اسیدی استفاده می شود؟

۱۶-۲. شرح دهید که چگونه سدیم کربنات با درجه استاندارد اولیه میتواند از استاندارد اولیه سدیم هیدروژن کربنات ساخته شود؟

۱۶-۳. نقطه جوش هیدروکلریک اسید و کربن دی اکسید به هم نزدیک هستند توضیح دهید چرا کربن دی اکسید در یک محلول ابدار سریع به محض جوشاندن تبخیر میشود ولی اسید تبخیر نمی شود حتی بعد از جوشیدن به مدت ۱ ساعت یا بیشتر.

۱۶-۴. چرا جوشاندن روشی مشترک برای محلول هایی بانقطه اکیوالانت نزدیک برای استاندارد سازی سدیم کربنات با اسید است؟

۱۶-۵. دو دلیل بیاورید که چرا $KH(IO_3)_2$ سهم بیشتری از بنزوئیک اسید دارد در حالی که استاندارد اولیه برای محلول ۰/۰۱ مولار است؟

۱۶-۶. چرا نوعی از مواد آلی نیتروژن دار تمایل به نتیجه گیری کم باروش کلدال (Kjeldahl) دارند؟ مگر اینکه اقدامات ویژه ای روی آنها صورت گیرد.

۱۶-۷. به طور خلاصه توضیح دهید کجا غلطت سدیم هیدروکسید در محیط بسته، ظاهرا تاثیری در جذب کربن دی اکسید ندارد؟

۱۶-۸. چگونه شما خواهید ساخت ۵۰۰ میلی لیتر از:
 الف: ۰/۲۰۰ مول اسید سولفوریک با چگالی ۱/۱۵۳۹ گرم بر مول
 و با وجود ۲۱/۸% سولفوریک اسید؟

ب: ۰/۲۵۰ مول هیدروکسید سدیم در جامد؟
 پ: ۰/۰۷۵۰۰ مول Na_2CO_3 در محیط نیمه جامد؟

۱۶-۹. چگونه شما خواهید ساخت ۲۰۰ لیتر از؟
 الف: ۰/۱۰ مول هیدروکسید پتاسیم در جامد؟
 ب: ۰/۰۱۰ مول $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ در محیط جامد؟
 پ: ۰/۰۷۵۰۰ مول Na_2CO_3 در محیط نیمه جامد؟

۱۶-۱۰. استاندارد سازی از یک سدیم هیدروکسید همچنین پتاسیم
 هیدروژن پتالات حاصل در جدول زیر مشاهده می شود.

Mass KHP,g	0.7987	0.8365	0.8104	0.8039
Volume NaOH, mL	38.29	39.96	38.51	38.29

الف: میانگین مولار متمرکز در پایه.
 ب: با توجه به اطلاعات میزان و ضریب خطا را نسبت به حالت
 استاندارد به دست آورید
 پ: با توجه به اطلاعات میزان پخش را پیدا کنید

۱۱-۱۶. مقداری از کلریک اسید ساخته شده توسط تیتراسیون همچنین استاندارد اولیه سدیم کربنات با اطلاعات بدست آمده به شرح زیر است:

Mass Na ₂ CO ₃ ,g	0.2068	0.1997	0.2245	0.2137
Volume HClO ₄ ,mL	36.31	35.11	39.00	37.54

الف: حساب کنید میانگین مولار در اسید.

ب: با توجه به اطلاعات جدول میزان خطا را محاسبه کنید

۱۶-۱۷. حساب کنید انحراف استاندارد نسبی رادر غلظت مولار از NaOH در صورتی که استاندارد سازی باجرم های مورد نظر باشد.

۱۶-۱۶. مقایسه کنید طیف وسیعی از توده نمونه برای نشان استاندارد اولیه اگر تیترانت بین ۳۵ و ۴۵ میلی لیتر باشد.

از تیترانت 45 mL

(a) 0.175 M HClO₄ همچنین از تیترانت Na₂CO₃ (CO₂ ساخته از).

(b) 0.085 M HCl همچنین تیترانت از Na₂C₂O₄.

Na₂C₂O₄ S Na₂CO₃ 1 CO

CO 22

3 1 2H₁ S H₂O 1 CO₂

(c) 0.150 M NaOH همچنین تیترانت بنزوئیک اسید.

(d) 0.050 M Ba(OH)₂ همچنین تیترانت KH(IO₃)₂.

(e) 0.075 M HClO₄ TRIS. همچنین تیترانت

(f) 0.050 M H₂SO₄ Na₂B₄O₇ # همچنین تیترانت

10H₂O. Reaction:

B₄O₂₂



۱۵-۱۶. حساب کنید غلظت محلول رقیق شده Ba(OH)₂ را اگر:

از محلول Ba(OH)₂

(a) 50.00 mL از 0.1791 g BaSO₄ حاصل از

از استاندارد اولیه پتاسیم هیدروژن پتالات 0.4512 g تیترانتی از

مایع

26.46 mL

(c) 50.00 ml 0.3912 g علاوه بر

از تیترانت قبل 4.67-mL a بنزوئیک اسید مایع

با 0.05317 M HCl.

۱۴-۱۶. حساب کنید غلظت محلول رقیق شده HCl را اگر:

(b) 25.00 mL of 0.03970 M Ba(OH)₂ تیترانتی از

از اسید 17.93 mL

اسید اولیه 0.2459 g تیترانتی از (c)

ساخته شده از) از اسید Na₂CO₃ 36.52 mL

(H₂O و CO₂)

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

الناز بابایی

۱۷-۱۷) انحراف استاندارد نسبی را برای مولارپن دی امی اسب شده ی 010200MHCL را در صورتی به دست آورید که این اسب توسط جرمهای مطرح شده در فعال ۱-۱۶ استاندارد شده باشد: الف TRIS، Na_2CO_3 ، ج $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ فرض کنید که انحراف استاندارد مطلق در اندازه گیری جرم، برابر با 0.0001 g باشد و اینکه این اندازه گیری دقت مولارپن محاسبه شده را محدود می کند.

۱۶-۱۸) الف) جرمهای پتاسیم هیدروژن ففالات $204/22 \text{ g/mol}$ پتاسیم هیدروژن پد است $(389/91 \text{ g/mol})$ و نیژوپیک اسب $(122/12 \text{ g/mol})$ مورد نیاز برای استاندارد کردن 1 ml 0.0400 M NaOH را با یکدیگر مقایسه کنید؟

ب) انحراف استاندارد نسبی در مولارپن باز چه خواهد بود اگر انحراف استاندارد در اندازه گیری جرم در بند الف) برابر با 0.002 g باشد و آباا پن عدم قطعیت دقت محاسبه را محدود می کند؟

۱۶-۱۹) $50/100 \text{ ml}$ از یک مخزن شراب سفید برای رسیدن به نقطه پایانی فنول فنالیپن به $24/57 \text{ ml } 0.03791 \text{ M NaOH}$ نیاز دارد. قدرت اسیدی شراب را بر حسب گرم نارخریک اسب $(150/09 \text{ g/mol } \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ در 100 ml شراب محاسبه کنید (فرض کنید هر دو پروتون اسیدی فیکر شوند)

۱۶-۲۰- $25/100 \text{ ml}$ از یک سکه را در یک بالن حجم سنجی 250 میلی لیتری رفیق می کنند. فیکراسپون $50/100 \text{ ml}$ از این محلول رفیق به طور متوسط $35/23 \text{ ml } 0.08960 \text{ M NaOH}$ مصرف می کند. قدرت اسیدی سرکه را بر حسب درصد اسفیک اسب (w/v) محاسبه کنید.

۲۱-۱۶) فیتراسپون پک نمونه ی ۰/۷۵۱۳ گرمی از $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ناخالص، مقدار ۳۰/۷۹ ml از MHCl ۰/۱۱۲۶ مصرف می کند (برای واکنش به مساله f ۱۶-۱۶ مراجعه کنید) نتیجه این تجربه را برحسب درصد هر پک از مواد زیر محاسبه کنید:

الف) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ب) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 1.1 \cdot \text{H}_2\text{O}$

ج) B_2O_2 د) B

۲۲-۱۶) پک نمونه ی ۰/۶۹۱۵ گرمی از چپوه (II) اکسید ناخالص را در مقدار اضافی اندازه گیری شده ای از پیناسیم پد حل می کنند واکنش:



اگر فیتراسپون هیدروکسید آزاد شده به ۴۰/۳۹ از MHCl ۰/۱۰۹۲ نیاز داشته باشد درصد HgO در نمونه را محاسبه کنید.

۲۳-۱۶) فرمالدها موجود در پک آفت کش را با توزین g ۰/۲۹۸۵ از نمونه ی مایع آن در پک بالن محتوی $50/0 \text{ ml}$ 0.0959 M NaOH و $50/0 \text{ ml}$ از $3\% \text{ H}_2\text{O}$ اندازه گیری می کنند. در اثر گرما دادن واکنش زیر انجام می شود:



پس از سرد شدن، باز اضافی را با $22/71 \text{ ml}$ از $0.053700 \text{ M H}_2\text{SO}_3$ فیتر می کنند. درصد HCHO ($30/26 \text{ g/mol}$) را در نمونه محاسبه کنید

۱۶-۲۴) بنزوپیک اسید استخراج شده از ۹۷/۲ g سس گوجه فرنگی را با ۱۲/۹۱ ml از ۰/۰۵۰ M NaOH فنتر می کنند. نتیجه این تجزیه را بر حسب درصد سدیم بنزوات (g / mol) (۱۴۴/۱) ارائه دهید.

۱۶-۲۵) ماده ی موثر در آنتیپوزه دارویی که در درمان الکی بودن حاد مصرف می شود، نترالپنل پنودام (g/mol) (۲۹۶/۵۴) است:



گوگرد موجود و پک نمونه ۰/۴۱۶۹ گرمی داروی آنتیپوز را با اکسایس به SO₂ تبدیل می کند که با جذب آن دو H₂O₂ به H₂SO₄ تبدیل می شود. اسید را با ۱۹/۲۵ ml باز M ۰/۰۴۲۱۶ فنتر می کنند. درصد ماده فعال را در دارو محاسبه کنید (فرض کنید تمامی قدرت فلپایی به آمونیاک مربوط است)

۱۶-۲۷) پک نمونه ۰/۱۴۰۱ گرمی از پک کربنات خالص سازی شده را در ۵۰/۰۰ ml MHCl ۰/۱۱۴۰ حل می کنند و می جوشانند تا CO₂ خارج شود فنتراسپون معکوس HCl اضافی به ۲۴/۲۱ ml از ۰/۰۰۹۸۰۲ MNaOH نیاز دارد نوع کربنات را مشخص کنید.

۱۶-۲۸) محلول رفیقی از پک اسید ضعیف ناشناخت در فنتراسپون تا نقطه ی پاپانی فنول فنالین به ۲۸/۶۲ ml از ۰/۱۰۸۴ MNaOH نیاز دارد. محلول فنتر شده را تا خشک شدن فنخر می کنند. در صورتی که وزن نمک سدیم ۰/۲۱۱۰ g باشد وزن هم ارز اسید را محاسبه کنید.

۱۶-۲۹) L ۳/۰۰ از نمونه هوای شهر را از داخل ml ۵۰/۰ از محلول $MBa(OH)_2$ ۰/۰۱۱۶ عبور می دهند، که باعث می شود CO_2 موجود در نمونه به صورت $BaCO_3$ رسوب کند. بار اضافی را تا نقطه پایانی فنول فنالین توسط ml ۲۳/۶ از $MHCl$ ۰/۰۱۰۸ فنتراسپون معکوس می کنند. غلظت CO_2 را در هوا بر حسب قسمت در مپلپون (یعنی: ml air / ۱۰^۶ ml CO_2) محاسبه کنید: چگالی CO_2 را در g/l ۱/۹۸ در نظر بگیرید.

۱۶-۳۰) هوا را با سرعت L ۳۰/۰ در دقتی از درون یک تل دی محتوی ML ۷۵ از H_2O ۱٪ عبور می دهند ($H_2O_2 + SO_2 \rightarrow H_2SO_4$) پس از ۱۰/۰ دقتی، H_2SO_4 را با ml ۱۱/۷۰ از M $NaOH$ ۰/۰۰۱۹۷ فنتراسپون می کنند. غلظت SO_2 را بر حسب ppm محاسبه کنید (یعنی: $mlSO_2 / ۱۰۶ mlair$) چگالی SO_2 را برابر با g/ml ۰/۰۰۲۸۵ در نظر بگیرید.

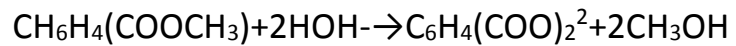
۱۶-۳۱) هضم یک نمونه ی $۰/۱۴۱۷$ گرمی از ماده ی محتوی فسفر در مخلوطی از H_2SO_4, HNO_3 موجب تشکیل H_2PO_4, H_2O, CO_2 می شود. افزایش آمونیم مولیبدات ، ماده جامدی را با ترکیب $(NH_3)_2PO_4.12MO_3$ تولید می کند. این رسوب و اضاف می کنند. می شوئید و دو 50/00ml از 0/2000M $NaOH$ حل می کنند:

؟

پس از جوشاندن محلول برای خروج $NaOH, NH_3$ اضافی را با ml 14/17 از M 0/1741 Hd تا نقطه پایانی فنول فنالین فنتر می کنند. درصد فسفر را در نمونه محاسبه کنید.

۱۶-۳۲) یک نمونه ی $۰/۹۴۷۱$ گرمی محتوی دی متیل فنالات $(194/19g/mol)CuH_4(COOCH_3)_2$ و گونه های واکنش ناپیتر را با 50/00ml از

0/1215M NaOH باز روانی می کنند و نا گروه های اسخری آبکافت شوند(این فرایند را صابونی کردن می نامند)



پس از تکمیل واکنش، NaOH اضافی را با 24/27ml از 0/1644M Hd فنتراسپون معکوس می کنند. درصد دی متیل فالات را در نمونه محاسبه کنید.

۱۶-۳۳) نئوهپترآچین، $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ON}_4$ (285/37g/mol) پک آنژی هپسنامپن مذعارف است پک نمونه ۰/۱۲۴۷ گرمی محضی این ماده را با روش کلدال نجزپه می کنند. آمونپاک تولید شده را در H_3BO_3 جمع آوری می کنند H_2BO_3 حاصل را با 26/13ml از 0/01477MHd فنتراسپون می کنند. درصد نئوهترآمپن را در نمونه محاسبه کنید.

۱۶-۳۴) شاخص مرک نشان می دهد که 10mg گوافیدپن CH_5N_3 را می توان برای هر کپلوگرم وزن بدن برای درمان ضعف عضلانی نجوپز کرد فنروژن موجود در چهار فرص با وزن کل 7/50g را با روش کلدال به آمونپاک تبدیل و سپس به داخل؟ از؟ فنطپر می کنند. نجزپه را با فنتر کردن اسپد اضافی با 100/0ml از 0/1750MHs تکمیل می کنند. چه تعداد از این فرص ها نمایانگر دز مناسب برای بیماران با وزن الف 1001b ب 1501b ج) 275 پوند است؟

۱۶-۳۵) پک نمونه ی 0/917 گرمی از پک کنسرو ماهی زن را با روش کلدال نجزپه می کنند. مقدار 20/59ml از 0/1249MHd برای فنتراسپون آمونپاک آزاد شدن مصرف می شود. درصد فنروژن را در نمونه محاسبه کنید؟

۱۶-۳۶) در مثال ۱۶-۳۵ جرم را بر حسب گرم پروتئین در 6/50 اونس (oz) از کنسروشن محاسبه کنید؟

۱۶-۳۷) یک نمونه ی 0/5843 گرمی از یک واحد تولید مواد غذایی را برای پختن موجود در آن به روش کدال تجزیه و NH_3 آزاد شده را در 50ml از 0/1026MHCd جمع آوری می کنند اسید اضافی دو نیتراسپون معکوس به 11/89ml از 0/0925M NaOH نیاز دارد. نتایج حاصل از تجزیه را به صورت درصدهای زیر محاسبه کنید:

الف) 1%N (ب) H_2NCONH_2 (ج) $\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (د) $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$

۱۶-۳۸) یک نمونه ی 0/9325 گرمی آرد گندم را با روش کدال تجزیه می کنند آمونیاک تشکیل شده را به داخل 50/00ml از 0/05063HCL نفطپر می کنند در نیتراسپون معکوس مقدار 7/73ml از 0/04829MNaOH مصرف می شود. درصد پروتئین را در آرد محاسبه کنید؟

۱۶-۳۹) یک نمونه ی 1/219 گرمی محثوی $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3, \text{NH}_4\text{NO}_3$ و مواد واکنش ناپذیر را در یک بالن حجم سنجی 200ml رفطی می کنند 50/00ml از آن را با بار قوی فلپایی و آزاد شده را به داخل 30/00ml از 0/08421MHCL نفطپر می کنند. اسید اضافی 10/17ML از 0/08802M NaOH مصرف می کنند 25/00ml دیگر از نمونه را پس از افزایش آلباژ و کاهش NO_3 به NH_3 فلپایی می کنند. سپس NH_3 بدست آمده از NH_4^+ و NH_4^- را به داخل 30/00ml اسید استاندارد نفطپر و با 14/16ml باز نیتراسپون معکوس می کنند. درصد $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ و NH_4NO_3 را در نمونه محاسبه کنید.

۱۶-۴۰) یک نمونه 1/217 گرمی از KOH تجاری آلوده شده به K_2CO_3 را در آب حل و محلول به دست آمده را با 500/0ml رقیق می کنند 50/00ml از این محلول را تحت تاثیر 400ml از 0/05304MHCL فرار می دهند و می جوشانند تا CO_2 آن خارج شود. اسید اضافی مقدار 4/74ml از 0/04983MNaOH مصرف می کند (شناساگر فنول فنالپین) به 50/00ml دیگر از محلول به مقدار اضافی $BaCl_2$ خنثی می افزایند تا کربنات به صورت $BaCO_3$ رسوب کند. سپس محلول را با 28/56ml اسید تا نقطه پایانی فنول فنالپین تیتر می کنند درصد H_2O, K_2CO_3, KOH را در نمونه با این فرض که اینها تنها مواد موجود در نمونه اند، محاسبه کنید.

۱۶-۴) یک نمونه ی 0/5000 گرمی محفوی $H_2O, NaCO_3, NAHCO_3$ را در آب حل و با 250/ml رقیق می کنند. سپس 25/00ml از این محلول را با 50/00ml از 0/01255MHCL می جوشانند. پس از سرد شدن، برای خنثی کردن اسید اضافی مقدار 2/34ml از 0/01063 برای رسپدن به نقطه پایانی فنول فنالپین مصرف می شود. 25/00ml دیگر از محلول را تحت تاثیر مقدار اضافی $BaCl_2$, 25/00ml از همان باز فرار می دهند. تمامی کربنات رسوب می کند، و تیتراسیون باز اضافی مقدار 7/63ml از Hcl را مصرف می کند ترکیب مخلوط را محاسبه کنید.

۱۶-۴۲) حجم 0/06122HCL مورد نیاز برای تیتراسیون های زیر را محاسبه کنید؟

الف) 20/00ml از 0/05555M Na_3PO_4 تا نقطه پایانی نیمول فنالپین

ب) 25/00ml از 0/05555M Na_3PO_4 تا نقطه پایانی سبز بروموکروزول

ج) 40/00ml از محلولی که 0/02102M نسبت به Na_3PO_4 0/01655M، نسبت به Na_2HPO_4 است تا نقطه پایانی سبز پروموکرزول

د) 20/00ml از محلولی که 0/02102M نسبت به Na_3PO_4 0/01655M، نسبت به NaOH است تا نقطه پایانی نپمول فنالین.

۱۶-۴۳) حجم 0/07731 M NaOH مورد نیاز برای تیتراسیونهای زیر را محاسبه کنید

الف) 25/00ml از محلولی که 0/03000M نسبت به HCl 0/01000M، نسبت به H_3PO_4 است تا فقط پایانی سبز پروموکرزول

ب) محلول در بند (الف) تا نقطه پایانی نپمول فنالین

ج) 30/00ml محلول NaH_2PO_4 0/06407M تا نقطه پایانی نپمول فنالین

د) 25/00ml از محلول آن H_3PO_4 0/02000M ، 0/03000M نسبت به NaH_2PO_4 است تا نقطه پایانی نپمول فنالین.

پایانی (۱) فنول فنالین و (۲) سبز پروموکرزول در جدول زیر مندرج است با استفاده از این اطلاعات ترکیب محلول هات را استخراج کند ضمناً غلظت هر آن حل شده را بر حسب میلی گرم در هر میلی لیتر محلول محاسبه کنید:

(۱)		(۲)
الف	۰/۰۰	۱۸/۱۵
ب	۲۱/۰۰	۲۸/۱۵
ج	۱۹/۸۰	۳۹/۶۱
د	۱۸/۰۴	۱۸/۰۳
هـ	۱۶/۰۰	۳۷/۳۷

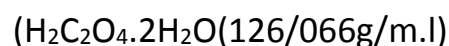
۱۶-۴۵) پک سری محلول های محثوی $\text{NaHCO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaOH}$ به صورت فنهاوپا در ترکیب سازگار با هم را با محلول $0/1202\text{MHHCL}$ ففئراسپون می کنند. حجم های اسپد مورد نیاز ففئراسپون $25/00\text{ml}$ از هر پک از محلولها فا نقطه پاپانی (۱) فنول ففالنپن (۲) سبز بروموکروزل در جدول زپر مندرج است با استفادف از اپن اطلاعات ترکیب محلول ها را استفنناج کنید. ضمناً مغلظت هر ماده حل شده را بر حسب مپلی گرم در هر مپلی لپئر محلول محاسبف کنید:

(۱)		(۲)
الف	۲۲/۴۴	۲۲/۴۴
ب	۱۵/۶۷	۴۲/۱۳
ج	۲۹/۶۴	۳۶/۴۲
د	۱۶/۱۲	۳۲/۲۳

هـ	۰/۰۰	۳۳/۳۳۳
----	------	--------

۱۶-۴۶) وزن هم ارز (الف) پک اسپد و (ب) پک باز را تعریف کنید؟

۱۶-۴۷) وزن هم ارز اکسالیک اسپد ۲ آب



را هنگامی که تا (الف) نقطه پایانی سبز بروکولر زول و (ب) تا نقطه پایانی فنول فتالین تیتری شود، محاسبه کنید.

۱۶-۴۸) ۱۰/۰۰ mL از پک نمونه سرکه (استیک اسید CH_3COOH) را با پی پیت به داخل پک بالان منتقل می کنند، دو قطر شناساگر فنول فتالین می افزایند و با $0/1008 M NaOH$ تیتر اسپون می کنند:

الف) اگر برای تیتر اسپون به $45/62 mL$ باز نیاز باشد، غلظت فولاد استیک اسید در نمونه چه مقدار است؟

ب) اگر چگالی محلول استیک اسید برداشته شده با پی پیت $1/004 g/m$ باشد، درصد استیک اسید در نمونه چه مقدار است؟

۱۶-۴۹) مسئله چالشی:

الف) چرا شناساگرها فقط به صورت محلول رفیق مصرف می شوند؟

- ب) فرض کنید که محلول ۰/۱٪ مپنل فرمز (جرم مولی ۲۶۹ g/m.1) به عنوان شناساگر در پک فپتر اسپون برای تعیین ظرفیت خنثی سازی اسپد درپاچه ای در هاپو استفاده شود. پنج فطر (۰/۲۵ mL) محلول مپنل فرمز را به ۱۰۰ mL نمونه آب می افزایند، مقدار ۴/۷۴ mL از ۰/۰۱۰۷۲ MHD مصرف می شود. شناساگر را به نقطه مپانی گستره ی تعیین رنگ برساند. اگر فرض کنیم که شناساگر عاری از خطا باشد، در آن صورت ظرفیت خنثی سازی اسپد درپاچه برحسب مپلی گرم کلسیم بی کربنات در هر لپتر نمونه چقدر است؟
- ج) اگر شناساگر از ابتدا در شکل اسپدی باشد، خطای شناساگر بر حسب درصدی از ظرفیت خنثی سازی چقدر خواهد بود؟
- د) مقدار صحیح برای اندازه گیری ظرفیت خنثی سازی اسپد چیست؟
- ه) چهار گونه دیگر غیر از کربنات پا بی کربنات را که ممکن است در ظرفیت خنثی سازی اسپد نفش داشته باشند، ذکر کنید.
- و) معمولاً فرض می شود که گونه های غیر از کربنات پا بی کربنات نفش چندانی در ظرفیت خنثی سازی اسپد ندارد. تشریحی را که ممکن است این فرض صادق نباشد، پیشنهاد کنید.
- ز) ذرات جامد ممکن است نفش قابل توجهی در ظرفیت خنثی سازی اسپد داشته باشند، در مورد چگونگی پرداختن به این مسئله توضیح دهید.
- ح) چگونگی تعیین مقدار مشارکت ذرات جامد و گونه های انحلال پذیر را به طور جداگانه، در ظرفیت خنثی سازی اسپد، شرح دهید.

فصل هفتم: کمپلکس و واکنش های بارش و فیلتر اسپون

واکنش کمپلکس و بارش در علوم بسپاری از مناطق و زندگی روز مره که در این فصل بحث می شود مهم هستند.

عکس های سپاه و سفید پک مطلقه، اگر چه عکاسی دیجیتال در مناطق مصرف کننده چینی شده، عکاسی فیلم است که هنوز هم در بسپاری از برنامه ها مهم است.

فئومیکروگرافی پایه در (بالا) $1300 \times$ و (پایین) 4900 درست نمایی شده فیلم سپاه و سفید شامل پک امولسیون از ربه $AgBr$ پوشش داده شده در نوار پلیمر است. فرار گرفتن در معرض نور از اسکن میکروسکوپی باعث کاهش برخی از پون های Ag^+ به انم Ag می شود و اکسید اسپون مربوط از Br^- به Br می شود.

