

# شیمی تجزیه (جلد اول)

مجموعه شیمی

دکتر مجید سلیمانی

مؤسسه آموزش عالی آزاد پارسه

پارسه



### فصل اول: آمار در شیمی

- ۱ - ۱ - ارزیابی اعتبار داده‌های تجزیه‌ای ..... ۱  
۱ - ۲ - کاربردهای آمار ..... ۹  
۱ - ۳ - انتشار خطاها در محاسبات جبری ..... ۱۶  
۱ - ۴ - قرارداد ارقام با معنی ..... ۱۸  
۱ - ۵ - تست‌های طبقه‌بندی شده ..... ۲۱

### فصل دوم: اسیدها، بازها، نمک‌ها و تعادلهای هم‌زمان

- ۲ - ۱ - تعریف اسیدها و بازها ..... ۳۲  
۲ - ۲ - اسیدها ..... ۳۵  
۲ - ۳ - بازها ..... ۳۸  
۲ - ۴ - نمک‌ها ..... ۳۹  
۲ - ۵ - بافرها (تامپونها) یا محلول‌های مقاوم ..... ۴۳  
۲ - ۶ - تیتراسیون‌های اسیدی - بازی ..... ۴۶  
۲ - ۷ - تیتراسیون‌های اسیدی - بازی در حلال‌های غیر آبیکی ..... ۴۹  
۲ - ۸ - تست‌های طبقه‌بندی شده ..... ۵۱

### فصل سوم: رسوب‌ها و واکنش‌های رسوبی

- ۳ - ۱ - رسوب ..... ۷۰  
۳ - ۲ - اثر پارامترهای محیط روی حلالیت رسوب ..... ۷۱  
۳ - ۳ - تیتراسیون‌های رسوبی ..... ۷۷  
۳ - ۴ - شناساگرها در تیتراسیون‌های رسوبی ..... ۷۷  
۳ - ۵ - تست‌های طبقه‌بندی شده ..... ۸۱

### فصل چهارم: گراویمتری (وزن‌سنجی)

- ۴ - ۱ - انواع رسوب‌ها ..... ۹۴

۹۵	۲-۴ - پارامترهای مؤثر بر اندازه ذرات یک رسوب در حال تشکیل
۹۵	۳-۴ - فوق اشباع نسبی
۹۶	۴-۴ - مراحل تشکیل یک رسوب
۹۸	۵-۴ - لخته شدن رسوب‌های کلوییدی
۹۸	۶-۴ - ناخالصیهای کریستالی
۹۹	۷-۴ - تکنیک رسوب‌گیری از محیط هموزن
۱۰۰	۸-۴ - تست‌های طبقه‌بندی شده

### فصل پنجم : کمپلکسها و کمپلکسومتری

۱۰۳	۱-۵ - تعریف کمپلکس
۱۰۳	۲-۵ - تعریف کمپلکسومتری
۱۰۴	۳-۵ - شلاتها (کلیت‌ها)
۱۰۵	۴-۵ - تیتراسیون‌های شلاتومتری
۱۰۵	۵-۵ - اثر PH محیط روی تیتراسیون‌های شلاتومتری
۱۰۷	۶-۵ - اثر واکنش جانبی تشکیل کمپلکس بر تیتراسیون‌های شلاتومتری
۱۰۸	۷-۵ - اندیکانورها در تیتراسیون‌های شلاتومتری
۱۰۹	۸-۵ - انواع روش‌های تیتراسیون کمپلکسومتری
۱۱۲	۹-۵ - تست‌های طبقه‌بندی شده

### قسمت دوم: الکتروشیمی

#### فصل اول: مقدمه‌ای بر الکتروشیمی

۱۲۱	۱-۱ - انواع پیل‌ها
۱۲۳	۲-۱ - ماهیت پتانسیل الکتروود
۱۲۳	۳-۱ - الکتروود استاندارد هیدروژن ( SHE )
۱۲۳	۴-۱ - قرارداد پتانسیل الکتروود
۱۲۴	۵-۱ - قرارداد پتانسیل الکتروود استاندارد
۱۲۴	۶-۱ - پارامترهای مؤثر بر پتانسیل یک الکتروود
۱۲۵	۱-۶-۱ - اثر تشکیل شدن یک رسوب بر پتانسیل الکتروود
۱۲۶	۲-۶-۱ - اثر تفکیک شدن اسیدها بر پتانسیل الکتروود پلاتین
۱۲۷	۳-۶-۱ - اثر تشکیل شدن یک کمپلکس بر پتانسیل الکتروود
۱۲۸	۷-۱ - محدودیت‌های پتانسیل الکتروود استاندارد
۱۲۸	۸-۱ - پتانسیل فرمال یا مشروط
۱۲۸	۹-۱ - نمودار لاتیمر
۱۳۰	۱۰-۱ - تست‌های طبقه‌بندی شده

#### فصل دوم : پتانسیومتری

۱۴۱	۱-۲ - الکترودهای مرجع
۱۴۳	۲-۲ - الکترودهای شناساگر
۱۴۳	۱-۲-۲ - الکترودهای شناساگر فلزی
۱۴۵	۴-۲ - پتانسیل اتصال مایع
۱۴۵	۲-۲-۲ - الکترودهای شناساگر غشایی
۱۴۶	۳-۲ - پتانسیل مرزی
۱۴۷	۱-۲-۲-۲ - الکترودهای شیشه‌ای
۱۵۰	۲-۲-۲-۲ - الکترودهای غشاء جامد
۱۵۰	۳-۲-۲-۲ - الکترودهای غشاء مایع
۱۵۱	۴-۲-۲-۲ - الکترودهای گازسنج
۱۵۱	۵-۲-۲-۲ - الکترودهای آنزیمی یا بیوسنسورها
۱۵۲	۵-۲ - ضریب گزینش پذیری
۱۵۲	۶-۲ - روش‌های پتانسیومتری

۱۵۲.....	۲-۶-۱- پتانسیومتری مستقیم
۱۵۳.....	۲-۶-۱- استفاده از نمونه استاندارد
۱۵۴.....	۲-۶-۱- استفاده از منحنی کالیبراسیون
۱۵۵.....	۲-۶-۱- روش افزایش استاندارد
۱۵۵.....	۲-۶-۲- روش پتانسیومتری غیرمستقیم یا تیتراسیون‌های پتانسیومتری
۱۵۸.....	۲-۷- عوامل مؤثر بر تیزی منحنی‌های پتانسیومتری
۱۵۸.....	۲-۸- تشخیص نقطه پایانی در منحنی‌های تیتراسیون پتانسیومتری
۱۶۰.....	۲-۹- تعیین ثابت در تعادل واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء با استفاده از پتانسیل‌های الکترودی استاندارد
۱۶۰.....	۲-۱۰- تعیین پتانسیل الکترودی در نقطه اکی‌والان
۱۶۱.....	۲-۱۱- شناساگرهای شیمیایی برای تیتراسیون‌های اکسیداسیون و احیاء
۱۶۳.....	۲-۱۲- تست‌های طبقه‌بندی شده

### فصل سوم: عبور شدت جریان از سلول‌های الکتروشیمیایی

۱۷۵.....	۳-۱- پتانسیل اهمی یا افت IR
۱۷۶.....	۳-۲- پلاریزاسیون غلظتی
۱۷۸.....	۳-۳- پلاریزاسیون جنبشی، سینتیکی یا اضافه ولتاژ
۱۷۹.....	۳-۴- نمودارهای شدت جریان پتانسیل
۱۸۱.....	۳-۵- تست‌های طبقه‌بندی شده

### فصل چهارم: الکترو گراویمتری یا الکترولیز

۱۸۳.....	۴-۱- الکترولیز با پتانسیل سل ثابت
۱۸۵.....	۴-۲- الکترولیز با شدت جریان ثابت
۱۸۵.....	۴-۳- الکترولیز با پتانسیل کنترل شده یا پتانسیل الکتروود ثابت
۱۸۶.....	۴-۴- مدار الکتریکی
۱۸۶.....	۴-۵- روش‌های تشخیص نقطه پایانی
۱۸۸.....	۴-۶- تست‌های طبقه‌بندی شده



# فصل اول

## آمار در شیمی

شرط لازم برای استفاده از آمار در شیمی، تکرار آزمایش تا حداقل 3 مرتبه است. آزمایشاتی که تعداد تکرار آن‌ها کمتر از 3 مرتبه باشد، (در منابع معتبر علمی کمتر از 5)، قابل استفاده در آمار نیستند.

### 1-1- دلایل کاربرد آمار در شیمی

برای کاربرد آمار در شیمی دو دلیل وجود دارد:

- 1- دستیابی به بهترین نتایج در یک سری از نتایج آزمایش‌های تکراری
- 2- ارزیابی و بررسی نتایج از جهت دقت و صحت

### 1- دستیابی به بهترین نتایج در یک سری از نتایج آزمایش‌های تکراری:

a. کاربرد متوسط حسابی ( $\bar{x}$ ): «Arithmetic mean»

$\bar{x}$  بهترین و قابل اطمینان‌ترین راه برای استخراج بهترین نتیجه در یک سری از نتایج آزمایشات تکراری می‌باشد.

داده‌های حاصل از تکرار یک آزمایش

$x_1$   
 $x_2$   
 $x_3$   
 $\vdots$   
 $x_n$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

شرط استفاده از  $\bar{x}$  این است که نتایج تکراری آزمایش به طور نامنظم پراکنده شده باشند.

**b. کاربرد متوسط هندسی ( $\bar{X}_G$ ): «Geometric mean»**

از این روش، وقتی استفاده می‌کنیم که در سری نتایج تکراری عدد پرت و دور افتاده داشته باشیم. اعدادی که فاصله آنها نسبت به سایر اعداد بیشتر است، اعداد دور افتاده می‌گویند.

4.7    4.6    6    4.9    4.3    7.2

وقتی از  $\bar{X}_G$  در محاسبه میانگین داده‌ها استفاده می‌کنیم، عدد دور افتاده تأثیر کمتری در نتیجه نسبت به استفاده از  $\bar{x}$  دارد.

$$\bar{X}_G = \sqrt[n]{x_1 x_2 x_3 \dots x_n}$$

**c. کاربرد میانه: «median»**

اگر اعداد را به ترتیب مقدار، مرتب کنیم، به عدد وسط در یک سری نتایج تکراری میانه گفته می‌شود. اگر تعداد تکرار ارقام فرد باشد، عدد وسطی میانه است ولی اگر تعداد تکرار زوج باشد، میانه، معدل دو عدد وسطی است. از میانه وقتی استفاده می‌کنیم که هنگام مرتب کردن ارقام متوجه شویم پخش شدن آنها به صورت متقارن می‌باشد.

**d. کاربرد مد: «mode»**

مد، به عددی گفته می‌شود که در یک سری نتایج تکراری بیشترین بار تکرار شده باشد.

داده‌های حاصل از تکرار یک آزمایش

5	
5.1	
4.9	mode=5
5	
5.2	

استفاده از mode سریع‌ترین راه برای رسیدن به بهترین نتیجه است، اما بهترین روش نمی‌باشد.

**۲- ارزیابی و بررسی نتایج**

**a- دقت Precision**

به میزان پراکندگی نتایج تکراری، دقت گفته می‌شود. هرچه پراکندگی نتایج تکراری، بیشتر باشد دقت آزمایش کمتر خواهد بود.

**روش‌های بیان دقت:**

**۱- کاربرد رنج، دامنه یا گستره (R یا W)**

سریع‌ترین راه بیان دقت کاربرد رنج است ولی بهترین روش نیست.

برای استفاده از رنج، داده‌های حاصل از سری نتایج را به ترتیب مقدار مرتب می‌کنیم:  $x_1, x_2, \dots, x_n$  داده‌ها

$$R \text{ یا } W = x_n - x_1 \text{ : آن گاه}$$



## ۲- کاربرد متوسط انحراف از میانگین ( $\bar{d}$ ) : «Average deviation from the mean»

$\bar{x}$  : متوسط حسابی

$x_i$  : مقدار هر اندازه‌گیری

$n$  : تکرار آزمایش

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|$$

## ۳- انحراف معیار یا انحراف استاندارد: «Standard deviation»

بهترین و مناسب‌ترین راه برای بیان دقت است؛ مخصوصاً زمانی که تعداد تکرار بالا می‌رود. انحراف معیار به دو صورت قابل محاسبه است:

### a. انحراف معیار نمونه ( $S$ ) :

$x_i$  : مقدار هر اندازه‌گیری

$N$  : تکرار آزمایش

$\bar{x}$  : متوسط حسابی

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

راه ساده‌تر برای محاسبه انحراف معیار عبارت است از:

$$S = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}}{N-1}}$$

### b. انحراف معیار جمعیت ( $\sigma$ )

$\mu$  : مقدار واقعی یا مقدار پذیرفته شده

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \mu)^2}{N}}$$

نکته: اگر روش نو، جدید، ناشناخته یا بدون اعتبار باشد، از  $S$  استفاده می‌کنیم ولی وقتی که روش قدیمی، شناخته شده، یا معتبر باشد از  $\sigma$  استفاده می‌کنیم.  $S$  پارامتری واقعی است که در اندازه‌گیری‌های معمولی با تعداد تکرار محدود به دست می‌آید در صورتی که  $\sigma$ ، پارامتری ایده‌آل است که در اندازه‌گیری‌هایی با تکرار بی‌نهایت، قابل دست‌یابی است. چنانچه  $N \rightarrow \infty$  میل کند در نتیجه  $S$  به سمت  $\sigma$  میل خواهد کرد. زیرا:

$$\begin{aligned} \text{if } N \rightarrow \infty &\Rightarrow N-1 = N \\ \text{if } N \rightarrow \infty &\Rightarrow \bar{X} = \mu \end{aligned}$$

نکته: عیب انحراف معیار، این است که انحراف معیار کمیته جمع پذیر نمی‌باشد، یعنی نمی‌توان انحراف معیار مراحل مختلف در یک آزمایش یا انحراف معیار آزمایشات روی نمونه‌های مختلف، ولی از یک جنس را با یکدیگر جمع کرد.  
برای آزمایش کردن یک نمونه معمولاً مراحل زیر اجرا می‌شود:

- ۱- نمونه برداری ( Sampling )  $S_1$
- ۲- آماده سازی نمونه  $S_2$
- ۳- رفع مزاحمت‌ها  $S_3$
- ۴- مرحله اندازه‌گیری  $S_4$
- ۵- ارزیابی نتایج

اگر انحراف معیار هر یک از مراحل به ترتیب  $S_1$  تا  $S_4$  باشد، نمی‌توانیم با جمع کردن آنها  $S$  کل روش را به دست آوریم. در اینجا تنها می‌توانیم انحراف معیارها را مرحله به مرحله اعلام کنیم.

#### ۴- کاربرد واریانس : «Variance»

واریانس طبق تعریف مجذور انحراف معیار می‌باشد.

مجذور انحراف معیار = واریانس

$$V = S^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1}$$

$$V = \sigma^2 = \frac{\sum (x_i - \mu)^2}{N}$$

نکته: مزیت واریانس این است که واریانس کمیته جمع پذیر می‌باشد. به نحوی که می‌توان واریانس مراحل مختلف در یک آزمایش را با یکدیگر جمع کرد. یعنی:

$$V = S^2 = V_1 + V_2 + \dots + V_n = S_1^2 + S_2^2 + \dots + S_n^2$$

کل کل

بنابراین، انحراف معیار مستقیماً قابل جمع‌پذیری نیست، اما آن را تبدیل به واریانس کرده و جمع می‌نماییم. سپس از آن جذر گرفته و  $S$  ادغام شده را به دست می‌آوریم.

$$S = \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + \dots + S_n^2} \text{ ادغام شده ( کل )}$$

$$V = \sigma^2 = V_1 + V_2 + \dots + V_n = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \dots + \sigma_n^2 \quad \text{و یا:}$$

$$\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \dots + \sigma_n^2} \text{ ادغام شده}$$

( کل )

عیب بزرگ واریانس به عنوان پارامتری برای بیان دقت این است که واحد اندازه‌گیری را به توان دو می‌رساند. برای مثال، اگر طول یک کلاس را بر حسب متر اندازه‌گیری کنیم دقت آن را بر حسب متر مربع اعلام خواهیم کرد.

### ۵- کاربرد ضریب تغییر (C<sub>v</sub>) : «Coefficient of variation»

پارامترهای بیان شده برای تعیین دقت، مثل S، R، σ و V. آن را به صورت مطلق نشان می‌دهند. اگر بخواهیم دقت را به صورت

نسبی نمایش دهیم داریم :

$$\frac{W}{\bar{x}} \times 100 (\%) = \text{رنج نسبی} \quad \text{درصد}$$

$$\frac{V}{\bar{x}} \times 100 (\%) = C_v = \text{واریانس نسبی}$$

$$\times 1000 = (\text{ppt}) \quad \text{در هزار}$$

$$\times 1000 = (\text{ppt})$$

$$\times 10^6 = (\text{ppm}) \quad \text{در میلیون}$$

$$\times 10^6 = (\text{ppm})$$

$$\frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100 (\%) = \text{متوسط انحراف میانگین نسبی}$$

$$\frac{S}{\bar{x}} \times 100 (\%) = C_v = \%SD \quad \text{ضریب تغییر}$$

$$\times 1000 = (\text{ppt})$$

$$\times 1000 = (\text{ppt})$$

$$\times 10^6 = (\text{ppm})$$

$$\times 10^6 = (\text{ppm})$$

$$\frac{\sigma}{\mu} \times 100 (\%) = C_v = \%SD \quad \text{ضریب تغییر}$$

$$\times 1000 (\text{ppt})$$

$$\times 10^6 (\text{ppm})$$

بنابراین انحراف معیار نسبی به صورت درصد را ضریب تغییر C<sub>v</sub> یا %SD می‌گوییم.

#### b- صحت یا خطا

صحت یا خطا، فاصله میانگین اندازه‌گیری‌ها ( $\bar{x}$ ) را از مقدار واقعی نشان می‌دهد. هرچه این فاصله بیشتر باشد، صحت کمتر و

خطا بیشتر خواهد بود. دقت و صحت یک آزمایش هیچ‌گونه رابطه مستقیمی با یکدیگر ندارند؛ یعنی یک روش دقیق می‌تواند صحت

خیلی کمی داشته باشد. برای مثال:

آزمایش	1	2	3	
	4.1	3.9	4	دقت ⇒ 1 > 2 > 3
	4	4.2	4.4	صحت ⇒ if μ=5 ⇒ 3 > 2 > 1
دقت	3.9	4.4	4.8	
	4.1	3.8	5.2	
	4	3.7	5.5	

## روش‌های بیان صحت یا خطا

**a : کاربرد خطای مطلق :** ساده‌ترین راه برای بیان خطا یا صحت می‌باشد ولی عیب آن این است که نمی‌توان میزان خطای مطلق در سنجش‌های متفاوت را با یکدیگر مقایسه نمود. برای مثال، مقایسه میزان خطای مطلق در اندازه‌گیری‌های طول یک اتاق و در اندازه‌گیری شعاع اتمی.

$$\bar{x} - \mu = \text{خطای مطلق}$$

## b. کاربرد خطای نسبی

به سهولت می‌توان میزان خطای نسبی در سنجش‌های متفاوت را مقایسه نمود، زیرا خطای نسبی واحد ( بعد ) ندارد.

$\frac{\bar{x} - \mu}{\mu} \times 100 = (\%)$	درصد
$\times 1000 = (\text{ppt})$	در هزار
$\times 10^6 = (\text{ppm})$	در میلیون

## انواع خطاها

### ۱- خطاهای فاحش (Mistake or Gross error)

از اشتباه در خواندن یا نوشتن اعداد نتیجه می‌شود. مقدار خطای فاحش به حدی زیاد است که نمی‌توانیم به خطاهای دیگر نسبت دهیم، مانند وقتی که عدد 32 روی بورت را 23 یادداشت می‌کنیم. خطاهای فاحش به هیچ وجه قابل قبول نیستند، یعنی باید شناسایی و از سری نتایج تکراری حذف شوند.