این انم را در شبکه بلوری $AgBr$ به عنوان نقص نامرئی باقی می ماند و با به اصطلاح تصویر نهفته در حال توسعه بسپاری دیگر از پون های Ag^+ به انم Ag کاهش می یابد.

در گرانول از $Ag Br$ حاوی انم های Ag از تصویر اصلی نهفته توسعه تولید پک تصویر منفی قابل مشاهده است که در آن مناطق تاریک از انم تفره نشان دهند مناطقی که در آن فیلم در معرض نور است.

گام ثابت کردن حذف $AgBr$ بدون مواجهه با تشکیل بسپار پایدار پیچیده ی نئو سولفات تفره است فرمول
بقایای منفی از فلز تفره سپاه و سفید است فرمول

پس از به پایداری رسیدن منفی، یک تصویر مثبت پردازش با نور از طریق منفی بر روی کاغذ عکاسی تولید می شود.

واکنش کمپلکس به طور گسترده ای در شیمی تحلیلی کاربرد دارد. یکی از اولین استفاده ها از این واکنش برای تعیین کاتیون ها بود.

موضوع اصلی این فصل علاوه بر این، بسیاری از کمپلکس های رنگی می شوند با اشعه ی فرابنفش را خنثی می کنند.

نشکیل این کمپلکس ها است که اغلب پایه و اساسی تعیین اسپکتر و تئومتری است (در بخش ۲۶ ببینید) برخی از کمپلکس ها کم محلول هستند و می توانند در نجزبه و نخلیل وزنی استفاده شود (در بخش ۱۲ ببینید) پا برای نپتر اسپون پاره در این فصل کمپلکس ها نیز به نهایه طور گسترده ای مورد بحث قرار می گیرد برای استخراج از یک حلال به دیگری برای حل رسوب نامحلول استفاده می شود یکی از مفید ترین کمپلکس ها معرف ترکیبات آلی حاوی چندین گروه الکترون دهنده می باشد که این نرم پیوند کوالانس متعدد را با پون های فلزی دارد عوامل کمپلکس معدن نیز برای کنترل حلالیت، شکل گونه های رنگی پا نرم رسوب استفاده می شود.

نشکیل کمپلکس ها:

بیشتر پون های فلزی با اهدا کنندگان جفت الکترون واکنش نشان می دهند. به شکل ترکیبات هماهنگی و کمپلکس ها گونه های کم کنند و پا لپگانه باید حد اقل یک جفت

الکترود اشتراک گذاشته در دسترس برای تشکیل پیوند داشته باشد پون های آب و آمونیاک و هالیدها، لپگانه های معدنی رایج هستند.

در واقع بسیاری از پون های فلزی در محلول آبی به عنوان کمپلکس aqua وجود داشته باشند.

مس (II) برای مثال در محلول آبی به آسانی کمپلکس توسط مولکول های آبی به شکل $(H_2O)_4^{2+}$ در می آید. ما اغلب این کمپلکس ها را در معادله ی شیمیایی ساده با نوشتن پون فلزی که اگر آن کمپلکس Cu باشد و باید داشته باشیم، با این حال بیشتر پون های فلزی در واقع کمپلکس aqua در محلول آبی هستند.

تعداد پیوند کووالانسی که به کاتیون ها نامی دارند به صورت اهدا کننده ی الکترون هستند.

مقادیر معلول برای شماره ی هماهنگی ۲، چهار، شش است.

گونه ی تشکیل به عنوان یک نتیجه از هماهنگی می تواند الکتریکی، مثبت، منفی یا خنثی باشد. به عنوان مثال مس (II) که دارای شماره ی هماهنگی چهار است به شکل یک کمپلکس کاتیونی آمین است. کمپلکس های خنثی با گلبسین و یک کمپلکس خنثی با پون کلرید



نظریه اسپون بر اساس شکل گیری پیچیده گاهی اوقات نظریه اسپون complexometric نامیده می شود که برای پیش از یک قرن استفاده می شود. رشد واقعاً قابل توجه در برنامه ی تحلیلی خود بر اساس یک کلاس خاص از ترکیبات هماهنگی به نام املاح در 1940 آغاز شد.

پک کلات تولید شده زمانی که پون فلز هماهنگ می شود با دو یا چند گروه دهنده در پک
لپگانه نک برای ساختن پک رپنگ هپنرو سبکلپک پنچ پا هس عضو دار.

کمپلکس مس از گلپسپن ذکر شده در پاراگراف قبلی: برای مثال مس به هر دو گروه که
بوکسپل و هپنروژن از گروه آمپن:

لپگانه که پک گروه اهدا کننده، مانند آمونپاک است که به نام unidentate (نک دندانه) . در
حالی که پکی همانند گلپسپن، که ۲ گروه فابل دسترسی برای پیوند کوالانسی دارد
bedentate نامیده می شود Pentadentate Tetradentate و hexadentate کی
اپت های شناخته شده هستند.

پکی دیگر از نوع مهم کمپلکس ها بپن پون های فلزی و ترکیبات آلی حلقوی تشکیل شده.
اپن مولکول ها شامل ده پا پیشتر انم در چرخه هستند و شامل حد اقل سه انم چند لاپه
معمولاً اکسپژن، هپنروژن، با گوگرد.

اسنرهای نچ مانند، ۱۸- نچ، ۶- نچ، ودی بنز و ۱۸- نچ، نمونه هایی از macrocycles
آلی هستند.

برخی از ترکیبات m.crocycles سه حفره، بعدی فقط می توانند حاوی پون های فلزی
مناسب تشکیل می شوند.

لپگانه های شناخته شده به عنوان cryptands نمونه هستند.

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

فرنوش شیرازی

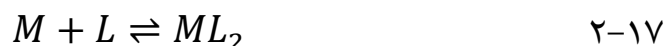
شماره دانشجویی: ۹۲۱۵۴۱۰۰۹۱

A1۱۷- تعادل کمپلکس

واکنش های کمپلکس شامل یک یون فلزی M که با یک لیگاند M واکنش می دهد و یک کمپلکس ML تشکیل می شود، می باشد، که در رابطه ی ۱-۱۷ نشان داده شده است.



که در آن بارها از یونها به طور کلی حذف می شود. واکنش های کمپلکس به صورت گام به گام رخ می دهد و واکنش بالا معمولا با واکنش های اضافی زیر دنبال می شود:



...

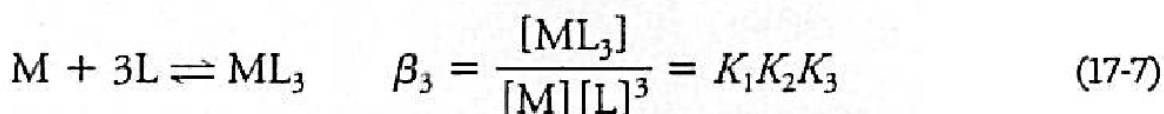
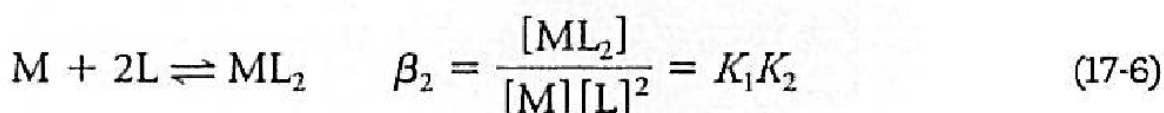
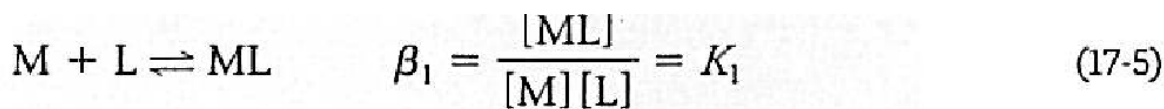


گزینه پذیرى يك لیگاند برای یک یون فلزی اشاره به پایداری کمپلکس های تشکیل شده دارد. کمپلکس ها تشکیل شده از فلز- لیگاند که ثبات بیشتری دارند، گزینه پذیرى لیگاند بهتری را برای فلز نسبت به همان کمپلکس با فلزهای دیگر، دارا خواهند بود.

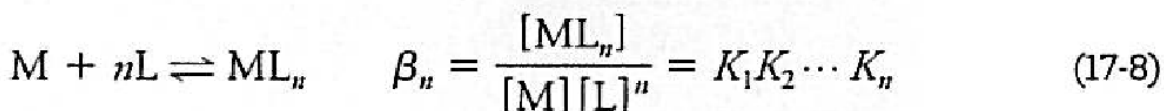
لیگاندهای یک دندانہ ای، همواره در یک سری از مراحل که در بالا نشان داده شده اند، اضافه می شوند. حداکثر تعداد کوردینانسیون از کاتیون ها با لیگاندهای چند دندانہ، ممکن است با افزودن یک یا تعداد کمی از لیگاندها ایجاد

شود. به عنوان مثال، Cu(II) با حداکثر تعداد ۴ کوردینانسیون، می تواند با آمونیاک کمپلکس هایی با فرمول های $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ ، $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ و $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ایجاد کند. با لیگاندهای دو دندانه ای گلیسین (gly)، تنها کمپلکس هایی به فرمول $\text{Cu}(\text{gly})_2^{2+}$ و $\text{Cu}(\text{gly})^{2+}$ تشکیل میدهد.

ثابت تعادل برای واکنش های تشکیل کمپلکس، به طور کلی به صورت فرمول ثابت نوشته می شود که در بخش ۹ درباره ی آنها بحث شد. بنابراین، هر واکنش ۱-۱۷ تا ۴-۱۷ همراه با فرمولهای گام به گام با ثابت K تا K_4 می باشند. به عنوان مثال، $K_1 = [\text{ML}]/[\text{M}][\text{L}]$ ، $K_2 = [\text{ML}_2]/[\text{ML}][\text{L}]$ و الی آخر. ما همچنین می توانیم تعادل را به صورت مجموع مراحل یگانه بنویسیم. این ثابت تشگیل گلی با نماد β_n تعیین می شود. بنابراین:



⋮ ⋮



به جز در مرحله ی اول، ثابت کلیتشکیل از ثابت هر مرحله از مراحل مستقل که منجر به تولید می شوند، نوشته می شود.

برای گونه های داده شده مانند فلز آزاد M ، ما می توانیم مقدار آلفا را محاسبه کنیم که برابر با کسری از غلظت کل فلز به آن شکل می باشد. بنابراین، α_M کسری از کل فلز حاضر در تعادل به شکل فلز آزاد می باشد، α_{ML} کسری از شکل ML بود الی آخر. همانطور که در ترکیب ۱۷-۱ آمده است، مقدار آلفا به شکل زیر داده می شود:

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (17-9)$$

$$\alpha_{ML} = \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (17-10)$$

$$\alpha_{ML_2} = \frac{\beta_2[L]^2}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (17-11)$$

$$\alpha_{ML_n} = \frac{\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (17-12)$$

ترکیب ۱۷-۱

محاسبه ی مقدار آلفا برای کمپلکس های فلزی

مقدار آلفا برای کمپلکس لیگاند فلزی می تواند از اسیدهای چندکاربردی در بخش 15H مشتق شود. آفاها به صورت زیر تعریف می شوند.

$$\alpha_M = \frac{[M]}{c_M}; \quad \alpha_{ML} = \frac{[ML]}{c_M};$$

$$\alpha_{ML_2} = \frac{[ML_2]}{c_M}; \quad \alpha_{ML_n} = \frac{[ML_n]}{c_M}$$

غلظت کل فلزی CM می تواند به شکل زیر نوشته شود:

$$c_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]$$

از ثابت تشکیل کلی (رابطه ی ۵-۱۷ تا ۸-۱۷)، غلظت کمپلکس می تواند به صورت غلظت فلز آزاد $[M]$ داده شده باشد:

$$\begin{aligned} c_M &= [M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \dots + \beta_n[M][L]^n \\ &= [M]\{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n\} \end{aligned}$$

حال می توان α_M را به صورت زیر یافت:

$$\begin{aligned} \alpha_M &= \frac{[M]}{c_M} = \frac{[M]}{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \dots + \beta_n[M][L]^n} \\ &= \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n} \end{aligned}$$

توجه داشته باشید که از طرف راست رابطه ی ۹-۱۷ می توان α_{ML} را یافت

$$\begin{aligned} \alpha_{ML} &= \frac{[ML]}{c_M} = \frac{\beta_1[M][L]}{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \dots + \beta_n[M][L]^n} \\ &= \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \dots + \beta_n[L]^n} \end{aligned}$$

قسمت راست رابطه برابر با رابطه ی ۱۰-۱۷ است. بقیه ی مقادیر آلفا در رابطه ی ۱۱-۱۷ و ۱۲-۱۷ می تواند به همین ترتیب، یافت شود.

توجه داشته باشید که این عبارات ها مشابه عبارت α می باشد که ما برای اسیدهای چندکاربرده و بازها نوشتیم، به جز رابطه هایی که به شکل تعادلی نوشته می شوند و در آن ها اسیدها و یا بازها به شکل تعادل های تفکیک شده

هستند. همچنین، متغیر اصلی غلظت لیگاند [L] به جای غلظت یون هیدرونیوم می باشد. مخرج نیز برابر با همان مقادیرها می باشد. نقاط مقادیر α در برابر $p[L]$ به عنوان نمودار توزیع شناخته می شود.

خلاصه: در اولین تمرین فصل ۹، در برنامه های کاربردی اکسل میکروسافت، در شیمی تحلیلی، ویرایش دوم، مقادیر α برای کمپلکس های Cu(II)/NH_3 محاسبه شده و برای نقاط نمودار توزیع استفاده می شود. مقادیر α در مقابل $p[L]$ را نیز برای سیستم Cu(II)/Cl^- محاسبه می شود.

2-17A- تشکیل گونه های نامحلول

در موارد بحث شده در بخش قبل، کمپلکس های تشکیل شده قابل حل در آب بودند. با این حال، اضافه کردن لیگاند به یک یون فلزی ممکن است منجر به تشکیل گونه های نامحلول مانند رسوب آشنای نیکل دیمتیل گلیوکسین شود. در بسیاری از موارد، کمپلکس های بدون بار متوسط در مرحله ی تشکیل ممکن است کم محلول باشد در حالی که اضافه کردن مولکول های لیگاند بیشتر منجر به تشکیل گونه های محلول می شود. به عنوان مثال اضافه کردن Cl^- به Ag^+ منجر به تشکیل گونه ی AgCl نامحلول می شود. اما با اضافه کردن Cl^- اضافی زیاد، گونه های محلول AgCl_2^- ، AgCl_3^{2-} و AgCl_4^{3-} تشکیل می شود.



که در آن K_{sp} انحلال محصول است. از این رو انحلال محصول BiI_3 ، به صورت

$Ar = [Bi^{3+}] [I^-]^3$ نوشته می شود.

تشکیل کمپلکس های محلول می تواند با استفاده از کنترل غلظت یون های آزاد در محلول و در نتیجه کنترل واکنش آنها، انجام شود. به عنوان مثال، ما می توانیم از رسوب دادن یک یون فلزی، با شرکت دادن یک واکنشگر دیگر برای تشکیل کمپلکس پایدار که موجب کاهش غلظت یون آزاد فلزی می شود، جلوگیری کنیم. همچنین کنترل محلولیت با تشکیل کمپلکس با دستیابی به جداسازی یک یون فلزی از دیگری نیز، انجام می شود. اگر لیگاند قابل به پروتونه شدن باشد، همانطور که در بخش بعد بحث می کنیم، می توان کنترل بیشتری را ترکیب کمپلکس و تنظیم pH انجام داد.

3-17A) لیگاندهایی که می توانند پروتونه شوند.

تعادل های کمپلکس می توانند با واکنش های جانبی شامل فلزها و لیگاندها، پیچیده شوند. چنین واکنش های جانبی ممکن است برای کنترل بیشتر تشکیل کمپلکس ها، به کار روند. فلزها می توانند کمپلکس هایی با لیگاندهایی تشکیل دهند که ما علاقه ای به تشکیل آنها نداریم. اگر این کمپلکس ها قوی باشند، ما به طور موثر می توانیم از تشکیل کمپلکس با لیگاندها جلوگیری کنیم. لیگاندها همچنین می توانند واکنش های جانبی را تحمل کنند. یکی از شایع ترین واکنش های جانبی یک لیگاند که می تواند پروتونه شود، این است که لیگاند یک اسید ضعیف یا باز مزدوج یک اسید ضعیف می باشد.

کمپلکس شدن با پروتونه شده لیگاندها

مورد تشکیل کمپلکس حلال را بین فلز M و لیگاند L در نظر بگیرید که لیگاند L در آن، باز مزدوج اسید چندپروتونی می باشد و تشکیل HL، H₂L، ... و H_nL را بدهد و بارها به طور کلی از آن ها حذف شوند. اضافه کردن اسید به یک محلول شامل M و L، غلظت L آزاد در دسترس را برای کمپلکس های حاوی M کاهش می دهد و در نتیجه اثر L را به عنوان عامل کمپلکس (طبق اصل لوشاتلیه) کاهش می دهد. به عنوان مثال، یون فریک (Fe³⁺) کمپلکسهای اگزالات (C₂O₄²⁻)، که ما به اختصار آن را با ox²⁻ نشان می دهیم) با فرمول [Fe(ox)]⁺، [Fe(ox)₂]⁻ و [Fe(ox)₃]³⁻ را می دهد. اگزالات می تواند به شکل Hox⁻ و H₂Ox پروتونه شود. در محلولهای بازی، که بیشتر اگزالات به صورت ox²⁻ وجود دارد، قبل از تشکیل کمپلکس با Fe³⁺، کمپلکس آهن/ اگزالات بسیار پایدار می باشد. با این حال، اضافه کردن اسید، یون اگزالات را پروتونه کرده و آن را به نوبه ی خود از کمپلکس های آهن جدا می کند.

برای اسید دوپروتونی، مانند اسید اگزالیک، شکستن کل گونه های حاوی اگزالات به شکل های ox²⁻، Hox⁻ و H₂Ox با مقدار آلفا به دست می آید (مراجعه کنید به بخش 15H). پس

$$c_T = [H_2ox] + [Hox^-] + [ox^{2-}] \quad (17-14)$$

می توانیم مقادیر آلفا، α_0 ، α_1 و α_2 را به صورت زیر بنویسیم:

$$\alpha_0 = \frac{[H_2Ox]}{c_T} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (17-15)$$

$$\alpha_1 = \frac{[HOx^-]}{c_T} = \frac{K_{a1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (17-16)$$

$$\alpha_2 = \frac{[Ox^{2-}]}{c_T} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (17-17)$$

اگر ما بخواهیم غلظت اگزالات آزاد را بدانیم، باید بالاترین مقدار α را که در این جا α_2 است در نظر بگیریم. از رابطه ی ۱۷-۱۷، می توانیم بنویسیم:

$$[Ox^{2-}] = c_T \alpha_2 \quad (17-18)$$

توجه داشته باشید که هر چه محلول اسیدی تر شود، دو جمله در مخرج رابطه ی ۱۷-۱۷، غالب شده، و غلظت اگزالات آزاد و α_2 کاهش می یابد. وقتی که محلول خیلی بازی باشد، آخرین جمله ی مخرج α_2 نزدیک به یک می شود و $[Ox^{2-}] \approx c_T$ ، که نشان می دهد که تمام اگزالات در محلول بازی به شکل Ox^{2-} می باشد.

ثابت تشکیل شرطی

برای محاسبه ی اثر pH بر روی غلظت لیگاندهای آزاد در یک واکنش کمپلکسی، لازم است که ثابت تشکیل شرطی یا ثابت تشکیل موثر معرفی شود. چنین ثابت هایی به pH ثابت تعادل وابسته بوده که تنها با یک pH اعمال

می شود. به عنوان مثال، برای واکنش Fe^{3+} با اگزالات ما می توانیم ثابت تشکیل K_1 را برای کمپلکس اول به صورت زیر بنویسیم:

$$K_1 = \frac{[Fe(ox)^+]}{[Fe^{3+}][ox^{2-}]} = \frac{[Fe(ox)^+]}{[Fe^{3+}]\alpha_2 c_T} \quad (17-19)$$

در یک مقدار خاص pH ، α ثابت بوده و ما می توانیم K_1 و α_2 را ترکیب کرده و یک ثابت تشکیل جدید K'_1 را به دست بیاوریم:

$$K'_1 = \alpha_2 K_1 = \frac{[Fe(ox)^+]}{[Fe^{3+}]c_T} \quad (17-20)$$

استفاده از ثابت های شرطی تا حد زیادی محاسبات را ساده می کند زیرا c_T معمولاً شناخته شده یا به آسانی محاسبه می شود، اما غلظت لیگاندهای آزاد به آسانی تعیین می شود. ثابت تشکیل کلی، مقدار β برای کمپلکس های بالاتر $[Fe(ox)_2]^-$ و $[Fe(ox)_3]^{3-}$ می تواند به صورت ثابت های شرطی نوشته شود. خلاصه: لیگاندهایی که می توانند پروتونه شوند در بخش ۹ از شیمی تحلیلی برنامه های میکروسافت اکسل، ویرایش دوم و مقادیر آلفا و ثابت های تشکیل شرطی محاسبه می شوند.

17-B) تیتراسیون با عوامل کمپلکس معدنی

واکنش های کمپلکس بیشتر برای شیمی تحلیلی استفاده می شود. یکی از اولین کاربردهای آن، که هنوز به صورت گسترده استفاده می شود، تیتراسیون کمپلکسومتری می باشد. در این تیتراسیون، یک یون فلزی با یک لیگاند مناسب

برای تشکیل یک کمپلکس واکنش داده و نقطه ی هم ارزی به وسیله ی اندیکاتور و یک شاخص یا روش دستگاهی مناسب، تعیین می گردد. تشکیل یک کمپلکس محلول معدنی به صورت گسترده برای تیتراسیون استفاده نمی شود، اما تشکیل رسوب، به خصوص با نیترات نقره به عنوان یک تیتراکننده، همان طور که در بخش 17B-2 بحث می شود، پایه و اساس بسیاری از تعیین کردن ها می باشد.

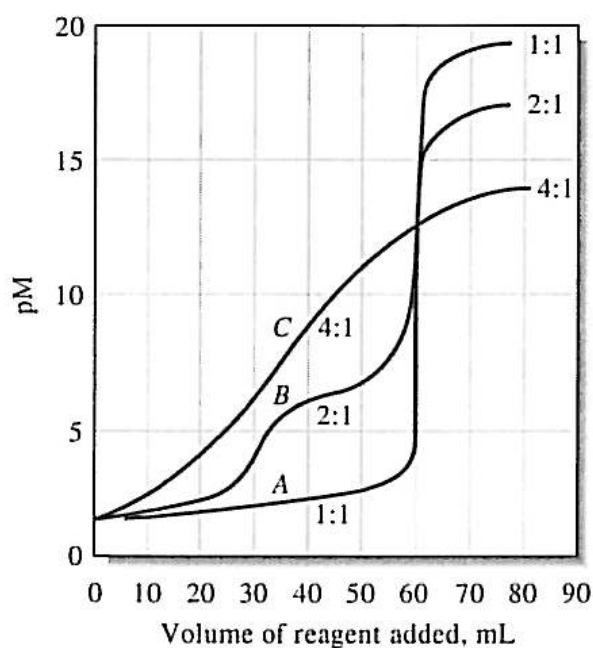
17B-1) تیتراسیون کمپلکس

منحنی تیتراسیون کمپلکسومتری، معمولاً یک بخش $pM = -\log[M]$ از یک حجم تیتراکننده ی اضافه شده است. معمولاً در تیتراسیون کمپلکسومتری، لیگاندها یک تیتراکننده بوده و یون های فلزی آنالیت می باشد، اگر چه گاهی این نقش ها عوض می شوند. همان طور که بعدتر خواهیم دید، بسیاری از تیتراسیون های رسوبی، از یون های فلزی به عنوان تیتراکننده استفاده می کنند. ساده ترین لیگاند معدنی، تک دندانده ای بوده، که می تواند منجر به کمپلکس هایی با پایداری کم و نقطه ی انتهایی تیتراسیون تیره شود. اگر تیتراکننده، لیگاند چنددندانده ای باشد، به خصوص آمختی گنج چهار یا شش گروه کمک کننده دارند، دو مزیت نسبت به همتایان تک دندانده ای خود پیدا می کنند. اول این که آنها به طور کلی به صورت کامل تر با کاتیون ها واکنش می دهند و در نتیجه نقطه ی انتهایی واضح تری را به وجود می آورند. دوم این که، واکنش های معمولاً با یون های فلزی در فرآیندهای تک مرحله ای واکنش می دهند در حالی که شکل گیری

کمپلکس با لیگاند تک دندان‌ه ای معمولاً شامل دو یا چند گونه ی حد واسط می باشد (نگاه کنید به رابطه های ۱۷-۱ تا ۱۷-۴)

مزیت واکنش های تک مرحله ای با منحنی های تیتراسیون در شکل ۱۷-۱ نشان داده شده است. هر تیتراکننده شامل واکنش با ثابت تعادل کلی 10^{20} می باشد. منحنی A برای واکنش با یون فلزی M محاسبه می شود که دارای عدد کوردینانسیون ۴ بوده که با لیگاند چهاردندان‌ه ای D واکنش می دهد و کمپلکس MD را به وجود می آورد (ما دوباره بارها را از دو واکنش گر برای سادگی حذف کرده ایم). منحنی B برای واکنش M با لیگاند فرضی دو دندان‌ه ای B است که به ما MB_2 را در دو مرحله می دهد. ثابت تشکیل برای مرحله ی اول 10^{12} و برای مرحله ی دوم...

لیگاندهای چهاردندان‌ه ای و شش دندان‌ه ای برای تیتراسیون نسبت به لیگاندهایی با گروه های کمک کننده ی کمتر، رضایت بخش تر هستند زیرا واکنش آن ها با کاتیون ها کامل تر بوده و تمایل بیشتری به تشکیل کمپلکس های ۱:۱ دارند.



شکل ۱۷-۱-منحنی تیتراسیون برای تیتراسیون کمپلکسومتری. تیتراسیون ۶۰ میلی لیتر از محلول که $M/0.020$ آن فلز M با (A) و $M/0.020$ آن لیگاند چهاردندانه ای D است که MD را به عنوان محصول تشکیل می دهد. (B) ، $M/0.040$ از لیگاند دودندانه ای B است که تشکیل MB_2 را داده و (C) مقدار $M/0.080$ از محلول لیگاند تک دندانه ای است که تشکیل MA_4 را می دهد. ثابت تشکیل کلی برای هر محصول 10^{20} می باشد.

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

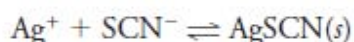
فاطمه حسنی

پایان امتیاز برای آرگنومتريک تیتراسیون

شیمیایی، پتانسیومتری، و امپرو متريک در مرحله آخر در تیتراسیون با نیترات نقره استفاده می شوند. در این بخش، ما یکی از روش های شیمیایی شاخص را توصیف می کنیم. در تیتراسیون پتانسیومتری، اختلاف پتانسیل بین یک الکتروود نقره و یک الکتروود مرجع به عنوان یک تابع از حجم titrant اندازه گیری شد. منحنی تیتراسیون شبیه به آن در شکل ۱۷-۲، ۱۷-۳، ۱۷-۴ نشان داده شده و به دست آمده است. تیترو پتانسیومتری در بخش C۲۱ بحث شده است. در تیتراسیون امپرو متريک، جریان تولید بین یک جفت الکتروود نقره ای به عنوان تابعی از حجم titrant اندازه گیری و رسم شده است. روش امپرو متريک در بخش B-4۲۳ در نظر گرفته شده است. شاخص های شیمیایی تولید یک تغییر رنگ و گاهی اوقات ظاهر و یا ناپدید شدن کدورت در محلول بودن دوز می باشد. الزامات مورد نیاز برای یک شاخص برای تیتراسیون بارش هستند که (۱) تغییر رنگ باید بیش از یک طیف محدود در P-تابعی از titrant یا آنالیت و (۲) تغییر رنگ باید در قسمت شیب دار از تیتراسیون منحنی برای آنالیت رخ می دهد. به عنوان مثال، در شکل ۱۷-۳، ما می بینیم که تیتراسیون یدید با هر شاخص سیگنال در محدوده PAG در حدود ۴،۰-۱۲،۰ باید نقطه پایان رضایت بخش باشد. توجه داشته باشید که، در مقابل، سیگنال نقطه پایان برای تیتراسیون کلرید می توان به ورزش در حدود ۴،۰-۶،۰ محدود شود.

روش والهارد

روش Volhard یکی از روش های آرگنومتريک رایج است. در این روش، یون های نقره با یک راه حل استاندارد یون تیوسیانات تیترو به صورت زیر می باشد:



آهن (III) به عنوان شاخص خدمت می کند. راه حل با توجه $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ به رنگ قرمز با اولین بیش از حد کمی از یون تیوسیانات تبدیل می شود.

مهمترین کاربرد این روش Volhard تعیین غیر مستقیم یون هالید است. بیش از حد اندازه گیری شده استاندارد راه حل نیترات نقره به نمونه اضافه شده است، و بیش از حد نقره توسط پشت تیتراسیون با محلول تیوسیانات استاندارد تعیین می شود. محیط زیست به شدت اسیدی از تیتراسیون Volhard بیش از دیگر تیتراسیون یونهای هالید مزیت متمایز است، زیرا یونهای مثل کربنات، اگر $\text{AgCl}(s) + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{AgSCN}(s) + \text{Cl}^-$

نقره ای از این یون ها در رسانه های اسیدی محلول اما تنها اندکی در رسانه های بی طرف قابل حل هستند. کلرید نقره محلول در بیش از تیوسیانات نقره ای است. در نتیجه، در تعیین کلرید با استفاده از روش Volhard، واکنش رخ می دهد.

این واکنش باعث می شود که نقطه پایان به محو شدن و در نتیجه مصرف بیش از حد یون تیوسیانات منجر شود. در نتیجه نتایج کم کلرید می توان از طریق فیلتر کردن کلرید نقره قبل از انجام به عقب تیتراسیون غلبه کند. تصفیه برای دیگر هالیدهای مورد نیاز نمی باشد زیرا آنها نمک نقره تشکیل می دهند که کمتر محلول در از تیوسیانات نقره ای می باشد.

دیگر روش های آرگنتومتريک

کرومات سدیم به عنوان شاخص برای تیتراسیون آرگنتومتريک یون کلرید، برمید و سیانید عمل می کند. یون های نقره ای با کرومات واکنش نشان می دهند به شکل کرومات نقره آجر قرمز (Ag_2CrO_4) در منطقه هم ارزی نقطه را تسریع کند. روش موهر در حال حاضر به ندرت استفاده می شود زیرا کروم (VI) سرطان زا است. روش Fajans با استفاده از شاخص جذب، یک ترکیب آلی است که جذب روی و یا $desorbs$ از سطح جامد در یک تیتراسیون بارش می باشد. در حالت مطلوب، جذب یا دفع در نزدیکی نقطه تعادل رخ می دهد و نتایج نه تنها در تغییر رنگ، بلکه در انتقال رنگ از راه حلی برای جامد تاثیر دارد و یا بالعکس.

عوامل آلی کمپلکس

شیمی به دلیل حساسیت ذاتی و توانایی های بالقوه خود در انتخاب واکنش با یون های فلزی. مواد ارگانیک به خصوص در رسوب فلزات، در فلزات اتصال به طوری که برای جلوگیری از تداخل، در فلزات استخراج از یک حلال به دیگری، و در تشکیل مجتمع های که جذب نور برای تعیین اسپکتروفوتومتری مفید است. مفید ترین آلی مجتمع کلات با یونهای فلزی را تشکیل می دهند. بسیاری از آنها در تبدیل یون های فلزی می توانند به آسانی از آب به فاز آلی امتزاج ناپذیر تبدیل شوند. استخراج به طور گسترده ای به فلزات جداگانه مورد علاقه از یون های بالقوه تداخل و برای دستیابی به یک اثر توسط انتقال فلز به یک مرحله از حجم کوچکتر استفاده می شود متمرکز شده است. استخراج قابل اجرا به مقدار بسیار کوچکتر از فلزات از بارش هستند و جلوگیری از مشکلات مرتبط با ته نشست. جداسازی توسط استخراج در C_{31} بخش در نظر گرفته شده است. تعدادی از عوامل به طور گسترده استفاده کمپلکس آلی برای استخراج در جدول ۱۷-۳ ذکر شده است.

TABLE 17-3

Organic Reagents for Extracting Metals		
Reagent	Metal Ions Extracted	Solvents
8-Hydroxyquinoline	Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Al ³⁺ , many others	Water → Chloroform (CHCl ₃)
Diphenylthiocarbazon (dithizone)	Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , many others	Water → CHCl ₃ or CCl ₄
Acetylacetone	Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , U(VI), many others	Water → CHCl ₃ , CCl ₄ , or C ₆ H ₆
Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate	Transition metals	Water → Methyl isobutyl ketone
Tenoyltrifluoroacetone	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , La ³⁺ , Pr ³⁺ other rare earths	Water → Benzene
Dibenzo-18-crown-6	Alkali metals, some alkaline earths	Water → Benzene

در بسیاری از موارد، به PH فاز آبی استفاده می شود برای دستیابی به برخی کنترل فرآیند استخراج از بسیاری از واکنش های وابسته به PH است، همانطور که در معادله ۱۷-۲۱ نشان داده شده است.



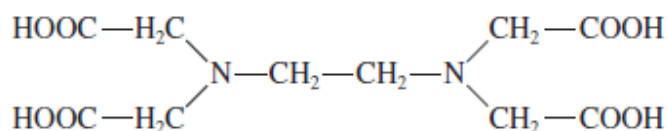
کاربرد دیگر عوامل کمپلکس آلی در تشکیل مجتمع های پایدار است که با اتصال یک فلز و جلوگیری از آن در تعیین سرنوشت است. چنین عوامل کمپلکس نامیده می شوند عوامل پوشاننده و در بخش D-8۱۷ بحث شده است. عوامل کمپلکس آلی نیز به طور گسترده ای در تعیین اسپکتروفتومتری از یونهای فلزی استفاده می شود (فصل ۲۶ را ببینید). در این مثال، پیچیده فلزی لیگاند یا همان رنگ است و یا اشعه ماوراء بنفش را جذب میکند. عوامل کمپلکس آلی نیز معمولاً در تعیین الکتروشیمیایی و در طیف سنجی فلورسانس مولکولی استفاده می شود.

تیتراسیون آمینو کربوکسیل اسید

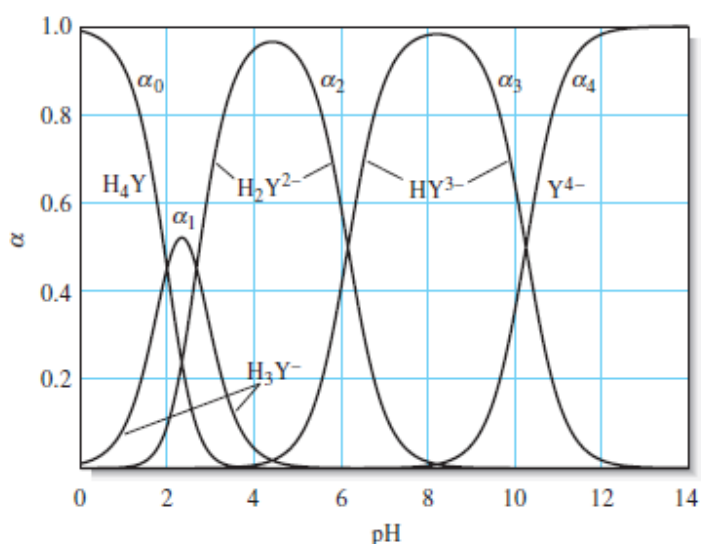
آمینو عالی که همچنین شامل گروه های کربوکسیلیک اسید املاح قابل ملاحظه ای پایدار با بسیاری از ions.1 فلز Gerold Schwarzenbach، یک شیمیدان سوئیسی تشکیل می دهند، برای اولین بار از توانایی های بالقوه خود به عنوان مواد تحلیلی در سال ۱۹۴۵. از آنجا که کار اصلی خود به رسمیت شناخته شد، محققان در سراسر جهان برنامه های کاربردی از این ترکیبات برای اندازه حجمی از بسیاری از فلزات در جدول تناوبی توصیف کرده اند.

اتیلن دی آمینو تترا اسید

اتیلن دی آمینو تترا اسید، که آن هم (ethylenedinitrilo) اسید tetraacetic است که معمولاً به EDTA کوتاه، به نام titrant complexometric به طور گسترده استفاده می شود.



مولکول EDTA شش مکان های بالقوه برای چسباندن یون فلزی: چهار گروه کربوکسیل و دو گروه آمینه، هر یک از دومی با یک جفت اشتراک گذاشتن الکترون تشکیل میشوند. بنابراین، EDTA یک لیگاند hexadentate است.



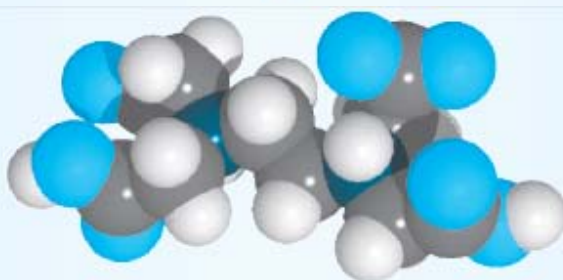
خواص اسید

توجه داشته باشید که دو ثابت برای اولین بار از نظم همان قدر می باشد. این شباهت نشان می دهد که دو پروتون درگیر جدا به پایان می رسد در مقابل مولکول و نه طولانی است. از آنجا که پروتون چند اتم از هم جدا هستند، بار منفی ناشی از تفکیک برای اولین بار می کند تا حد زیادی تحت تاثیر قرار حذف دوم قرار نمی گیرد، با این حال، که ثابت تفکیک از دو پروتون دیگر بسیار کوچکتر و متفاوت از یکدیگر است. این پروتون ها به یون کربوکسیلات که بار منفی ناشی از جداسازی از دو پروتون برای اولین بار نزدیک ترند، و آنها مشکل تر برای حذف از یون به دلیل جاذبه الکترواستاتیک می باشند.

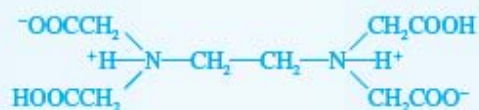
FEATURE 17-3

Species Present in a Solution of EDTA

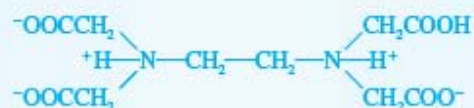
When it is dissolved in water, EDTA behaves like an amino acid, such as glycine (see Features 14-5 and 15-2). With EDTA, however, a double zwitterion forms, which has the structure shown in Figure 17F-1a. Note that the net charge on this species is zero and that it contains four acidic protons, two associated with two of the carboxyl groups and the other two with the two amine groups. For simplicity, we usually abbreviate the double zwitterion as H_4Y , where Y^{4-} is the fully deprotonated form of Figure 17F-1e. The first and second steps in the dissociation process involve successive loss of protons from the two carboxylic acid groups; the third and fourth steps involve dissociation of the protonated amine groups. The structural formulas of H_3Y^- , H_2Y^{2-} , and HY^{3-} are shown in Figure 17F-1b, c, and d.



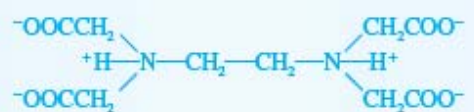
Molecular model of the H_4Y zwitterion.



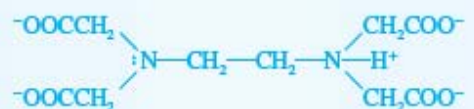
(a) H_4Y



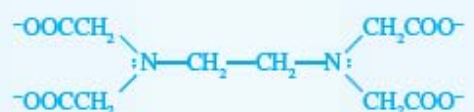
(b) H_3Y^-



(c) H_2Y^{2-}



(d) HY^{3-}



(e) Y^{4-}

شیمی تجزیه

ترجمه صفحات : ۴۱۷ لغایت ۴۲۱

با تشکر از استاد گرامی جناب آقای دکتر هاشمی موسوی

نگین آقامیری

مناطق لازم برای تتراتیون های EDTA

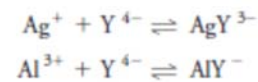
اسید آزاد H_4Y و رطوبت زدایی نمک سدیم، $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ که منطقه با کیفیت موجود تجاری می باشد. اسید آزاد می تواند به عنوان استاندارد اولیه ای پس از میزان هدایت شده ای پس از خشک شدن این ماده در طی چندین ساعت در دمای ۱۳۰ تا ۱۴۵ درجه سانتی گراد می باشد. با این وجود اسید آزاد در آب قابل حل بوده و می بایست مقدار کلی از آن را مبنای حل کامل قرار دهیم.

روش رطوبت زدایی رایجتر $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ برای آماده سازی محلول های استاندارد بکار گرفته می شود. تحت شرایط اتمسفری معمول مواد رطوبت زدایی شده ۰,۳٪ در اندازه بیشتر آب استوکیومتری رطوبت زدایی شده برای همه این موارد اندازه بیشتر الگوی مصرف قابل تکرار حجم تصحیح شده نمک در آماده سازی مستقیم محلول استاندارد صورت خواهد پذیرفت. در صورت لزوم میزان رطوبت زدایی خالص می تواند بوسیله خشک شدن در دمای ۸۰ درجه در طی چندین روز از فضای ۵۰ درصد رطوبت نسبی بدست آید. به همین شکل غلظت ترکیبی می تواند آماده شده و سپس در برابر استاندارد اولیه $CaCO_3$ بدست آید.

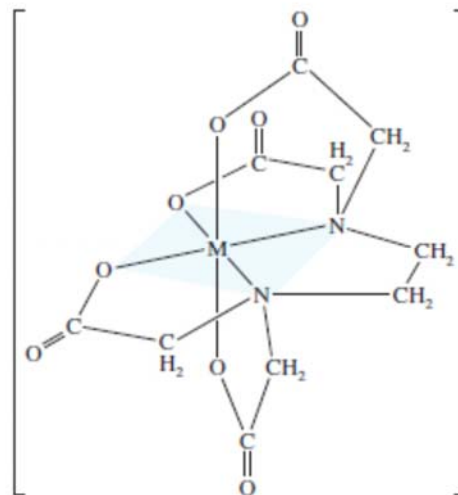
تعداد چندین ترکیبی که در روابط شیمیایی نسبت به EDTA ایجاد می شوند به همین دلیل این امر نمی تواند برای بدست آوردن مزایای مهم این مراحل را پیشنهاد دهد. ما می بایست بحث های خود را در اینجا به آماده سازی و بکارگیری EDTA انجام دهیم.

پیچیدگی 17D-2 از EDTA و یونهای فلزی

راه حل های EDTA به خصوص برای تترانت ها بسیار ارزشمند هستند زیرا ترکیبات EDTA یا یونهای فلزی در یک نسبت صرف نظر از شارژ کاتیون ها ۱:۱ می باشد. برای مثال نقره و آلومینیوم ترکیبات کاملی از واکنش های ایجاد شده خواهد بود.



EDTA منطقه قابل توجهی می باشد نه فقط به خاطر فرمت های کلات آن در تمامی کاتیون ها بلکه به خاطر بیشتر این کلات هایی که برای تتراتیون ها به اندازه کافی ثابت هستند. این اندازه ثابت بدون شک ناشی از چندین ترکیب مکانی در داخل مولکولی است ساختار قفس ماندی است که محیط را موثر کرده و آن را از مولکول های حلال جدا می کند. یکی از رایج ترین ترکیبات فلزی در تصویر ۱۷-۶ نمایش داده شده است. توانایی EDTA نسبت به پیچیدگی فلزات برای گسترش استفاده از دیدگاه های غذایی و نمونه های زیست شناختی در ویژگی ۴-۱۷ به بحث گزارده شده است.

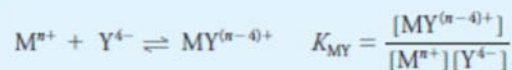


تصویر ۶-۱۷ ساختار ترکیبات فلزی EDTA/ توجه داشته باشید که رفتارهای EDTA در این جا به عنوان یک لیگاند هشت دندانه است که ۶ دهنده اتم در ترکیب با کاتیون فلزی ناپیوندی است.

TABLE 17-4

Formation Constants for EDTA Complexes					
Cation	K_{MY}^*	$\log K_{MY}$	Cation	K_{MY}	$\log K_{MY}$
Ag ⁺	2.1×10^7	7.32	Cu ²⁺	6.3×10^{18}	18.80
Mg ²⁺	4.9×10^8	8.69	Zn ²⁺	3.2×10^{16}	16.50
Ca ²⁺	5.0×10^{10}	10.70	Cd ²⁺	2.9×10^{16}	16.46
Sr ²⁺	4.3×10^8	8.63	Hg ²⁺	6.3×10^{21}	21.80
Ba ²⁺	5.8×10^7	7.76	Pb ²⁺	1.1×10^{18}	18.04
Mn ²⁺	6.2×10^{13}	13.79	Al ³⁺	1.3×10^{16}	16.13
Fe ²⁺	2.1×10^{14}	14.33	Fe ³⁺	1.3×10^{25}	25.1
Co ²⁺	2.0×10^{16}	16.31	V ³⁺	7.9×10^{25}	25.9
Ni ²⁺	4.2×10^{18}	18.62	Th ⁴⁺	1.6×10^{23}	23.2

جدول ۴-۱۷ لیستی از اندازه های ثابت شکل گرفته K_{MY} از ترکیبات رایج EDTA را نشان می دهد. توجه داشته باشید که این اندازه ها نسبت به توازن شامل فضاهای کامل بدون پروتون شد Y^{4-} با یون های فلزی است.



17-22

محاسبات موازنه سازی در EDTA

منحنی تتراتیون واکنش نسبت به کاتیون M^{n+} شامل یک سری از $(pM = -\log[M^{n+}])$ گونه های منطقه مورد نظر می باشد. در مرحله های اولیه تتراتیون اندازه pM در حال حاضر ترکیبی است که میزان شدت توازن M^{n+} را باغلظت های تحلیلی آن برابر ساخته که می توان اطلاعات آن را از استوکیومتری بدست آورد.

ویژگی ۶-۱۷

EDTA بعنوان یک دیدگاه

مقدار بسیار کمی از یون های فلزی می تواند به طور موثر اکسیداسیون هوا را با ترکیبات دیگر در غذاها و نمونه های زیستی دیگر کاتالیز کند. برای جلوگیری از این قبیل اکسیداسیون هوا، این بسیار مهم است که تعدادی از یون های فلزی را حذف یا غیرفعال کنیم. غذاهای فراوری شده به آسانی می توانند تا مقدار بسیار کم یون های فلزی انتخاب کنید در حالیکه در طول مراحل آماده سازی در تماس با ظروف فلزی مختلفی هستند. EDTA دیدگاهی بسیار عالی برای غذاها و یکی از عناصر رایج محصولات غذایی تجاری از قبیل مایونز و چاشنی های مخصوص ساد و روغن ها است. هنگامی که EDTA به غذا اضافه می شود، محکم به یون های فلزی زیادی می پیوندد که آن ها قادر به کاتالیز با اکسیداسیون هوا نمی شوند. EDTA و دیگر عامل کلاته مشابه اغلب عوامل جدا کننده نامیده شده زیرا خاصیت آنها برای حذف یا غیرفعال کردن یون های فلزی است. بعلاوه برای EDTA و دیگر عوامل جدا کننده رایج نمک سیتریک و اسید فسفریک می باشد. این عوامل می تواند از زنجیره های جانبی غیر اشباع تری گلیسیرید و ترکیبات دیگر در برابر اکسیداسیون هوا محافظت نماید. چنین واکنش های اکسیداسیونی مسئول ساخت چربی و روغن به نوبه خود ترشیده هستند. عوامل جداسازی همچنان به منظور جلوگیری از اکسیداسیون ترکیبات به آسانی اکسید شده از قبیل اسید اسکوربیک هستند.

این بسیار مهم است که EDTA را برای حفاظت از نمونه های زیستی که برای مدت های طولانی ذخیره شده اند را اضافه کنیم. همانطور که در مواد غذایی، اشکال EDTA پیچیدگی بسیار پایدار با یون های فلزی دارند و از آنها در برابر کاتالیز شدن با واکنش های اکسیداسیون هوا حفاظت می کند که می تواند منجر به تجزیه پروتئین و سایر ترکیبات شود. در طول دنباله قتل بازیکن مشهور و سابق فوتبال او جی سیمپسون، استفاده از EDTA بعنوان یک دیدگاه نکته مهمی از مدرک شد. تیم پیگرد قانونی ادعا کردند که اگر شواهد خون روی حصار پشت خانه همسر سابق وی مانده بود، EDTA باید وجود داشته باشد، اما اگر خون متعلق به قاتل باشد،

هیچ دیدگاهی نباید دیده شده باشد. شواهد تحلیلی، بوسیله بکارگیری سیستم ابزاری فریبنده بدست آمده است، EDTA بسیار کمی را نشان می دهد، اما این مقدار خیلی کوچک است و موضوعی برای تفسیرهای متفاوت می شود.

غلظت $[M^{n+}]$ به عنوان اندازه معادله بالایی نیازمند استفاده از معادله ۱۷-۲۳ می باشد. در منطقه منحنی تتراتیون بکارگیری معادله ۱۷-۲۲ به دلیل اینکه pH ناشناخته بوده و متغیر است که علت این امر وابسته بودن $[MY^{(n-4)+}]$ و $pH[M^{n+}]$ است به شدت سخت زمانگیر می باشد. خوشبختانه EDTA تترایون های همواره در محلول هایی بکار گرفته می شود که از سوی pH شناخته شده هدایت می شود تا برشرایطی که از سوی کاتیون های دیگر یا رفتار نشانگر راضی کننده تصمیمات دیگر بازداري نماید. محاسبه $[M^{n+}]$ در راه حل حمایت شده EDTA است که روش نسبتا مستقیمی را از سوی pH شناخته شده ارائه شده باشد. در این محاسبه می توانیم اندازه آلفای H_4Y را بدست آوریم.

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{c_T}$$

۱۷-۲۳

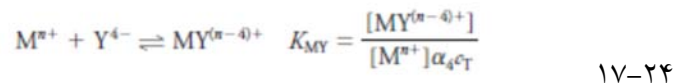
جایی که c_T شدت مولی کلی EDTA کامل است.

$$c_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{3-}] + [H_4Y]$$

توجه داشته باشید در یک منطقه فرضی pH و α_4 کسری از EDTA کلی در اندازه پوروتون زدایی شده ثابت بدست خواهیم آورد.

اندازه های شکل دهی شرطی

برای بدست آوردن اندازه های شکل دهی شرطی جهت موازنه ای که در معادله ۱۷-۲۲ نشان داده شده است می توان آنها را جایگزین $\alpha_4 c_T$ از معادله ۱۷-۲۳ برای $[Y^{4-}]$ در ایجاد عبارت ثابت کرد.



ترکیب این دو اندازه α_4 و K_{MY} می توانند منجر به شکل گیری ثابت شرطی K'_{MY} گردند.

$$K'_{MY} = \alpha_4 K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]c_T} \quad 17-25$$

جایی که K'_{MY} ثابتی است که تنها در pH که اندازه α_4 است می توان بکار گرفت. اندازه های شرطی به راحتی می توانند زمانی که pH شناخته شده است محاسبه شوند. آنها ممکن است برای محاسبه موازنه غلظت یون های فلزی و پیچیدگی نقطه معادل بدست آیند جایی که اندازه واکنش حاصل شده است. توجه داشته باشید جایگذاری $[Y^{4-}]$ با c_T در موازنه اندازه عبارت به شدت محاسبات را ساده می سازد. زیرا c_T به راحتی از سوی استوکیومتری واکنش تعیین می شود. در حالی که $[Y^{4-}]$ اینطور نیست.