### ۲- خطاهای سیستماتیک (Systematic error)

خطاهایی هستند که دارای نظم خاص بوده و فقط در یک جهت مثبت یا در جهت منفی اتفاق می‌افتند. به این خطاها به علت قابل تعیین بودن خطاهای معین، قابل تعیین یا *determinate error* گویند. خطاهای سیستماتیک از سه منشأ به وجود می‌آیند:

#### a. خطاهای سیستماتیک شخصی (Personal)

معمولاً از محدودیت‌های فیزیکی شخص آزمایش کننده به وجود می‌آید. مثل عدم اطلاع نسبت به روش کار، کوررنگی، تجربه کم و غیره. معمولاً خطای سیستماتیک شخصی را می‌توان با خود انضباطی از بین برد.

### b. خطاهای سیستماتیک دستگاهی (Instrumental)

معمولاً از تنظیم نبودن یک عقربه یا کالیبره نبودن یک دستگاه یا حجم ناصحیح یک پیپت یا بورت ایجاد می‌شود. این خطا را با کالیبراسیون متناوب ابزار و تجهیزات آزمایشگاهی حذف می‌نمایند.

### c. خطای سیستماتیک روشی (methodic)

معمولاً از کند بودن یک واکنش، کامل نبودن آن یا از وقوع واکنش‌های جانبی نتیجه می‌شود. برای شناسایی خطاهای سیستماتیک روشی می‌توان از 4 تکنیک زیر استفاده کرد:

#### ۱- استفاده از نمونه استاندارد

**نمونه استاندارد:** نمونه‌ای است بسیار شبیه نمونه اصلی ولی دست ساز، این نمونه دارای تمام اجزاء ترکیب اصلی ولی با درصد کاملاً شناخته شده‌ای می‌باشد. می‌توان با انجام مراحل آزمایش، روی نمونه استاندارد و مقایسه نتایج به دست آمده با مشخصات نمونه اصلی به خطاهای سیستماتیک روشی رسید.

#### ۲- استفاده از نمونه شاهد (Blank)

**نمونه شاهد:** Blank نمونه‌ای است دست‌ساز، بسیار شبیه نمونه اصلی با این تفاوت که شامل تمام اجزای نمونه اصلی به جز آنالیت (Analyte) می‌باشد. به بقیه اجزای نمونه به جز آنالیت در الکترو شیمی، بافت و در روش اسپکتروسکوپی، ماتریکس گفته می‌شود. با انجام تمام مراحل آزمایش روی نمونه شاهد و مقایسه نتایج با خصوصیات نمونه شاهد، می‌توان به خطای سیستماتیک روشی رسید.

#### ۳- استفاده از روش تجزیه مستقل

در این روش، نمونه را توسط دو روش به طور موازی آنالیز می‌کنند. یکی از روش‌ها، روش مورد نظر و روش دیگر، روشی است کاملاً مطمئن و شناخته شده ولی مستقل از روش مورد نظر، که با مقایسه نتایج این دو روش با یکدیگر به خطای روشی میرسیم.

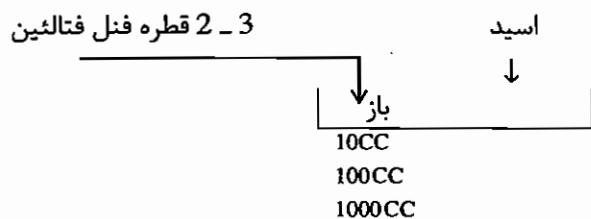
#### ۴- تغییر در اندازه نمونه

بسیاری از خطاهای سیستماتیک روشی ثابت را می‌توان با تغییر در اندازه نمونه شناسایی نمود. زیرا هرچه مقدار نمونه کمتر شود، خطای سیستماتیک ثابت آشکارتر خواهد شد.

خطاهای سیستماتیک معمولاً به دو صورت بر روی نتایج تأثیر می‌گذارند:

### a. خطاهای سیستماتیک ثابت

در خطای سیستماتیک ثابت، مقدار خطا مستقل از مقدار نمونه است و با کم و زیاد شدن مقدار نمونه میزان خطا ثابت خواهد بود. بنابراین، در این نوع خطا، خطای مطلق ( $\bar{x} - \mu$ ) مستقل از مقدار نمونه ولی خطای نسبی تابع مقدار نمونه خواهد بود. برای مثال حجم مصرف شده از یک تیرانت برای تغییر رنگ شناساگر در تیتراسیون‌ها اسیدی - بازی.



هرچه مقدار  $\mu$  کم شود خطای نسبی زیاد و هرچه مقدار  $\mu$  زیاد شود خطای نسبی کم می‌شود.

$$\text{خطای مطلق} = \bar{x} - \mu \quad (\text{ثابت})$$

$$\text{خطای نسبی} = \frac{\bar{x} - \mu}{\mu} \quad (\text{متغیر})$$

بنابراین، با کم شدن مقدار نمونه، خطای سیستماتیک ثابت خود را نشان می‌دهد اما با زیاد بودن مقدار نمونه، خطای سیستماتیک ثابت مشاهده نمی‌شود.

### b. خطای سیستماتیک متناسب

در این نوع خطا، مقدار خطا متناسب با مقدار نمونه است. یعنی میزان خطای مطلق متناسب با مقدار نمونه بوده و با کم و زیاد شدن آن کاهش یا افزایش می‌یابد ولی خطای نسبی مستقل از مقدار نمونه است. برای مثال خطای حاصل از ناخالصی مس در سنگ معدن آهن

$$\text{خطای مطلق} = \bar{x} - \mu \quad (\text{متغیر})$$

$$\text{خطای نسبی} = \frac{\bar{x} - \mu}{\mu} \quad (\text{ثابت})$$

یک کیلو سنگ آهن 2gr ناخالصی دارد.

10 کیلو سنگ آهن 20 gr ناخالصی دارد.

100 کیلو سنگ آهن 200gr ناخالصی دارد.

### خطای راندم (Random error)

خطاهایی هستند که کاملاً به صورت اتفاقی یا تصادفی به وجود می‌آیند. خطای راندم نظم ندارد، جهت نمی‌شناسد و هر دفعه در یک جهت مثبت یا منفی اتفاق می‌افتد. به همین علت، به این خطا، خطای نامعین، غیر قابل تعیین یا Indeterminate error گفته می‌شود.

به علت نامعین بودن خطاهای راندم تخمین زده شده و در محاسبات وارد می‌شود.

## تخمین خطاهای راندم

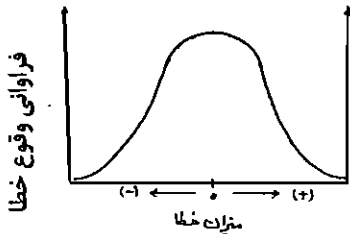
اگر تمامی راه‌های احتمالی که ممکن است خطاهای راندم با یکدیگر ترکیب شوند را بررسی کنیم به یک منحنی زنگوله مانند به

نام منحنی گوسی شکل خطای نرمال می‌رسیم.

بررسی دقیق منحنی گوسی نتایج زیر را می‌دهد:

a. وقوع یک حداکثر فراوانی در خطای نامعین صفر.

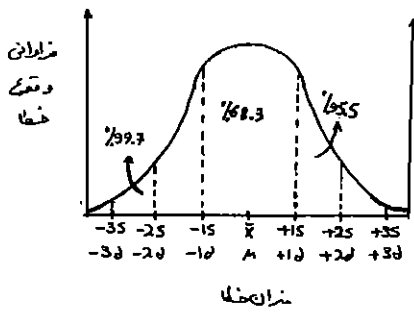
b. یک تقارن حول این حداکثر که نشان می‌دهد احتمال وقوع خطای (+) و (-) برابر است.



c. یک کاهش نهایی (پتانسیل) در احتمال وقوع خطا با افزایش میزان خطا (یعنی خطاهای راندم بزرگ نیستند).

تجربه نشان می‌دهد که در هر آزمایش با یک S یا  $\sigma$  مشخص می‌توان منحنی خطای راندمی رسم نمود که سطح زیر منحنی آن

تابع S یا  $\sigma$  روش خواهد بود.



بررسی دقیق این منحنی نشان می‌دهد که 68.3% از سطح زیر منحنی در محدوده  $\pm 1\sigma$  یا  $\pm 1\sigma$  قرار گرفته است. یعنی

68.3% از اندازه‌گیری‌ها خطای نامعین برابر یا کمتر از  $\pm 1\sigma$  یا  $\pm 1\sigma$  خواهند داشت.

از طرفی 95.5% از سطح زیر منحنی در محدود  $\pm 2\sigma$  یا  $\pm 2\sigma$  قرار گرفته است، یعنی 95.5% از اندازه‌گیریها، خطای نامعینی

برابر یا کمتر از مقدار فوق خواهند داشت. همچنین 99.7% از سطح زیر منحنی در محدوده  $\pm 3\sigma$  یا  $\pm 3\sigma$  قرار گرفته است، یعنی

99.7% از اندازه‌گیری‌ها خطای نامعینی برابر یا کمتر از مقدار فوق خواهند داشت.

پس با توجه به مطالب فوق تخمین خطاهای راندم ممکن می‌شود.

## ۲-۱ کاربردهای آمار

### (۱) تعیین فاصله و حدود اطمینان ( Student t-test )

به وسیله آمار، می‌توان فاصله‌ای اطراف میانگین اندازه‌گیری‌ها ( $\bar{x}$ ) تعیین کرد که مقدار واقعی با یک سطح اطمینان مشخص در

این فاصله قرار گیرد. به فاصله تعیین شده، فاصله اطمینان و به حدود فوق، حدود اطمینان گفته می‌شود.

حدود اطمینان



با استفاده از حدود اطمینان، مقدار واقعی را در فاصله‌ای مشخص از میانگین اندازه‌گیری‌ها خواهیم داشت. بنابراین، اگر جواب ما در رنج  $\mu$  نبود، قابل اطمینان نیست.

برای محاسبه فاصله و حدود اطمینان می‌توانیم از روابط زیر استفاده نماییم.

اگر  $S$  داشته باشیم:

$$\text{فاصله اطمینان} = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

$$\text{حدود اطمینان} = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

$s$ : انحراف معیار نمونه

$N$ : تعداد تکرار آزمایش

$t$ : ضریب آماری و به دو پارامتر زیر وابسته است:

۱- سطح اطمینان مورد نظر

۲- درجه آزادی روش یا تعداد تکرار آزمایش

برای محاسبه درجه آزادی وقتی یک مجموعه اعداد داشته باشیم از رابطه زیر استفاده می‌نماییم:

$$N - 1 = \text{درجه آزادی}$$

$N$ : تعداد تکرار آزمایش

ولی اگر دو مجموعه از اعداد وابسته به هم داشته باشیم، داریم:

$$N_1 + N_2 - 2 = \text{درجه آزادی}$$

به ازاء هر مجموعه یکی از درجات آزادی کم می‌شود. پس درجه آزادی یکی از تعداد تکرار آزمایش کمتر است. مقدار  $t$  را می‌توان از جداول آماری استخراج کرد. اگر جدول  $t$  از 2 شروع شده باشد، بر حسب درجه آزادی است. اگر جدول از 3 شروع شده باشد، بر حسب تکرار آزمایش است.

		سطح اطمینان		
		99%	97%	95.5%
$t$				
3	2	-	-	-
3	2	-	-	-
4	3	-	-	-
5	4			
⋮	⋮			
تعداد تکرار آزمایش	درجه آزادی			

اگر  $\sigma$  داشته باشیم:

$$\text{فاصله اطمینان} = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$$

$$\text{حدود اطمینان} = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$$



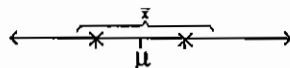
N: تعداد تکرار آزمایش

Z: ضریب آماری و فقط به سطح اطمینان مورد نظر وابسته است. تعداد تکرار برای Z بی نهایت است.

Z	سطح اطمینان
-	99%
-	97%
-	95.5%

## ۲) تعیین تعداد دفعات تکرار آزمایش تا این که دقت در حد مشخصی قرار گیرد

به وسیله آمار می توان محدوده ای را اطراف  $\mu$  یا مقدار واقعی اندازه گیری ها تعیین کرد که  $\bar{x}$  با یک سطح اطمینان مشخص در آن محدوده قرار گیرد.



تعیین فاصله و حدود اطمینان برای  $\bar{x}$

$$\text{فاصله اطمینان برای } \bar{x} = \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} = \text{دقت (پراکندگی } \bar{x} \text{)}$$

a: اگر s داشته باشیم:

$$\text{فاصله اطمینان برای } \bar{x} = \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = \text{دقت (پراکندگی } \bar{x} \text{)}$$

b: اگر  $\sigma$  داشته باشیم:

بنابراین با استفاده از دو فرمول فوق، می توان تعیین کرد که چند بار باید یک آزمایش را تکرار کرد تا اینکه دقت در حد مشخصی قرار گیرد.

**مثال:** چنانچه انحراف معیار در اندازه گیری  $\text{Cu}^{2+}$  به روش اسپکتروسکوپی ( $\sigma = \pm 0.01$ ) باشد چند بار باید آزمایش را تکرار کنیم تا دقت اندازه گیری مس ( $\pm 0.01$ ) گردد؟ ( $z = 3.5$ )

$$\pm 0.01 = \frac{3.5 \times 0.01}{\sqrt{N}} \Rightarrow \sqrt{N} = \frac{3.5 \times 0.01}{0.01} = 12 \text{ تکرار}$$

چنانچه بخواهیم در آزمایش فوق دقتی معادل  $\pm 0.001$  داشته باشیم N چقدر است؟

$$\pm 0.001 = \frac{3.5 \times 0.01}{\sqrt{N}} \Rightarrow N = 1225 \text{ بار}$$

فاصله اطمینان برای  $\bar{x}$  دقت مورد انتظار را تعیین می کند.

### ۳) تست حذف نتایج مشکوک و دور افتاده

عدد مشکوک  $x_7$

چنانچه نتایج حاصل از تکرار آزمایش را به ترتیب مقدار مرتب کنیم عدد مشکوک همیشه یا بزرگتر و یا کوچکتر از سایر ارقام است.

$x_1$

$x_2$

نکته:

:

برای تست ارقام مشکوک چهار روش وجود دارد:

$x_n$

عدد مشکوک  $x_7$

#### a. تست استفاده از $\bar{d}$

در این قسمت، ابتدا عدد مشکوک را کنار گذاشته و  $\bar{x}$  و  $\bar{d}$  را برای نتایج باقی مانده محاسبه می‌کنیم. نتیجه‌گیری به صورت زیر انجام می‌شود.

$$\text{if } |x_7 - \bar{x}| > 4\bar{d}$$

عدد مشکوک قابل حذف است.

$$\text{if } |x_7 - \bar{x}| \leq 4\bar{d}$$

عدد مشکوک غیر قابل حذف است.

نکته: سطح اطمینان در این تست 99% می‌باشد. چنانچه از تست  $2.5\bar{d}$  استفاده کنیم، سطح اطمینان 95% خواهد بود.

#### b. تست استفاده از $S$ یا $\sigma$

در این تست نیز ابتدا عدد مشکوک را کنار گذاشته و سپس  $\bar{x}$  و  $s$  یا  $\sigma$  را محاسبه می‌کنیم. نتیجه‌گیری به صورت زیر انجام می‌شود:

$$\text{if } |x_7 - \bar{x}| > 3s \text{ یا } 3\sigma$$

عدد مشکوک قابل حذف است.

$$\text{if } |x_7 - \bar{x}| \leq 3s \text{ یا } 3\sigma$$

عدد مشکوک غیر قابل حذف است.

چنانچه از  $\sigma$  استفاده کنیم، سطح اطمینان 99.7% و اگر از  $s$  استفاده شود، سطح اطمینان 90% خواهد بود.

#### c. تست Q یا تست Dixon

این تست، قابل اعتمادترین تست حذف نتایج مشکوک می‌باشد. مخصوصاً اگر تکرار آزمایش کمتر از 15 مرتبه باشد ( $3 < N < 10$ ) برای انجام Q تست ابتدا ارقام را به ترتیب مقدار مرتب کرده و سپس فاصله عدد مشکوک با نزدیک‌ترین نتیجه را محاسبه کرده و بر رنج یا دامنه تقسیم می‌کنیم. با این کار Q تجربی محاسبه می‌شود.

<u>1</u>	<u>2</u>
$X_7$	$X_1$
$X_1$	$X_2$
$X_2$	$X_3$
$X_3$	$\vdots$
$\vdots$	$X_n$
$X_n$	$X_7$

در این قسمت عدد مشکوک کنار گذاشته نمی‌شود.  

$$Q_1 = \frac{|x_1 - x_7|}{x_n - x_7}$$
 تجربی  $Q_1$

در صورت همیشه بزرگتر را از کوچکتر کم کنیم.  

$$Q_2 = \frac{|x_7 - x_n|}{x_7 - x_1}$$
 تجربی  $Q_2$

$Q$  بحرانی (Critical) یا تئوری را می‌توان از جداول آماری استخراج نمود.  $Q$  بحرانی تابع سطح اطمینان مورد نظر و درجه آزادی روش می‌باشد. برای مثال:

		سطح اطمینان		
		99%	97%	95.5%
درجه آزادی	2			
	3			
	4			
	5			
	$\vdots$			
	$\vdots$			

نتیجه گیری به صورت زیر انجام می‌شود.

if تجربی  $Q > Q_{Cri}$  عدد مشکوک قابل حذف است.

if تجربی  $Q \leq Q_{Cri}$  عدد مشکوک غیرقابل حذف است.

**d. تست  $T_n$  (Tn-test)**

در این تست با در نظر داشتن عدد مشکوک مقدار  $\bar{x}$  و  $s$  یا  $\sigma$  را محاسبه می‌کنیم.  $T_n$  تجربی از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$T_n = \frac{|x_7 - \bar{x}|}{\sigma \text{ یا } S}$$

$T_n$  تئوری یا بحرانی نیز از جدول آماری استخراج می‌شود.

		سطح اطمینان		
		99%	97%	95.5%
درجه آزادی	$T_n$ بحرانی			
	2			
	3			
	4			
	⋮			

نتیجه‌گیری به صورت زیر انجام می‌گیرد:

if  $T_n$  تجربی  $> T_n$  بحرانی عدد مشکوک قابل حذف است.

if  $T_n$  تجربی  $\leq T_n$  بحرانی عدد مشکوک غیر قابل حذف است.

#### ۴) تشخیص اینکه آیا دو نمونه آزمایش شده به یک روش منشاء یکسانی دارند یا خیر؟

به وسیله این تست، می‌توان تشخیص داد که آیا اختلاف ایجاد شده در متوسط اندازه‌گیری‌ها روی دو نمونه به علت تفاوت ذاتی آنهاست یا اینکه این اختلاف از خطای راندم احتمالی نتیجه شده است و نمونه‌ها ذاتاً یکسانند.

اگر  $\bar{x}_1$  و  $\bar{x}_2$  متوسط حسابی اندازه‌گیری‌های روی نمونه 1 و 2 باشد تفاوت تجربی آنها به صورت زیر قابل محاسبه است:

$$\boxed{\text{تفاوت تجربی} = \bar{x}_2 - \bar{x}_1}$$

تفاوت تئوری  $\bar{x}_2 - \bar{x}_1$  را می‌توان به وسیله دو فرمول زیر محاسبه نمود.  
اگر  $S$  داشته باشیم در نتیجه:

$$\boxed{\text{تفاوت تئوری} = \bar{x}_2 - \bar{x}_1 = \pm t s \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}}}$$

اگر  $\sigma$  داشته باشیم در نتیجه:

$$\boxed{\text{تفاوت تئوری} = \bar{x}_2 - \bar{x}_1 = \pm z \sigma \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}}}$$

$S$ : انحراف معیار ادغام شده (نمونه 1 و 2)،  $S = \sqrt{S_1^2 + S_2^2}$  ادغام شده

$\sigma$ : انحراف معیار جمعیت ادغام شده،  $\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$  ادغام شده

$t, z$ : ضریب آماری

درجه آزادی برای  $t$ ،  $(N_1 + N_2) - 2$  چون نمونه 1 و نمونه 2 به یک منشاء مربوطند.