محاسبه α_4 اندازه های محلول های EDTA

عبارتی از محاسبه α_4 در غلظت یون هیدروژن روش فرضی H-15 است. بنابراین α_4 برای EDTA برابر است

با

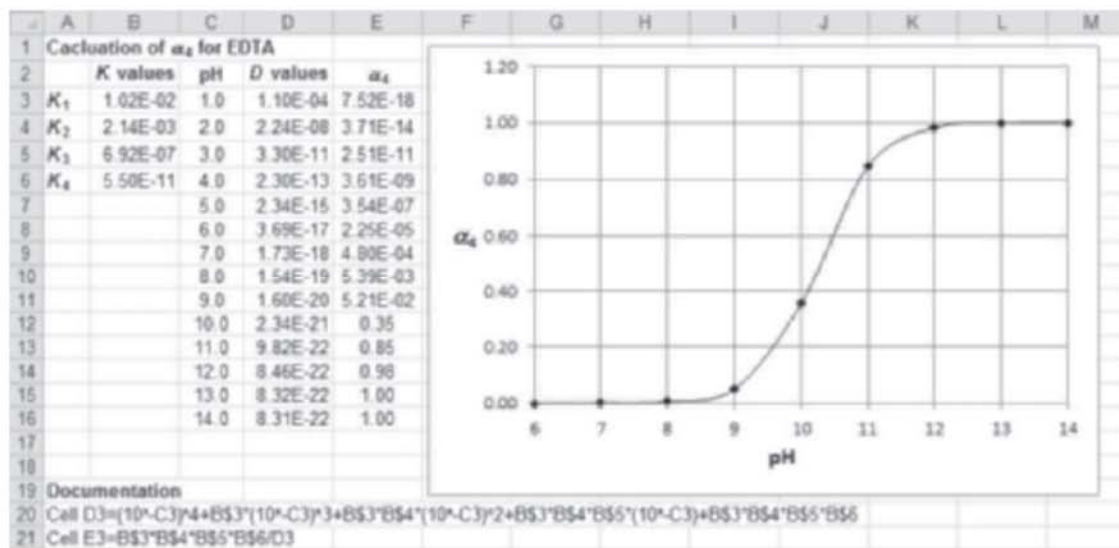
$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

۱۷-۲۶

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{D}$$

۱۷-۲۷

جایی که K_1, K_2, K_3, K_4 چهار ثابت متمایز برای H_4Y و D است که نشانگر معادله ۱۷-۲۶ می باشد.



تصویر ۱۷-۱۷ نشاندهنده صفحات گسترده اکسلی برای محاسبه α_4 در اندازه pH انتخابی براساس معادلات

۱۷-۲۶ و ۱۷-۲۷ می باشد. توجه داشته باشید که تنوع گسترده α_4 به pH مرتبط است. این تنوع به توانمندی

پیچیدگی مثر EDTA اجازه تغییر تشدید را بر pH متنوع خواهد داد. مثال ۱۷-۲ نمایشی از چگونگی غلظت Y^{4-} برای محاسبه pH شناخته است.

مثال ۱۷-۲:

محاسبه غلظت مولی Y^{4-} در یک محلول حمایت شده 0.0200 نسبت به $pH = 10$ است.

راه حل:

$$[Y^{4-}] = \alpha_{4Y} = 0.35 \times 0.0200 \text{ M} = 7.00 \times 10^{-3} \text{ M}$$

محاسبه غلظت کاتیون در محلول EDTA

در یک تتراتیون های EDTA ما علاقه مند به یافتن غلظت کاتیون به عنوان تابعی از اندازه تتراتیون های افزوده شده می باشیم. قبل از نقطه معادل اندازه کاتیون بیشتر است و غلظت آن می تواند استای سیو کمتری واکنش بدست آید. در نقطه معادل و در منطقه نقطه فرامعادل اندازه شکل شرطی ترکیب می بایستی برای محاسبه غلظت کاتیون بکار گرفته شود. مثال ۱۷-۳ نشان دهنده میزان غلظت کاتیون است که می تواند در محلول EDTA نشان داده شود. مثال ۱۷-۴ در محاسبه زمانی است که EDTA ارائه شده باشد.

مثال ۱۷-۳

غلظت موازنه Ni^{2+} در محلول تجزیه ای NiY^{2-} غلظتی برابر 0.0150 M در pH الف) ۳ و ب) ۸ را محاسبه کنید.

حل از جدول ۱۷-۴



غلظت موازنه Ni^{2+} برابر با غلظت تجزیه منفی مجموعه غلظت ازدست رفته بوسیله تجزیه است. غلظت از دست رفته بوسیله تجزیه برابر با موازنه Ni^{2+} غلظت است. بنابراین

$$[\text{NiY}^{2-}] = 0.0150 - [\text{Ni}^{2+}]$$

اگر ما فرض کنیم که $[\text{Ni}^{2+}] \ll 0.0150$ فرض بر این است که تقریباً به طور قطع با توجه به شکل گیری پایدار بزرگ مجموعه درست است، این معادله می تواند ساده سازی شود:

$$[\text{NiY}^{2-}] \cong 0.0150$$

زیرا مجموعه تنها منبع از هر دو جنبه EDTA و Ni^{2+} است:

$$[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{H}_3\text{Y}^{-}] + [\text{H}_4\text{Y}] = c_T$$

جایگذاری این برابری در معادله ۲۵-۱۷:

$$K_{\text{NiY}} = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}]c_T} = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}]^2} = \alpha_4 K_{\text{NiY}}$$

الف) صفحه گسترده در تصویر ۷-۱۷ نشان می دهد که α_4 در $\text{pH } 3.0$ برابر با 2.51×10^{-11} است. در صورتی

که ما این ارزش و غلظت NiY^{2-} را در معادله برای K'_{NiY} جای گذاری کنیم. به معادله زیر دست می یابیم:

$$\frac{0.0150}{[\text{Ni}^{2+}]^2} = 2.51 \times 10^{-11} \times 4.2 \times 10^{18} = 1.05 \times 10^8$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = \sqrt{1.43 \times 10^{-10}} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

ب) α_{Ni} در pH 8.0 است، بنابراین ثبات شرطی بزرگتر شده است. سپس:

$$K'_{NiY} = 5.39 \times 10^{-3} \times 4.2 \times 10^{18} = 2.27 \times 10^{16}$$

سپس ما این را در معادله جانشین K'_{NiY} کرده و حاصلش:

$$[Ni^{2+}] = \sqrt{\frac{0.0150}{2.27 \times 10^{16}}} = 8.1 \times 10^{-10} \text{ M}$$

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

نگار راغبی

مثال -

غلظت Ni^{2+} را در محلولی که با مخلوط کردن ۵۰ میلی لیتر از ۰/۰۳ مولار Ni^{2+} و ۵۰ میلی لیتر از ۰/۰۵ مولار EDTA تشکیل شده بود محاسبه کنید. مخلوط در مقابل PH03/0 محافظت شده است.

حل - مخلوط دارای EDTA اضافی می باشد و تمرکز تجزیه ای مخلوط بوسیله مقدار Ni^{2+} محاسبه می شود. بنابراین

$$C_{NiY^{2-}} = 50/00M \times + \frac{0/0300M}{100ML} = 0/0150M$$

$$C_{EDTA} = \frac{50/00 \times 0/0500MMOL - 50/0 \times 0/0300MMOL}{100/0ML} = 0/0100M$$

و دوباره بر این فرض میکنیم که

$$[NiY^{2-}] = 0/0150 - [Ni^{2+}] \sim 0/0150 M \quad : [Ni^{2+}] \ll [NiY^{2-}] \text{ میباشد بنابراین}$$

در این مرحله تعداد مخلوط نشده EDTA با تمرکز خودش نشان داده می شود

$$CT = C_{EDTA} = 0/0100 M$$

اگر این مقدار بدست آمده را در معادله ۱۷-۲۵ جایگذاری کنیم این مقدار بدست می آید.

$$K_{NiY} = \frac{0/0150}{[Ni^{2+}]} \approx K_{NiY}$$

اگر مقدار بدست آمده α^4 را در PH3/0 استفاده کنیم از شکل ۱۷-۲۵ بدست میآوریم

$$[NiY^{2-}] = \frac{0/0150}{0/0100 \times 2/5 \times 10^{-11} \times 4/2 \times 10^{18}} = 1/4 \times 10^{-8} M$$

و این موضوع را بخاطر بسیاری که مقدار $[Ni^{2+}] \ll [NiY^{2-}]$ که فرض کرده بودیم به قوت خود باقی است.

منحنی عیار یا 17D-4EDTA :

قواعد کلی که در مثالهای ۱۷-۳ و ۱۷-۴ به تصویر کشیده شد می تواند در وجود آوردن منحنی تیتراسیون برای فلز با EDTA در محلول با PH ثابت استفاده کرد. مثال ۱۷-۵ نشان می دهد که چگونه SPREADSHEAT برای وجود آوردن منحنی عیاربایی مورد استفاده قرار می گیرد.

مثال ۱۷-۵ یک SPREADSHEAT برای ساختن منحنی تیتراسیون PCA در مقابل حجم EDTA برای 50/0 میلی لیتر از ۰/۰۰۵ مولار Ca^{2+} که با ۰/۰۰۱ مولار EDTA تیتر شده است استفاده کنید بخاطر داشته باشید که محلول در مقابل PH10/00 محافظت شده است.

حل : ورودی اولیه :

SPREADSHEAT در شکل ۱۷-۸ نشان داده شده است. در مرحله اول حجم اولیه Ca^{2+} را در سل B_3 و غلظت اولیه Ca^{2+} را در E_2 وارد می کنیم - غلظت EDTA در سل E_3 وارد شده است. حجم هائیکه مقادیر PCA با آن محاسبه می شود در سلهای A_5 از طریق A_{10} وارد می شوند ما هم چنین به مقدار ثابت شکل گیری ثابت مخلوط CAY احتیاج داریم. این مقدار ثابت از طریق تشکیل مقدار ثابت مخلوط بدست میاید به (جدول ۱۷-۴) مراجعه گردد و مقدار ∞^4 برای EDTA برای PH10 به شکل ۱۷-۷ باید مراجعه گردد و اگر این مقادیر را در معادله ۱۷-۲۵ جایگذاری کنیم بدست می آید :

$$K_{CAY} = \frac{[CAY^{2-}]}{[CAY^{2+}]CT} = \alpha_4 k_{cay}$$

$$= 0/35 \times 50 \times 10^{10} = 1/75 \times 10^{10}$$

این مقدار درس B_2 وارد می شود. از آنجائیکه مقدار ثابت نامعلوم مخلوط باید در محاسبات بعدی استفاده شود در این مرحله، مقادیر مهم را نگهداری می کنیم.

مقادیر PCA قبل از نقطه تعادل:

مقدار اولیه $[Ca^{2+}]$ در 0.001ML تیتراسیون، همان مقدار است که در سل E_2 وجود دارد بنابراین $E_2 =$ درس B_5 وارد می شود. مقدار اولیه PCA با مقدار اولیه $[Ca^{2+}]$ محاسبه می شود و این از راه لگاریتم منفی گرفتن همانطور که برای سل E_5 ثابت شده بدست می آید. این فرمول درس E_6 از طریق E_{10} کپی می شود. برای ورودیهای دیگر قبل از نقطه تعادل غلظت Ca^{2+} در حالت تعادل مساوی است با مقدار تیتر نشده محلول با اضافه هر مقدار Ca^{2-} که از مخلوط جدا می شود. غلظت Ca^{2-} مساوی است با C_3 که معمولاً مقدار آن نسبت به غلظت تجزیه ای مخلوط نشده یون کلسیم کمتر می باشد. برای مثال بعداً 5/00ml EDTA اضافه شده است.

$$[ca^{2+}] = \frac{50/0ml \times 0/00500m - 5/00ml \times 0/0100m}{(50 + 5)/ml}$$

$$= \frac{50/0ml \times 0/00500m - 5/00ml \times 0/0100m}{55/00ml}$$

بنابراین فرمول ثابت شده در speed sheet را در سل B_6 وارد می کنیم خواننده باید تصدیق کند فرمولی که در speed sheet وجود دارد مساویست با: مقدار در نظر گرفته شده $[Ca^{2+}]$ که در بالا آمده است. حجم تیتر (A_6) تنها مقدار است که ناحیه قبل از نقطه تعادل تغییر می کند. مقدار PCA قبل از نقطه تعادل از راه کپی کردن فرمول speed sheet در سل B_6 و در داخل سلهای B_7 از طریق B_{10} محاسبه می شود نقطه تعادل برای PCA در نقطه تعادل (25/00 ML EDTA)، همان متری نشان داده شده در مثال ۳-۱۷ را دنبال می کنیم. اول مقدار غلظت تجزیه ای CAY^{2-} را محاسبه می کنیم.

$$CAY^{2-} = \frac{(50/00 \times 0/00500)MMOL}{(50/0 + 25/0)ML}$$

تنها منبع یونهای Ca^{2+} همان یونهای جدا شده از مخلوط می باشند و این موضوع غلظت Ca^{2-} را مساوی غلظت مخلوط نشده EDTA و C_3 را حکم می کند بنابراین و

$$[Ca^{2+}] = C_3 \text{ و } [Ca^{2-}] = Ca^{2-} - [Ca^{2+}] = CCa^{2-}$$

فرمول برای Ca^{2-} را در سل C_{11} وارد می کنیم. برای بدست آوردن Ca^{2-} با مقادیر بدست آورده را در فرمول K_{CAY} جایگذاری می نمایم.

$$K_{CAY} = \frac{[CA^{2-}]}{[CA^{2+}]C_3} = \frac{CCAY^{2-1}}{[CA^{2+}]}$$

$$CA^{2+} = \sqrt{\frac{CCAY^{2-}}{K_{CAY}}}$$

فرمول بدست آمده را مطابق ، مقادیر موجود در بالا را در سل B_{11} وارد می کنیم .

PCA بعد از نقطه تعادل

ماورای نقطه تعادل غلظت تجزیه ای CA^{2-} و EDTA از طریق (استوکیومتری) بدست می آید . از آنجائیکه EDTA اضافی وجود دارد محاسبه ای همانند آنچیزی که در مثال ۴-۱۷ بدست آمده است اجرا می شود .

برای مثال : بعد از اضافه داشتن 26/0ML از EDTA می توانیم بگوئیم

$$CCA^{2-1} = \frac{(5010 \times 0/00500)MMOL}{(50/0+26/0)ML}$$

$$C_{EDTA} = \frac{26/0 \times 0/0100ML - 150/0 \times 0/00500ML}{76/0ML}$$

تقریباً می توانیم بگوئیم :

$$[CA^{2+}] = CCAY^{2-} - [CA^{2+}] \cong CCAY^{2-} \cong \frac{(50/0 \times 0/00500)MMOL}{(50/0+26/0)ML}$$

ما باید بخاطر داشته باشیم که آنطور که در بالا آمده همانند آنست که قبلاً در سل C_{11} وارد شده است . بنابراین ، این معادله را در سل C_{12} کپی می کنیم . و همچنین باید بدانیم که $[CA^{2-}]$ بوسیله همین فرمول (که حجم تغییر می کند) در طول عیارگیری داده خواهد شد . یعنی جهت فرمول مذکور در سل C_{12} از طریق C_{13} از راه C_{19} کپی می شود . همچنین تقریباً می توانیم بگوئیم :

$$c_{\lambda} = c_{EDTA} + [CA^{2-}] \cong C_{EDTA} = \frac{26/0 \times 0/0100ML - (50/0 \times 0/00500)ML}{76/0ML}$$

ما این فرمول را درس D_{12} را از طریق D_{16} کپی می کنیم برای محاسبه $[CA^{2+}]$ باید این مقدار تقریبی را برای C_{λ} جایگذاری می کنیم و این شرایط چنین می شود :

$$K_{CAY} = \frac{[CAY^{2-}]}{[CA^{2+}] \times C_{\lambda}} = \frac{C_{CAY^{2-}}}{[CA^{2+}] \times C_{EDTA}}$$

$$CA^{2+} = \frac{CCAY^{2-}}{C_{EDTA} \times K_{CAY}}$$

بنابراین مقدار $[CA^{2+}]$ در سل B_{12} از مقادیر بدست آمده در سل C_{12} و B_{12} محاسبه می شود ، این فرمول را در سل B_{13} از طریق B_{19} وارد گردد و منحنی تیتراسیون آنرا همانطور که در شکل ۸-۱۷ نشان داده شده است رسم می کنیم .

خلاصه speed sheet : ۹

مقادیری برای EDTA از روی speed sheet محاسبه و برای رسم کردن نمودار تقسیم در فصل درخصوص کاربرد و برتری مایکرو نرم افزار در شیمی تجزیه ای بکار می رود . دوم اینکه تیتر اسید نترا براینک EDTA نیز مورد رسیدگی قرار می گیرد .

منحنی A در شکل ۹-۱۷ طرحی برای تیتراسیون مسئله ۵-۱۷ می باشد . منحنی B در همان شکل منحنی تیتراسیون یون منیزیم در شرایطی کاملاً مشابه می باشد .

تشکیل مقدار ثابت EDTA در مخلوط منیزیم کوچکتر از مخلوط کلسیم می باشد و این موضوع باعث می شود تغییر کمتری در P-KUNCTION در نواحی تعادل بوجود آید .

شکل ۱۰-۱۷ منحنی تیتراسیون یون کلسیم در محلول است که در مقابل سطوح نصف PH حفاظت شده را نشان می دهد . بخاطر داشته باشیم که با کم شدن PH مقدار α_4 و بنابراین K_{CAV} نیز کم می شود .

همانطور که مقدار شکل گیری ثابت مخلوط مقدار کمتری بخود می گیرد تغییر کمتری در pco در نقطه تعادل وجود دارد . شکل ۱۰-۱۷ نشان می دهد که انتهای منحنی تیتراسیون کلسیم معلوم می کند که مقدار ph مخلوط باید بزرگتر از ۸ باشد .

همانطور که در شکل ۱۱-۱۷ نشان داده شده است مواد اولیه با مقدار شکل گیری ثابت بزرگتر انتهای قند و تیزتری را حتی در محیط اسیدی بوجود میاورند اگر ما فرض کنیم که مقدار شکل گیری ثابت عناصر اولیه باید لااقل 10^6 باشد برای اینکه نقاط پایانی مطلوبی در منحنی تیتراسیون با $00/1m$ مخلوط یون فلزی بدست آوریم می توانیم مقدار PH مورد احتیاج را بررسی کنیم .

شکل ۱۲-۱۷ مقدار حداقل PH را برای بدست آوردن نقطه پایانی مطلوب در تیتراسیون یون فلزهای مختلف در غیاب رقابت اژانسهای مخلوط شونده نشان می دهد بخاطر داشته باشیم که در محیط اسیدی ملایم برای تعداد زیادی از عناصر فلزی سنگین مطلوب می باشد . در حالیکه محیط اسیدی قوی در تیتراسیون یونهای نظیر آهن III و این یون III تحمل می شود

خلاصه کردن speed sheet :

ما منحنی تیتراسیون Ca^{2+} را با EDTA با متدهای استوکیومتری و معادله اصلی بدست میاوریم همانطور که در فصل ۹ در مورد کاربرد ، مایکرونرم افزار و برتری آن در شیمی تجزیه ای مورد بررسی قرار می دهیم .

دوم اینکه اثر PH را روی منحنی تیتراسیون مورد آزمایش قرار میدهیم .

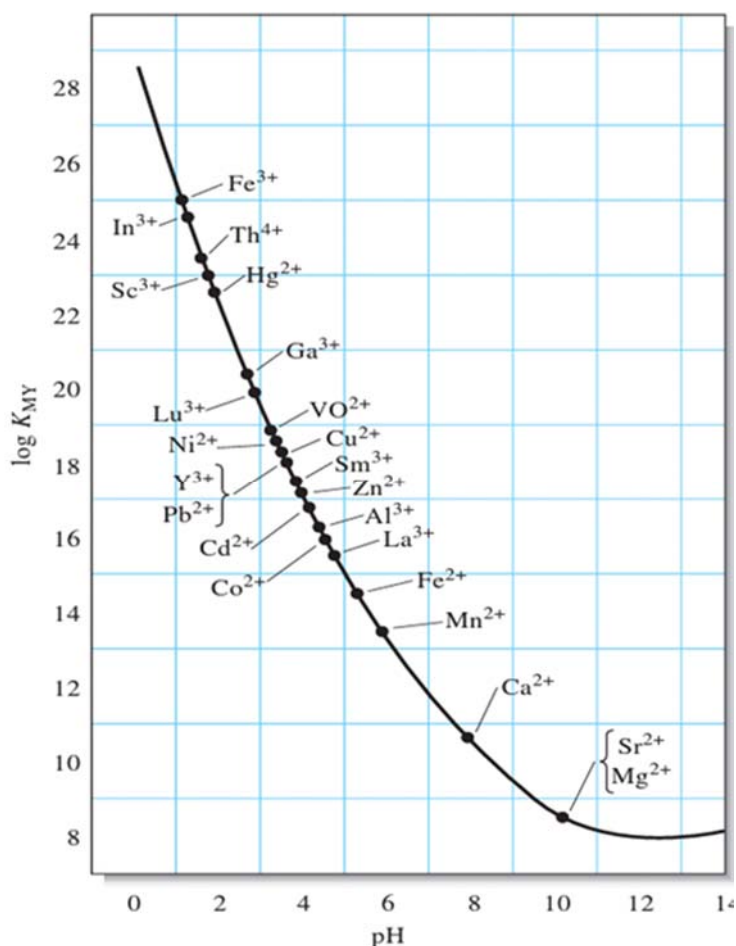
ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

مژگان سرمدی

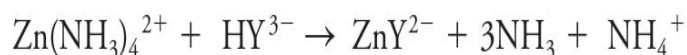


شکل ۱۷-۱۲ حداقل PH
برابر مورد نیاز برای
تیتراسیون یون های رضایت
بخش مقوله های مختلف با
EDTA



بسیاری از کاتیونها زمانی که PH را به سطح لازم برای تیتراسیون موفق با EDTA ارتقا میدهیم رسوبات آبدار اکسید (هیدروکسیدها، اکسیدها و یا اکسیدهای هیدروکسید) را تشکیل میدهند. وقتی ما با این مشکل روبرو میشویم، یک معرف جمع کننده کمکی لازم است تا کاتیون را در محلول نگه دارد. به عنوان مثال، روی (II) معمولا در محیطی است که غلظت نسبتا بالا از آمونیاک و آمونیوم کلرید را داراست.

این گونه ها محلول را به pH میبرند که واکنش کامل بین کاتیون و تیتراسیون را تضمین میکند. علاوه بر این، آمونیاک با روی (II) تشکیل آمین های انباشته شده میدهد و از شکل گرفتن هیدروکسید روی کم محلول جلوگیری میکند، به خصوص در مراحل اولیه تیتراسیون. شرح تا حدودی واقعی تر از واکنش اینگونه است

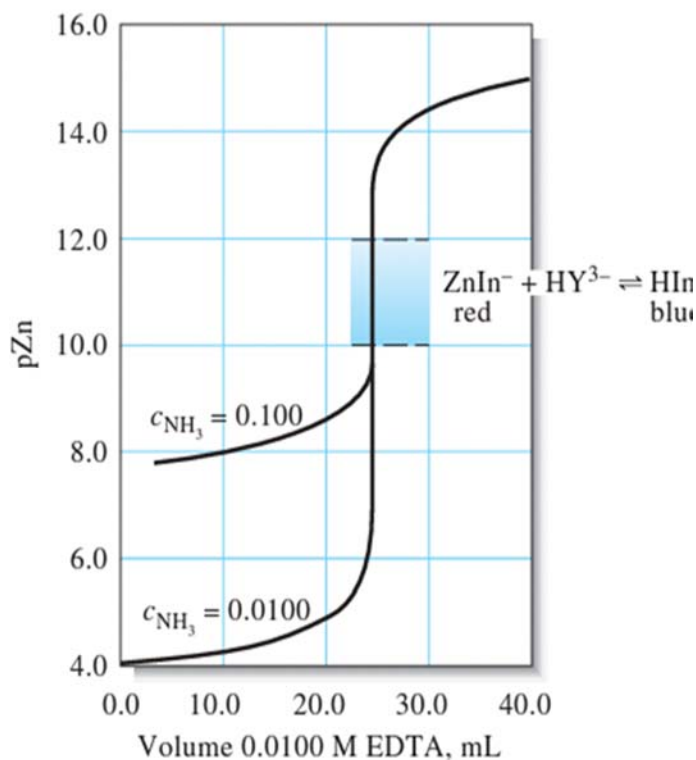


اغلب عوامل کمپلکس کمکی باید در تیتراسیون EDTA برای جلوگیری از رسوب مورد تجزیه به عنوان یک اکسید آبدار استفاده شود. چنین معرفی باعث نقطه پایان به کمتر تیز می شود.



نزدیکی نقطه محلول شامل سایر گونه های روی / آمونیاک هم هست مانند $Zn(NH_3)_2^{2+}$, $Zn(NH_3)_3^{2+}$ و $Zn(NH_3)_4^{2+}$ در محاسبه pZn در یک محلول که شامل آمونیاک است باید اینگونه ها را مانند شکل ۱۷-۵ در یک حساب قرار داد. از نظر کیفی، کمپلکس یک کاتیون با یک معرف کمپلکس کمکی باعث می شود که مقدار pM پreequivalence بیشتر از یک محلول بدون معرف کمکی شود. شکل ۱۷-۱۳ دو منحنی نظری برای تیتراسیون روی (II) با EDTA در $pH 9.00$ نشان می دهد. غلظت تعادل آمونیاک $0.100 M$ برای یک تیتراسیون برای $0.0100 M$ دیگر بود. توجه داشته باشید که هنگامی که غلظت آمونیاک بالاتر است، تغییر در pZn در تعادل را کاهش می دهد.