تکرار آزمایش روی نمونه 1:  $N_1$  تکرار آزمایش روی نمونه 2:  $N_2$

نتیجه‌گیری به صورت زیر انجام می‌شود:

تئوری  $\bar{x}_2 - \bar{x}_1 > \text{تجربی}$  if  $\bar{x}_2 - \bar{x}_1$  دو نمونه ذاتاً متفاوتند

تئوری  $\bar{x}_2 - \bar{x}_1 \leq \text{تجربی}$  دو نمونه ذاتاً یکسانند و اختلاف به علت خطای راندم احتمالی است.

به روش فوق، کاربرد *student t-test* روی دو نمونه گفته می‌شود یعنی اگر اختلاف  $\bar{x}_2 - \bar{x}_1$  بزرگتر از حداکثر خطای راندم احتمالی باشد دو نمونه ذاتاً متفاوتند ولی اگر کوچکتر باشد نمونه‌ها یکسانند.

### ۵) تشخیص وجود یا عدم وجود خطای سیستماتیک در اندازه‌گیری‌ها

برای اینکه مطمئن شویم دیگر خطای سیستماتیک در نتایج آزمایشات وجود ندارد یا از عدم وجود خطای سیستماتیک در نتایج آزمایشات اطمینان حاصل کنیم از این تست استفاده می‌نماییم. در این تست، ابتدا روش مورد نظر را روی یک نمونه استاندارد اجرا می‌کنیم. بنابراین، مقدار  $\mu$  تعیین می‌شود سپس روش را بر روی نمونه مورد نظر اجرا کرده و  $\bar{x}$  تجربی را به دست می‌آوریم. تفاوت تجربی  $(\bar{x} - \mu)$  به صورت زیر محاسبه می‌شود.

$$\bar{x} - \mu = \text{تفاوت تجربی}$$

تفاوت تئوری  $(\bar{x} - \mu)$  را می‌توان از دو رابطه زیر به دست آورد:

اگر  $\sigma$  داشته باشیم.

$$\bar{x} - \mu = \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = \text{تفاوت تئوری}$$

اگر  $s$  داشته باشیم.

$$\bar{x} - \mu = \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} = \text{تفاوت تئوری}$$

نتیجه‌گیری به صورت زیر انجام می‌شود:

تئوری  $\bar{x} - \mu > \text{تجربی}$  if  $\bar{x} - \mu$  خطای سیستماتیک علاوه بر خطای راندم وجود دارد.

تئوری  $\bar{x} - \mu \leq \text{تجربی}$  if  $\bar{x} - \mu$  فقط خطای راندم داریم

۶) مقایسه دقت دو نفر که آزمایشی را به یک روش انجام می‌دهند یا دو روش که بر روی یک نمونه انجام می‌شود: (F-test)

برای اجرای این تست ابتدا F تجربی را به صورت زیر محاسبه می‌کنیم:

$$F = \frac{V_1}{V_2} = \frac{\text{واریانس نفر یا روش اول}}{\text{واریانس نفر یا روش دوم}} = \frac{S_1^2 \text{ یا } \sigma_1^2}{S_2^2 \text{ یا } \sigma_2^2}$$

همیشه نفر یا روش با دقت بهتر در صورت کسر نوشته می شود بنابراین:  $F \geq 1 \Rightarrow V_1 > V_2$

F بحرانی را از جداول آماری می توان استخراج نمود.  
معمولاً از جداول با سطح اطمینان 95% استفاده می شود.

درجه آزادی صورت کسر

$F_{\text{Cri}}$	2	3	4	.....	$\infty$
2	-	-	-		.....
3					.....
4	-	-	-		.....
.....					.....
$\infty$	.....				1

درجه آزادی مخرج کسر

نتیجه گیری به صورت زیر انجام می شود:

F بحرانی  $F >$  تجربی : if

دقت دو نفر یا دو روش یکسان نیست

F بحرانی  $F \leq$  تجربی : if

دقت دو نفر یا دو روش یکسان است

### ۱-۳- انتشار خطاها در محاسبات جبری

معمولاً دو نوع خطا در محاسبات جبری وارد می شود:

(a) خطاهای سیستماتیک ( $\Delta$ )

(b) خطاهای راندم یا تصادفی (S)

قوانین جبر خطاها عبارت است از:

#### ۱- جمع

$$(y \pm \Delta y) = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b)$$

$$\Delta y = \Delta a + \Delta b$$

خطای سیستماتیک

$$(y \pm S_y) = (a \pm S_a) + (b \pm S_b)$$

$$S_y = \sqrt{S_a^2 + S_b^2}$$

خطای راندم

#### ۲- تفریق

$$(y \pm \Delta y) = (a \pm \Delta a) - (b \pm \Delta b)$$

$$\Delta y = \Delta a - \Delta b$$

خطای سیستماتیک

$$(y \pm S_y) = (a \pm S_a) - (b \pm S_b)$$

$$S_y = \sqrt{S_a^2 + S_b^2}$$

خطای راندم

### ۳- ضرب

$$(y \pm \Delta y) = (a \pm \Delta a)(b \pm \Delta b)$$

خطای سیستماتیک 
$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b}$$

در ضرب خطاهای سیستماتیک نسبی با هم جمع می‌شوند.

$$(y \pm S_y) = (a \pm S_a)(b \pm S_b)$$

خطای راندم 
$$\left(\frac{S_y}{y}\right)^2 = \left(\frac{S_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{S_b}{b}\right)^2$$

در ضرب مجذور خطاهای راندم نسبی با هم جمع می‌شوند.

### ۴- تقسیم

$$(y \pm \Delta y) = (a \pm \Delta a) / (b \pm \Delta a)$$

خطای سیستماتیک 
$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} - \frac{\Delta b}{b}$$

در تقسیم خطاهای سیستماتیک نسبی از هم کم می‌شوند.

$$(y \pm S_y) = (a \pm S_a) / (b \pm S_a)$$

خطای راندم 
$$\left(\frac{S_y}{y}\right)^2 = \left(\frac{S_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{S_b}{b}\right)^2$$

### ۵- توابع نمایی

$$(y \pm \Delta y) = (a \pm \Delta a)^x$$

خطای سیستماتیک 
$$\frac{\Delta y}{y} = x \frac{\Delta a}{a}$$

خطای راندم 
$$(y \pm S_y) = (a \pm S_a)^x$$

$$\frac{S_y}{y} = x \frac{S_a}{a}$$

### ۶- توابع لگاریتمی

$$(y \pm \Delta y) = \log(x \pm \Delta x)$$

خطای سیستماتیک 
$$\Delta y = 0.434 \frac{\Delta x}{x}$$

$$(y \pm S_y) = \log(x \pm S_x)$$

خطای راندم 
$$S_y = 0.434 \frac{S_x}{x}$$

## ۱-۴- قرارداد ارقام با معنا

### ارقام با معنی در یک نتیجه

تعداد ارقام با معنی در یک عدد به دو پارامتر زیر وابسته است:

**پارامتر اول:** میزان دقتی که در روش، مورد استفاده قرار گرفته است.

**پارامتر دوم:** مقدار کمیت مورد نظر.

برای مثال توسط ترازویی که با 0.0001 توزین می‌نماید می‌توان نتایج زیر را به دست آورد.

0.1028	1.1117	17.1632	127.1011
4 رقم با معنی	5 رقم با معنی	6 رقم با معنی	7 رقم با معنی

در اینجا وزنه‌ها سنگین‌تر شده‌اند و تعداد ارقام با معنی هم زیاد شده‌اند.

### قانون صفرها

یک صفر وابسته به موقعیتی که در یک نتیجه دارد، می‌تواند با معنی یا بی‌معنی باشد. در این مورد چهار قانون وجود دارد:

۱- چنانچه صفر در سمت راست ارقام اعشاری قرار گیرد، حتماً با معنی است.

دو رقم با معنی 0.10

شش رقم با معنی 12.1200

۲- اگر صفر، در سمت چپ اعداد اعشاری قرار گیرد و برای تعیین محل ممیز بکار گرفته شود، حتماً بی‌معنی است.

دو رقم با معنی 0.010

یک رقم با معنی 0.00001

سه رقم با معنی 0.00150

۳- اگر صفر، بین دو عدد با معنی قرار گیرد، حتماً با معنی است.

سه رقم با معنی 202

9 رقم با معنی 200.000015

۴- اگر صفر، در سمت راست ارقام بدون اعشار قرار گیرد، می‌تواند با معنا یا بی‌معنی باشد. باید اطلاعات بیشتری در مورد دقت به

کار گرفته شده و کمیت نمونه مورد نظر داشته باشیم. برای مثال:

4 رقم 2200

3 رقم با معنی 2200

2 رقم با معنی 2200



## گرد کردن ارقام

به وسیله روش گرد کردن می‌توان ارقام بی‌معنای موجود در یک نتیجه را حذف نمود، در این مورد سه قانون وجود دارد:

۱- چنانچه عدد قابل حذف، کوچکتر از 5 باشد رقم را حذف کرده بدون اینکه تغییری در سایر ارقام بوجود آورد.

$$12.4\overline{42} = 12.4$$

$$124\overline{25} = 12400$$

۲- چنانچه رقم بی‌معنای قابل حذف، بزرگتر از 5 باشد یا 5 باشد ولی پس از آن رقم دیگری به غیر از صفر آمده باشد، رقم را حذف کرده و یک عدد به رقم قبل از آن می‌افزایم.

$$14.6\overline{678} = 14.67$$

$$15.45\overline{01} = 15.5$$

۳- اگر رقم بی‌معنای قابل حذف، 5 باشد و بعد از آن بجز صفر رقم دیگری نباشد، 5 را حذف کرده چنانچه رقم قبل آن فرد باشد یک واحد به آن افزوده، اگر زوج باشد، تغییری در آن ایجاد نمی‌کنیم.

$$3\overline{500} = 4000$$

$$4\overline{500} = 4000$$

## گرد کردن ارقام در محاسبات جبری پیچیده

همیشه تعداد ارقام با معنای بعد از ممیز نتیجه عمل، در محاسبات جمع و تفریق پیچیده باید با تعداد ارقام با معنای بعد از ممیز عددی که کمترین ارقام با معنا را دارد برابر باشد.

$$12.7263 + 12.24 - 11.367283 = 13.59\overline{9017} = 13.60$$

در محاسبات پیچیده ضرب و تقسیم تعداد ارقام با معنای کل نتیجه عمل باید با تعداد ارقام با معنای کل عددی که کمترین تعداد ارقام با معنا را دارد برابری کند.

$$\frac{13.147382}{11.17} \times 15.4172 = 17.42\overline{442887} = 17.42$$

حذف

## روش کمترین مربعا (L.R)

به وسیله روش کمترین مربعا می‌توان معادله بهترین خط گذرنده از یک سری از نقاط را به دست آورد. شرط استفاده از این روش این است که ما فقط در محاسبه  $y$  (پارامتر وابسته) خطا داشته باشیم و در محاسبه  $x$  (پارامتر مستقل) هیچ گونه خطایی نداشته باشیم.

y: پارامتر وابسته      x: پارامتر مستقل

$$y = mx + b \text{ : معادله خط}$$

m: ضریب زاویه (Slop)      b: عرض از مبدا

در این معادله y معمولاً سیگنال خروجی از دستگاه (جریان یا ولتاژ) و X پارامترهایی مثل وزن، حجم، جذب، نشر، فلورسانس، ضریب شکست، pH، میزان الکتریسیته عبوری، تغییرات مقاومت و غیره می‌باشد.

m ضریب زاویه یا حساسیت اندازه‌گیری می‌باشد. زیرا هرچه m بزرگتر باشد، تغییرات y نسبت به x بیشتر بوده و حساسیت روش بیشتر خواهد بود.

b را معمولاً جریان زمینه (در روش‌های الکتروشیمیایی) یا تابش سیاه (در روش‌های اسپکتروسکوپی) می‌نامند. b سیگنالی است که در غیاب نمونه نیز وجود دارد.

m و b از روابط زیر قابل محاسبه می‌باشند:

$$m = \frac{\sum x \sum y - n \sum xy}{(\sum x)^2 - n \sum x^2}$$

$$b = \frac{\sum x \sum xy - \sum y \sum x^2}{(\sum x)^2 - n \sum x^2}$$

برای مثال:

x	12.2	21.4	36.8	$\bar{x}:23.46$	S:12.43	$\sigma:10.15$
y	24.6	29.7	41.3	$\bar{y}:31.86$	S:8.56	$\sigma:6.99$

$$y = 15.75 + 0.68 x$$

ضریب همبستگی (r)

به وسیله ضریب همبستگی می‌توان رابطه بین X و y را به دست آورد. هرچه r به سمت ±1 میل کند، رابطه بین X و y خطی و هرچه r به سمت صفر میل کند، رابطه X و y از خطی بودن دور خواهد شد.

$$r = \frac{n \sum xy - \sum x \cdot \sum y}{\sqrt{[n \sum x^2 - (\sum x)^2][n \sum y^2 - (\sum y)^2]}}$$

در شیمی تجزیه، هرچه رابطه X و y به خطی بودن نزدیک‌تر شود روش از اعتبار بیشتری برخوردار خواهد بود.

## ۱-۵. تست‌های طبقه‌بندی شده فصل آمار در شیمی

۱ - هفت قطعه سنگ، جمعاً به وزن 20.0 gr از کره ماه به زمین آورده شد و جداگانه توزین می‌شود. در صورتی که انحراف معیار در توزین هر قطعه 3.0 میلی‌گرم باشد، انحراف معیار در توزین نمونه‌های آورده شده چقدر است؟ (۱۳۷۰)

8 mg (۱)      8.24 mg (۲)      7.9 mg (۳)      10 mg (۴)

۲ - کدامیک از عبارات زیر صحیح است؟ (۱۳۶۸)

(۱) واریانس، برابر با مجموع انحراف معیارهای مختلف در یک آزمایش است.

(۲) واریانس، مجذور انحراف معیار بوده و خاصیت جمع‌پذیری دارد (یعنی واریانس کل برابر با مجموع واریانس‌های مختلف در یک آزمایش است).

(۳) واریانس، برابر تعداد اشتباه در یک آزمایش است.

(۴) هیچ‌کدام

۳ - در صورتیکه انحراف معیار مراحل مختلف در یک آزمایش برابر 0.4 و 0.3 باشد انحراف معیار کل عبارت است؟ (۱۳۷۷)

0.7 (۱)      0.1 (۲)      0.5 (۳)      0.12 (۴)

۴ - یکی از مراحل تجزیه شیمیایی نمونه‌برداری (Sampling) است. در این مورد کدام عبارت صحیح نیست؟ (۱۳۶۹)

(۱) بهبود واریانس تجزیه‌ای به کمتر از  $\frac{1}{3}$  واریانس نمونه‌برداری، دست آورد مهمی محسوب نمی‌شود.

(۲) در صورتی که نقش نمونه‌برداری در دقت اندازه‌گیری زیاد باشد، باید یک روش سریع با دقت کم به کاربرد؛ ولی تعداد نمونه‌ها را افزایش داد.

(۳) نقش واریانس نمونه‌برداری در واریانس کل مهم است. لذا باید به نمونه‌برداری توجه بیشتری کرد.

(۴) واریانس نمونه‌برداری در واریانس کل نقش عمده‌ای ندارد و فقط مراحل مختلف اندازه‌گیری مهم است.

۵ - از تجزیه پتاسیم در سرم خون با روش مناسب داده‌های زیر به دست آمد: (۱۳۸۰)

$\text{mg k}^+ / 100$       15.3 - 15.6 - 15.4 - 16.3

مقدار میانگین، درصد انحراف استاندارد و ضریب تغییر آن به ترتیب برابر است با:

2.78    3.95    15.65 (۲)       $\frac{CV}{3.95}$      $\frac{0.5D}{2.78}$      $\bar{X}$  15.65 (۱)

2.78    2.78    25.65 (۴)      2.78    2.78    15.65 (۳)

۶ - نتایج حاصل از نرمالیته محلول اسید که به وسیله 4 تیتراسیون مجزا به دست آمده عبارت است از:

0.2043 , 0.2039 , 0.2049 , 0.2041

انحراف متوسط نسبی در این اندازه‌گیری چقدر است؟ (۱۳۷۲)

2 ppt (۲)      1.5 ppt (۱)

6 ppt (۴)      3 ppt (۳)

۷ - دقت (PRECISION) و صحت (ACCURACY) به ترتیب بیان گر کدام است؟ (۱۳۷۳)

- (۱) تکرارپذیری - بیان گر نزدیکی اندازه‌گیری به مقدار پذیرفته شده.
- (۲) هر دو تکرارپذیری نتایج آزمایش‌های تکراری را بیان می‌کند.
- (۳) هر دو بیان گر نزدیکی اندازه‌گیری‌ها به مقدار پذیرفته شده.
- (۴) بیان گر نزدیکی اندازه‌گیری‌ها به مقدار پذیرفته شده - تکرارپذیری

۸ - یک روش آنالیز، نتایجی می‌دهد که 0.5 mg کمتر از مقدار واقعی است. در صورتی که از این روش برای تجزیه 10.42 g از سنگ معدن که حاوی محدود 4.8 % از مس است استفاده نماییم. خطای نسبی را تا چه حدی می‌توان تقلیل داد؟ (۱۳۷۱)

- (۱) 0.1 % -
- (۲) 4.8 % -
- (۳) 0.1 %
- (۴) 5.01 %

۹ - خطای مطلق در یک روش اندازه‌گیری Cu برابر 0.5 - میلی‌گرم می‌باشد. با استفاده از این روش یک نمونه سنگ معدنی که 4.8 % از مس دارد را تجزیه می‌کنیم. حداقل مقدار نمونه سنگ معدن را که برای تجزیه نمودن انتخاب می‌نماییم. چه مقدار باید باشد تا خطای نسبی کمتر از 0.8 % باشد؟ (۱۳۶۹)

- (۱) 1.3 gr
- (۲) 2.65 gr
- (۳) 1.55 gr
- (۴) 2.00 gr

۱۰ - یک روش تجزیه‌ای خاص خطای ثابتی به اندازه 2.5 mg در اندازه‌گیری مقدار آهن از خود نشان می‌دهد. اگر بخواهیم نمونه‌ای از یک سنگ معدن حاوی 12.5gr آهن را توسط این روش مورد استفاده قرار دهیم و در این کار خطایی بیشتر از یک درصد نداشته باشیم، در این صورت حداقل نمونه مورد نیاز جهت انجام آزمایش برابر است با: (۱۳۷۹)

- (۱) 2 kg
- (۲) 2 gr
- (۳) 0.2 gr
- (۴) 31.25 gr

۱۱ - دو سری داده‌های زیر مقدار درصد منگنز در یک نمونه استیل را که توسط دو دانشجوی مختلف گزارش شده است. نشان می‌دهد اگر مقدار درست 0.51 % باشد کدام جمله صحیح است؟

1 دانشجوی 0.48 , 0.47 , 0.52 , 0.50

2 دانشجوی 0.53 , 0.45 , 0.50 , 0.55

- (۱) دانشجوی 1 دقت بیشتری و دانشجوی 2 صحت بیشتری دارد.
- (۲) دانشجوی 1 دقت و صحت بیشتری دارد.
- (۳) دانشجوی 2 دقت بیشتر و دانشجوی 1 صحت بیشتری دارد.
- (۴) دانشجوی 2 دقت و صحت بیشتری دارد.