به همین دلیل:



شکل ۱۷-۱۳ اثر غلظت

آمونیاک در نقطه پایان برای تیتراسیون $50 mL$ از $Zn^{2+} 0.005 M$ راه حل های بافر با $pH 9$. منطقه سایه دار و طیف گذار برای Eriochrome سیاه T را نشان می دهد توجه داشته باشید که تغییر آمونیاک در نقطه pZn در منطقه هم عرضی کاهش می یابد.

غلظت معرف کمپلکس کمکی همیشه باید به حداقل مورد نیاز برای جلوگیری از رسوب مورد تجزیه نگه داشته شود.

شکل ۱۷-۱۴

توجه داشته باشید که عامل کمپلکس کمی pZn فراتر از نقطه تعادل را تحت تاثیر قرار نمی دهد. از سوی دیگر، در ذهن داشته باشیم که α_4 و در نتیجه pH نقش مهمی در تعریف این بخش از منحنی تیتراسیون دارند (شکل ۱۷-۱۰).

ویژگی ۱۷-۵ EDTA منحنی تیتراسیون هنگامی که یک عامل کمپلکس در حال حاضر است

ما می توانیم اثرات معرف کمپلکس کمی با استفاده از روش مشابه استفاده می شود که برای تعیین تاثیر pH بر منحنی تیتراسیون EDTA توصیف می کنند. در این مورد، یک مقدار α_M این است که شبیه به α_4 را تعریف می کنیم:

$$\alpha_M = \frac{[M^{n+}]}{c_M} \quad (17-28)$$

شرط جدید k ثابت در غلظت آمونیاک به عنوان تنها k_{ZnY} و در pH تنها صدق می کند. برای نشان دادن چگونگی معادلات ۱۷-۲۸ به ۱۷-۳۱ می تواند مورد استفاده برای ساخت یک منحنی تیتراسیون قرار گیرد. ما می توانیم pZn را از محلولهای آماده با اضافه کردن ۲۵،۲۰ و ۳۰ میلی لیتر از EDTA ۰/۰۱ مولار به ۵۰ میلی لیتر از $0.05 Zn^{2+}$ مولار محاسبه کنیم. در پیوست ۴ ما پیدا میکنیم که لگاریتم از ثابت تشکیل گام به گام برای ۴ پیچیده روی با آمونیاک ۲/۲۱، ۲/۲۹، ۲/۳۶، ۲/۰۳.

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \text{antilog } 2.21 = 1.62 \times 10^2 \\ \beta_2 &= \text{antilog } (2.21 + 2.29) = 3.16 \times 10^4 \\ \beta_3 &= \text{antilog } (2.21 + 2.29 + 2.36) = 7.24 \times 10^6 \\ \beta_4 &= \text{antilog } (2.21 + 2.29 + 2.36 + 2.03) = 7.76 \times 10^8 \end{aligned}$$

محاسبه ثابت شرطی

برای ارزش α_M می توان از معادله ۱۷-۳۰ با فرض اینکه مولار و غلظت تحلیلی آمونیاک یکسان هستند محاسبه میشوند. بنابراین:

$$[NH_3] \approx c_{NH_3} = 0.100 M,$$

$$\begin{aligned} \alpha_M &= \frac{1}{1 + 162 \times 0.100 + 3.16 \times 10^4 \times (0.100)^2 + 7.24 \times 10^6 \times (0.100)^3 + 7.76 \times 10^8 \times (0.100)^4} \\ &= 1.17 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

ارزش برای K_{ZnY} در جدول ۴-۱۷ یافت و α_4 برای PH 9 در شکل ۷-۱۷ داده شده است. با جایگزینی در معادله ۳۱-۱۷ پیدا میکنیم.

$$K_{ZnY}'' = 5.21 \times 10^{-2} \times 1.17 \times 10^{-5} \times 3.12 \times 10^{16} = 1.9 \times 10^{10}$$

محاسبه pZn پس از افزودن ۲۰ میلی لیتر از EDTA

در این نقطه تنها بخشی از روی کمپلکس EDTA شده است. بقیه در حال حاضر به عنوان Zn^{2+} و چهار پیچیده آمین است. با این تعریف، از مجموع غلظت از این پنج گونه سانتی متر است. بنابراین،

$$c_M = \frac{50.00 \text{ mL} \times 0.00500 \text{ M} - 20.0 \text{ mL} \times 0.0100 \text{ M}}{70.00 \text{ mL}} = 7.14 \times 10^{-4} \text{ M}$$

تعویض از این مقدار در معادله ۲۸-۱۷ می دهد

$$[Zn^{2+}] = c_M \alpha_M = (7.14 \times 10^{-4})(1.17 \times 10^{-5}) = 8.35 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$pZn = 8.08$$

محاسبه pZn پس از افزودن ۲۵ میلی لیتر از EDTA

۲۵ میلی لیتر به تعادل رسیده است و غلظت تحلیلی ZnY^{2-} است.

$$c_{ZnY^{2-}} = \frac{50.00 \times 0.00500}{50.0 + 25.0} = 3.33 \times 10^{-3} \text{ M}$$

مجموع غلظت گونه های مختلف روی با EDTA ترکیب نمیشود برابر است با مجموع غلظت گونه پیچیده EDTA:

$$c_M = c_T$$

و

$$[ZnY^{2-}] = 3.33 \times 10^{-3} - c_M \approx 3.33 \times 10^{-3} \text{ M}$$

جایگزینی این مقدار در معادله ۳۱-۱۷، ما باید

$$K''_{ZnY} = \frac{3.33 \times 10^{-3}}{(c_M)^2} = 1.9 \times 10^{10}$$
$$c_M = 4.19 \times 10^{-7} \text{ M}$$

با معادله ۲۸-۱۷، پیدا کنیم که

$$[Zn^{2+}] = c_M \alpha_M = (4.19 \times 10^{-7})(1.17 \times 10^{-5}) = 4.90 \times 10^{-12} \text{ M}$$
$$pZn = 11.31$$

محاسبه **PZn** پس از افزودن **30.0 میلی لیتر از EDTA**

از آنجا که راه حل در حال حاضر شامل EDTA بیش از حد می باشد:

$$c_{EDTA} = c_T = \frac{30.0 \times 0.0100 - 50.0 \times 0.00500}{80.0} = 6.25 \times 10^{-4} \text{ M}$$

واز آنجا که اساسا تمام Zn^{2+} اصلی در حال حاضر کمپلکس:

$$c_{ZnY^{2-}} = [ZnY^{2-}] = \frac{50.00 \times 0.00500}{80.0} = 3.12 \times 10^{-3} \text{ M}$$

چینش دوباره معادله ۳۱-۱۷ را میدهد

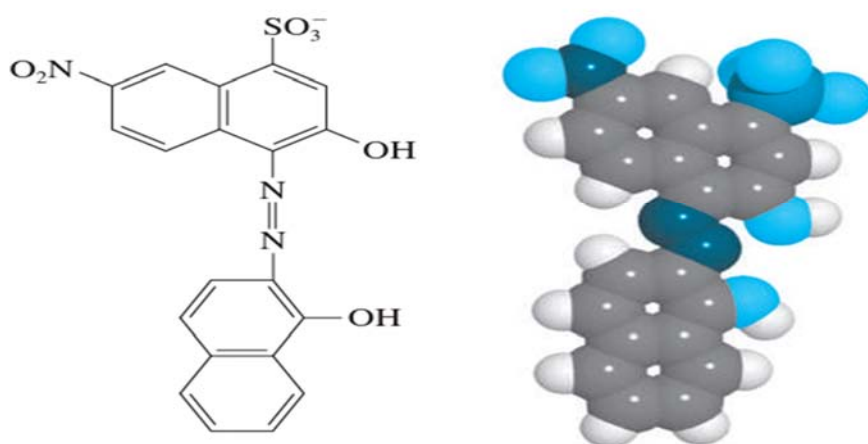
$$c_M = \frac{[ZnY^{2-}]}{c_T K''_{ZnY}} = \frac{3.12 \times 10^{-3}}{(6.25 \times 10^{-4})(1.9 \times 10^{10})} = 2.63 \times 10^{-10} \text{ M}$$

واز معادله ۲۸-۱۷

$$[Zn^{2+}] = c_M \alpha_M = (2.63 \times 10^{-10})(1.17 \times 10^{-5}) = 3.08 \times 10^{-15} \text{ M}$$
$$pZn = 14.51$$

۶- D17 شاخص برای تیترا EDTA

نزدیک به ۲۰۰ ترکیب آلی به عنوان شاخص برای یونهای فلزی در تیتراسیون EDTA بررسی شده است. شایع ترین شاخص توسط دین ارائه شده است. به طور کلی، این شاخص ها رنگ های آلی که به صورت املاح رنگی با یونهای فلزی در محدوده AM می باشد که از ویژگی های کاتیون و رنگ خاص است. پیچیده ها اغلب به شدت رنگی و بصری را میتوان در غلظت در محدوده 10^{-6} تا 10^{-7}



توجه داشته باشید که اسید و باز مزدوج خود را در رنگ های مختلف نشان می دهد. بنابراین، رفتار Eriochrome سیاه T به عنوان یک اسید شاخص / پایه و همچنین به عنوان یک شاخص فلزات، یون است. مجتمع های فلزی Eriochrome سیاه T به طور کلی به رنگ قرمز، به عنوان H_2In^- یا In^{3-} است. بنابراین، برای تشخیص فلزات، یون، لازم است به تنظیم PH به ۷ یا بالاتر به طوری که به صورت آبی از گونه ها، HIn^{2-} ، غالب در عدم وجود یک یون فلزی است. تا زمانی که به نقطه تعادل در یک تیتراسیون، نشانگر مجتمع یون فلز اضافی به طوری که راه Eriochrome سیاه T شاخص فلزات، یون معمولی است که در تیتراسیون از چند کاتیون مشترک استفاده می شود. فرمول ساختاری Eriochrome سیاه T در شکل ۱۷-۱۴ نشان داده شده است. رفتار خود را به عنوان یک اسید ضعیف توسط معادلات توصیف می کنند. حل قرمز است. با اولین بیش از حد کمی از EDTA، راه حل آبی به عنوان یک نتیجه از واکنش تبدیل می شود.



شکل ۱۷-۱۴ ساختار و انحصار طلبی مدل مولکولی از Eriochrome سیاه T را نشان می دهد ترکیب شامل یک گروه اسید سولفونیک که به طور کامل در آب جدا و دو گروه فنولی که تنها بخشی از آن است، هستند.





Eriochrome سیاه T را تشکیل مجتمع های قرمز با بیش از دو یون ده فلز، اما ثابت تشکیل تنها چند برای تشخیص نقطه پایان مناسب است. همانطور که در مثال ۶-۱۷ نشان داده شده است، کاربرد شاخص داده شده برای تیتراسیون EDTA را می توان از تغییر در PM در منطقه هم ارزی نقطه مشخص، ثابت سازند برای این فلز-شاخص ارائه پیچیده، شناخته شده است.

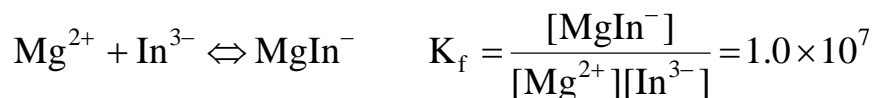
ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

آیدا عامری

432-436

b. اینکه ثابت شکل گیری برای MgIn^- بصورت



است و c. این که ثابت شکل گیری مشابه برای Ca^{2+} بصورت 2.5×10^5 است.

راه حل:

همان طور که پیش تر دیدیم، فرض کنیم که تغییر رنگ بصورت قابل تشخیص نیازمند ده برابر از یکی از گونه های رنگی است. یعنی تغییر رنگ قابل تشخیص زمانی مشاهده می شود که نسبت $[\text{MgIn}^-]/[\text{HIn}^{2-}]$ از ۱۰ تا ۰٫۱۰ تغییر کند. حاصلضرب K_2 برای شاخص و K_f برای MgIn^- شامل نسبت زیر است:

$$\frac{[\text{MgIn}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}^{2-}][\text{Mg}^{2+}]} = 2.8 \times 10^{-12} \times 1.0 \times 10^7 = 2.8 \times 10^{-5}$$

با جایگذاری 1.0×10^{-10} برای $[\text{H}_3\text{O}^+]$ و ۱۰ و ۰٫۱ برای بازدهی نسبت، دامنه $[\text{Mg}^{2+}]$ ، که تغییر رنگ در آن اتفاق می افتد به صورت زیر است:

$$[\text{Mg}^{2+}] = 3.6 \times 10^{-5} \text{ to } 3.6 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pMg} = 5.4 \pm 1.0$$

به همین شکل، دامنه مربوط به pCa را برابر 3.8 ± 1.0 بدست می آوریم.

دامنه های گذار برای منیزیم و کلسیم روی منحنی های تیتراسیون در شکل ۱۷,۹ نشان داده شده است. منحنی ها نشان می دهند که Eriochrome Black T برای تیتراسیون منیزیم ایده آل است، اما برای کلسیم رضایت بخش نیست. توجه داشته باشید که ثابت تشکیل برای CaIn^- تنها حدود 1/40 چیزی است که برای MgIn^- مشاهده می شود. به واسطه ثابت شکل گیری پایین تر، تبدیل معنادار CaIn^- به HIn^{2-} پیش از هم ارزی اتفاق می افتد. یک محاسبه مشابه نشان می دهد که Eriochrome Black T همچنین برای تیتراسیون روی با EDTA مناسب است (شکل ۱۳-۱۷).

یکی از محدودیت های Eriochrome Black T آن است که محلول های آن در هنگام سکون بکندی تجزیه می شوند. محلول های کالماگیت (شکل ۱۵-۱۷) شاخصی که برای همه اهداف عملیاتی از نظر عملکرد مشابه Eriochrome Black T است، این نقص را ندارد. بسیاری از شاخص های فلزی دیگر نیز برای تیتراسیون های EDTA به وجود آمده اند. برخلاف Eriochrome Black T، برخی دیگر از این شاخص ها را می توان در محیط های شدیداً اسیدی مورد استفاده قرار داد.

روش های تیتراسیون دربرگیرنده EDTA

در ادامه ما به توصیف چندید روش تیتراسیون می پردازیم که می توانند برای EDTA مورد استفاده قرار بگیرند.

تیتراسیون مستقیم

بسیاری از فلزات در جدول تناوبی می‌توانند از طریق تیتراسیون با مستقیم با محلول‌های استاندارد EDTA مشخص شوند. برخی از روش‌ها مبتنی بر شاخص‌هایی هستند که به خود آنالیت با واکنش نشان می‌دهند و برخی دیگر مبتنی بر یک یون فلزی افزوده هستند.

روش‌های مبتنی بر شاخص‌ها برای آنالیت: Dean فهرستی از حدود ۴۰ یون فلزی را ارائه می‌کند که می‌توانند از طریق تیتراسیون مستقیم با EDTA با استفاده از شاخص‌های یون فلز تعیین شوند. شاخص‌هایی که به طور مستقیم به فلز واکنش نشان می‌دهند را نمی‌توان در همه موارد به کار گرفت زیرا یک شاخص دارای دامنه مناسب گذار در دسترس نخواهد بود و یا این که واکنش میان یون فلزی و EDTA آن‌چنان کند است که باعث غیر عملیاتی شدن تیتراسیون می‌شود.

روش‌های مبتنی بر شاخص‌ها برای یون فلزی افزوده: در شرایطی که یک شاخص مستقیم و مناسب برای آنالیت در دسترس نباشد، مقدار کمی از یون فلزی که شاخص مناسبی برای آن در دسترس است می‌تواند افزوده شود. یون فلزی باید یک کمپلکس را تشکیل دهد که پایداری کمتری نسبت به کمپلکس آنالیت داشته باشد. به‌عنوان مثال، شاخص‌های مربوط به یون کلسیم رضایتمندی کمتری نسبت به مواردی دارد که برای یون منیزیم توصیف شده‌اند. در نتیجه، مقدار کمی کلرید منیزیم معمولاً به یک محلول

EDTA اضافه می‌شود که می‌خواهیم از آن برای تعیین کلسیم استفاده کنیم. در این حالت، Eriochrome Black T را می‌توان به عنوان شاخص مورد استفاده قرار داد. در مراحل اولیه تیتراسیون، یون‌های منیزیم از کمپلکس EDTA توسط یون‌های کلسیم جدا می‌شوند و آزادانه با Eriochrome Black T ترکیب می‌شوند و به این شکل یک رنگ قرمز را در محلول به وجود می‌آورند. اما هنگامی که همه یون‌های کلسیم، کمپلکس شدن کمک قیام‌های آزاد شده منیزیم دوباره با EDTA ترکیب می‌شوند تا زمانی که نقطه انتهایی مشاهده شود. این روش نیازمند استاندارد سازی محلول EDTA در مقابل کربنات کلسیم استاندارد اولیه است.

روش‌های پتانسیل سنجی: اندازه‌گیری پتانسیل می‌تواند برای تشخیص نقطه انتها در تیتراسیون EDTA مربوط به یون‌های فلزی که برای آن‌ها الکترودهای یونی خاصی در دسترس هستند، مورد استفاده قرار بگیرد. اینگونه الکترودها در بخش 21D-1 مورد بحث قرار می‌گیرند.

روش‌های طیف سنجی نوری: اندازه‌گیری جذب مرئی/ماورای بنفش نیز می‌تواند برای تعیین نقاط انتهایی تیتراسیون به کار گرفته شود. در این موارد، یک طیف سنج نوری می‌تواند به جای تمرکز روی تعیین بصری نقطه انتهایی به تغییرات تیتراسیون واکنش نشان دهد.

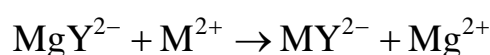
روش‌های تیتراسیون معکوس :

تیتراسیون‌های معکوس برای تعیین کاتیون‌های که می‌توانند کمپلکس‌های پایدار EDTA را تشکیل دهند و برای آن‌ها شاخص رضایت‌بخشی در دسترس نیست، سودمند هستند. این روش همچنین دارای کاتیون‌هایی مانند Ca^{2+} و Mg^{2+} که واکنش کندی با EDTA دارد، خلاصه می‌باشد. مازاد اندازه‌گیری شده محلول استاندارد EDTA می‌تواند به محلول آنالیت اضافه شود. پس از تکمیل واکنش، مقدار مازاد EDTA با یک محلول استاندارد یون منیزیم یا روی به Eriochrome Black T یا نقطه انتهایی کالماگیت تیتراسیون معکوس خواهند شد. برای موفقیت این روش لازم است که یون‌های منیزیم و روی یک کمپلکس EDTA را بوجود بیاورد که پایداری کمتری نسبت به کمپلکس متناظر آنالیت دارد.

تیتراسیون معکوس همچنین می‌تواند برای آنالیز نمونه‌هایی که دربرگیرنده آنیون هستند و می‌توانند رسوباتی را با آنالیت تحت شرایط تحصیلی تشکیل دهند، مناسب هستند. EDTA مازاد می‌تواند آنالیت را کمپلکس کند و مانع از تشکیل رسوب شود.

روش های جابجایی :

در تیتراسیون های جابجایی، مزاد نامشخصی از یک محلول حاوی کمپلکس منیزیم و روی از EDTA به محلول آنالیت وارد می شود. اگر آنالیت یک کمپلکس پایدارتر را نسبت به منیزیم یا روی پدید آورد، واکنش جابجایی زیر اتفاق می افتد:



که M^{2+} کاتیون آنالیت است. Mg^{2+} آزاد شده یا در برخی موارد Zn^{2+} با یک محلول استاندارد EDTA تحت تیتراسیون قرار می گیرد.

مقیاس تیتراسیون های EDTA

تیتراسیون های کمپلکسومتری با EDTA برای تعیین هر کاتیون فلزی بجز یون های فلزی قلیایی مورد استفاده قرار گرفته است. از آنجاکه EDTA اغلب کاتیون ها را کمپلکس می کند، واکنشگر ممکن است در نگاه اول فاقد حساسیت به نظر برسد. با این حال، در حقیقت کنترل قابل توجهی روی تداخلات را می توان با تنظیم PH به دست آورد. برای مثال، کاتیون های سه ظرفیتی می توانند بدون تداخل ناشی از گونه های دو ظرفیتی از طریق حفظ یک محلول در pH حدود ۱ تحت تیتراسیون قرار بگیرند. در این میزان PH، کیلیت های پایدار دو ظرفیتی، تا مقدار قابل توجهی تشکیل نخواهند شد، اما یون های سه ظرفیتی به صورت کمی کمپلکس می شوند.

به همین صورت کامیون‌های مانند کادمیوم و روی ، که می‌توانند کیلیت های پایدارتر EDTA را نسبت به منیزیم به دست بیاورند را می‌توان در حضور منیزیم از طریق بافر کردن مخلوط تا PH ۷ پیش از تیتراسیون، تعیین کرد. به عنوان شاخصی برای نقاط انتهایی کادمیوم و روی بدون تداخل ناشی از منیزیم عمل می‌کند، زیرا کیلیت شاخص با منیزیم در این PH تشکیل نمی‌شود.

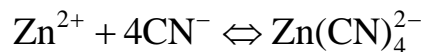
در نهایت شما تداخل ناشی از یک کاتیون به خصوص گاهی می‌تواند با افزودن یک عامل پوششی مناسب، حذف شود-یک لیگاند که به شکل مطلوب می‌تواند کمپلکس‌های پایداری با یون تداخل کننده به وجود بیاورد. پس یون سیانید معمولاً به عنوان عامل پوششی برای ایجاد امکان تیتراسیون یون های منیزیم کلسیم در حضور کادمیوم، کبالت، مس، نیکل، روی و پالادیم مورد استفاده قرار می‌گیرد. همه این یون‌ها می‌توانند کمپلکس‌های پایدار سیانید را برای ممانعت از واکنش با EDTA به وجود بیاورند. ویژگی ۱۷,۶ نشان می‌دهد که چگونه عامل‌های پوششی و پوشش زدایی برای بهسازی گزینش پذیری واکنش‌های EDTA مورد استفاده قرار می‌گیرد.

ویژگی ۱۷,۶ تقویت گزینش پذیری تیتراسیون های EDTA با عامل‌های پوشش

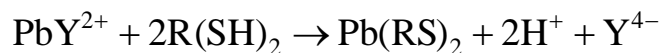
گذاری و پوشش زدایی

سرب، منیزیم و روی می‌توانند در یک نمونه منفرد با دو تیتراسیون با استاندارد EDTA و تیتراسیون با استاندارد Mg^{2+} مشخص شوند. این نمونه ابتداء با میزان مازاد NaCN

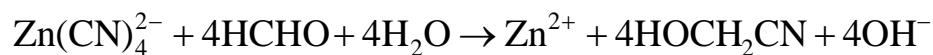
پردازش می‌شود که باعث پوشانده شدن Zn^{2+} و مانع از واکنش آن با EDTA خواهد شد:



سپس Pb^{2+} و Mg^{2+} با EDTA استاندارد، تیتراته می‌شوند. پس از آنکه نقطه هم ارز به دست آمد، یک محلول با عامل کمپلکس ساز $CH_2SHCHSHCH_2OH$ BAL ، که ما آن را به صورت $R(SH)_2$ می‌نویسیم به محلول اضافه می‌شود. این لیگاند دو دندانه ای به صورت گزینشی واکنش انجام می‌دهد تا یک کمپلکس را با Pb^{2+} تشکیل است که بسیار پایدارتر از PbY^{2+} است:



سپس Y^{4-} آزاد شده با یک محلول استاندارد از Mg^{2+} تیتراته می‌شود. در نهایت، روی با افزودن فرمالدئید پوشش زدایی می‌شود:



Zn^{2+} آزاد سازی شده با محلول استاندارد EDTA تیتراته می‌شود.

مدل مولکولی $\text{CH}_2\text{SHCHSHCH}_2\text{OH}$ فرض کنیم که تیتراسیون اولیه Mg^{2+} و Pb^{2+} نیازمند ۴۲.۲۲ ml از 0.02064 M EDTA باشد. تیتراسیون Y^{4-} آزاد سازی شده توسط BAL نیازمند استفاده از ۱۹.۳۵ ml از Mg^{2+} خواهد بود. پس از افزودن فرمالدئید، Zn^{2+} آزاد سازی شده با ۲۸.۶۳ ml از محلول EDTA تیتراسته شد. در صد سه عنصر را در صورتی که 0.4085-g از نمونه مورد استفاده قرار گرفته باشد محاسبه کنید.

$$\text{amount}(\text{Pb}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) \text{ in mmol} = 42.22 \times 0.02064 = 0.87142$$

تیتراسیون دوم می‌تواند مقدار Pb^{2+} را به دست بدهد. پس

$$\text{amount Pb}^{2+} \text{ in mmol} = 19.35 \times 0.007657 = 0.14816$$

$$\text{amount Mg}^{2+} \text{ in mmol} = 0.87142 - 0.14816 = 0.72326$$

در نهایت از تیتراسیون سوم داریم

$$\text{amount Zn}^{2+} \text{ in mmol} = 28.63 \times 0.02064 = 0.59092$$

برای به دست آوردن درصدها داریم:

$$\frac{0.14816 \text{ mmol Pb} \times 0.2072 \text{ g Pb / mmol Pb}}{0.4085 \text{ g sample}} \times 100\% = 7.515\% \text{ Pb}$$

$$\frac{0.72326 \text{ mmol Mg} \times 0.024305 \text{ g Mg / mmol Mg}}{0.4085 \text{ g sample}} \times 100\% = 4.303\% \text{ Mg}$$

$$\frac{0.59095 \text{ mmol Zn} \times 0.06538 \text{ g Zn / mmol Zn}}{0.4085 \text{ g sample}} \times 100\% = 9.459\% \text{ Zn}$$

تعیین سختی آب:

در گذشته سختی آب بر اساس ظرفیت کاتیون‌ها در آب که جایگزین یون‌های پتاسیم و سدیم در صابون می‌شوند، و محصولات قابل انحلال پراکنده‌ای را تشکیل می‌دهند که باعث "پس مانده کف" در دستشویی خواهند شد، تعریف می‌شد. اغلب کاتیون‌های دارای بار چندگانه، این ویژگی نامطلوب را دارند. با این حال، در آب طبیعی، غلظت یون‌های منیزیم و کلسیم معمولاً بالاتر یون فلزی است. پس، میزان سختی بر اساس غلظت کربنات کلسیم تعریف می‌شود که هم ارز غلظت کل همه کاتیون‌های چند ظرفیتی در نمونه است.