۱۲ - هر یک از موارد زیر را به کدام یک از انواع خطاهای روشی، شخصی یا دستگاهی نسبت می‌دهید؟ (۱۳۸۱)

- (۱) وزنه‌های ناصحیح یک ترازو
- (۲) انتخاب ناصحیح درجه حرارت خشک کردن یک رسوب
- (۳) جاذب الرطوبه بودن رسوب
- (۴) قابلیت تجزیه رسوب توسط نور خورشید

۱۳ - منظور از خطای معین ثابت چیست؟

- (۱) با تغییر مقدار نمونه مقدار خطا ثابت مانده ولی درصد آن تغییر می‌کند.  
 (۲) با تغییر مقدار نمونه درصد خطا ثابت ولی مقدار آن تغییر می‌کند.  
 (۳) کلاً خطای معین قابل مشاهده نمی‌باشد.  
 (۴) درصد خطا و مقدار نمونه اثری در این خطا ندارد.

۱۴ - یک وزنه دقیق به وزن 10.0000 گرم توسط ترازویی که با انحراف معیار  $d = 1.0$  میلی‌گرم توزین می‌شود، مکرراً توزین می‌شود. چند درصد از توزین‌های انجام شده اوزانی بزرگتر از 10.0020 گرم را نشان می‌دهد؟

- (۱) 90% (۲) 2.25% (۳) 20% (۴) 10%

۱۵ - یک کارخانه تولید کننده لامپ‌های روشنایی، مدعی است که محصولات این کارخانه به طور متوسط 1200 ساعت کار می‌کند. در صورتی که انحراف معیار کارکرد این لامپ‌ها 100 ساعت باشد، از میان 400 عدد لامپ تولیدی چند عدد انتظار می‌رود بیشتر از 1400 ساعت کار کند؟ (۱۳۷۱)

- (۱) 19 (۲) 9 (۳) 29 (۴) 39

۱۶ - یک نمونه فلزی جهت تعیین مقدار مولیبدن (Mo) آنالیز و نتایج زیر گزارش دیده است.

0.582%, 0.607%, 0.598%, 0.613%, 0.624%

حدود اطمینان برای سری نتایج بالا چقدر است؟ (مقدار  $t$  برای  $n = 5$  برابر با 2.78 است) (۱۳۷۴)

- (۱)  $0.6070 \pm 0.0199$  (۲)  $0.6048 \pm 0.199$   
 (۳)  $0.6048 \pm 0.0197$  (۴)  $0.6070 \pm 0.197$

۱۷ - یک دانشجو نتایج زیر را برای تعیین درصد آهن در یک سنگ معدن به دست آورده است:

$\bar{X} = 15.30$     $s = 0.10$     $n = 4$    ( $t = 5.841$ )

فاصله اطمینان 99% برای مقدار میانگین ( $\bar{X}$ ) برابر است با: (۱۳۷۰)

- (۱)  $15.30 \pm 0.03$  (۲)  $15.30 \pm 0.29$  (۳)  $15.30 \pm 0.78$  (۴)  $15.30 \pm 1.11$

۱۸ - در بررسی‌های آماری نتایج تجزیه داده‌های مشکوک را با چه آزمایشی حذف می‌کنند؟ (۱۳۶۸)

- (۱) D - test (۲) Q - test (۳) T - test (۴) F - test

۱۹ - در آنالیز یک نمونه جامد حاوی کلرید سدیم نتایج زیر به دست آمده است. اگر بخواهیم علاوه بر آزمایشات انجام شده آزمایش دیگری نیز به عمل آوریم. کوچک‌ترین نتیجه ممکن که نبودن آن را با استفاده از تست Q با احتمال 99% حذف کرد چه مقدار خواهد بود؟ ( $Q_{99} = 0.82$ )

% Na Cl	(۱) 11.27
12.76	(۲) 11.57
12.57	(۳) 11.47
12.72	(۴) 12.36
12.79	

۲۰ - نتایج زیر درصد مس در یک آلیاژ را که توسط روش فلوتورسانس اشعه X اندازه‌گیری شده است نشان می‌دهد. اگر آزمایش‌گر

بخواهد نتیجه چهارمی نیز به دست آورد. که با احتمال 90% توسط روش تست Q قابل حذف نباشد، بزرگ‌ترین نتیجه ممکن چه

مقدار می‌تواند باشد. (برای درجه اطمینان 99% و  $N = 4$  مقدار  $Q = 0.76$ ) نتایج: 6.78, 6.85, 6.82 (۱۳۸۱)

- (۱) 6.88 (۲) 7.00 (۳) 7.125 (۴) 7.25

۲۱ - برای رد یا نگهداری یک داده دور افتاده از داده‌های دیگر برای گزارش نهایی چه کار می‌توان کرد؟

(۱) به کمک آزمایش  $Q$ ،  $Q = \frac{x_q - x_n}{w}$

(۲) به کمک آزمایش  $F$ ،  $F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$

(۳) به کمک آزمایش‌های  $T_n$  و  $Q$ ،  $T_n = \frac{x_q - \bar{x}}{S}$ ،  $Q = \frac{x_q - x_n}{w}$

(۴) به کمک آزمایش  $T_n$ ،  $T_n = \frac{x_q - \bar{x}}{S}$

۲۲ - ظرفی محتوی کربنات سدیم خالص در درست است. برای تشخیص یکنواختی ماده موجود در ظرف، نمونه‌هایی از آن به‌طور جداگانه از بالا و پائین ظرف برداشته شده و تجزیه می‌شوند. نتایج زیر درصد کربنات سدیم در محتویات ظرف را نشان می‌دهد. با 95% اطمینان بگویید آیا نوعی غیر یکنواختی در محتویات ظرف مشاهده می‌شود یا خیر؟ (t برای 95% اطمینان و 6 درجه آزادی برابر 2.45 است)

بالی ظرف	پائین ظرف	(۲) خیر	(۱) بله
34.85	35.02	(۴) هیچکدام	(۳) با داده‌های فوق نمی‌توان حدس زد
34.97	34.96		
34.94	34.99		
34.88	35.07		

۲۳ - ترکیب یک ذره رنگ که از لباس یک نفر مصدوم حادثه رانندگی گردآوری شده است با رنگ اتومبیلی مشکوک مقایسه می‌شود. نتایج آزمون زیر که به روش اسپکتروسکوپی انجام گرفته است ( $S = 35\%$ ) گواه مجرم بودن راننده فوق می‌باشد؟ (برای 96% اطمینان  $Z = 2$ ) (۱۳۷۸)

4, 4.6 % Ti رنگ جمع‌آوری شده از لباس  
4.5, 5.3, 5.5, 5, 4.9 % Ti رنگ اتومبیل

(۱) خیر (۲) بلی (۳) داده کافی نیست (۴) با سطح اطمینان فوق نمی‌توان تشخیص داد.

۲۴ - وقتی آزمایش  $t$  را برای حالتی که مقدار واقعی معلوم است به کار می‌بریم از رابطه  $t = \frac{\bar{X} - \mu}{\frac{S}{\sqrt{N}}} \pm t$  استفاده می‌شود. چنانچه خواسته باشیم تست  $t$  را برای دو سری داده استفاده نماییم باید: (۱۳۸۳)

(۱)  $\mu$  با مقدار میانگین سری دوم جانشین شود.

(۲)  $\frac{\sqrt{N}}{S}$  یا  $\frac{\sqrt{N_1 N_2}}{S_p}$  جانشین شود.

(۳) انحراف استاندارد  $S$  با انحراف استاندارد جمع شده  $S_p$  جانشین شود.

(۴)  $\mu$  با مقدار میانگین سری دوم و همچنین  $\frac{\sqrt{N}}{S}$  با  $\frac{\sqrt{N_1 N_2}}{S_p}$  جانشین شوند.

۲۵ - دو نمونه سنگ معدن برای تعیین درصد آهن مورد تجزیه قرار گرفته‌اند. مقدار میانگین آهن برای نمونه اول، در سه بار اندازه‌گیری برابر 54.19 درصد است. چهار بار اندازه‌گیری نمونه دوم مقدار میانگین آهن معادل 53.88 درصد به دست داده است. انحراف معیار ادغام شده نتایج برابر  $Fe$  % 0.08 می‌باشد (مقدار  $t$  بحرانی در تراز اطمینان 95 % برای 5 درجه آزادی برابر 12.571 است) در مقایسه این دو نمونه با یکدیگر می‌توان گفت:

(۱) در تراز اطمینان 95 % بین دو نمونه، اختلاف معنی‌داری وجود ندارد.

(۲) در ترازنامه اطمینان 95 % اختلاف معنی‌داری بین دو نمونه وجود ندارد.

(۳) خطای اندازه‌گیری در نمونه اول بزرگ‌تر از نمونه دوم است.

(۴) خطای اندازه‌گیری در نمونه اول کوچک‌تر از نمونه دوم است.

۲۶ - دو تجزیه‌گر A و B نمونه‌ای از ادرار را مورد آزمایش قرار داده و نتایج زیر را در مورد غلظت سدیم در آن گزارش نموده از:

(F تنوری = 6.39)

A : 2.4 , 2.1 , 2.1 , 2.3 , 1.5 PPM

B : 2.3 , 2.6 , 2.2 , 2.4 , 2.4 PPM

با اطمینان 95 % مشخص کنید آیا دقت کار دو تجزیه‌گر با یکدیگر تفاوتی نشان می‌دهد یا خیر؟ (۱۳۶۹)

(۲) خیر

(۱) بله

(۳) تفاوت دقت دو نفر خیلی زیاد است. (۴) با داده‌های فوق قابل حدس نیست.

۲۷ - دو سری داده‌های زیر توسط دو دانشجوی مختلف برای درصد Mn در یک نمونه فولاد گزارش شده است مقدار واقعی برابر % 0.51 می‌باشد. دقت داده‌های کدام دانشجو بیشتر است؟

دانشجوی الف

% 0.48

% 0.46

% 0.52

% 0.50

دانشجوی ب

% 0.53

% 0.49

% 0.47

% 0.55

(۱) دانشجوی الف

(۲) دانشجوی ب

(۳) هر دو دقت یکسان دارند.

(۴) از روی این داده‌ها نمی‌توان تشخیص داد.

۲۸ - دو نفر که متقاضی کار در یک آزمایشگاه کنترل کیفی هستند نمونه‌ای از یک روغن خوراکی را مورد آزمایش قرار داده و میانگین‌هایی کاملاً مساوی برای درصد اسیدهای چرب موجود در روغن به دست می‌آورند. در صورتی که 2 نفر نتایج خود را از طریق انجام 13 آزمایش تکراری به دست آورده باشند و انحراف معیار در اندازه‌گیری‌های نفر اول  $S = \pm 0.5$  باشد انحراف معیار در اندازه‌گیری‌های نفر دوم چه مقدار می‌تواند باشد. تا با 95 % اطمینان بتواند در مقابل نفر اول رقابت کرده و دقتی بهتر از وی داشته باشد و به این ترتیب شغل ارایه شده در آزمایشگاه را به خود اختصاص دهد؟ (۱۳۷۶)

0.6 (۴)

0.5 (۳)

0.4 (۲)

0.3 (۱)

(برای درجه آزادی صورت و منخرج برابر 12، مقدار بحرانی F برابر 2.69 است)

۲۹ - برای مقایسه میزان تکرارپذیری دو روش تجزیه‌ای به طریق آماری معمولاً از کدام تست استفاده می‌شود؟ (۱۳۷۷)

Q - test (۴)

F - test (۳)

$x^2$  - test (۲)

student's - test (۱)

۳۰ - آزمون‌های  $t$ ,  $F$ ,  $Q$  به ترتیب برای کدام مورد استفاده می‌شوند؟

(۱) حدود اطمینان - دقت روش - مقایسه نتایج با یکدیگر (۲) حدود اطمینان - دقت - حذف داده‌های مشکوک

(۳) دقت روش - صحت - حذف داده‌های مشکوک (۴) صحت روش - دقت - مقایسه دقت دو روش

۳۱ - نتیجه یک آزمایش از روی رابطه روبه‌رو محاسبه می‌گردد:

$$y = \frac{a}{b} + c$$

در صورتی که  $a = 8$ ,  $b = 2$ ,  $c = 1$  و انحراف معیار هر یک از عوامل تجربی به صورت  $S_a = 0.1$  و  $S_b = 0.2$  و  $S_c = 0.5$  باشد، نتیجه آزمایش چه انحراف معیاری خواهد داشت؟ (۱۳۷۲)

- (۱) 0.3 (۲) 0.6 (۳) 0.2 (۴) 0.5

۳۲ - در اندازه‌گیری غلظت یک جسم توسط روش جذب‌سنجی اگر میانگین جذب اندازه‌گیری شده برای یک غلظت معین 0.235 و انحراف استاندارد  $\pm 0.015$  باشد، در صورتی که طول مسیر سل 1 cm و ضریب جذب مولی  $1.2 \times 10^4 \text{ lit/mol cm}$  با انحراف استاندارد  $\pm 100 \text{ lit/mol cm}$  باشد انحراف استاندارد غلظت اندازه‌گیری شده چقدر است؟ (۱۳۷۵)

- (۱)  $\pm 0.0180$  (۲)  $\pm 0.0586$  (۳)  $\pm 1.5 \times 10^{-4}$  (۴)  $\pm 1.3 \times 10^{-6}$

۳۳ - اگر در یک تیتراسیون اسید - باز حجم ابتدا و انتهای اندازه‌گیری شده به ترتیب صفر و 15.85 میلی‌لیتر و انحراف استاندارد (معیار) خواندن حجم  $\pm 0.02$  میلی‌لیتر باشد، انحراف استاندارد حجم اندازه‌گیری شده چند میلی‌لیتر است؟ (۱۳۸۳)

- (۱)  $\pm 0.01$  (۲)  $\pm 0.02$  (۳)  $\pm 0.03$  (۴)  $\pm 0.04$

۳۴ - در صورتی که عدم قطعیت در هر قرائت حجم یک بورت 0.02 میلی‌لیتر باشد حجمی از محلول که به وسیله این بورت بایستی اندازه‌گیری شود تا حداکثر خطای اندازه‌گیری 1 ppt (یک قسمت در هزار) باشد برابر است با: (۱۳۶۹)

- (۱) 20 میلی‌لیتر (۲) 24 میلی‌لیتر (۳) 30 میلی‌لیتر (۴) 40 میلی‌لیتر

۳۵ - حاصل ضرب حلالیت ( $k_{sp}$ ) برای نمک نقره  $\text{Ag}_2\text{X}$  مساوی  $4 \times 10^{-8} (\pm 0.4)$  است خطای تخمینی مربوط به حلالیت محاسبه شده نمک  $\text{Ag}_2\text{X}$  در ابزار چیست؟ (۱۳۷۹)

- (۱) خطای تخمینی برابر با  $10^{-4} (\pm 0.1)$  می‌باشد.  
 (۲) خطای تخمینی برابر با  $10^{-4} (\pm 1)$  می‌باشد.  
 (۳) خطای تخمینی برابر با  $10^{-4} (\pm 2)$  می‌باشد.  
 (۴) خطای تخمینی برابر با صفر می‌باشد.

۳۶ - کدام مورد بیان‌گر نتیجه محاسبه  $\log (4.60 (\pm 0.4) \times 10^{-4})$  با تعداد صحیح ارقام معنی‌دار می‌باشد؟

- (۱)  $3.337 \pm 0.0037$  (۲)  $3.3372 \pm 0.004$  (۳)  $3.33 \pm 0.04$  (۴)  $3.33 \pm 0.004$

۳۷ - نمایندگان سازمان ملل به‌همراه چند نفر شیمیست به درخواست دولت جمهوری اسلامی ایران از نقطه‌ای در مناطق جنگی که مورد حمله شیمیایی بمب افکن‌های رژیم عراق قرار گرفته است، بازدید به عمل آوردند. در این بازدید، نمونه‌هایی از خاک‌های آلوده گردآوری و مورد آزمایش قرار گرفت. برای این کار مواد آلی موجود در خاک‌ها ابتدا استخراج و سپس تجزیه عنصری می‌شوند. نتایج زیر درصد گوگرد و درصد کلر در نمونه‌های استخراج شده را نشان می‌دهد که طی آزمایشات مکرر بر روی نمونه‌ها به دست آورده‌اند. با حداقل 99% اطمینان مشخص کنید آیا نتایج به دست آمده نشان دهنده استفاده رژیم عراق از گاز خردل که مورد ادعای ایران است می‌باشد؟ ( $\mu_S = 20.13$ ,  $\mu_{Cl} = 43.65$ ,  $t = 4.6$ )

%S	%Cl	خبر (۱)
19.00	43.90	(۲) با درصد اطمینان فوق، نتیجه‌گیری ممکن نیست.
20.08	44.80	(۳) بلی
20.25	44.10	(۴) داده‌ها کافی نیست.
19.89	44.80	
19.10	43.95	



### پاسخنامه

۱ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$S = \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + \dots + S_7^2} = \sqrt{7(3)^2} = 7.9 \text{ mg}$$

۲ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۳ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$S = \sqrt{S_1^2 + S_2^2} = \sqrt{(0.3)^2 + (0.21)^2} = 0.5$$

۴ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۵ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum X_i = 15.65$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N-1}} = 0.45$$

$$\%SD = \frac{0.45}{15.65} \times 100 = 2.78 = C_v$$

۶ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۷ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۸ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\text{خطای نسبی} = \frac{-0.5 \times 10^{-3}}{10.42 \times \frac{4.8}{100}} \times 100 = \% - 0.0999 \approx \% - 0.1$$

۹ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\text{خطای نسبی} = -0.8 = \frac{-0.5 \times 10^{-3}}{m \times \frac{4.8}{100}} \times 100 \Rightarrow m = 1.3 \text{ gr}$$

۱۰ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$1 = \frac{2.5 \times 10^{-3}}{m \times \frac{12.5}{100}} \times 100 \Rightarrow m = 2 \text{ gr}$$

۱۱ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

1 دانشجوی:  $S_1 = 0.022$ ,  $\bar{X}_1 = 0.49$

2 دانشجوی:  $S_2 = 0.043$ ,  $\bar{X}_2 = 0.51$

$$\Rightarrow S_1 < S_2 \quad \text{صحت با خطای دانشجوی 1} = \bar{X}_1 - \mu = 0.219 - 0.51 = 0.02$$

$$\text{صحت یا خطای دانشجوی 2} = \bar{X}_2 - \mu = 0.51 - 0.51 = 0$$

دانشجوی 1 دقت بیشتری دارد

۱۲ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

(۱) دستگامی

(۲) شخصی

(۴) روشی

(۳) روشی

۱۳ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۱۴ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۱۵ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۱۶ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$S = 0.0159, \bar{X} = 0.6048$$

$$\text{حدود اطمینان} = \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = 0.6048 \pm \frac{2.78 \times 0.0159}{\sqrt{5}} = 0.6048 \pm 0.0197$$

۱۷ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$\text{حدود اطمینان} = 15.30 \pm \frac{5.841 \times 0.1}{\sqrt{4}} = 15.30 \pm 0.292$$

۱۸ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۱۹ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$12.79, 12.76, 12.72, 12.57, ?$$

$$Q_{\text{تجربی}} = \frac{12.57 - x}{12.79 - x} = Q_{\text{نئوری}} = 0.82$$

$$\Rightarrow x = 11.57$$

۲۰ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$x, 6.85, 6.82, 6.78$$

$$Q_{\text{تجربی}} = \frac{x - 6.85}{x - 6.78} = Q_{\text{نئوری}} = 0.76$$

$$x = 7.083$$

۲۱ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۲۲ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