تعیین میزان سختی یک آزمایش تحلیلی سودمند است که می‌تواند معیاری برای کیفیت آب در جهت تعیین آستانه‌های صنعتی و مصرفی باشد. این آزمایش برای صنعت اهمیت دارد، زیرا آب سخت، پس از گرمایش، کربنات کلسیم را رسوب می‌دهد که باعث گرفتگی بویلر و لوله‌ها می‌شود.

آب سخت معمولاً از طریق تیتراسیون EDTA پس از آنکه نمونه به PH ۱۰ بافر شد، تعیین می‌شود. منیزیم، که EDTA کمترین پایداری را از میان کاتیون‌های چند ظرفیتی رایج در نمونه‌های متداول آبی تشکیل می‌دهد، هیدراته نمی‌شود تا زمانی که واکنشگر به

میزان کافی برای کمپلکس کردن همه کاتیون‌های دیگر در نمونه اضافه شود. به این فرض، شاخص یون منیزیم، مانند کالماگیت یا می‌تواند به عنوان شاخص تیتراسیون سختی آب به کار گرفته شود. معمولاً، غلظت پایینی از کیلیت منیزیم-EDTA در بافر گنجانده می‌شود تا از وجود یون‌های منیزیم کافی برای عملکرد صحیح شاخص اطمینان حاصل شود. ویژگی ۱۷,۷ نشان‌دهنده نمونه‌ای از یک کیت برای تعیین آستانه سختی آب است.

ویژگی ۱۷,۷

کیت های سختی آب

کیت های مربوط به تعیین سختی آب در فروشگاه‌های که لوازم لوله‌کشی و نرم‌کننده‌های آب را می‌فروشند به دسترس است. آن‌ها معمولاً شامل یک محفظه کالیبره شده که میزان مشخصی آب را در بر می‌گیرد، یک پاکت حاوی میزان معینی از محلول بافر جامد، یک محلول شاخص، و یک بطری EDTA می‌باشد که مجهز به یک قطره چکان است. یک کیت معمولی در شکل 17F-2 نشان داده شده است. تعداد قطرات محلول استاندارد که برای تغییر رنگ مورد نیاز هستند، شمرده می‌شود. محلول EDTA معمولاً با غلظتی تهیه می‌شود که یک قطره متناظر با یک دانه (حدود ۰,۰۶۵ گرم) از کربنات کلسیم در هر گالن آب باشد.

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

نام و نام خانوادگی : شبیم حیدری

شماره دانشجویی : ۹۰۱۵۴۱۱۸۷۶

استاد محترم : جناب آقای دکتر هاشمی موسوی

ترجمه کتاب از صفحه ۴۳۷ الی ۴۴۲

نرم کننده های آب که از فرایندهای تبادل یونی برای حذف سختی آب استفاده می کنند در نکته ۳۱-۲ بحث شده اند .



شکل ۱۷ و ۲- کیت نوعی برای آزمون سختی آب منازل .

WEB WORKS

نمک دی سدیم از $(Na_2 H_2 Y \cdot 2H_2O)$ EDTA در بسیاری از موارد برای ساختن محلول های استاندارد EDTA استفاده می شود . اسید آزاد نیز استفاده می شود ولی خیلی در آب قابل حل نیست . از یک موتور جستجوگر برای تعیین محل ایمنی مواد ، در ورق داده ها (MSDS) Materials Safety Data Sheets)) برای این واکنشگرها استفاده می شود . انحلال پذیری دو واکنشگر در آب در 100 g/ml چه مقدار است ؟ در صورت وجود ، این مواد شیمیایی چه تاثیری بر سلامتی دارند ؟ پیشگیری های پیشنهادی در زمان کار با این واکنشگرها در آزمایشگاه چیست ؟ واکنشگرها یا محلول ها و یا هردو آنها چگونه باید کشف شوند ؟

سوالات و مسائل

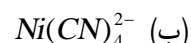
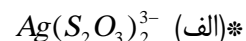
۱-۱۷. تعریف کنید :

- * (الف) لیگاند .
- * (ب) کی لیت .
- * (ج) عامل کی لیت ساز چهار دندانه ای .
- * (د) شناساگر جذب سطحی .
- * (ه) تیتراسیون نقره سنجی .
- * (و) ثابت تشکیل مشروط .
- * (ز) تیتراسیون جانشینی EDTA .
- * (ح) سختی آب .

۱۷-۲. چرا لیگاندهای چند دندانه ای بر لیگاندهای تک دندانه ای برای تیتراسیون های کمپلکس سنجی ترجیح داده میشوند؟

*۱۷-۳. سه روش کلی برای انجام تیتراسیون های با EDTA شرح دهید. مزیت هر کدام چیست؟

۱۷-۴. معادله های شیمیایی و روابط ثابتهای تعادلی را برای تشکیل مرحله ای موارد زیر بنویسید.



*۱۷-۵. چگونگی ارتباط بین ثابت تشکیل مشروط و ثابتهای مرحله ای را شرح دهید.

۱۷-۶. فرمول شیمیایی برای یونهای کمپلکس زیر را بنویسید.

(الف) هگزامین روی (II).

(ب) دی کلرو آرژنات.

(ج) دی سولفاتو کوپرات (II).

(د) تری اکسالوفرات (III).

(ه) هگزاسیانوفرات (II).

*۱۷-۷. برتری نسبی روش فاجانس بر روش ولهارد در تیتراسیون یون کلرید چیست؟

۱۷-۸. به طور خلاصه توضیح دهید چرا محلول تولید شده باید به تدریج بوسیله صاف کردن قبل از تیتراسیون مکوس یون

نقره اضافه، حذف شود، در تعیین ولهارد توسط:

(الف) یون کلرید

(ب) یون سیانید

(ج) یون کربنات

*۱۷-۹. چرا بار الکتریکی روی سطح ذرات رسوبات، نشانه ی تغییر در نقطه هم ارزی از تیتراسیون است؟

۱۷-۱۰. طرح کلی یک روش برای تعیین K^+ مبنی بر نقره سنجی. معادلات تعادلی را برای واکنش های شیمیایی

بنویسید.

*۱۷-۱۱. معادلاتی بر حسب ثابتهای تفکیک اسید و $[H^+]$ برای بزرگترین مقادیر آلفای هریک از لیگاندهای اسید های

ضعیف زیر بنویسید:

(الف) استات (α_1).

(ب) تارترات (α_2).

(ج) فسفات (α_3).

۱۲-۱۷. ثابتهای تشکیل مشروط را برای کمپلکس های ۱ به ۱ ، Fe(III) با هریک از لیگاندهای در مسئله ۱۷-۷ بنویسید . این ثابتها را بر حسب مقدار α و ثابت تشکیل و بر حسب غلظتها ، همانند معادله ۱۷-۲۰ ، بیان کنید .

*۱۳-۱۷. ثابت تشکیل کلی مشروط برای $[Fe(Ox)^{3-}]_3$ را بر حسب α_2 برای اکسالیک اسید و مقدار β را برای کمپلکس بنویسید . همچنین ثابت مشروط را بر حسب غلظتها همانند معادله ۱۷-۲۰ بیان کنید .

۱۴-۱۷. یک روش کمپلکس سنجی برای تعیین اجزای سازنده ی منفرد در یک محلول حاوی Mg^{2+} ، In^{3+} و Zn^{2+} پیشنهاد کنید .

*۱۵-۱۷. واکنش کلی تشکیل کمپلکس $M + nL \Leftrightarrow ML_n$ را با ثابت تشکیل کلی β_n که نشان دهد رابطه زیر برقرار است ، بنویسید :

$$\text{Log } \beta_n = pM + npL - pML_n$$

۱۶-۱۷. چرا اغلب مقدار کمی از MgY^{2-} به نمونه آبی می افزایند که قرار است برای سختی تیتر شود ؟

*۱۷-۱۷. یک محلول EDTA توسط حل کردن ۳,۴۲۶ g از $Na_2H_2Y_2 \cdot H_2O$ خالص و خشک در آب کافی جهت به دست آوردن ۱,۰۰۰ L تهیه شد. با توجه به اینکه حل شده حاوی % ۰,۳ رطوبت اضافی بود ، غلظت مولار را حساب کنید . (قسمت ۱۷-۱ را ببینید)

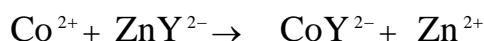
۱۸-۱۷. محلولی با حل کردن حدود ۳,۰ g از $NaH_2Y \cdot 2H_2O$ در حدود ۱L آب و استاندارد کردن در برابر ۵۰,۰۰ mL از Mg^{2+} $0,04423 M$ تهیه شد . به میانگین تیتراسیون ۳۰,۲۷ mL نیاز بود . غلظت مولار EDTA را حساب کنید .

*۱۹-۱۷. محلولی حاوی ۱,۵۶۹ mg را از $CoSO_4$ (۱۵۵,۰ g/mol) در میلی لیتر است . موارد زیر را محاسبه کنید.

(الف) حجم EDTA $0,007840 M$ مورد نیاز برای تیتراسیون ۲۵,۰۰ mL از این محلول را .

(ب) حجم Zn^{2+} $0,009275 M$ مورد نیاز برای تیتراسیون واکنشگر اضافی بعد از افزودن ۵۰,۰۰ mL از EDTA $0,007840 M$ به ۲۵,۰۰ mL از این محلول را .

(ج) حجم EDTA $0,007840 M$ مورد نیاز برای تیتراسیون Zn^{2+} جانشین شده توسط Co^{2+} متعاقب افزودن اضافی نامعلومی از ZnY^{2-} به ۲۵,۰۰ mL از محلول $CoSO_4$ را . واکنش به صورت زیر است :



۱۷-۲۰. حجم مورد نیاز 0.0500 M EDTA را برای تیتراسیون موارد زیر محاسبه کنید :

* (الف) 29.13 mL از $0.0598 \text{ M Mg(NO}_3)_2$.

(ب) Ca در 0.1598 g از CaCO_3 .

(ج) Ca در 0.4861 g از گونه معدنی که 81.4% آن بروشیت ، $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (172.09 g/mol) است.

(د) Mg در نمونه 0.1795 g از هیدرومگنیزیت معدنی ، $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (365.3 g/mol) .

* (ه) Ca و Mg در نمونه 0.1612 g که 92.5% دولومیت ، $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (184.4 g/mol) است .

* ۱۷-۲۱. Zn موجود در نمونه 0.7457 g از گرد پا با 22.57 از 0.1639 M EDTA تیترا شد . درصد Zn در این نمونه را حساب کنید .

۱۷-۲۲. روکش Zn روی سطحی که $4.0 \times 3.0 \text{ cm}$ بود در HCl حل شد . pH به طور مناسبی تنظیم شد و سپس متعاقب آن 15.00 mL از 0.1768 M EDTA اضافه گردید . اضافی واکنشگر برای تیتراسیون معکوس با $0.008120 \text{ M Cu}^{2+}$ به 4.30 mL نیاز داشت . وزن میانگین Cr روی هر سانتیمتر مربع سطح را محاسبه کنید .

۱۷-۲۳. محلول حاوی نقره نیترات 14.77 g از استاندارد اولیه AgNO_3 در 1.0 L است . چه حجمی از این محلول مورد نیاز است ، برای واکنش با :

* (الف) 0.2631 g از NaCl ؟

(د) 381.1 mg از $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ؟

(ب) 0.1799 g از Na_2CrO_4 ؟

* (ه) 25.00 mL از $0.05361 \text{ M Na}_3\text{PO}_4$ ؟

* (ج) 64.13 mg از Na_3AsO_4 ؟

(و) 50.00 mL از $0.1808 \text{ M H}_2\text{S}$ ؟

۱۷-۲۴. غلظت مولار محلول نقره نیترات تجزیه شده در صورتی که به طور مساوی با کسری از 25.00 mL از حلال های ذکر شده در مسئله ۱۷-۲۳ واکنش نشان دهد چیست ؟

۱۷-۲۵. کمترین حجم از 0.09621 M AgNO_3 مورد نیاز برای اطمینان از یون نقره اضافی به وسیله تیتراسیون های :

* (الف) یک نمونه NaCl ناخالص به وزن 0.2513 g ؟

(ب) یک نمونه 0.3462 g گرمی از ZnCl_2 $74.52\% (\text{w/w})$ ؟

* (ج) 25.00 mL از 0.1907 M AlCl_3 ؟

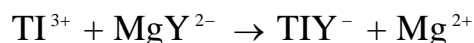
۱۷-۲۶. یک تیتراسیون فاجانس از یک نمونه 0.7908 g گرمی نیاز به 45.32 میلی لیتر از 0.1046 M AgNO_3 دارد. نتیجه این تجزیه را در مقیاسی از درصد موارد زیر شرح دهید :

(الف) Cl^- .

(ب) $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

(ج) $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ (243.28 g/mol) .

* ۱۷-۲۷. TI در یک نمونه 9.57 g گرمی از موش کش به حالت سه والانسی کاهیده و با اضافی اندازه گیری نشده ای از محلول EDTA/Mg مورد عمل قرار گرفت . واکنش به صورت زیر است :



Mg^{2+} آزاد شده به 12.77 mL از 0.03610 M EDTA نیاز داشت . درصد TI_2SO_4 (504.8 g/mol) در نمونه را حساب کنید .

۱۷-۲۸. یک محلول EDTA با حل کردن تقریباً 4 g از نمک دی سدیم در تقریباً 1 L آب تهیه شد . برای تیتراسیون

50.00 mL از یک استاندارد حاوی 0.7682 g از MgCO_3 در لیتر به میانگین 42.35 mL از این محلول نیاز بود .

تیتراسیون 25.00 mL نمونه آب معدنی در $\text{pH} = 10$ به 18.81 mL از محلول EDTA نیاز بود . 50.00 mL از آب

معدنی به شدت قلیایی شد تا منیزیم به صورت $\text{Mg}(\text{OH})_2$ رسوب داده شود . تیتراسیون با یک شناساگر ویژه کلسیم به

31.54 mL از محلول EDTA نیاز داشت . موارد زیر را محاسبه کنید :

(الف) مولاریته محلول EDTA را .

(ب) غلظت CaCO_3 در آب معدنی را (ppm) .

(ج) غلظت MgCO_3 در آب معدنی را (ppm) .

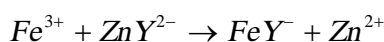
۱۷-۲۹. ۵۰,۰۰ mL از یک محلول حاوی آهن (II) و آهن (III) هنگام تیتراسیون در pH=۲,۰ به ۱۰,۹۸ mL هنگام تیتراسیون در pH=۶,۰ به ۲۳,۷۰ mL از محلول EDTA ۰,۰۱۵۰۰ M نیاز داشت. غلظت محلول را بر حسب قسمت در میلیون هر جسم حل شده بیان کنید.

۱۷-۳۰. یک نمونه اوره ۲۴ ساعتی تا ۲,۰۰۰ L رقیق شد. بعد از بافری کردن محلول تا pH=۱۰, یک حجم ۱۰,۰۰ میلی لیتری با ۲۳,۵۷ mL از EDTA ۰,۰۰۴۵۹۰ M تیترا شد. کلسیم در ۱۰,۰۰ میلی لیتر دوم به صورت $CaC_2O_4(s)$ رسوب در اسید مجدداً حل و با ۱۰,۵۳ میلی لیتر از محلول EDTA تیترا شد. با فرض اینکه ۱۵ تا ۳۰۰ mg از منیزیم و ۵۰ تا ۴۰۰ mg از کلسیم در روز نرمال است، آیا این نمونه در این گستره ها قرار دارد؟

۱۷-۳۱. نمونه ۱,۵۰۹ گرمی از آلیاژ Pb/Cd در اسید حل و تا دقیقاً ۲۵۰,۰ mL در یک بالن حجم سنجی رقیق شد. pH ۵۰,۰۰ از محلول رقیق شده با بافر NH_4^+ / NH_3 به ۱۰,۰ رسانده شد؛ تیتراسیون هر دو کاتیون در محلول به ۲۸,۸۹ mL از EDTA ۰,۰۶۹۵۰ M نیاز داشت. pH ۵۰,۰۰ mL دوم با بافر HCN/NaCN به ۱۰,۰ رسانده شد که همچنین بافر برای پوشاندن Ca^{2+} به کار گرفته شد؛ ۱۱,۵۶ mL از محلول EDTA برای تیترا کردن Pb^{2+} مصرف شد. درصد Pb و Ca در نمونه را حساب کنید.

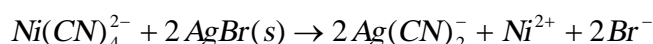
۱۷-۳۲. یک نمونه ۰,۶۰۰۴ گرمی از لوله چگالنده Ni/Cu در اسید حل و در یک بالن حجم سنجی تا ۱۰۰,۰ mL رقیق شد. تیتراسیون هر دو کاتیون در یک حجم ۲۵,۰۰ میلی لیتری از این محلول به ۴۵,۸۱ mL از EDTA ۰,۰۵۲۵۸ M نیاز داشت. سپس مرکاپتواستیک اسید و NH_3 افزوده شد؛ تولید کمپلکس Cu با اولی به آزاد شدن مقدار هم ارزی از EDTA منجر شد که به ۲۲,۸۵ mL از Mg^{2+} ۰,۰۷۲۳۸ M نیاز داشت. درصد Ni و Cu در آلیاژ را محاسبه کنید.

۱۷-۳۳. کالامین که برای درمان سوزش پوست بکار می رود، مخلوطی از اکسید های روی و آهن است. یک نمونه ۱,۰۵۶ گرمی از کالامین خشک در اسید حل و تا ۲۵۰,۰ mL رقیق شد. پتاسیم فلئوئورید به ۱۰,۰۰ mL از محلول رقیق شده افزوده شد تا آهن را بپوشاند؛ بعد از تنظیم مناسب pH، ۳۸,۳۷ mL از EDTA ۰,۰۱۱۳۳ M مصرف Zn^{2+} شد. یک حجم دوم ۵۰,۰۰ میلی لیتری به طور مناسب بافری و با ۲,۳۰ mL از محلول ZnY^{2-} ۰,۰۰۲۶۴۷ M تیترا شد:



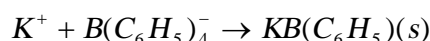
درصد Fe_2O_3 و ZnO در نمونه را حساب کنید.

۳۴-۱۷*. نمونه ۳,۶۵۰ گرمی حاوی برمات و برمید در آب کافی حل شد تا ۲۵۰,۰ mL محلول به دست آید. بعد از اسیدی کردن، نقره نیترات به ۲۵,۰۰ mL از محلول اضافه شد تا AgBr را رسوب دهد که صاف و شسته و سپس در محلول آمونیاکی پتاسیم تتراسیانو نیکلات (II) مجدداً حل شد:



یون نیکل آزاد شده به ۲۶,۷۳ mL از ۰,۰۲۰۸۹ M EDTA نیاز داشت. برمات در ۱۰,۰۰ mL قبل از افزودن نقره نیترات با آرسنیک (III) کاهیده شد. همان روش دنبال شد و یون نیکل آزاد شده به ۲۱,۹۴ mL از محلول EDTA نیاز داشت. درصد NaBr و NaBrO₃ در نمونه را محاسبه کنید.

۳۵-۱۷. یون پتاسیم در یک نمونه ۲۵۰,۰۰ میلی لیتری از آب معدنی با سدیم تترافلور بورات رسوب داده شده:



رسوب صاف، شسته و مجدداً در یک حلال آلی حل شد. مقداری اضافی از کی لیت جیوه (II) EDTA/ افزوده شد:



EDTA آزاد شده با ۲۹,۶۴ mL از ۰,۰۵۵۸۱ M Hg⁺ تیتر شد. غلظت یون پتاسیم را بر حسب قسمت در میلیون حساب کنید.

۳۶-۱۷*. کروم یک آلیاژ متشکل از نیکل، آهن و کروم است. نمونه ای ۰,۶۵۵۳ گرمی حل و سپس تا حجم ۲۵۰,۰ mL رقیق شد. هنگامی که ۵۰,۰۰ mL از ۰,۰۵۱۷۳ M EDTA با حجمی مساوی از نمونه رقیق شده مخلوط شد، تمامی هر سه یون کی لیت شدند و تیتراسیون معکوس با ۰,۰۶۱۳۹ M از مس (II) به ۵,۳۴ mL نیاز داشت. کروم در ۵۰,۰ mL دیگر از محلول توسط افزودن هگزامتیلن تتراآمین پوشانده شد؛ تیتراسیون Ni و Fe به ۳۶,۹۸ mL از ۰,۰۵۱۷۳ M EDTA نیاز داشت. آهن و کروم در ۵۰,۰ mL دیگر از محلول با پیروفسفات پوشانده و نیکل با ۲۴,۵۳ mL EDTA تیتر شد. درصد نیکل، کروم و آهن در آلیاژ را محاسبه کنید.

۳۷-۱۷. نمونه ۰,۳۳۰۴ گرمی از برنج (حاوی سرب، روی، مس و قلع) در نیتریک اسید حل شد. SnO₂.4H₂O کم محلول توسط صاف کردن جدا و سپس مجموع محلول زیر صافی و محلول های شستشو تا ۵۰۰,۰ mL رقیق شد. ۱۰,۰۰ mL از محلول به طور مناسب بافری شد؛ تیتراسیون سرب، روی و مس در این حجم به ۳۴,۷۸ mL از ۰,۰۰۲۷۰۰ M EDTA نیاز داشت. مس در ۲۵,۰۰ mL از محلول با تیوسولفات پوشانده شد؛ سپس سرب و روی با ۲۵,۰۶۲ mL از محلول EDTA تیتر شد. از یون سیانید برای پوشاندن مس و روی در ۱۰۰ mL محلول استفاده شد

تیتراسیون سرب به ۱۰,۰۰ mL از محلول EDTA نیاز داشت. ترکیب نمونه برنج را تعیین کنید؛ درصد قلع را با تفاضل به دست آورید.

*۱۷-۳۸. ثابتهای مشروط را برای تشکیل کمپلکس EDTA و Fe^{2+} در pH های:

(الف) ۶,۰ ، (ب) ۸,۰ ، (ج) ۱۰,۰ محاسبه کنید.

*۱۷-۳۹. ثابتهای مشروط را برای تشکیل کمپلکس EDTA و Ba^{2+} در pH های:

(الف) ۵,۰ ، (ب) ۷,۰ ، (ج) ۹,۰ ، (د) ۱۱,۰ محاسبه کنید.

*۱۷-۴۰. یک منحنی تیتراسیون برای ۵۰,۰۰ mL از $0,۰۱۰۰۰\text{ M Sr}^{2+}$ با $0,۰۲۰۰۰\text{ M EDTA}$ را در محلول بافری شده تا $pH = 11,۰$ رسم کنید. مقادیر pSr را بعد از افزودن ۰,۰۰ ، ۱۰,۰۰ ، ۲۴,۰۰ ، ۲۴,۹۰ ، ۲۵,۰۰ ، ۲۵,۱۰ ، ۲۶,۰۰ و ۳۰,۰۰ میلی لیتر از تیتранت محاسبه کنید.

*۱۷-۴۱. یک منحنی تیتراسیون برای ۵۰,۰۰ mL از $0,۰۱۵۰\text{ M Fe}^{2+}$ با $0,۰۳۰۰\text{ M EDTA}$ را در محلول بافری شده تا $pH = 7,۰$ رسم کنید. مقادیر pFe را بعد از افزودن ۰,۰۰ ، ۱۰,۰۰ ، ۲۴,۰۰ ، ۲۴,۹۰ ، ۲۵,۰۰ ، ۲۵,۱۰ ، ۲۶,۰۰ و ۳۰,۰۰ میلی لیتر از تیتранت محاسبه کنید.

*۱۷-۴۲. تیتراسیون Ca^{2+} و Mg^{2+} در یک نمونه ۵۰,۰۰ میلی لیتری از آب سخت به ۲۳,۶۵ mL از $M EDTA$

نیاز داشت. ۵۰,۰۰ mL دیگر از محلول با NaOH به شدت بازی شد تا Mg^{2+} را به صورت

$Mg(OH)_2(s)$ رسوب دهد. محلول بالای رسوب با ۱۴,۵۳ mL از محلول EDTA تیترا شد. موارد زیر را محاسبه

کنید:

(الف) سختی کل نمونه آب بر حسب $CaCO_3$ ppm را.

(ب) غلظت بر حسب $CaCO_3$ ppm در نمونه را.

(ج) غلظت بر حسب $MgCO_3$ ppm در نمونه را.

۱۷-۴۳. مسئله چالشی . روی سولفید ، ZnS ، در اکثر شرایط کم محلول است . Zn^{2+} با آمونیاک چهار کمپلکس $Zn(NH_3)^{2+}$ ، $Zn(NH_3)_2^{2+}$ ، $Zn(NH_3)_3^{2+}$ ، $Zn(NH_3)_4^{2+}$ را تشکیل می دهد . البته آمونیاک یک باز است و S^{2-} آنیون اسید دو پروتونی ضعیف ، H_2S ، است . انحلال پذیری مولار روی سولفید را در موارد زیر محاسبه کنید :
(الف) آب با $pH = 7,0$.

(ب) محلول حاوی NH_3 $0,100\ M$.

(ج) بافر آمونیاک/یون آمونیوم در $pH = 9,00$ با کل غلظت NH_3 / NH_4^+ برابر $0,100\ M$.

(د) همان محلول در قسمت (ج) بجز اینکه محلول همچین حاوی $0,100\ M$ EDTA است .

(ه) با استفاده از یک موتور جستجو یک برگه (MSDS) materials safety data sheet برای ZnS پیدا کنید .
خطرات برای سلامتی موجود در ZnS را تعیین کنید .