بالای ظرف	$\bar{X} = 34.91, S = 0.0548$
پائین ظرف	$\bar{X} = 35.01, S = 0.0469$

$$S_p = \sqrt{(0.0548)^2 + (0.0469)^2} = 0.072$$

$$\text{تفاوت تجربی} = X_2 - X_1 = -0.1$$

$$\text{تفاوت تئوری} = \pm t S_p \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}} = \pm 0.124$$

دو نمونه ذاتاً متفاوتند  $-0.1 < \pm 0.124$

۲۳ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\bar{X} = 5.04 \text{ اتومبیل و } \bar{X} = 4.3 \text{ لباس}$$

$$\text{تفاوت تجربی} = \bar{X}_2 - \bar{X}_1 = 0.74$$

$$\text{تفاوت تئوری} = \bar{X}_2 - \bar{X}_1 = \pm 2d \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}} = \pm 0.58$$

$$0.74 > \pm 0.58 \text{ دو نمونه ذاتاً متفاوتند}$$

۲۴ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۲۵ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\bar{X}_2 - \bar{X}_1 = 0.31 \text{ تفاوت تجربی} \quad \text{تفاوت تئوری} = 2.571 \times 0.08 \times \sqrt{\frac{3+4}{3 \times 4}} = \pm 0.157$$

$$0.31 > \pm 0.157 \text{ دو نمونه ذاتاً متفاوتند}$$

۲۶ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$S_A = 0.35, S_B = 0.148 \Rightarrow F_{\text{تجربی}} = \frac{(0.35)^2}{(0.148)^2} = 5.56$$

$$5.56 < 6.39 \text{ دقت یکسانی است.}$$

۲۷ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$S_{\text{الف}} = 0.026, S_{\text{ب}} = 0.037$$

۲۸ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$F_{\text{تجربی}} = \frac{(0.5)^2}{S_2^2} = F_{\text{تئوری}} = 2.69$$

$$\Rightarrow S_2 = 0.3048$$

۲۹ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۳۰ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۳۱ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$y \pm S_y = \frac{8 \pm 0.1}{2 \pm 0.2} + (1 \pm 0.5)$$

$$A \pm S_A = \frac{8 \pm 0.1}{2 \pm 0.2} + (1 \pm 0.5)$$

$$A \pm S_A = \frac{8 \pm 0.1}{2 \pm 0.2} \Rightarrow \left(\frac{S_A}{4}\right)^2 = \left(\frac{0.1}{8}\right)^2 + \left(\frac{0.2}{2}\right)^2 \Rightarrow S_A = 0.408 \Rightarrow S_y = \sqrt{S_A^2 + S_C^2} = 0.64$$

۳۲ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$A \pm S_A = (\epsilon \pm S_\epsilon) \times b \times (C \pm S_C)$$

$$0.235 \pm 0.015 = (1.2 \times 10^4 \pm 100) \times 1 \times (C \pm S_C)$$

$$C \pm S_C = \frac{1.2 \times 10^4 \pm 100}{0.235 \pm 0.015}$$

$$\left( \frac{S_C}{1.96 \times 10^{-5}} \right)^2 = \left( \frac{100}{102 \times 104} \right)^2 + \left( \frac{0.015}{0.235} \right)^2$$

$$S_C = 1.36 \times 10^{-6}$$

۳۳ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$V \pm S_V = (V_2 \pm S_{V_2}) - (V_1 \pm S_{V_1})$$

$$S_V = \sqrt{(0.02)^2 + (0.02)^2} = 0.03$$

۳۴ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$S_p = \sqrt{(0.02)^2 + (0.02)^2} = 0.028 = 0.03$$

$$\text{خطای نسبی} = 1 = \frac{0.03}{V} \times 1000 \Rightarrow V = 30 \text{ ml}$$

۳۵ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$K_{SP} = [Ag^+] [x^-]$$

$$K_{SP} \pm S_{K_{SP}} = (S \pm S_s)^2$$

$$(S \pm S_s) = (K_{SP} \pm S_{K_{SP}})^{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{S_s}{S} = \frac{1}{2} \times \frac{S_{K_{SP}}}{K_{SP}}$$

$$\frac{S_s}{2 \times 10^{-4}} = \frac{1}{2} \times \frac{0.4 \times 10^{-8}}{4 \times 10^{-8}} \Rightarrow S_s = \pm 0.1 \times 10^{-4}$$

۳۶ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$y \pm S_y = \log (4.60 \times 10^{-4} \pm 0.4 \times 10^{-4})$$

$$S_y = 0.434 \times \frac{0.4 \times 10^{-4}}{4.60 \times 10^{-4}} = 0.0377 \Rightarrow y \pm S_y = -3.3372 \pm 0.0377$$

$$\text{باتوجه به ارقام با معنا} \Rightarrow y \pm S_y = -3.377 \pm 0.038$$

۳۷ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$\text{کلر} \Rightarrow \text{تفاوت تجربی} = \bar{x} - \mu = -0.34$$

$$\text{تفاوت تئوری} = \bar{x} - \mu = \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} = \pm 0.9325$$

$$-0.034 < \pm 0.9325$$

بنابراین، تفاوت  $\mu, \bar{x}$  کلر در حد خطای راندم است. پس  $\mu, \bar{x}$  با هم برابری دارند، یعنی کلر موجود در خاک، با کلر گاز خردل معادل است.

$$\text{تفاوت تجربی} = \bar{x} - \mu = -0.466 \Rightarrow \text{گوگرد}$$

$$\text{تفاوت تئوری} = \bar{x} - \mu = \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} = \pm 1.18$$

$$-0.466 < \pm 1.18$$

بنابراین تفاوت  $\mu, \bar{x}$  گوگرد نیز در حد خطای راندم بوده و نتیجه را تأیید می‌نماید.

## فصل دوم

### اسیدها ، بازها ، نمکها و تعادل‌های هم‌زمان

#### ۱-۲ - تعریف اسیدها و بازها

##### الف - نظریه آرنیوس

اولین تعریف علمی از اسیدها و بازها توسط آرنیوس ارائه شد. آرنیوس، اسیدها را ترکیبات هیدروژن‌داری معرفی کرد که در هنگام حل شدن در آب به یون هیدروژن و یک آنیون تفکیک می‌شوند و بازها را ترکیبات هیدروکسیل‌داری معرفی کرد که در هنگام حل شدن در آب به یک کاتیون و یون هیدروکسید تفکیک می‌شوند.

به وسیله تعریف آرنیوس به خوبی می‌توان ترکیبات مختلفی را در دو دسته اسید و باز تقسیم‌بندی کرد. همچنین این تعریف می‌تواند مقایسه نسبی اسیدها و بازها را عملی بسازد. از طرفی آرنیوس توانست روشهایی را برای محاسبه ثابت‌های تعادل واکنش‌های اسیدی - بازی ارائه کند ولی آرنیوس هرگز نتوانست نقش حلال را در یک فرایند اسیدی - بازی توجیه کند.

##### ب - نظریه لوری و برونشتد

دومین نظریه علمی در مورد اسیدها و بازها توسط لوری و برونشتد ارائه شد. آنها اسیدها را ترکیباتی نامیدند که در محلول پروتون آزاد می‌کنند و بازها را ترکیباتی نامیدند که از محلول پروتون می‌گیرند. از نظر آنها هر اسید پس از پروتون دهی به ترکیبی تبدیل می‌شود که به طور بالقوه یک باز است به آن باز مزدوج اسید اولیه گویند. اسیدهای قوی باز مزدوج ضعیف و اسیدهای ضعیف باز مزدوج قوی دارند.

یک اسید می‌تواند به صورت ملکولی مثل  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ، به صورت کاتیونی  $\text{NH}_4^+$  یا به صورت آنیونی  $\text{HSO}_4^-$  باشد. یک باز نیز پس از پروتون‌گیری به ترکیبی تبدیل می‌شود که به طور بالقوه یک اسید است که به آن، اسید مزدوج باز اولیه گویند. بازهای قوی، اسید مزدوج ضعیف و بازهای ضعیف، اسید مزدوج قوی دارند. یک باز می‌تواند به صورت ملکولی (بدون بار) مثل  $\text{NH}_3$ ، به صورت آنیونی  $\text{HCO}_3^-$  یا به صورت کاتیونی  $\text{NH}_3^+-\text{NH}_2$  باشد.

نظریه لوری و برونشتد و به خوبی توانست نقش حلال را در فرایند اسیدی بازی توجیه کند. از نظر آن‌ها خاصیت اسیدی یک اسید فقط در مقابل یک باز و خاصیت بازی یک باز فقط در مقابل یک اسید قابل مشاهده است.

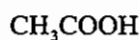
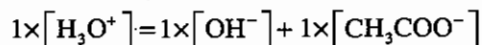
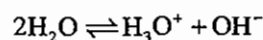
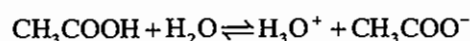
### ج - نظریه لوئیس

سومین نظریه علمی توسط لوئیس، ارائه شد. او اسیدها را ترکیباتی جفت الکترون گیر و بازها را ترکیباتی جفت الکترون ده تعریف کرد به وسیله تعریف لوئیس می‌توان بسیاری از ترکیبات را در دو دسته اسید و باز تقسیم بندی کرد. ولی این نظریه به علت گستردگی بیش از حد، در شیمی تجزیه کاربردی ندارد و در شیمی تجزیه منظور از اسید و باز تعریف لوری و برونشتد است.

### قانون پروتون بالانس یا قانون تعادل بار (P.B)

قانون پروتون بالانس می‌گوید: تمام محلولهای شیمیایی از نظر الکتریکی خنثی می‌باشند. برای اجرای قانون پروتون بالانس ابتدا غلظت هر یون را در بار آن ضرب کرده سپس مجموع غلظت کاتیون‌ها را برابر مجموع غلظت آنیون‌ها قرار می‌دهیم.

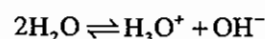
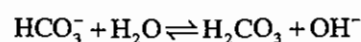
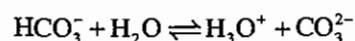
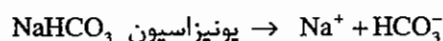
برای مثال:



اولیه  $\text{C}_a \downarrow$



مثال:



اولیه  $\text{C}_3 \downarrow$

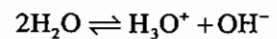
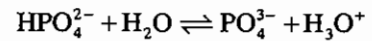
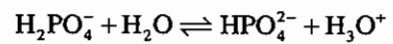
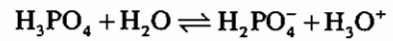
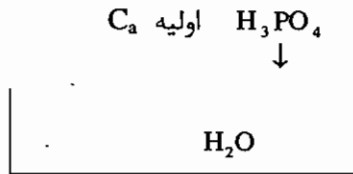
$\downarrow$



$\text{H}_2\text{CO}_3$  یک ترکیب آفوتر است. بنابراین هم به آب پروتون داده و هم پروتون می‌گیرد.



مثال دیگر:



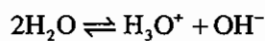
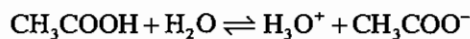
$$1 \times [H_3O^+] = 1 \times [OH^-] + 1 \times [H_2PO_4^-] + 2 \times [HPO_4^{2-}] + 3 \times [PO_4^{3-}]$$

به ازای یک OH<sup>-</sup> یک H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>، به ازای یک H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> یک H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>، به ازای یک HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> دو H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> و به ازای یک PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> سه H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> وجود دارد.

قانون مول بالانس یا قانون بقای جرم (M.B)

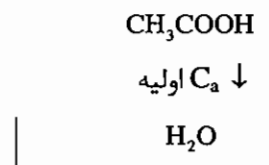
قانون بقای جرم می‌گوید: غلظت اولیه یک ترکیب در یک محلول برابر است با مجموع غلظت گونه‌های حاصل از آن ترکیب در محلول.

برای مثال:



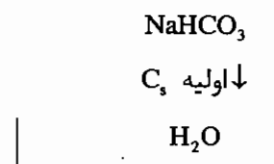
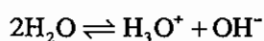
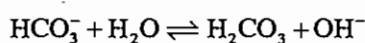
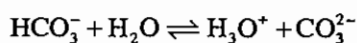
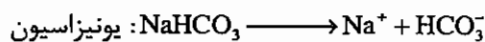
تفکیک

تعادلی یا دست نخورده



$$M.B \Rightarrow C_{CH_3COOH} = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$$

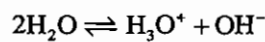
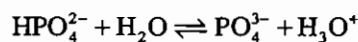
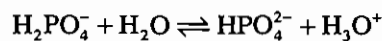
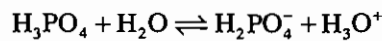
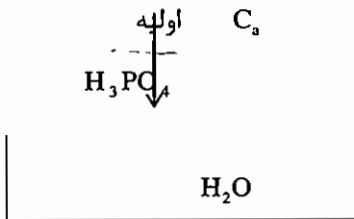
برای مثال:



$$M.B:C_{NaHCO_3} = [HCO_3^-] + [H_2CO_3] + [CO_3^{2-}] = [Na^+]$$



برای مثال:



$$\text{M.B : } C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

معادلات M.B , P.B همیشه دو معادله به معادلات ما اضافه کرده بنابراین، دو مجهول از مجهولات ما کم می کنند.

## ۲-۲-۲ اسیدها

### ۱-۲-۲ اسیدهای قوی

اسیدهای قوی اسیدهایی هستند که درجه تفکیک صد در صد داشته یا ثابت تفکیک اسیدی ( $k_a$ ) برای آنها تعریف نمی شود. مثل:  $\text{HCl}$  ،  $\text{HNO}_3$  ،  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (فقط پروتون اول)،  $\text{HClO}_4$  و ... . قدرت اسیدی این چهار اسید در آب با هم برابر است اما قدرت اکسیدکنندگی آنها با هم متفاوت خواهد بود.

از لحاظ اکسیدکنندگی:  $\text{HCl} < \text{HNO}_3 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HClO}_4$

برای محاسبه pH محلول حاصل از این اسیدها از رابطه زیر استفاده می کنیم:

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = C_a \quad \text{غلظت اولیه اسید } C_a$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

### ۲-۲-۲ اسیدهای ضعیف

اسیدهای ضعیف، اسیدهایی هستند که درجه تفکیک صد در صد نداشته یا  $k_a$  برای آنها تعریف می شود. برای مثال  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ،

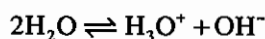
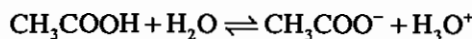


pH محلول حاصل از این اسیدها به صورت زیر محاسبه می شود:



$C_a$  اولیه ↓





$$k_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

تبادل

برای پیدا کردن سه مجهول سه معادله می‌خواهیم.  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  پارامتر مطلوب است:

$$P.B \Rightarrow 1 \times [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$M.B \Rightarrow C_a = [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{تبادل}} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$k_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]( [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] )}{C_a - [\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]( [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] )}{C_a - ( [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] )}$$

مطلوب ↗

$$\Rightarrow k_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]( [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] )}{C_a - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]}$$

اگر ترکیب یک اسید است باید غلظت  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  خیلی بزرگتر از  $[\text{OH}^-]$  باشد بنابراین، می‌توانیم از  $[\text{OH}^-]$  صرف‌نظر کنیم.

$$k_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_a - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

بنابراین، رابطه مهم برای محاسبه pH اسیدهای ضعیف عبارتست از:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_a [\text{H}_3\text{O}^+] - k_a C_a = 0$$

اگر ترکیب یک اسید ضعیف باشد به طوری که  $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_a} \geq 5\%$  باشد یعنی از کل اسید فقط 5% بیشتر تفکیک نشود می‌توانیم از

$[\text{H}_3\text{O}^+]$  در مقابل  $C_a$  صرف‌نظر نماییم.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_a - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

0 ↖

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a C_a$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_a}$$

از 2 طرف  $(-\log)$  می‌گیریم:

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{1}{2}(\log K_a - \log C_a)$$

رابطه مهم، برای محاسبه pH اسیدهای ضعیف اگر شرط صادق باشد:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a + pC_a)$$

$$\text{شرط } \frac{[H_3O^+]}{C_a} \leq 5\% = 0.05$$

$$[H_3O^+] \leq 0.05C_a$$

از دو طرف p می‌گیریم:

$$pH \geq 1.3 + pC_a$$

بنابراین، ابتدا pH را حساب کرده در شرط می‌گذاریم اگر صادق بود، خطا کمتر از 5% و اگر صادق نبود، خطا بیشتر از 5% است و ما باید از معادله درجه 2 استفاده کنیم.

نکته:

زمانی که در مسئله، صحبت از درصد بود به سراغ فرمول‌های زیر می‌رویم:

$$\left(\frac{w}{w}\right) = \frac{\text{وزن ماده حل شده}}{\text{وزن محلول}} \times 100$$

درصد وزنی - وزنی

$$\left(\frac{w}{V}\right) = \frac{\text{وزن ماده حل شده}}{\text{حجم محلول}} \times 100$$

درصد وزنی - حجمی

$$\left(\frac{V}{V}\right) = \frac{\text{حجم ماده حل شده}}{\text{حجم محلول}} \times 100$$

درصد حجمی - حجمی

برای محاسبه غلظت یک محلول با استفاده از درصد باید حجم را یک لیتر قرار دهیم.

جهت محاسبه نرمالیت،  $\pi$  دارای تعاریف زیر می‌باشد:

$\pi$  در واکنش‌های اسیدی بازی تعداد  $H^+$  یا  $OH^-$  واکنش کرده در سیستم است.

$\pi$  در واکنش‌های اکسیداسیون و احیا تعداد الکترون مبادله شده در سیستم است.

$\pi$  در واکنش‌های جانشینی نمکها برابر تعداد کاتیون یا آنیون مبادله شده ضرب در بار آن می‌باشد.

N: نرمالیت یا اکی والان بر لیتر

$$N_1 V_1 = V_2 N_2$$

V: حجم میلی لیتر

هر زمان نرمالیت در حجم (N×V) ضرب شود، نتیجه meq است حال اگر meq را بر حجم تقسیم کنیم مجدداً به نرمالیت

می‌رسیم.

$$\frac{\text{meq}}{V} = \frac{\cancel{m} \text{eq}}{\cancel{m} \text{lit}} = N$$

هر زمان مولاریته در حجم ضرب شود، نتیجه mmol میلی مول است.

$$C_m \cdot V = \frac{\text{mol}}{\text{lit}} \cdot \text{m lit} = \text{mmol}$$

حال اگر میلی مول بر حجم تقسیم شود نتیجه  $C_m$  است.

## ۲-۳-۲. بازها

### ۲-۳-۲-۱. بازهای قوی

برای محاسبه pOH محلول حاصل از بازهای قوی، یعنی بازهایی که درجه تفکیک 100% دارند یا  $K_b$  برای آنها تعریف نشده است، به صورت زیر عمل می‌کنیم:

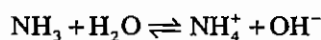
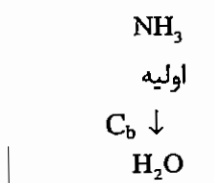
$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log C_b \quad C_b: \text{غلظت اولیه باز}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = C_b \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

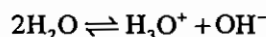
بازهای NaOH, KOH فقط در محلول‌های آبی باز قوی هستند.

### ۲-۳-۲-۲. بازهای ضعیف

بازهای ضعیف، بازهایی هستند که درجه تفکیک صددرصد، نداشته یا  $K_b$  برای آنها تعریف شده است. مانند  $\text{NH}_3$ ،  $\text{NH}_2 - \text{NH}_2$  (هیدرازین)، آنیلین  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2$  برای محاسبه POH محلول‌های حاصل از این ترکیبات به صورت زیر عمل می‌کنیم:



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]_{\text{تعادلی}}}$$



$$\text{P.B} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \times 1 + [\text{NH}_4^+] \times 1 = [\text{OH}^-] \times 1$$

$$\text{M.B} \Rightarrow C_b = [\text{NH}_3]_{\text{تعادلی}} + [\text{NH}_4^+]$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]([\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+])}{C_b - [\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{OH}^-]([\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+])}{C_b - ([\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+])}$$

اگر  $\text{NH}_3$  یک باز است، باید  $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$  باشد یعنی از  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  می‌توانیم صرف‌نظر کنیم.

$$\frac{[\text{OH}^-]([\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+])}{C_b - [\text{OH}^-] + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{OH}^-]^2 + K_b [\text{OH}^-] - K_b C_b = 0$$

رابطه برای محاسبه pOH بازهای ضعیف:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_b - [\text{OH}^-]} \Rightarrow$$

اگر  $\frac{[\text{OH}^-]}{C_b} \geq 5\%$  باشد از  $[\text{OH}^-]$  نسبت به  $C_b$  صرف نظر می‌نماییم.

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b} \Rightarrow$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_b + \text{p}C_b)$$

رابطه مهم برای محاسبه pOH بازهای ضعیف اگر شرط صادق باشد.

$$[\text{OH}^-] \leq 0.05 C_b \quad \text{pOH} \geq 1.3 \text{p}C_b + \text{p} \Rightarrow \text{pOH} \geq 1.3 + \text{p}C_b \quad \text{شرط:}$$

## ۴-۲- نمکها

نمکها، محصول واکنش اسیدها و بازها می‌باشند، خاصیت اسیدی یا بازی که یک نمک پس از انحلال ایجاد می‌کند به دلیل هیدرولیز یونهای حاصل از تفکیک نمک می‌باشد. نمکها را بر اساس این که پس از انحلال چه تأثیری روی pH محیط می‌گذارند به چهار دسته تقسیم می‌کنیم:

### ۴-۱-۱- نمکهای خنثی

این نمکها، محصول واکنش اسیدها و بازهای قوی می‌باشند، مثل  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ . این نمکها واکنش هیدرولیز محسوس ندارند. بنابراین خاصیت اسیدی یا بازی قابل توجهی ایجاد نمی‌کنند. این نمکها در شیمی تجزیه کاربردی ندارند و فقط در مواردی که بخواهیم قدرت یونی محلول را بیافزاییم از آنها استفاده می‌کنیم.

### ۴-۲-۲- نمکهای اسیدی

این نمک محصول واکنش اسیدهای قوی و بازی ضعیف می‌باشد. این نمکها دقیقاً مشابه اسیدهای ضعیف رفتار می‌کنند. قدرت اسیدی آنها را توسط ثابت تعادل تیدرولیز آنها نشان می‌دهیم.

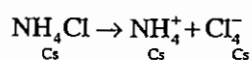
$K_b$ : بازی که نمک از آن حاصل شده است

$$K_{\text{hyd}} = \frac{k_w}{k_b} = \frac{10^{-14}}{k_b}$$

نمکهای اسیدی مثل:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ، نمک کلریدئیدرازین  $\text{NH}_2 - \text{NH}_3^+ - \text{Cl}^-$

هر چه  $K_{\text{hyd}}$  هیدرولیز بزرگتر باشد، باز اولیه نمک اسیدی ضعیف تر است.

pH محلول حاصل از این نمکها به صورت زیر محاسبه می‌شود:

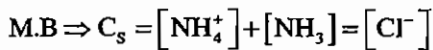
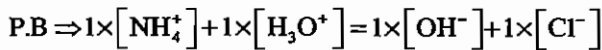
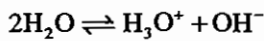


www.ShimiPedia.ir

کلرید هیدرولیز نمی‌شود اما  $\text{NH}_4^+$  تیدرولیز می‌شود.

واکنش هیدرولیز  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_{\text{hyd}} = \frac{K_w}{K_{\text{NH}_3}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$



حال سه معادله، سه مجهول داریم.

$$k_{\text{hyd}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+](C_s - [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])}{[\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

اگر  $\text{NH}_4\text{Cl}$  یک نمک اسیدی است. بنابراین  $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$  است، بنابراین از  $[\text{OH}^-]$  صرف نظر می‌کنیم.

$$K_{\text{hyd}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_s - [\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{\text{hyd}}[\text{H}_3\text{O}^+] - K_{\text{hyd}}C_s = 0$$

رابطه مهم برای محاسبه pH نمک‌های اسیدی

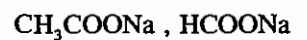
رابطه مهم برای محاسبه pH نمک‌های اسیدی اگر شرط صادق باشد:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{hyd}} + \text{p}C_s)$$

$$\text{pH} \geq 1.3 + \text{p}C_s : \text{شرط}$$

## ۳-۴-۲- نمک‌های بازی

این نمک محصول واکنش بازهای قوی و اسیدهای ضعیف می‌باشد. قدرت بازی آن‌ها را با  $k_{\text{hyd}}$  هیدرولیز نشان می‌دهند، مثل



$$K_{\text{hyd}} = \frac{k_w}{k_a} = \frac{10^{-14}}{K_a}$$

$K_a$ : اسیدی که نمک از آن حاصل شده است.

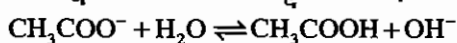
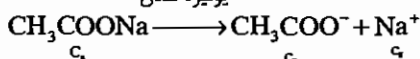
هر چه  $K_{\text{hyd}}$  بزرگتر باشد، قدرت بازی نمک بیشتر خواهد بود. و هر چه  $K_{\text{hyd}}$  کوچکتر باشد قدرت بازی نمک کمتر خواهد بود.



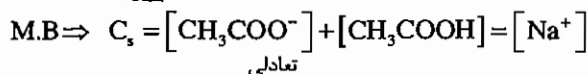
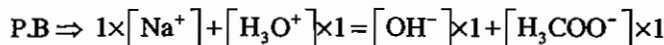
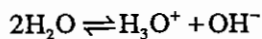
↓  $C_s$  اولیه



یونیزه شدن



$$K_{\text{hyd}} = \frac{K_w}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$



$$K_{\text{hyd}} = \frac{[\text{OH}^-]([\text{Na}^+] - [\text{CH}_3\text{COO}^-])}{[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]([\cancel{\text{Na}^+}] - [\cancel{\text{Na}^+}] - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-])}{[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}$$

اگر  $\text{CH}_3\text{COONa}$  یک نمک بازی است، باید  $\text{OH}^- \gg \text{H}_3\text{O}^+$  باشد، بنابراین از  $\text{H}_3\text{O}^+$  صرف‌نظر می‌کنیم.

$$K_{\text{hyd}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_s - [\text{OH}^-]} \Rightarrow [\text{OH}^-]^2 + K_{\text{hyd}}[\text{OH}^-] - K_{\text{hyd}}C_s = 0$$

رابطه مهم برای محاسبه  $\text{pOH}$  نمک‌های بازی در صورتی که شرط صادق باشد:

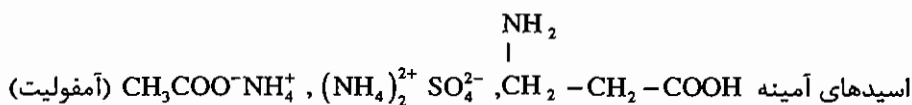
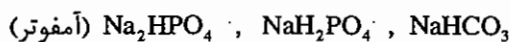
$$\text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{hyd}} + \text{p}C_s)$$

$$\text{pOH} \geq 1.3 + \text{p}C_s \quad \text{شرط:}$$

## ۲-۴-۴- نمک‌های آمفوتر

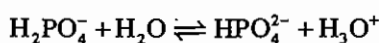
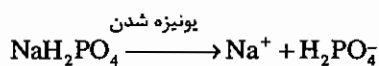
نمک‌های آمفوتر، نمک‌هایی هستند که در مقابل اسیدها خاصیت بازی و در مقابل بازها خاصیت اسیدی نشان می‌دهند. این ترکیبات، معمولاً یا نمک‌های اسیدهای چند پروتونه بوده یا ترکیباتی هستند که دارای دو بنیان یا گروه اسیدی و بازی می‌باشند.

مثال:

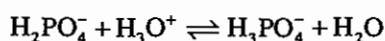


امروزه بین آمفوتر و آمفولیت تفاوتی قایل نمی‌شویم و تمام آن‌ها را آمفوتر می‌نامیم.

برای مثال:



$\text{H}_2\text{PO}_4^-$  نقش اسیدی دارد

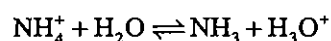
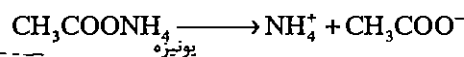


$\text{H}_2\text{PO}_4^-$  نقش بازی دارد

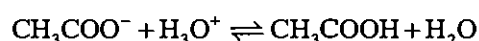
آمفوترها ترکیباتی هستند که در آنها یک بنیان هم نقش اسید و هم نقش باز را دارد اما در آمفولیت‌ها دو بنیان نقش اسید و باز

را بازی می‌کنند.

برای مثال:



نقش اسیدی



نقش بازی

مثالی دیگر:

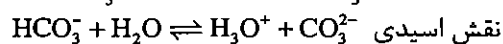
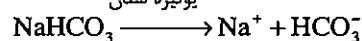


C<sub>s</sub> اولیه

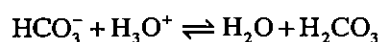
↓



یونیزه شدن



$$K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

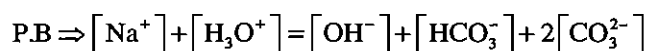


عکس K<sub>a1</sub> را داریم چون واکنش عکس شده است.

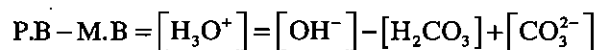
$$1/K_{a_1} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}$$



شش تا مجهول داریم که یکی مطلوب است بنابراین 5 معادله لازم داریم:



اگر تعداد معادلات و مجهولات زیاد باشد می‌توانیم با کم کردن P.B از M.B تعدادی از مجهول‌ها را کاهش دهیم:

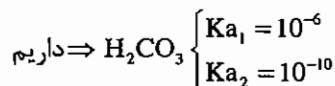


$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{k_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_{a_1}} + \frac{K_{a_2}[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

دو طرف معادله را در  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ضرب می‌کنیم:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_w - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{HCO}_3^-]}{K_{a_1}} + K_{a_2}[\text{HCO}_3^-]$$





$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{k_w + k_{a2} [\text{HCO}_3^-]}{1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{K_{a1}}}}$$

چون  $k_w \ll K_{a1}$ ، بنابراین  $K_w$  حذف می‌شود. از طرفی اگر  $10^{-6}$  به صورت کسر منتقل شود در مقابل به  $10^6$  تبدیل شده و 1 هم حذف می‌شود.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} K_{a2}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

نحوه اثبات رابطه فوق نشان می‌دهد که می‌توانیم این رابطه را به تمام ترکیبات آمفوتر بسط دهیم. پس رابطه عمومی به شکل زیر در می‌آید.

رابطه مهم برای محاسبه pH ترکیبات آمفوتر:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a_n} + \text{p}K_{a_{n+1}})$$

برای استفاده از رابطه فوق، باید نکات زیر را در نظر داشته باشیم:

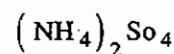
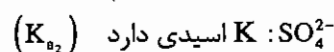
۱-  $\text{p}K_{n+1}$ ،  $\text{p}K_n$  دو پروتون مجاور در ترکیب آمفوتر می‌باشند.

۲- در محاسبه pH ترکیبات آمفوتر، غلظت دخالتی ندارد.

۳- رابطه فوق را می‌توان به خوبی برای ترکیبات آمفولیت نیز به کار برد، در این موارد به جای  $K_{a_n}$ ،  $K_{a_{n+1}}$  ثابت اسیدی دو بنیان

را قرار می‌دهیم. یکی از بنیان‌ها معمولاً  $K_a$  اسیدی دارد، برای بنیان دوم  $K_{\text{hyd}}$  هیدرولیز را قرار می‌دهیم.

برای مثال:



$\text{K} : \text{NH}_4^+$  اسیدی ندارد، بنابراین  $K_{\text{hyd}_{\text{NH}_4^+}}$  (هیدرولیز) همان  $K$  اسیدی است.

## ۲-۵. بافرها، تامپونها یا محلول‌های مقاوم

بافر یا محلول‌های مقاوم، محلول‌هایی هستند که در مقابل تغییر pH از خود مقاومت نشان می‌دهند. این محلول‌ها را می‌توان به

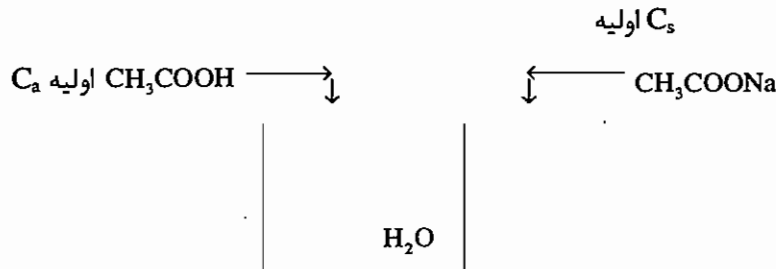
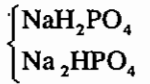
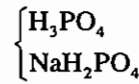
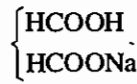
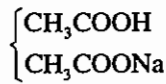
دو دسته تقسیم نمود:

### ۲-۵-۱. تامپونهای اسیدی

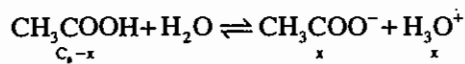
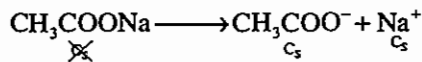
تامپونهای اسیدی، تامپونهایی هستند که از مخلوط شدن یک اسید ضعیف و باز مزدوج آن (نمک) تشکیل می‌شوند. این بافرها

معمولاً  $\text{pH} < 7$  دارند.

برای مثال:



یونیزه



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+](C_s + x)}{(C_a - x)}$$

با حضور مقدار زیادی از CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> طبق اصل لوشاتلیه، باعث می‌شود که واکنش به سمت چپ رود، بنابراین از X صرف‌نظر می‌کنیم.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_a} C_s \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_a}{C_s}$$

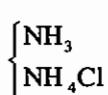
از دو طرف تابع p می‌گیریم:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \text{p} \frac{C_a}{C_s}$$

رابطه مهم برای محاسبه pH تامپونهای اسیدی

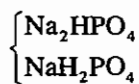
## ۲-۵-۲- تامپونهای قلیایی

تامپون‌های قلیایی، تامپون‌هایی هستند که از مخلوط شدن بازهای ضعیف و نمک آنها حاصل می‌شوند.



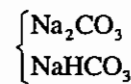
باز

نمک



باز

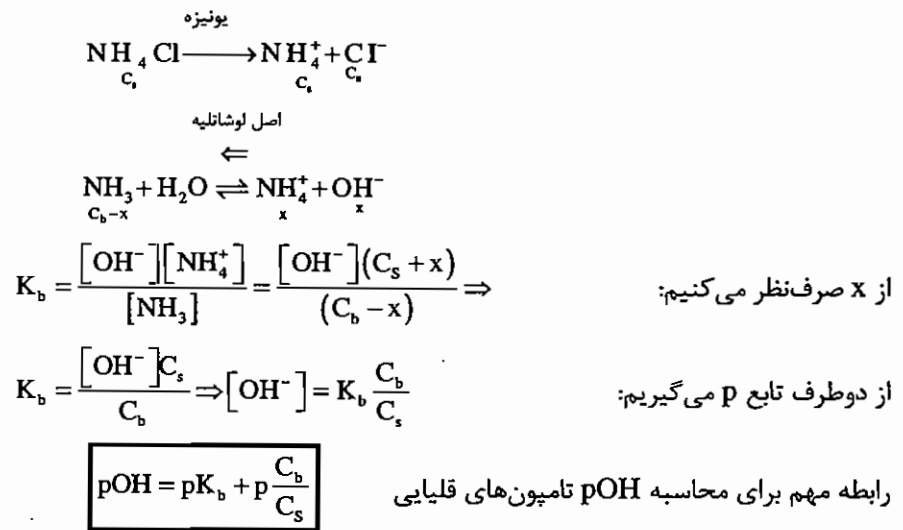
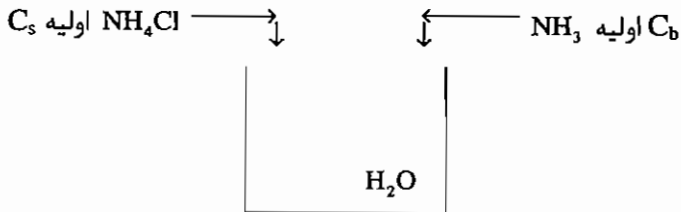
نمک



باز

نمک

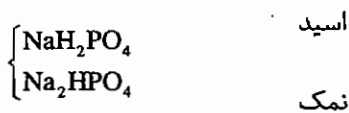
در تامپون  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  هر دو نمک هستند، بنابراین هم می‌توان تامپون را قلیایی و هم آن را تامپون اسیدی در نظر گرفت.



مثال: pH محلولی شامل  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0.2M و  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0.1M چقدر است؟

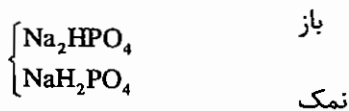
$pK_{a1} = 2.13$        $pK_{a2} = 7.21$        $pK_{a3} = 12.99$

می‌توانیم تامپون را اسیدی یا قلیایی در نظر بگیریم:  
حالت اول: تامپون اسیدی فرض می‌شود.



$$pH = pK_{a2} + p\frac{C_b}{C_s} = 7.21 - \log\frac{0.1}{0.2} = 7.51$$

حالت دوم: تامپون بازی فرض می‌شود.



$$p\text{OH} = pK_b + p\frac{C_b}{C_s}$$

قدرت بازی با  $K_{hyd}$  نشان می‌دهد  $K_{hyd} = \frac{K_w}{K_{a_2}}$

$$pOH = -\log \frac{10^{-14}}{10^{-7.21}} - \log \frac{0.2}{0.1} \Rightarrow 7.49$$

$$pH = 14 - 6.49 \Rightarrow pH = 7.51$$

ولی معمولاً سعی می‌شود که در این موارد تامپون اسیدی فرض شود. زیرا pH ساده‌تر و سریع‌تر محاسبه خواهد شد.

## ظرفیت بافرها

هر محلول بافر، ظرفیتی دارد که پس از آن، دیگر نمی‌تواند در مقابل تغییر pH مقاومت کند. میزان مقاومت یک محلول بافر را در مقابل تغییر pH ظرفیت می‌نامند.

طبق تعریف آیوپاک ظرفیت یک بافر تعداد اکی‌والان اسید یا باز قوی است که بتواند pH یک محلول باز را یک واحد تغییر دهد.

$$\beta = \frac{-dC_a}{dpH} = \frac{\text{مقدار اسید قوی اضافه شده}}{\text{تغییر pH}}$$

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = \frac{\text{مقدار باز قوی اضافه شده}}{\text{تغییر pH}}$$

ظرفیت یک محلول بافر تابع دو پارامتر زیر می‌باشد:

a) هر چه غلظت کل محلول بافر یعنی غلظت اسید + نمک یا غلظت باز + نمک بیشتر باشد، ظرفیت بیشتر خواهد بود.  
 b) در یک یا غلظت کل یکسان، اگر نسبت غلظت اسید به نمک  $\left(\frac{\text{اسید}}{\text{نمک}}\right)$  یا باز به نمک  $\left(\frac{\text{باز}}{\text{نمک}}\right)$  ، واحد باشد (یک باشد) یا هر چه به واحد نزدیک‌تر باشد، ظرفیت بیشتر خواهد بود.