(و) تعیین کنید آیا یک رنگدانه فسفرسان حاوی ZnS وجود دارد . چه چیز رنگدانه را فعال می کند تا در تاریکی بدرخشد ؟

(ز) تعیین کنید چه کاربردی ZnS در ساختن اجزای نوری دارد . چرا ZnS برای این اجزا نوری مفید است ؟

روش الکتروشیمیایی

بخش ۴

فصل ۱۸

معرفی الکتروشیمی

فصل ۱۹

کاربرد های استاندارد پتانسیل الکتروود

فصل ۲۰

کاربرد های تیتراسیون اکسایش و کاهش

فصل ۲۱

پتانسیل سنجی

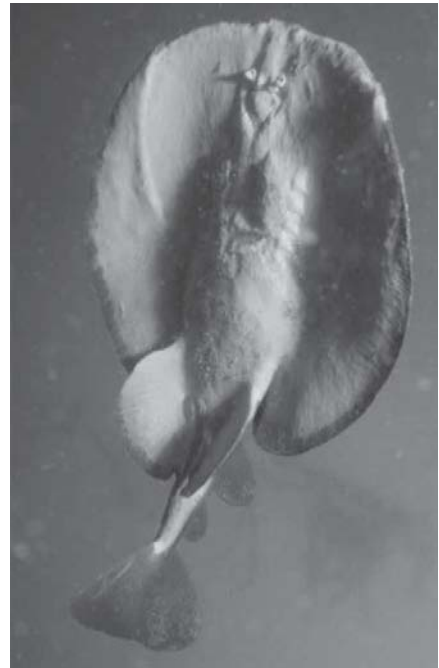
فصل ۲۲

حجم الکترولیز : وزن سنجی توسط الکتربسیته و کولن سنجی

فصل ۲۳

ولتاژ سنجی

از اولین روز های آزمایش های علمی ، کارگرانی مانند گالوانی ، ولتا و کاوندیش دریافتند که الکتریسیته به روش های شگفت انگیز و مهم در بافت حیوانات اثر دارد. ، به عنوان مثال بار الکتریسیته سبب انقباض عضلات می شود . شاید شگفتی بیشتر این است که حیوانات اندکی مانند اژدر ماهی به وسیله ی تجهیزات فیزیولوژیکی بار یا انرژی تولید می کنند . بیش از ۵۰ بیلیون از اعصاب انتهایی در باله های صاف اژدر ماهی روی قسمت های چپ و راست ، به سرعت استیل کولین ، روی بخش پشتی غشاء بال ها ترشح می کنند . استیل کولین سبب می شود یون سدیم در میان غشاء پخش شود ، یک کاتالیزور سریع از بار و اختلاف پتانسیل مربوط به آن یا ولتاژ در میان غشاء تولید می شود . اختلاف پتانسیل سپس تولید یک جریان الکتریسیته چند آمپری در محیط آب دریا می کند که ممکن است برای صید یا کشتن شکار یا کشف و نگهداری از دشمنان و یا راهنمایی استفاده شود .



دستگاه های طبیعی برای جداسازی بارها و ایجاد اختلاف پتانسیل الکتریکی نسبتا کمیاب است ، اما انسان ها جداسازی بار مکانیکی ، متالوژی و شیمیایی برای ایجاد سلولها و باتری های و سایر استفاده های سودمند ذخیره سازی بارهای دستگاهها را آموخته اند .

اکنون توجه ما به برخی از روش های تحلیلی که مبنی بر واکنش های اکسایش کاهش است ، می باشد . این ها روش هایی هستند که در فصل ۱۸ تا ۲۳ شرح داده شدند که شامل تیتروسنجی اکسایش و کاهش ، پتانسیل سنجی ، کولن سنجی ، وزن سنجی توسط الکتریسیته و ولتاژ سنجی می باشد . در این فصل ما مقدماتی اساسی از الکتروشیمی را معرفی می کنیم که برای فهم قاعده کلی این روش های کار ، لازم است .

در یک واکنش اکسایش / کاهش ، الکترون ها از یک واکنش دهنده به دیگری منتقل می شوند .

یک مثال اکسایش یون آهن (II) توسط یون سریم (IV) است. واکنش های اکسایش/کاهش

این واکنش توسط این معادله توصیف می شود : گاهی اوقات واکنش های

اکایش-کاهش نامیده میشوند.



در این واکنش یک الکترون از Fe^{2+} به Ce^{4+} به صورت یون Fe^{3+} و Ce^{3+} منتقل می شود . یک عامل کاهنده

یک الکترون ده است.

یک عامل اکسنده یک

الکترون پذیرا است.

ماده ای که کشش قوی ای برای الکترون ها دارد همچون Ce^{4+} یک عامل اکسنده یا اکسیدان نامیده می شود .

یک عامل کاهنده یا عامل احیا کننده همچون Fe^{2+} است که الکترون ها را از یک جز به جز دیگر می بخشد.

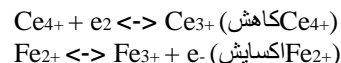
ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

نازگل خوش سیما

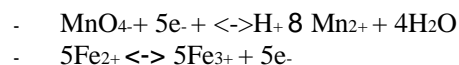
همانطور که Fe^{2+} الکترونهاى خود را به قسمت‌هاى مختلف اهدا میکند برای توضیح رفتار شیمیایی به انجام رسیده توسط معادله 1-18 ما معتقدیم که Fe^{2+} توسط Ce^{4+} اکسیده شده همانطور که Ce^{4+} توسط Fe^{2+} کاهش پیدا کرده است.

ما میتوانیم هر معادله ی کاهش-اکسایش را به ۲ واکنش تقسیم کنیم که در هر کدام مشخص می کند که کدام عضو الکترون گرفته و کدام عضو الکترون از دست داده است. برای مثال معادله ی 1-18 مجموع دو واکنش زیر است.

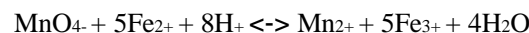


(این امر مهم است که بدانیم همان گونه که معادلات را برای نصفه واکنش می نویسیم کدام الکترون مصرف می شود و کدام تولید می شود. ما هیچگاه نمی توانیم یک واکنش نصفه را به طور تجربی مشاهده کنیم زیرا همیشه باید نصفه دیگر واکنش وجود داشته باشد تا به عنوان منبع الکترون یا گیرنده الکترون عمل کند در واقع هر کدام از نصفه واکنش ها منحصر" مفهوم تئوری دارند.)

- قوانین برای موازنه ی نصفه واکنش ها (بخش 1-18 را ببینید) همانند دیگر مدل واکنش ها است که تعداد اتمها ی هر عضو خالص در هر سمت معادله باید یکسان باشند بنا بر این برای اکسایش Fe^{2+} توسط MnO_4^{-} نصفه واکنش آن به این صورت است :

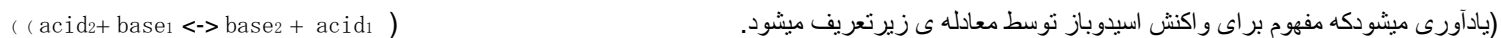


- در اولین نصفه واکنش ضرایب عناصر خالص در سمت چپ $2 = (+8 - 5 - 1)$ است که دقیقاً مثل ضرایب عناصر سمت راست است. توجه کنید که نصفه واکنش دوم را ضربدر ۵ کردیم که تعداد الکترونهاى از دست رفته توسط Fe^{2+} با تعداد الکترونهاى بدست آمده توسط MnO_4^{-} برابر شوند. سپس میتوانیم موازنه ی واکنش یونی عنصرهای خالص برای کل واکنش که شامل دو نصفه واکنش می شود را بنویسیم.



1-18A مقایسه ی واکنش کاهش اکسایش با واکنش های اسید بازی.

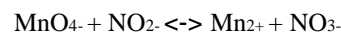
واکنش کاهش اکسایش را می توان متشابه مفهوم Bronsted-larg برای واکنش اسید و باز (قسمت ۹-۲ را ببینید) در نظر گرفت در هر دو مدل یک ذره اتمی یا بیشتر از یکی میتواند منتقل شود. از اهدا کننده به اهدا شونده.



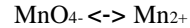
بخش ۱-۱۸

موازنه ی معادله اکسایش کاهش

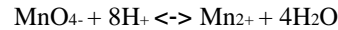
برای دانستن چگونگی موازنه واکنش اکسایش کاهش فهمیدن کل مفاهیم مرور شده در این فصل ضروری است. اگر چه این روش را شما از طریق آموزش دوره شیمی خواهید آموخت ما یک مرور کوچکی برای انجام چگونگی فرآیند برایتان انجام میدهیم. برای تمرین ما موازنه معادله فوق را بعد از اضافه کردن H^{+} , OH^{-} و یا در صورت لزوم H_2O انجام میدهیم.



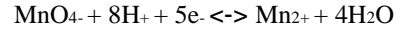
اولاً دو نصفه معادله را نوشته و موازنه می کنیم برای MnO_4^- می نویسیم.



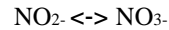
برای محاسبه ۴ تا اتم اکسیژن در سمت چپ معادله $4H_2O$ در سمت راست اضافه میکنیم سپس برای موازنه تعداد اتم های هیدروژن باید $8H^+$ را در سمت چپ ایجاد کنیم.



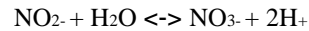
برای موازنه ضرایب باید ۵ تا الکترون به سمت چپ معادله اضافه کنیم. بنابر این :



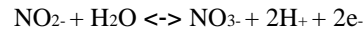
برای نصفه معادله ی دیگر:



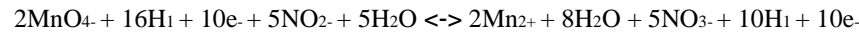
ما یک H_2O به سمت چپ معادله اضافه میکنیم برای تامین اکسیژن و $2H^+$ مورد نیاز برای موازنه هیدروژن در سمت راست :



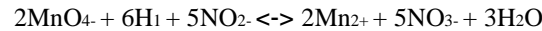
سپس دو الکترون به سمت راست معادله برای موازنه ی ضرایب اضافه میکنیم:



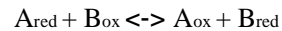
قبل از ترکیب کردن دو معادله باید معادله ی اول را ضربدر ۲ و معادله دوم را ضربدر ۵ کنیم تا تعداد الکترون های از دست داده برابر تعداد الکترونهاى گرفته شده شود. سپس دو نصفه واکنش را با هم ترکیب میکنیم:



این معادله را دوباره مرتب کرده و به معادله موازنه شده میرسیم:



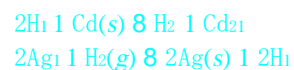
وجود الکترون در اکسایش و کاهش مثل پروتون در خنثی سازی است. وقتی اسید یک پروتون میدهد تبدیل به باز مزدوج میشود که قابلیت دریافت پروتون را دارد، که قابل مقایسه با عامل کاهش الکترون است که الکترون میدهد و تبدیل به عامل اکسایشی میشود که میتواند الکترون بگیرد. این محصول را میتوان اکسید مزدوج نامید اما این واژه به ندرت استفاده میشود. با این ایده در ذهنمان ما میتوانیم یک معادله کلی برای واکنش کاهش و اکسایش بنویسیم مثل :



در این واکنش B_{ox} فرم اکسید شده نوع است که از A_{red} الکترون گرفته تا به فرم جدید کاهش B_{red} برسد در همین حین کاهش A_{red} که در حال از دست دادن الکترون است به عامل اکسایش تبدیل میشود. همانطور که ما از مشاهدات شیمیایی میدانیم که اگر برابری در معادله ی 2-18 را بپذیریم میتوانیم ثابت کنیم که B_{ox} دریافت کننده ی الکترون بهتری است (اکسید قویتری است) نسبت به A_{ox} . همچنین A_{red} اهدا کننده ی الکترون کاهش دهنده بهتری نسبت به B_{red} است.

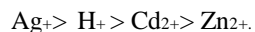
مثال ۱-۱۸

واکنشهای زیر خود به خودی و بنا بر دنباله سمت راست به این صورت نوشته می شود:



در باره نیروی Zn²⁺, Cd²⁺, Ag⁺, H⁺ به عنوان گیرنده الکترون (با عامل اکسایش) چه چیزی را میتوانیم نتیجه گیری کنیم؟

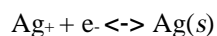
راه حل: واکنش دوم ثابت کرد که Ag⁺ گیرنده الکترون موثرتر و بهتری نسبت به H⁺ است: واکنش اول ثابت کرد که H⁺ موثرتر از Cd²⁺ است و نهایتاً واکنش سوم نشان میدهد که Cd²⁺ موثرتر از Zn²⁺ است بنابراین در باب نیروی اکسایش داریم:



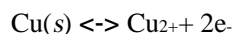
(یک توضیح جالب برای این واکنش، تکه ای مس در محلول نقره نیترات غوطه ور سازید. نتیجه ته نشینی نقره روی مس به حالت درخت نقره ای است. شکل ۱۸-۱ و صفحه فلزی ۱۰ را ببینید.)

18A-2 واکنش اکسایش کاهش در باطریهای الکتروشیمیایی

خیلی از واکنشهای اکسایش و کاهش میتوانند در دو روش از نظر فیزیکی کاملاً متفاوت هستند. در یکی از واکنشها با آوردن اکسیدان و کاهش دهنده در تماس مستقیم در یک ظرف مناسب و در واکنش دوم واکنش در یک باطری الکتروشیمیایی انجام میشود که واکنش دهنده ها در تماس مستقیم با یکدیگر قرار نمیگیرند. بهترین مثال برای تماس مستقیم "درخت نقره ای" معروف است که در این آزمایش تکه ای مس در محلول نقره ای نیترات غوطه ور شده است (شکل ۱۸-۱ دیده شود). یونهای نقره به سمت فلز منتقل می شوند و کاهش می یابند:



به طور همزمان مقدار برابری از مس اکسیده شده است:



با ضرب کردن نصفه واکنش نقره در ۲ و جمع کردن واکنش ها، ما یک معادله ی کلی فرآیند برای یونهای اصلی به دست می آوریم.



(۱۸-۳)

یک صورت منحصر به فرد از واکنش اکسایش کاهش انتقال الکترون است و بدین صورت یک واکنش اصلی یکسان می تواند دلیلی باشد که در باطری الکتروشیمیایی عامل اکسید کننده و عامل کاهش دهنده از نظر فیزیکی از همدیگر جدا هستند. شکل ۱۸-۲۰ نشان دهنده این توافق است. توجه داشته باشید که پل نمکی واکنش دهنده ها را از هم جدا میکند اما مانع برقراری تماس الکتریکی بین دو نصفه باطری میشود. وقتی ولتمتری با مقاومت داخلی بالا همانطور که گفته شده است متصل شود یا الکترودها در قسمت خارجی متصل نباشد گفته میشود که باطری مدار باز است و کل پتانسیل باطری انتقال داده میشود وقتی مدار باز است هیچ واکنش اصلی در باطری رخ نمیدهد اگر چه ما باید بدانیم باطری پتانسیل لازم برای انجام کار را دارد. ولتمتر ولتاژ بین دو الکترودها و یا مقدار اختلاف پتانسیل را اندازه گیری میکند این ولتاژ اندازه میل واکنش باطری برای انجام فرآیند برقراری تعادل است. در شکل ۱۸-b۲ باطری متصل است پس الکترونها میتوانند از مدار با مقاومت خارجی کم عبور کنند. انرژی پتانسیل باطری به انرژی الکتریکی برای روشن شدن لامپ و یاروشن کردن موتور یا راه انداختن دیگر دستگاههای الکتریکی تبدیل شده است. در باطری شکل ۱۸-b۲ در سمت چپ الکترودها فلز مس اکسیدان شده است و در سمت راست الکترودها یون نقره کاهش یافته است و الکترونها از مدار خارجی به سمت الکترودها نقره حرکت کرده اند. همینطور که واکنش پیش میرود پتانسیل باطری در حالت اولیه ۰/۴۱۲ V است وقتی مدار باز است به طور مداوم در حال کاهش است و در همین حین که واکنش کلی به سمت تعادل و برابری پیش میرود پتانسیل نیز به صفر نزدیک میشود. وقتی باطری در حال تعادل است واکنش فوق (از چپ به راست) به همان میزان انجام میشود که عکس این واکنش انجام میشود (از راست به چپ) و وقتی ولتاژ باطری صفر است باطری با ولتاژ صفر هیچ کاربردی ندارد همانطور که هر کس باطری خالی شده را در چراغ قوه یا لبتاپ میتواند بباید. وقتی باطری در شکل 18-b۲ به ولتاژ صفر میرسد غلظت یونهای Ca(II) و Ag(II) ارزشی برای ایجاد تعادل ثابت در معادله خواهد داشت که نقش مهمی

است همانطور که در معادلات ۴-۱۸ نشان داده شده است و در این حالت هیچ حرکت الکترونی اتفاق نخواهد افتاد این مسئله مهم است که بدانیم واکنش کلی و موقعیتش در ایجاد تعادل کاملاً مستقل از انجام واکنش است چه با واکنش مستقیم در محلول باشد چه واکنش غیر مستقیم در باطری الکتروشیمیایی باشد.

(پل نمکی عموماً برای جلوگیری از مخلوط شدن و تماس دو محلول الکترولیتی برای الکتروشیمی استفاده میشود. برای ایجاد باطری شیمیایی به طور معمول دو انتهای پل با قرص شیشه ای متخلخل یا با دیگر مواد نفوذپذیر برای جلوگیری از نفوذ مایع از قسمت های مختلف باطری به یکدیگر بسته میشود.)

(وقتی حلالیت پذیری AgNO_3 و CuSO_4 ۲۰۰٪ است پتانسیل باطری ۴۱۲٪ است همانطور که در شکل آمده است.)

(عبارت ثابت برابری برای واکنش در معادله ی ۳-۱۸ نمایش داده شده است $K_{eq} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]} = 4/1 * 10^{15}$ (18-4)

این عبارت در صورتی مورد استفاده است که با واکنش بین واکنش دهنده ها انجام شود و یا درون باطری الکتروشیمیایی)

(در تعادل دو نصفه واکنش در باطری برقرار است فقط درجه آنها برابر است.)

(الکترودها در باطری ها الکترولیتهای مشترک دارند که این نوع باطریها را به عنوان باطری های بدون مایع اتصال می‌شناسند برای مثال برای این نوع باطری شکل ۲-۱۹ و مثال ۷-۱۹ را داریم.)

18-B باطری های الکتروشیمیایی

ما میتوانیم تعادلات اکسایش کاهش را با اندازه گیری پتانسیل باطری الکتروشیمیایی که دو نصفه واکنش به وجود می‌آورند و در تعادل شرکت میکنند به راحتی مطالعه کنیم به همین دلیل ما باید تعدادی از خصوصیات باطریهای الکتروشیمیایی را در نظر بگیریم. یک باطری الکتروشیمیایی شامل دو هادی به نام الکتروود است هر کدام از اینها در یک محلول الکترولیت غوطه ور شده اند. در اکثر باطریها که برای ما جالب خواهند بود محلول اخاطه کننده دو الکتروود متفاوت است و باید از هم جدا باشند تا واکنش مستقیم بین واکنش دهنده ها جلوگیری شود. معمولترین روش برای جلوگیری از مخلوط شده قرار دادن پل نمکی است همانطور که شکل ۲-۱۸ نمایش داده شده است بین مخلولها رسانش برق از یک محلول الکترولیت به دیگری در اثر انتقال یونهای پتاسیم در پل در یک جهت و یونهای کلرید به سمت دیگر است. گرچه تماس مستقیم بین فلز مس و یون نقره ممنوع است.

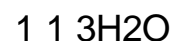
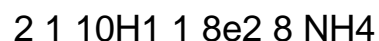
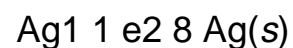
ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

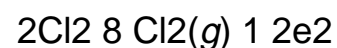
علی اصغر حسینی و سالار احمدی نژاد

کاتدها و آندها

کاتد در یک پیل الکتروشیمیایی الکترودی است که در آن کاهش رخ می دهد . آند الکترودی می باشد که در آن اکسیداسیون صورت می گیرد
نمونه هایی از واکنش های معمولی کاتدیک شامل موارد زیر است:



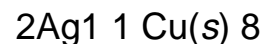
ما می توانیم با استفاده از پتانسیل مناسب برای یک الکتروود ساخته شده از یک ماده ی غیر واکنشی مانند پلاتینیم باعث بوجود آمدن واکنش مطلوبی شویم. توجه داشته باشید که کاهش در واکنش سوم نشان می دهد که آنیونهای می تواند به یک کاتد مهاجرت و NO_3^- کاهش می یابد.
واکنش آندیک نوعی عبارت است از:



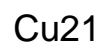
اولین واکنش مستلزم یک آند مسی است، اما دو واکنش دیگر را می توان در سطح الکتروود پلاتین خنثی انجام داد.

۱۸ ب-۲: انواع پیل های الکتروشیمی

پیل های الکتروشیمیایی گالوانیک یا الکترولیت می باشند. همچنین می توان آنها را تحت عنوان برگشت پذیر یا برگشت ناپذیر طبقه بندی نمود. پیل های گالوانیک، یا ولتائیک، انرژی الکتریکی را ذخیره می کنند. باتری ها معمولا از چند پیل گالوانیک بصورت سری های مرتبط ساخته می شوند تا ولتاژهای بالاتری نسبت به یک پیل منفرد بتوانند تولید کنند. در چنین پیل هایی واکنشها در دو الکتروود تمایل دارند بطور همزمان حرکت کنند و از طریق یک کانداکتور خارجی جریان الکترونها را از آند به کاتد ۲-۱۸ نشان داده شده نمایشگر یک پیل گالوانیکی است که z تولید نمایند. پیلی که در شکل ه. ۷ که پتانسیل حدود ۰/۴۱۲ را دارد. الکتروود نقره ای با توجه به الکتروود مس در این پیل مثبت است. الکتروود مسی که با توجه به الکتروود نقره ای منفی است، هنگام تخلیه پیل پتانسیل منبع الکترونها را به مدار خارجی دارد. پیل شکل ۲-۱۸ ب همان پیل گالوانیکی است، اما در حال حاضر تحت تخلیه است به طوری که الکترون ها از طریق مدار خارجی از الکتروود مسی به الکتروود نقره ای حرکت می کنند. زمان تخلیه، از آنجایی که کاهش Ag^+ در اینجا رخ می دهد الکتروود نقره ای کاتد است. بدلیل اکسیداسیون Cu ها در این الکتروود الکتروود مس آنود است. پیل های گالوانیک خود به خود عمل می کنند، و واکنش خالص طی دوره ی تخلیه واکنش همزمان پیل نامیده میشود. برای پیل شکل ۲-۱۸ ب واکنش همزمانی پیل واکنشی است که بوسیله معادله ۳-۱۸ ارایه می شود. یعنی:

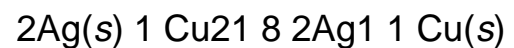


1



یک پیل الکترولیت، در مقایسه با یک پیل ولتائیک، به یک منبع خارجی انرژی الکتریکی برای عملیات نیاز دارد. با اتصال پایانه مثبت یک ولتاژ خارجی با پتانسیلی بیشتر از ۰/۴۱۲ ولتاژ به الکتروود نقره ای و پایانه ی مثبت منبع، پیل شکل ۱۸-۲ را می توان به عنوان یک پیل الکترولیت بکار گرفت. از

منبع به الکتروود مس، همانطور که در شکل نشان داده شده است ۱۸-۲. از آنجا که پایانه منفی منبع ولتاژ خارجی غنی از الکترون می باشد، در صورتی که کاهش Cu^{2+} برای Cu اتفاق بیفتد، جریان بوسیله ی اکسایش Ag ها تا Ag^+ در الکتروود دست راست حفظ می شود که الکترونها ی تولید می کند که به سمت پایانه مثبت منبع ولتاژ جریان دارند. یادآور می شود که در پیل الکترولیکی، جهت جریان بر عکس جهت جریان در پیل گالوانیک شکل ۱۸-۲ ب است و همچنین واکنش الکتروودهای آنها نیز بر عکس می باشد. الکتروود نقره ای مجبور است به آنود تبدیل شود. وقتی ولتاژی بالاتر از ولتاژ پیل گالوانیک باشد واکنش خالصی که اتفاق می افتد متضاد با واکنش پیل همزمان است. به عبارت دیگر:



پیل شکل ۱۸-۲ مثالی از یک پیل برگشت پذیر است، که در آن زمان تغییر جهت جریان الکترون جهت واکنش الکتروشیمیایی برعکس می شود. در یک پیل برگشت ناپذیر تغییر جهت جریان باعث می شود نیمه واکنشهای کاملاً متفاوتی در یک یا هر دو الکترون اتفاق افتد. باطری ذخیره ی اسیدی در یک اتومبیل نمونه ی متداولی از سری پیل های برگشت پذیر می باشد. وقتی یک شارژر بیرونی یا ژنراتور باطری را شارژ کند، پیل های آن الکترولیک هستند اما زمانی که برای چراغهای جلو ماشین، رادیو یا افروزش (احتراق) استفاده شود، پیل های آن گالوانیک هستند.