## ۲-۶- تیتراسیون‌های اسیدی - بازی

تیتراسیون‌های اسیدی - بازی روش‌های اندازه‌گیری حجمی هستند که در آن‌ها غلظت یک اسید یا باز مجهول از طریق تیتراژ کردن با یک باز یا اسید استاندارد را تعیین می‌شود.

تیتراسیون‌های اسیدی - بازی معمولاً به دو روش اجرا می‌شوند:

۱- **اسیدیمتری:** وقتی روی باز مجهول اسید استاندارد بریزیم.

۲- **آلکالیمتری:** وقتی روی اسید مجهول باز استاندارد بریزیم.

## نقطه اکی‌والان

نقطه اکی‌والان در یک تیتراسیون جایی است که تعداد میلی‌اکی‌والان تیرانت و تیر شونده برابر می‌شود، بنابراین خواهیم داشت:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \Rightarrow meq_1 = meq_2$$

تیتراسیون‌های اسیدی - بازی مختلف در pH نقطه اکی‌والان با یکدیگر تفاوت می‌کنند. از این خاصیت می‌توان در تشخیص نقطه اکی‌والان این تیتراسیون‌ها استفاده نمود.

## نقطه پایانی

نقطه پایانی در یک تیتراسیون جایی است که با یک اندیکاتور یا شناساگر تعیین می‌شود و بهترین تیتراسیون، تیتراسیونی است که نقطه پایانی آن دقیقاً بر نقطه eq منطبق باشد. هر چه نقطه پایانی و اکی‌والان فاصله بیشتری داشته باشند، خطای تیتراسیون بیشتر خواهد شد. شناساگرها در تیتراسیون‌های اسیدی - بازی به دو دسته تقسیم می‌شوند:

### ۱. شناساگرهای شیمی فیزیک یا دستگاهی

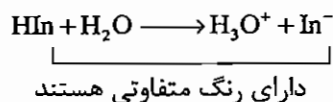
pH متری، پتانسیومتری، کنداکتومتری، فتومتری، آمپرومتری، بی‌آمپرومتری و... روش‌هایی برای تعیین نقطه پایانی هستند.

### ۲. شناساگرهای شیمیایی (Chemical indicator)

اندیکاتورهای شیمیایی در تیتراسیون‌های اسیدی - بازی یا اسیدهای آلی ضعیفی هستند که رنگ اسید و باز مزدوج آنها متفاوت می‌باشد یا بازهای آلی ضعیفی هستند که رنگ باز و اسید مزدوج آنها متفاوت خواهد بود.

#### هـ اندیکاتورهای شیمیایی اسید ضعیف

در این تیتراسیون‌ها، باز تیرانت ابتدا اسید مجهول تیر شونده را تیر خواهد کرد تا این که به نقطه اکی‌والان نزدیک شویم، در این جا، تیرانت به شناساگر حمله کرده و با آن واکنش می‌کند. این واکنش تغییر رنگی را در محلول ایجاد می‌کند که موجب شناسایی نقطه پایانی می‌گردد.



$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{\text{HIn}} [\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

تابع p می‌گیریم.

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

حال می‌خواهیم حد تشخیص چشم انسان را در این معادله وارد کنیم. اگر  $\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq 10$ ، رنگ  $HIn$  قابل مشاهده است و اگر

$\frac{[HIn]}{[In^-]} \leq 10$  باشد رنگ  $[In^-]$  قابل مشاهده است.

$$\text{if } \frac{[HIn]}{[In^-]} \geq 10 \Rightarrow pH = pK_{HIn} - 1$$

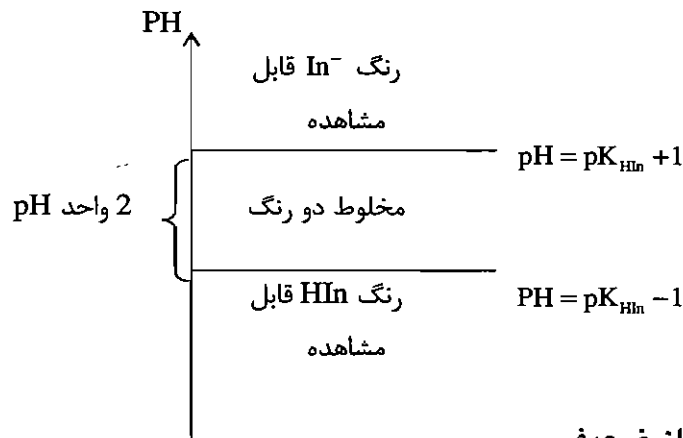
$$\text{if } \frac{[HIn]}{[In^-]} \leq 10 \Rightarrow pH = pK_{HIn} + 1$$

اگر این دورابطه را با هم ادغام کنیم، خواهیم داشت:

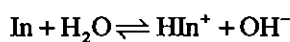
دامنه تغییر رنگ شناساگرهای شیمیایی اسید ضعیف

بنابراین، برای تغییر رنگ یک اندیکاتور شیمیایی 2 واحد pH نیاز داریم.

$$pH = pK_{HIn} \pm 1$$



b- اندیکاتورهای شیمیایی باز ضعیف



دارای رنگ متفاوت

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

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

$$p \text{ تابع } \Rightarrow pOH = pK_{In} - \log \frac{[In]}{[HIn^+]}$$

if  $\frac{[In]}{[HIn^+]} \geq 10 \Rightarrow pOH = pK_{In} - 1$  رنگ  $In$  قابل شناسایی است.

if  $\frac{[In]}{[HIn^+]} \leq 0.1 \Rightarrow pOH = pK_{In} + 1$  رنگ  $HIn^+$  قابل شناسایی است.

رابطه مهم برای محاسبه دامنه تغییر رنگ اندیکاتورهای باز ضعیف عبارتست از:

$$pOH = pK_{In} \mp 1$$

بنابراین، چنان‌چه بخواهیم دو اسید یا دو باز مجهول را در کنار هم توسط اندیکاتورهای شیمیایی اندازه‌گیری نماییم، تفاوت pH نقاط اکی‌والان آن‌ها حداقل باید 4 واحد pH باشد تا بتوانیم آن‌ها را در کنار یکدیگر با دقت مناسب اندازه‌گیری کنیم.

## ۷-۲- تیتراسیون‌های اسیدی - بازی در حلال‌های غیر آبی

تیتراسیون‌های اسیدی - بازی را می‌توان در حلال‌های غیر آبی نیز همانند حلال‌های آبی انجام داد. در این حلال‌ها نیز از یکی از اندیکاتورهای شیمیایی یا دستگاهی می‌توان استفاده نمود. شرط این کار این است که هر دو اسید و باز مورد استفاده، در حلال مورد نظر قابل حل باشند. به دو دلیل از حلال‌های غیر آبی در تیتراسیون‌های اسیدی - بازی استفاده می‌کنیم:

a. بسیاری از اسیدها و بازهای موجود ترکیبات آلی هستند به طوری که در حلال‌های غیرمائی به خوبی حل شده ولی در حلال‌های آبی حلالیت خوبی ندارند.

b. بسیاری از اسیدها و بازهای موجود به حدی ضعیف‌اند که نمی‌توان آن‌ها را به خوبی و با دقت در محیط‌های آبی، تیتراسیون نمود به طور کلی می‌توان گفت اسیدها یا بازهایی که دارای  $K_a$  یا  $K_b$  (ثابت تفکیک اسیدی یا بازی) کوچکتر از  $10^{-7}$  می‌باشند را نمی‌توان در محیط‌های آبی به خوبی و با دقت تیتراسیون نمود.

معمولاً چنان‌چه  $K_a$  یا  $K_b$  یک اسید یا باز از  $10^{-10}$  یا  $10^{-11}$  کوچکتر شود، به حدی خطای تیتراسیون افزایش می‌یابد که نتایج تیتراسیون قابل قبول نخواهد بود. برای مثال یک باز ضعیف با  $K_b = 10^{-11}$  را نمی‌توان در محیط‌های آبی تیتراسیون نمود ولی این باز را می‌توان در اسید استیک گلاسیال (بدون آب) با دقت  $\pm 0.1\%$  اندازه‌گیری نمود.

## تقسیم بندی حلال‌ها از نظر کاربرد آنها در تیتراسیون‌های اسیدی - بازی

۱- حلال‌های آمفوتر: این حلال‌ها دارای پروتون قابل تفکیک بوده و متحمل خود پروتون کافت می‌شوند. این حلال‌ها هم دارای خاصیت اسیدی و هم دارای خاصیت بازی می‌باشند.

حلال‌های خنثی	حلال‌های اسیدی	حلال‌های بازی
H <sub>2</sub> O	HCOOH	NH <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> COOH	هیدرازین NH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	اتیلن دی‌آمین

همگی این حلال‌ها آمفوتر هستند و تمام خواص آمفوتر را دارا می‌باشند. برخی از این حلال‌ها مثل آب و الکل‌ها خاصیت اسیدی و بازی تقریباً برابری دارند به همین علت، به آن‌ها حلال‌های خنثی گفته می‌شود. برخی دیگر، مثل اسید استیک، اسید فرمیک و غیره خاصیت اسیدی بیشتری نسبت به خاصیت بازی دارند، آن‌ها را حلال‌های اسیدی می‌نامند و برخی مثل آمونیاک و اتیلن دی‌آمین خواص بازی بیشتری نسبت به خواص اسیدی دارند و به آن‌ها حلال‌های بازی گفته می‌شود.

حلال‌های آموخته از پرمصرف‌ترین و مهم‌ترین حلال‌ها در تیتراسیون‌های اسیدی و بازی به شمار می‌روند.

۲- **حلال‌های بازی ولی بدون پروتون:** این حلال‌ها ذاتاً دارای خاصیت بازی بوده ولی پروتون قابل تفکیک ندارند. مثل

اترها، استرها، کتون‌ها، مشتقات پیریدن، و... از این حلال‌ها به ندرت در تیتراسیون‌های اسیدی و بازی استفاده می‌شود.

۳- **حلال‌های بی‌اثر و بدون پروتون:** این حلال‌ها، پروتون قابل تفکیک نداشته و خاصیت اسیدی و بازی محسوسی نشان

نمی‌دهند، از این حلال‌ها در تیتراسیون‌های اسیدی - بازی استفاده نمی‌شود. مثل: دی کلرومتان .... کلروفرم -  $\text{CCl}_4$  - تولوئن - بنزن -

هپتان - هگزان

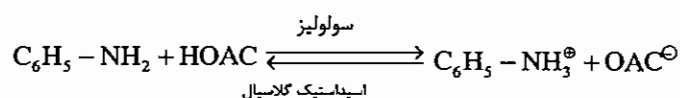
### تأثیر نوع حلال بر رفتار ماده حل شونده:

حلال‌های اسیدی قادرند، خاصیت بازی ماده حل شونده را تقویت کرده در صورتی که از قدرت اسیدی آن بکاهند. برای مثال

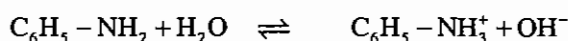
آنیلین که یک باز ضعیف با  $K_b = 10^{-10}$  می‌باشد، در حلال اسیداستیک گلاسیال به یک باز قوی تبدیل می‌شود، به طوری که

می‌توانیم آن را با یک اسید قوی به خوبی و با دقت اندازه‌گیری نماییم. تقویت خاصیت بازی آنیلین در این حلال به علت پیشرفت

بیشتر پدیده سولولیز نسبت به هیدرولیز می‌باشد.



هیدرولیز



در حالی که اگر اسید کلریدیک ( $\text{HCl}$  گازی) را در حلال اسید استیک گلاسیال حل کنیم،  $\text{HCl}$  به یک اسید ضعیف تبدیل

می‌شود چون  $\text{HCl}$  قادر به پروتون‌دهی نیست.

حلال‌های بازی قادرند خاصیت اسیدی ماده حل شونده را تقویت کرده در حالی که از خواص بازی آن بکاهند. برای مثال فنول که

اسیدی ضعیف با  $K_a = 10^{-10}$  می‌باشد در حلال اتیلن دی آمین خشک به یک اسید قوی تبدیل می‌شود به طوری که می‌توان آن را

توسط یک باز قوی به خوبی و با دقت تیترا نمود ولی اگر بازهای قوی مثل سود و پتاس را در حلال‌های بازی مثل آمونیاک یا

هیدرازین حل کنیم این ترکیبات به یک باز ضعیف تبدیل می‌شوند.



۲-۸. تست‌های طبقه‌بندی شده فصل اسیدها، بازها، نمکها، تعادل‌های همزمان

۱- pH محلول  $1 \times 10^{-8} \text{ m HCl}$  با کدام یک از موارد زیر تطبیق دارد؟ (۱۳۷۰)

- (۱) pH = 8 (۲) pH = 7 (۳) pH > 7 (۴) pH < 7

۲- 50 میلی لیتر اسید نیتریک 75% (W / w) با دانسیته  $\frac{\text{gr}}{\text{ml}}$  1.434 را تا چه حجمی بایستی رقیق نمود تا محلول حاصله

$$7.2\% \left( \frac{w}{v} \right) \text{ شود؟ (۱۳۷۲)}$$

- (۱) 573 ml (۲) 747 ml (۳) 363 ml (۴) هیچکدام

۳- برای تهیه 250 میلی لیتر محلول با pH = 0.7 باید چند میلی لیتر 6 N HCl نرمال را در بالن 250 با آب مقطر به حجم رساند؟ (۱۳۷۴)

- (۱) 5.53 (۲) 8.31 (۳) 10.33 (۴) 20.33

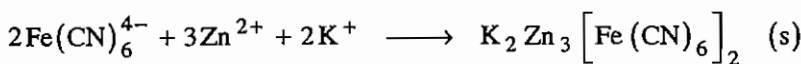
۴- مولاریته یک محلول  $\text{H}_3\text{PO}_4$  با دانسیته 1.335 که محتوی 36.25% وزنی از  $\text{P}_2\text{O}_5$  است، چیست؟ (۱۳۸۰)

$$M_w \text{ P}_2\text{O}_5 = 142$$

- (۱) 3.43 (۲) 4.33 (۳) 6.86 (۴) 8.66

۵- محلولی محتوی 3.42 گرم  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  در 750 میلی لیتر موجود است. نرمالیت آن برای اندازه‌گیری  $\text{Zn}^{2+}$

براساس واکنش زیر چقدر است؟ (۱۳۸۲)



$$gFw \text{ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 422.38$$

- (۱) 0.0033 (۲) 0.0108 (۳) 0.0145 (۴) 0.0324

۶- در صورتی که 2.00 لیتر گاز حاوی CO از یک لوله گرم حاوی  $\text{I}_2\text{O}_5$  عبور کند و  $\text{I}_2$  تشکیل شده وارد 20.0 میلی لیتر

0.0106 N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  شود و  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  اضافی مقدار 4.74 میلی لیتر محلول  $\text{I}_2$  0.0113 N مصرف کند غلظت CO در

گاز برحسب ppm چقدر است؟ (۱۳۷۷)



- (۱) 0.37 (۲) 1.11 (۳) 5.05 (۴) 5.53

۷- جهت تهیه 250 میلی لیتر سولفوریک اسید 3.0 نرمال چند میلی لیتر سولفوریک اسید 98%  $\left( \frac{W}{w} \right)$  با جرم حجمی

$$1.84 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} \text{ مورد نیاز است؟ (۱۳۸۰)}$$

$$M_w \text{ H}_2\text{SO}_4 = 98 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}$$

- (۱) 10.19 (۲) 15.28 (۳) 20.38 (۴) 40.76

۸- برای تهیه 3 لیتر سولفوریک اسید 0.08 مولار چند میلی لیتر اسید غلیظ با جرم ویژه 1.84 و درجه خلوص 95% لازم است؟

$$(M=98)$$

- (۱) 13.5 (۲) 27 (۳) 135 (۴) 270

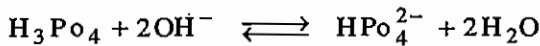
- ۹ - مطلوب است محاسبه pH اسید استیک به غلظت 0.15 مولار در صورتی که  $K_a$  برای اسید استیک برابر  $10^{-4.76}$  باشد؟  
 (۱) 2.8 (۲) 2 (۳) 7.8 (۴) 5
- ۱۰ - مطلوب است محاسبه pH مخلوطی از اسید کلریدریک و اسید استیک به غلظت‌های 0.1 و 0.01 مولار در صورتی که  $K_a$  اسید استیک برابر  $10^{-4.76}$  باشد؟  
 (۱) 5.76 (۲) 0.99 (۳) 2 (۴) 2.5
- ۱۱ - pH محلولی از اسید سولفوریک به غلظت 0.01 مولار را در صورتی که  $K_{a2} = 10^{-1.92}$  باشد محاسبه نمایید.  
 (۱) 2.3 (۲) 1.8 (۳) 3.7 (۴) 7.8
- ۱۲ - pH محلولی از گاز  $CO_2$  (اشباع) در صورتی که حلالیت  $CO_2$  در آب  $\frac{gr}{lit}$  1.4 باشد چقدر است؟ (۱۳۷۰)  
 ( $K_{a2} = 10^{-10}$ ,  $K_{a1} = 10^{-6}$ )  
 (۱) 2.1 (۲) 4.2 (۳) 3.7 (۴) 1.3
- ۱۳ - جهت محاسبه تقریبی pH محلول اسید ضعیف HA از کدام یک از روابط زیر می‌توان استفاده کرد؟ (۱۳۷۵)  
 (۱)  $pH = 2 \log K_a + 1$  (۲)  $pH = -\frac{1}{2} \log K_a - 1$   
 (۳)  $pH = -\frac{1}{2} \log (K_a \cdot M_{HA})$  (۴)  $pH = \frac{1}{2} \log (K_a \cdot M_{HA})$
- ۱۴ - چند میلی‌لیتر اسید پرکلریک 70.5 درصد (وزنی - وزنی) با دانسیته  $\frac{gr}{ml}$  1.67 برای تهیه 500 میلی‌لیتر محلول تقریباً 1 مولار لازم است؟ ( $M \cdot w = 100.5$ )  
 (۱) 21.4 (۲) 35.2 (۳) 42.7 (۴) 4.3
- ۱۵ - مطلوب است pH محلول آمونیاک 5% در صورتیکه وزن مخصوص آن 1.006 گرم بر سانتیمتر مکعب باشد.  
 ( $K_b = 10^{-4.74}$ ) (۱۳۷۴)  
 (۱) 9 (۲) 7.8 (۳) 11.8 (۴) 2.14
- ۱۶ - مقدار 0.5100 گرم پتاسیم هیدروژن فتالات خالص ( $HOOC - C_6H_4 - COOK$ ) به 50.00 ml محلول پتاس اضافه شده است. اگر 25.00 ml محلول هیدروکلریک اسید 0.1000 M برای خنثی کردن زیادی پتاس مصرف شود، غلظت مولار پتاس برابر است با: (۱۳۷۶)  
 (وزن مولکولی پتاسیم هیدروژن فتالات = 204)  
 (۱) 0.025 M (۲) 0.050 M (۳) 0.100 M (۴) 0.150 M
- ۱۷ - ثابت بازی ( $K_b$ ) آنیلین در آب،  $4 \times 10^{-10}$  می‌باشد بنابراین، غلظت یون هیدرونیوم در محلول  $2 \times 10^{-4}$  M آنیلین هیدروکلرید برابر است با: (۱۳۶۸)  
 (۱)  $2.08 \times 10^{-7}$  M (۲)  $5.33 \times 10^{-4}$  M (۳)  $5.51 \times 10^{-6}$  M (۴)  $7.08 \times 10^{-5}$  M
- ۱۸ - در یک تیتراسیون بر روی 100 ml محلول سدیم هیدروکسید  $\frac{N}{10}$  چه حجم محلول اسید استیک  $\frac{N}{10}$  بیفزاییم تا دقیقاً محلول حاصل دارای pH = 7 بشود؟ (۱۳۷۱) ( $pK_a = 4.73$ )  
 (۱) 100 ml (۲) 99 ml (۳)  $100 + x$  ml (۴)  $100 - X$  ml