۱۸-ب-۳. بازنمایی شماتیک پیل ها

شیمییدانها غالباً از یک علامت گذاری مختصر برای توصیف پیل های الکتروشیمیایی استفاده می کنند. برای مثال، در شکل ۱۸-۲ الف پیل مورد نظر بوسیله فرمول زیر توصیف می شود:



بطور قراردادی یک خط عمودی منفرد مرز فاز را نشان می دهد که در آن پتانسیلی بوجود می آید. برای مثال، اولین خط عمودی در این ترسیم پتانسیلی را نشان می دهد که در مرز فاز بین الکتروود مس

و محلول سولفات مس بوجود می آید. خطوگ دوگانه ی عمودی شکل مرزهای دو فازی را نشان می دهد که انتهای هر یک به پل نمکی می رسد. پتانسیل مایع-بندی در هر یک از این واسطه ها وجود دارد. این پتانسیل اتصالی در نتیجه ی تفاوت های موجود در نسبت های است که در آنها یونها در محفظه های پیل و پل نمک به همه ی میانجی ها مهاجرت می کنند. یک پتانسیل مایع-بند می تواند به اندازه ی چندین درصد ولت افزایش یابد اما اگر الکتروولیت در پل نمک آنیون و یک کاتیون داشته باشد که تقریباً به همان نسبت مهاجرت کنند، درصد فوق می تواند کوچک و قابل اغماض باشد. محلول اشباع شده ی کلرید پتاسیم الکتروولیتی است که در سطح گسترده ای استفاده می شود. این الکتروولیت می تواند پتانسیل اتصال را تعداد اندکی میلی وات کاهش می دهد. بدین منظور، ما نقش پتانسیلهای مایع-بند را برای کل پتانسیل پیل نادیده خواهیم گرفت. علاوه بر این، چند نمونه پیل بدون مایع-بند وجود دارد و بنابراین به پل نمک نیازی نیست.

راه جایگزین نمایش پیل در شکل ۲-۱۸ ب به صورت فرمول زیر نوشته می شود.



در این توصیف، ترکیب های مورد استفاده برای تدارک پیل مورد نظر بجای شرکت کننده های فعال در نیمه واکنشها نشان داده می شوند.

۱۸-ب-۴ جریانها در پیل های الکتروشیمیایی

شکل ۱۸-۳ حرکت حامل های مختلف در یک پیل گالوانیک گی دوره تخلیه را نشان می دهد. الکترودها به یک سیم وصل می شوند بطوریکه واکنش همزمان پیل اتفاق می افتد. شارژ از طریق چنین پیل الکتروشیمیایی بوسیله سه مکانیزم زیر انجام می شود:

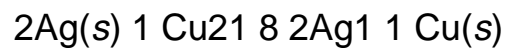
۱. الکترونها شارژ را درون الکترودها و کانداکتور خارجی حمل می کنند.

۲. آنیونها و کاتونها حامل های شارژ درون پیل هستند.

۳. هدایت یونیک محلول نسبت به هدایت الکترونیک در الکترودها بوسیله واکنش کاهش در کاتد و واکنش اکسایش در آند ، دو برابر می شود.

۱۸پ. پتانسیلهای الکترودها

تفاوت پتانسیل بین الکترودها پیل در شکل ۱۸-۴ الف مشخصه یا مقیاس گرایش به واکنش است:



در واقع مشخصه ی فوق از یک حالت غیر تعادلی به شرایط تعادل انجام می شود. پتانسیل پیل E_{CELL} به انرژی آزاد شده از واکنش ΔG مربوط می شود:

$$\Delta G = -nFE_{cell} \quad (18-6)$$

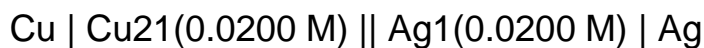
اگر واکنش گرما و فراورده ها در حالتی استاندارد باشند، پتانسیل پیل حاصله پتانسیل پیل استاندارد نامیده می شود. کمیت دوم به شارژ انرژی آزاد استاندارد مربوط می شود و آنگاه در صورتی که R گاز ثابت و T دمای مطلق باشد، تعادل ثابت به شکل زیر است:

$$\Delta G = -nFE_{cell} = -RT \ln K_{eq}$$

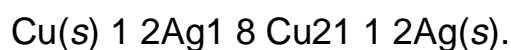
۱۸پ-۱ قرارداد نشانه ها برای پتانسیلهای پیل

وقتی ما یک واکنش شیمیایی نرمال را بررسی می کنیم، از واکنشی صحبت می کنیم که از واکنش گرهای سمت چپ پیکان به فراورده های سمت راست رخ می دهد. بر اساس اتحادیه ی بین المللی قرارداد علائم شیمی محض و کاربردی ، وقتی یک پیل الکتروشیمیایی و پتانسیل حاصل آن را بررسی کنیم رخداد واکنش پیل را در یک مسیر معین نیز بررسی می کنیم. قرارداد یا کنوانسیون پیل ها قانون **plus right** نامیده می شود. این قانون بیانگر اینست که ما همیشه پتانسیل پیل را بوسیله اتصال طرف مثبت رابط برق و تلسنج به طرف راست الکترودها و طرف چپ ولت سنج به سمت راست الکترودها ، اندازه گیری می کنیم. اگر ما همیشه از این قرار

داد پیروی کنیم ، مقدار E_{CELL} بیانگر گرایش واکنش پیل به رخداد همزمان آن است که از چپ به راست در عبارت زیر بیان می شود.



به عبارت دیگر با ملاحظه ی اکسایش Cu^{2+} و کاهش Ag^{+} واکنش فوق را می توان بصورت زیر بیان نمود:



مفاهیم کنوانسیون IUPAC

چند مفهوم برای قرارداد نشانه ها یا علائم وجود دارد که چندان شفاف نیستند. نخست، اگر E_{CELL}

مثبت باشد، با توجه به الکترود سمت چپ و تغییر انرژی آزاد برای واکنش در جهت منفی مطابق معادله ی ۱۸-۶، الکترود سمت راست مثبت است.

از این رو، اگر میدان پیل کوتاه باشد یا به وسیله ای وصل باشد، واکنش فوق در مسیر مورد نظر همزمان اتفاق می افتد.

کنوانسیون IUPAC با علائمی هماهنگ است که الکترودها عملاً در یک پیل گالوانیک نوعه می یابند. یعنی، در پیل Cu/Ag شکل ۱۸-۴،

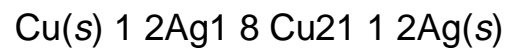
الکترود Cu بخاطر گرایش Cu به اکسایش منفی است و الکترود Ag بخاطر به کاهش Ag^{+} به Ag با کمبود الکترون مواجه

است و منفی می باشد. از آنجا که پیل پیل گالوانیک بطور همزمان تخلیه ی شار

پتانسیل پیل اندازه گیری شده $E_{cell} = 520.412 \text{ V}$ می باشد و واکنش بررسی شده در فرمول زیر بیان می شود:

$$2\text{Ag}(s) + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{Cu}(s)$$

این واکنش از نوع واکنش همزمانی پیل نیست زیرا E_{cell} منفی است و بنابراین ΔG مثبت می باشد. تأثیری روی پیل ندارد که کدام الکترون بطور شماتیک در سمت راست نوشته شود و کدامیک در سمت چپ نوشته شود. واکنش همزمان پیل همواره بصورت زیر است:



مطابق کنوانسیون ، ما فقط پیل را به روشی استاندارد اندازه گیری می کنیم و واکنش پیل را در جهتی استاندارد بررسی می کنیم. در پایان، تاکید ما بر این نکته است که ، صرف نظر از چگونگی نگارش شماتیک پیل یا تنظیم پیل در آزمایشگاه ، اگر ما سیمی یا مداری با مقاومت پایین به پیل متصل کنیم ، واکنش همزمان پیل اتفاق خواهد افتاد. تنها راه دستیابی به واکنش معکوس اتصال به منبع ولتاژ خارجی است و اینکه واکنش کنترلیتی $2\text{Ag}(s) \quad | \quad \text{Cu}^{2+} \quad || \quad 2\text{Ag}^+ \quad | \quad \text{Cu}(s)$ را ایجاد کنیم.

پتانسیل های نیم-پیل

پتانسیل یک پیل مطابق شکل ۱۸-۴ الف بیانگر تفاوت بین دو پتانسیل نیم-پیل یا تک الکترو است، یکی از آنها با نیمه واکنش در الکترو است و ارتباط است و دیگری با نیم واکنش در الکترو دست-چپ مربوط است. مطابق کنوانسیون نشانه های IUPAC ، مادامی که پتانسیل مایع-بند قابل اغماض باشد یا اتصال مایعی وجود نداشته باشد، ما می توانیم پتانسیل E_{cell} پیل را بصورت زیر می نویسیم:



اگر چه ما نمی توانیم پتانسیل های مطلق الکتروها را تعیین کنیم ، می توانیم به آسانی پتانسیلهای الکترو نسبی را تعیین نماییم. برای مثال اگر الکترو مسی پیل را مطابق شکل ۱۸-۲ با یک الکترو کادمیوم معلق در محلول سولفات کادمیوم جایگزین کنیم ، ولت سنج حدود ۰٫۷ ولت مثبت تر از پیل اصلی نشان می دهد. از آنجاییکه بخش دست راستی بدون هشدار باقی می ماند، ما به این نتیجه می رسیم که پتانسیل نیم پیل برای کادمیوم تقریباً ۰٫۷ کمتر از پتانسیل مس است. با جایگزینی سایر الکتروها، در حالیکه یکی از الکتروها شارژ شده نیست، ما می توانیم جدول پتانسیل های نسبی را بسازیم.

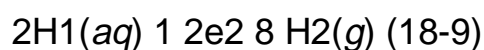
تخلیه شارژ یک پیل گالوانیک

پیل گالوانیک شکل ۱۸-۴ الف. در حالت غیر تعادلی است زیرا مقاومت بسیار بالا ولت سنج بطور معناداری از تخلیه شارژ پیل جلوگیری می کند. بنابراین وقتی ما پتانسیل پیل را اندازه گیری می کنیم ، هیچ واکنشی اتفاق نمی افتد و اگر بخواهیم می توانیم گرایش واکنش به رخ دادن را اندازه گیری می کنیم. برای پیل Cu/Ag با غلظت های نشان داده شده، پتانسیل پیل اندازه گیری شده تحت شرایط میدان باز $+0.417$ ولت است. اگر ما اجازه دهیم با جایگزین کردن سنجشگر جریان با مقاومت پایین بجای ولت متر مطابق شکل ۱۸-۴ ب. پیل تخلیه ی شارژ شود، واکنش همزمان پیل اتفاق می افتد. جریان بالا بمرور زمان کاهش می یابد. مطابق شکل ۱۸-۴ پ. وقتی تعادل حاصل شود، جریان خالصی در پیل وجود ندارد و پتانسیل پیل برابر صفر ولت است. آنگاه غلظت یون مس در تعادل 0.0300 M می باشد، درحالی که غلظت یون تا 2.7×10^{-29} کاهش می یابد.

۱۸-۲ الکترو مرجع استاندارد هیدروژن

برای اینکه داده های نسبی پتانسیل الکتروود بطور گسترده ای کاربردی و مفید باشند، ما باید نصف-پیل مرجع مقبولی داشته باشیم. ساختن چنین الکتروودی باید آسان، برگشت پذیر و در سطح بالایی قابل باز تولید باشد. الکتروود هیدروژن استاندارد باید مشخصات موردنظر را داشته باشد و طی سالها زیادی در سراسر دنیا بعنوان الکتروود استاندارد جهانی استفاده شده است. الکتروود فوق یک الکتروود گازی نوعی است.

شکل ۶-۱۸ تنظیم فیزیکی یک الکتروود هیدروژنی را نشان می دهد. کانداکتور فلزی تکه ای از یک پلاتینیم است که پوشش داده شده یا برای افزایش منطقه ی با سطح معین آن با پلاتین بخوبی تقسیم شده پلاتینی گردد. این الکتروود در یک محلول اسید آبی شناخته شده فرو داده می شود. محلول فوق با هیدروژن در حالت اشباع نگه داشته می شود. پلاتینیوم در واکنش الکتروشیمیایی مورد نظر نقشی ندارد. نیمه واکنش مسئول پتانسیل فوق که با این الکتروود بوجود آمده بصورت زیر است:



الکتروود هیدروژنی شکل ۶-۱۸ را می توان به شکل شماتیک در فرمول زیر نشان داد:



در شکل ۶-۱۸ ، با داشتن فشار جزئی اتمسفر و اینکه غلظت یون هیدروژن در محلول $5 \times \text{M}$ است می توان هیدروژن فرمول را مشخص نمود. الکتروود هیدروژن برگشت پذیر است.

پتانسیل الکتروود هیدروژن به دما و فعالیت های یون هیدروژن و هیدروژن مولکولی در محلول بستگی دارد.

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

تینا خادم مسجد

۴- پتانسیل الکتروود استاندارد مستقل از تعداد مول واکنش دهنده و محصول در تعادل نیم واکنش می باشد.



بنابراین، الکتروود استاندارد بالقوه برای نیم واکنش اگر آنرا به شکل



بنویسیم تغییر نمی کند.

توجه داشته باشید، با این حال، که معادله نرنست باید با نیم واکنش مطابقت داشته باشد. برای مورد اول، آن به شکل

$$E = 0.771 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

و در مورد دوم

$$\begin{aligned} E &= 0.771 - \frac{0.0592}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^5}{[\text{Fe}^{3+}]^5} = 0.771 - \frac{0.0592}{5} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)^5 \\ &= 0.771 - \frac{5 \times 0.0592}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \end{aligned}$$

خواهد بود.

۵- پتانسیل الکتروود مثبت نشان می دهد که نیم واکنش در سوال با توجه به استاندارد الکتروود هیدروژن نیم واکنش به طور خود به خودی است. به عبارت دیگر، اکسیدان در نیم واکنش اکسید قوی تر از یون هیدروژن است. علامت منفی نشان دهنده جهت مخالف است.

۶- پتانسیل الکتروود استاندارد برای نیم واکنش به درجه حرارت وابسته نیست. اطلاعات پتانسیل الکتروود استاندارد برای تعداد زیادی از نیم واکنش ها در دسترس هستند. بسیاری به طور مستقیم از اندازه گیری های الکتروشیمیایی مشخص شده اند. بقیه از مطالعات تعادل اکسایش / کاهش سیستم و از داده های حرارتی در ارتباط با چنین واکنش هایی محاسبه شده است.

جدول ۱۸-۱ شامل الکتروود اطلاعات پتانسیل استاندارد برای چند نیم واکنش بوده که ما در صفحات بعد آنرا مورد توجه قرار می دهیم. لیست گسترده تر در ضمیمه ۵ دیده می شود. جدول ۱۸-۱ و ضمیمه ۵ نشان دهنده دوروش معمول برای جدول بندی استاندارد اطلاعات بالقوه است. در جدول ۱۸-۱، پتانسیل ها در کاهش نظم عددی ذکر شده اند. در نتیجه، گونه های بخش بالای سمت چپ موثر ترین پذیرنده های الکترون بوده، با توجه به ارزش مثبت زیادی که می گیرند. بنابراین آنها از قوی ترین اکسید کننده ها می باشد. همانطور که ما به سمت چپ چنین

جدولی ادامه می دهیم، گونه های متوالی به عنوان یک پذیرنده الکترون بالاتر از آن کمتر موثر است. واکنش نیمه سلول در پایین جدول تمایل کم و یا بدون تمایل نسبت به وقوع به گونه ای که نوشته شده اند دارند. از سوی دیگر، آنها تمایل دارند که در جهت مخالف رخ دهند. موثر ترین عوامل کاهش دهنده، در نتیجه، آن گونه هایی اند که در بخش سمت راست پایین تر از جدول ظاهر می شوند.

TABLE 18-1

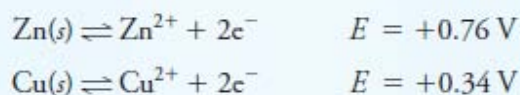
Standard Electrode Potentials*	
Reaction	E° at 25°C, V
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.359
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
$\text{Br}_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.087
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.065
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s)$	+0.799
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.771
$\text{I}_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	+0.536
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$	+0.337
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.334
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(l) + 2\text{Cl}^-$	+0.268
$\text{AgCl}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-$	+0.222
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0.017
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(g)$	0.000
$\text{AgI}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{I}^-$	-0.151
$\text{PbSO}_4 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}$	-0.350
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}(s)$	-0.403
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}(s)$	-0.763

*See Appendix 5 for a more extensive list.

خواص ۴-۱۸

کنوانسیون علائم در ادبیات قدیمی تر

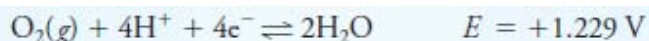
آثار مرجع، به خصوص کسانی که قبل از سال ۱۹۵۳ منتشر شده اند، اغلب حاوی جدول بندی پتانسیل الکتروود بوده که در هماهنگی با پیشنهادات IUPAC نیست. برای مثال، در یک منبع کلاسیک از داده های استاندارد بالقوه توسط لاتیمر، ما قادر به یافتن معادله زیر است.



برای تبدیل این پتانسیل اکسیداسیون به الکتروود پتانسیل به گونه ای که توسط کنوانسیون IUPAC تعریف شده، ما باید به طور ذهنی (۱) نیمه واکنش ها را به عنوان کاهش بیان نموده و (۲) نشانه های پتانسیل ها را تغییر دهیم. کنوانسیون علامت مورد استفاده در جدول بندی پتانسیل الکتروود ممکن است به صراحت اعلام نشده باشد. اگر چه این اطلاعات می تواند، با این حال، با توجه به جهت و نشانه ی پتانسیل

برای یک نیم واکنش آشنا استنباط شود. اگر نشانه با کنوانسیون IUPAC مطابقت داشت، جدول را می توان مورد استفاده قرار داد. اگر نه، نشانه ها باید معکوس شوند.

برای مثال واکنش



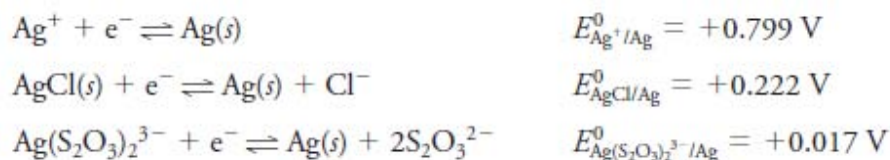
به طور خود به خودی با توجه به الکتروستاتیک استاندارد هیدروژن رخ می دهد و در نتیجه حامل یک نشانه مثبت خواهد بود. اگر پتانسیل برای این نیم واکنش در یک جدول منفی باشد، آن را و تمام ظرفیت های دیگر را باید در 1- ضرب کنیم.

تلفیق داده های الکترو پتانسیل، مانند نمونه ای که در جدول ۱۸-۱ نشان داده شده، به شیمی دان ها بینشی کیفی در مورد میزان و جهت واکنش های انتقال الکترون می دهد. به عنوان مثال، پتانسیل استاندارد برای نقره (I) (10.799 V) مثبت تر از آن برای مس (II) (10.337 V) می باشد. بنابراین نتیجه می گیریم که تکه ای از مس غوطه ور در یک محلول نقره (I) باعث کاهش آن یون و اکسیداسیون مس می شود. از سوی دیگر، ما هیچ واکنشی را نمیتوانیم انتظار داشته باشیم اگر ما یک قطعه از نقره را در محلول مس (II) قرار دهیم.

در مقابل داده های جدول ۱۸-۱، پتانسیل استاندارد در ضمیمه ۵ بر اساس حروف الفبای عناصر مرتب شده که موجب سهولت قرار دادن داده برای یک الکتروستاتیک شده در واکنش می گردد.

سیستم های محتوی رسوبات یا یون های مجتمع

در جدول ۱۸-۱، ما چندین ورودی مربوط به نقره (I) از جمله



یافتیم.

هر یک پتانسیل یک الکتروستاتیک نقره ای را در محیطی متفاوت نشان می دهد. اجازه دهید تا ببینیم چگونه سه پتانسیل به هم مربوط می شوند.

اصطلاح نرنست برای نیم واکنش اول

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

است.

شکل ۱۸-۹ اندازه گیری پتانسیل الکتروود استاندارد برای الکتروود AgCl/Ag را نشان می دهد. اگر ما در همان راه ادامه دهیم، ما می توانیم یک عبارت برای پتانسیل الکتروود استاندارد برای کاهش مجتمع تیو سولفات از یون نقره به تصویر کشیده که در تعادل سوم در آغاز این بخش نشان داده شده است .

در این مورد پتانسیل استاندارد از فرمول زیر بدست می آید :

$$E_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}/\text{Ag}}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - 0.0592 \log \beta_2$$

که در آن β_2 ثابت تشکیل برای کامپلکس است. و آن،

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}$$

است.

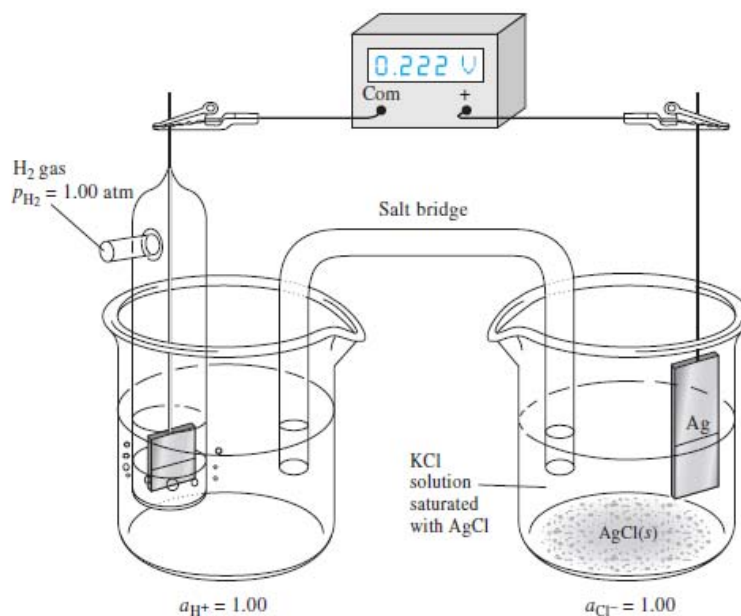
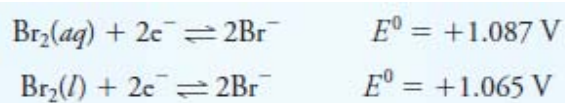


Figure 18-9 Measurement of the standard electrode potential for an Ag/AgCl electrode.

ویژگی ۱۸-۵

در جدول ۱۸-۱، داده های زیر برای BR_2 را پیدا می کنیم:



پتانسیل استاندارد دوم تنها با محلول های اشباع BR2 اعمال شده و در مورد محلول های غیر اشباع صادق نمی باشد. شما باید ۱,۰۶۵ V برای محاسبه استفاده پتانسیل الکتروود از یک محلول ۰,۰۱۰۰ M از KBr استفاده نمود که با BR2 و در تماس با مایع اضافی قرار بگیرد. در چنین موردی:

$$E = 1.065 - \frac{0.0592}{2} \log [\text{Br}^-]^2 = 1.065 - \frac{0.0592}{2} \log (0.0100)^2$$

$$= 1.065 - \frac{0.0592}{2} \times (-4.00) = 1.183 \text{ V}$$

در این محاسبه، هیچ واژه ای برای BR2 در واحد لگاریتمی به نظر نمی رسد زیرا که آن مایع خالص اضافی است (فعالیت واحد). پتانسیل الکتروود استاندارد نشان داده شده در اولین مدخل برای BR2 (AQ) فرضی است چرا که حلالیت BR2 در ۲۵ C ° تنها در حدود ۰,۱۸ M است. بنابراین، ارزش ثبت شده ۱,۰۸۷ V بر پایه سیستمی که - در شرایط تعریف ما از E0- نمی توان به طور تجربی تشخیص داده شود. با این وجود، پتانسیل فرضی ما اجازه ی محاسبه ی پتانسیل الکتروود برای محلول های غیر اشباع در BR2 را می دهد.

برای مثال، اگر ما مایل به محاسبه پتانسیل الکتروود برای یک محلول ۰,۰۱۰۰ M در KBr و ۰,۰۰۱۰۰ M در BR2 باشیم، ما خواهیم نوشت:

$$E = 1.087 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Br}^-]^2}{[\text{Br}_2(aq)]} = 1.087 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(0.0100)^2}{0.00100}$$

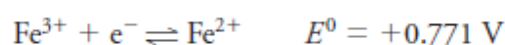
$$= 1.087 - \frac{0.0592}{2} \log 0.100 = 1.117 \text{ V}$$

محدودیت ها در استفاده از پتانسیل الکتروود استاندارد

ما پتانسیل الکتروود استاندارد را در سراسر بقیه این متن برای محاسبه پتانسیل های همراه و ثابت تعادل برای واکنش اکایش - کاهش و همچنین برای محاسبه داده های منحنی تیتراسیون اکسایش کاهش استفاده خواهیم کرد. شما باید آگاه باشید که چنین محاسباتی گاهی اوقات به نتایجی که اختلاف معنی داری با آنچه شما در آزمایشگاه به دست می آورید منجر می شود. دو منبع اصلی برای این تفاوت ها وجود دارد: (۱) ضرورت استفاده از غلظت در عوض فعالیت ها در معادله نرنست و (۲) عدم موفقیت در به حساب آوردن دیگر معادلات مانند تفکیک، انجمن، تشکیل کمپلکس، و سالوالیسیس. با این حال، اندازه گیری پتانسیل الکتروود می تواند به ما اجازه بررسی این تعادل و تعیین ثابت های تعادل خود را بدهد.

استفاده از غلظت به جای فعالیت ها

اکثر واکنشهای اکسایش / کاهش در محلول هایی انجام شده اند که دارای نقاط قوت یونی بالایی هستند که ضرایب فعالیت را نمیتوان از طریق معادله Hückel-Debye به دست آورد (نگاه کنید به معادله ۱۰-۵، بخش B-2۱۰). اشتباهات عمده امکان وقوع دارند اگر از غلظت در معادله نرنست به جای فعالیت استفاده شود. به عنوان مثال، پتانسیل استاندارد برای نیم واکنش



۱۰,۷۷۱ V است. هنگامی که پتانسیل یک الکتروود پلاتین غوطه ور در یک محلول $M \cdot 10^{-4}$ در یون آهن (III)، یون آهن (II)، و اسید پرکلریک در برابر یک الکتروود هیدروژن استاندارد اندازه گیری شود، با توجه به پیش بینی تئوری ها عددی نزدیک به ۱۰,۷۷ V به دست خواهد آمد. اگر، با این حال، اسید پرکلریک به این مخلوط اضافه شده تا غلظت اسید به ۰,۱ M برسد، پتانسیل به حدود ۱۰,۷۵ V کاهش خواهد یافت.