۱۹ - 20 میلی لیتر محلول 0.10 F H O Ac با سود 0.10 F تیترو می‌شود ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ) چنانچه نقطه پایانی در  $pH = 9$

مشخص گردد. چند میلی لیتر سود اضافی ریخته شده است؟ (۱۳۷۹)

- (۱) 0.05 میلی لیتر (۲) 0.10 میلی لیتر (۳) 0.20 میلی لیتر (۴) 0.01 میلی لیتر

۲۰ - ثابت تعادل واکنش زیر کدام است؟ (۱۳۸۲)



- (۱)  $\frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}{K_w}$  (۲)  $\frac{K_{a_1} \cdot K_w}{K_{a_2}}$  (۳)  $\frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}{K_w}$  (۴)  $\frac{K_w}{K_{a_2}}$

۲۱ - ثابت تعادل واکنش خنثی سازی استیک اسید با سود  $CH_3COOH + OH^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_2O$  معادل است با:

$$(K_a CH_3COOH = 1.75 \times 10^{-5})$$

- (۱)  $K_{eq} = 1.75 \times 10^{4.75}$  (۲)  $K_{eq} = 1.75 \times 10^7$  (۳)  $K_{eq} = 10^{9.15}$  (۴)  $K_{eq} = 1.75 \times 10^9$

۲۲ - مطلوب است محاسبه pH نمک  $NH_4Cl$  در آب به غلظت 0.015 مولار چنانچه  $K_{NH_3} = 10^{-4.70}$  باشد؟

- (۱) 4 (۲) 4.7 (۳) 9.2 (۴) 5.5

۲۳ - pH نمک آمفوتر سدیم دی هیدروژن فسفات و دی سدیم هیدروژن فسفات چقدر است؟ و بگویید کدام نمک اسیدی و کدام

$$(PK_{a_3} = 12.99, PK_{a_2} = 7.4, PK_{a_1} = 2.13)$$

قلیایی است؟ (۱۳۷۲)

(۱) 3.0 اسیدی - 7 خنثی

(۲) 4.7 اسیدی - 10.1 بازی

(۳) 7.4 بازی - 3 اسیدی

(۴) 4 اسیدی - 9 بازی

(۶۳ - ۱۳۷۲)

۲۴ - pH محلول 0.10 مولاری کربنات سدیم (با فرض  $K_1 = 10^{-7}$ ,  $K_2 = 10^{-11}$ ) کدام است؟ (۱۳۶۸)

- (۱) 7 (۲) 9 (۳) 11 (۴) 13

۲۵ - pH محلول 0.1 M نسبت به  $NH_4CH_3COO$  عبارت است از: (۱۳۶۸)

$$KCH_3COOH = 1.76 \times 10^{-5}$$

$$KNH_3 = 1.79 \times 10^{-5}$$

- (۱) 4.7 (۲) 5.8 (۳) 7.0 (۴) 9.2

۲۶ - pH یک محلول محتوی  $(NH_4)_2SO_4$ ،  $10^{-2} M$  مساوی است با: (۱۳۸۰)

$$PK_a \frac{NH_4^+}{NH_3} = 9.2 \quad PK_a \frac{HSO_4^-}{SO_4^{2-}} = 2$$

در صورتی که بدانیم:

$$pH = \frac{1}{2} \times 9.2 - \frac{1}{2} \log 2 \times 10^{-2} \quad (۲)$$

$$pH = \frac{1}{2} \times 9.2 - \frac{1}{2} \log 10^{-2} \quad (۱)$$

$$pH = \frac{1}{2} \times 9.2 + \frac{1}{2} \times 2 + \frac{1}{2} \log \frac{1}{2} \quad (۴)$$

$$pH = \frac{1}{2} \times 9.2 + \frac{1}{2} \times 2 \quad (۳)$$

۲۷ - pH محلول حاصل از اختلاط 25 میلی لیتر  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  به غلظت 0.1 مولار با 50 میلی لیتر محلول 0.1 مولار  $\text{H}_3\text{PO}_4$  را تعیین کنید. PK های اسید فسفریک عبارتند از: (۱۳۷۸)

$$PK_{a_1} = 2.1 \quad PK_{a_2} = 7.2 \quad PK_{a_3} = 12.4$$

(۱) 4.65 (۲) 7.2 (۳) 9.8 (۴) 12.4

۲۸ - pH محلولی که از مخلوط کردن 100 میلی لیتر محلول 0.200 مولار سدیم هیدروکسید با 150 میلی لیتر محلول 0.400 مولار استیک اسید به دست می آید برابر است با: (۱۳۷۹) ( $K_a = 1.7 \times 10^{-5}$ )

(۱) 2.73 (۲) 3.86 (۳) 4.44 (۴) 5.63

۲۹ - در جریان رقیق کردن تامپون هایی که از زوج اسید - باز تشکیل یافته اند کدام یک از تغییرات زیر صورت می گیرد؟ (۱۳۷۲)

(۱) نیروی تامپونی افزایش می یابد ولی pH کم می شود.

(۲) pH محلول تغییر می کند و کارایی تامپون از بین می رود.

(۳) نیروی تامپونی تقلیل یافته و pH تقریباً ثابت می ماند.

(۴) تقلیل یافته و نیروی تامپونی ثابت می ماند.

۳۰ - در مخلوط ..... اسید استیک و ..... سدیم استات، ظرفیت بافری بیشتر است.

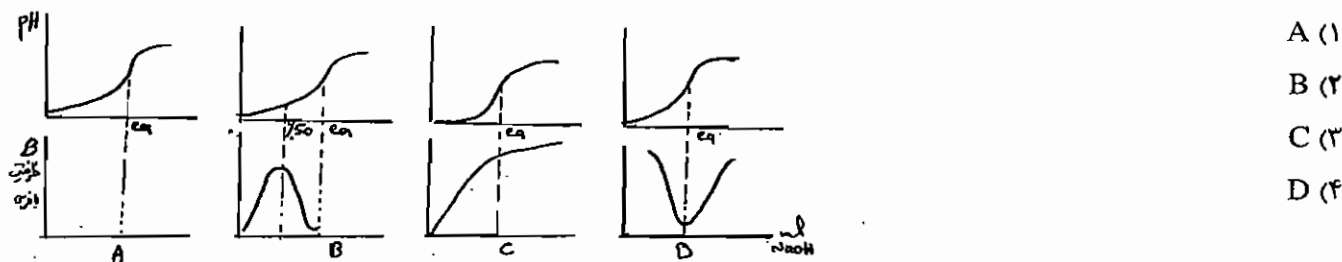
(۱) 0.14 - 0.1 M (۲) 0.01 M - 0.01 M (۳) 0.01 M - 0.1 M (۴) 0.10 M - 0.2 M

۳۱ - در کدام محلول ظرفیت بافری بیشتر است؟ (۱۳۷۶)

(۱) محلول آمونیاک 0.05 M و آمونیم کلرید 0.1 M (۲) محلول آمونیاک 0.1 M و آمونیم کلرید 0.2 M

(۳) محلول هیدروکلریک اسید 0.1 M و سدیم هیدروکسید 0.1 M (۴) محلول استیک اسید 0.1 M و سدیم هیدروکسید 0.05 M

۳۲ - در چهار شکل زیر منحنی تیتراسیون یک اسید ضعیف با سود همراه با تغییرات ظرفیت بافری سیستم در هنگام تیتراسیون نمایش داده شده است. کدام شکل صحیح است؟ (۱۳۶۹)



(۱) A

(۲) B

(۳) C

(۴) D

۳۳ - 160 mg NaOH به یک لیتر محلول 0.01 F  $\text{NH}_4\text{Cl}$  اضافه می گردد pH محلول برابر می شود با: (۱۳۶۹) ( $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ )

(۱) 2.39 (۲) 11.6 (۳) 9.7 (۴) 9.08

۳۴ - 50.00 میلی لیتر از 0.0500 F NaCN با 0.1000 F HCl تیتراسیون می شود. (۱۳۷۰)

pH را پس از افزایش 1) 10.00 (2) 10.00 (3) 25.00 (4) 26.00 میلی لیتر از اسید محاسبه کنید:

$$K_{\text{HCN}} = 2.1 \times 10^{-9} \quad K_w = 1.00 \times 10^{-14}$$

میلی لیتر (حجم)	26.00	25.00	10.00	0.00	
pH	2.88	5.08	8.85	10.69	(۱)
	1.44	2.54	4.42	5.35	(۲)
	10.69	8.85	5.08	2.88	(۳)
	5.35	4.42	2.54	1.44	(۴)

۳۵ - pH محلول بافر حاصل از انحلال 6.0 گرم اسید استیک و 16.4 گرم استات سدیم در یک لیتر ( $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ ) برابر

است با: (۱۳۷۱)

- (۱) 5.40 (۲) 4.74 (۳) 4.80 (۴) 5.05

۳۶ - pH محلولی از 0.200 F اسید فرمیک و 0.500 F سدیم فرمات برابر است با:

$K_a = 1.77 \times 10^{-4}$

- (۱) 2.15 (۲) 3.15 (۳) 4.15 (۴) 5.15

۳۷ - PH محلولی که نسبت به  $H_3PO_4$  0.040F و نسبت  $Na_2HPO_4$  0.020F ، چقدر است؟

$K_3 = 4.20 \times 10^{-13}$      $K_2 = 6.34 \times 10^{-8}$      $K_1 = 7.11 \times 10^{-3}$

- (۱) 1.78 (۲) 2.45 (۳) 2.54 (۴) 4.45

۳۸ - یک بافر اسید استیک استات سدیم با  $PH = 5$  و غلظت NaOAc برابر با 0.1M موجود است مقدار pH بعد از افزایش 10

mlit از سود 0.1M به 100ml از محلول بافر چقدر است؟ ( $PK_a = 4.76$ )

- (۱) 4.08 (۲) 4.58 (۳) 4.88 (۴) 5.12

۳۹ - می‌خواهیم یک لیتر محلول باز 0.05M از HA و NaA با pH برابر 5.00 تهیه کنیم در صورتی که ثابت تفکیک اسید HA

برابر  $1.48 \times 10^{-5}$  باشد، تعداد مول‌های HA و NaA که برای تهیه محلول فوق لازم است به ترتیب برابر است با:

( $K_a = 1.48 \times 10^{-5}$ )

(۱) 0.040 مول و 0.015 مول (۲) 0.012 مول و 0.015 مول

(۳) 0.020 مول و 0.030 مول (۴) 0.015 مول و 0.040 مول

۴۰ - حاصل اختلاط محلولی که نسبت به  $H_3PO_4$  0.4 مولار و نسبت به  $Na_2HPO_4$  0.2 مولار است با کدام نسبت زیر صحیح

است؟ (۱۳۷۴)

$$\frac{[H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{1}{2} \quad (۲) \qquad \frac{[H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{1}{2} \quad (۱)$$

$$\frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{2}{1} \quad (۴) \qquad \frac{[H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{2}{1} \quad (۳)$$

۴۱ - دو محلول بافر الف و ب با pH های به ترتیب 5.0 و 6.0 از اسید HA و نمک NaA ساخته شده‌اند. غلظت HA در هر دو

بافر 0.50M است. اگر حجم‌های برابر از دو بافر با هم مخلوط شوند pH محلول حاصل چقدر است؟ (۱۳۷۶)

( $K_{HA} = 1.0 \times 10^{-5}$ )

- (۱) 4.80 (۲) 5.20 (۳) 5.74 (۴) 5.95

۴۲ - محلولی از براکس با غلظت x مولار ( $Na_2B_4O_7$ ) موجود است. در صورتی که ثابت تفکیک بوریک اسید  $K_a = 10^{-9.24}$

باشد و با فرض برابر بودن غلظت و فعالیت، pH این محلول برابر است با (راهنمایی: براکس در آب به صورت زیر تفکیک می‌شود)



- (۱) 9.24 (۲)  $9.24 - px$  (۳)  $9.24 + px$  (۴)  $9.24 + 2px$

۴۳ - سه محلول با شرایط زیر در اختیار دارید ظرفیت بافری کدامیک بیشتر است؟ (۱۳۷۷)

شماره	غلظت	غلظت		
محلول	استیک اسید	استات سدیم		
1	1.0 M	1.0 M		
2	0.10 M	1.1 M		
3	1.1 M	0.10 M		
	3.2 (۴)	3 (۳)	2 (۲)	1 (۱)

۴۴ - چند میلی لیتر محلول NaOH 0.20 مولار باید به 100 میلی لیتر از یک محلول فسفریک اسید 0.10 مولار اضافه شود تا بافری با pH تقریباً 7.5 به دست آید.

$$K_{a_1} = 7.11 \times 10^{-3} \quad K_{a_2} = 6.34 \times 10^{-8} \quad K_{a_3} = 4.2 \times 10^{-13}$$

83 (۴)	73 (۳)	63 (۲)	33 (۱)
--------	--------	--------	--------

۴۵ - 20 میلی لیتر سدیم کربنات 0.01 مولار با HCl 0.02 مولار تیترو می نمایم pH در شرایط زیر به ترتیب کدام است؟ (۱۳۶۹)

0 ml HCl, 5 ml, 10 ml, 20 ml			
11.4	12	9	10.98
9	11	8	10
4.15 (۴)	5 (۳)	10.2 (۲)	8 (۱)
8	1	4.15	4.15

۴۶ - در تیتراسیون یک باز قوی با یک اسید قوی

- (۱) در ناحیه قبل از نقطه هم ارزی محلول شدیداً قلیایی است و غلظت یون هیدروکسید عددی برابر با نرمالیه باز است.
- (۲) در ناحیه قبل از نقطه هم ارزی محلول شدیداً اسیدی است و غلظت یون هیدرونیوم عددی برابر با نرمالیه اسید است ولی در نقطه هم ارزی محلول خنثی است.
- (۳) در نقطه قبل از هم ارزی محلول شدیداً قلیایی است و غلظت یون هیدروکسید عددی برابر با نرمالیه باز است ولی در نقطه هم ارزی محلول خنثی است.
- (۴) هیچ کدام صحیح نمی باشد.

۴۷ - کدام یک از مخلوط های زیر را می توان به وسیله شناساگرهای شیمیایی کنار یکدیگر تیترو نمود.

$\begin{cases} \text{H}_3\text{PO}_4 & \text{pH} = 2.13 \\ \text{NaH}_2\text{PO}_4 & \text{pH} = 7.21 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{CO}_3^{2-} & \text{pH} = 4 \\ \text{HCO}_3^- & \text{pH} = 8 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{HCl} \\ \text{HNO}_3 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{HCl} \\ \text{CH}_3\text{COOH} \end{cases}$
(الف)	(ب)	(ج)	(د)
4, 3, 1 (۴)	4, 3, 2 (۳)	3, 2, 1 (۲)	4, 2, 1 (۱)

(۱۱۶ - ۱۳۶۸)

۴۸ - هیدرازین یک باز ضعیف با  $K_b = 1.3 \times 10^{-6}$  است. برای تیتراسیون یک محلول 0.02 M از هیدرازین با محلول 0.02 M از HCl کدامیک از اندیکاتور زیر از همه قابل قبول تر است؟ (۱۳۶۹)

اندیکاتور	محدوده pH
Phenol phthalein	8.0 - 9.6
Bromothymol Blue	6.0 - 7.0
Methyl red	4.2 - 6.2
Methyl orange	3.1 - 4.4

(۱) (۲) (۳) (۴)

۴۹ - هیدرازین یک باز ضعیف با ثابت بازی  $K_b = 1.3 \times 10^{-6}$  است. کدام یک از شناساگرهای زیر برای تیتراسیون یک محلول 0.02 M از هیدرازین توسط محلول 0.02 M از HCl مناسب تر است؟ (۱۳۷۲)

شناساگر	محدوده pH
(۱) فنل فتالین	8.0 - 0.6
(۲) بروموتیمول بلو	6.0 - 7.6
(۳) متیل رد	4.2 - 6.2
(۴) متیل اوانز	3.1 - 4.2

۵۰ - کدام یک از شناساگرهای زیر برای تشخیص پایان اندازه گیری سود آزاد در محلول آب ژاول مناسب تر است؟ (۱۳۶۸)

(غلظت Na O Cl در آب ژاول 0.1 M فرض می شود)  $[HOCl/OCl^- , PK_a = 7]$

(۱) متیل رد 6.2 - 4.4 (۲) کلروفنل رد 6.8 - 5.2 (۳) تیمول فتالین 10.6 - 9.4 (۴) آبی پورایه 11 - 13

۵۱ - کدام یک از عوامل زیر باعث می شود که مولاریته HCl در مقابل استاندارد کردن با  $Na_2CO_3$  به عنوان جسم استاندارد اولیه بیشتر به دست می آید؟ (۱۳۶۷)

(وزنی ملکولی = 40 = NaOH , 106 =  $Na_2CO_3$ )

(۱) مقدار کم جسم خارجی بی اثر در  $Na_2CO_3$  وجود دارد.

(۲) مقدار کمی NaOH در  $Na_2CO_3$  وجود دارد.

(۳) تصحیح در Blank (تعداد HCl مصرفی برای شناساگر (indicator) انجام نگرفته است).

(۴) جسم استاندارد اولیه در دو برابر آبی که لازم است حل شده است.

۵۲ - خنثی سازی 10 میلی لیتر محلول فسفریک اسید به وسیله سود 0.1 نرمال در حضور فنل فتالین تا ظهور رنگ ارغوانی 24 میلی لیتر سود مصرف می شود. غلظت فسفریک اسید بر حسب فرمول گرم در لیتر برابر است با: تغییر رنگ فنل فتالین در  $pH = 9$  (۱۳۶۷)

(۱) 0.24 (۲) 0.08 (۳) 0.12 (۴) 0.06  
 $H_3PO_4$   $PK_{a_1} = 2.1$   $PK_{a_2} = 7.2$   $PK_{a_3} = 12.4$

۵۳ - برای تعیین نقطه پایانی خنثی سازی محلول سدیم بورات به غلظت 0.10 فرمول در لیتر به وسیله HCl کدام یک از شناساگرهای زیر مناسب تر است؟ (از تغییر حجم صرف نظر می شود).

(۱) آبی برموتیمول ( $pH < 6.2$  زرد ,  $pH > 7.6$  آبی)

(۲) هلیانترین  $pH < 3.2$  قرمز

(۳) قرمز متیل ( $pH < 4.4$  قرمز ,  $pH > 6.2$  زرد)

(۴) فنل فتالین ( $pH > 9$  ارغوانی)

۵۴ - در آزمایشگاه، نمونه های مختلف شامل NaOH و  $Na_2CO_3$  و  $NaHCO_3$  و مخلوط های دوتایی از آنها وجود دارد. کدام یک از نتایج تیتراسیونی زیر توسط HCl نشان دهنده وجود مخلوط  $NaOH + Na_2CO_3$  در نمونه است؟ (۱۳۷۳)

(۱) با استفاده از فنل فتالین به عنوان اندیکاتور 24.3 میلی لیتر اسید لازم بود در حالی که اگر از متیل اورانژ استفاده می شود 48.6 میلی لیتر اسید مصرف می شود.

(۲) افزایش فنل فتالین باعث تغییر رنگ نشده در حالی که با استفاده از متیل اورانژ 27.8 میلی لیتر اسید لازم است.

(۳) با استفاده از فنل فتالین 15.3 میلی لیتر اسید استفاده شده در حالی که با استفاده از متیل اورانژ 27.8 میلی لیتر دیگر اسید نیز لازم می آید.

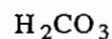
(۴) تیتراسیون نمونه در مجاورت فنل فتالین 38.5 میلی لیتر اسید لازم داشت در حالی که با اضافه کردن متیل اورانژ 20.4 میلی لیتر دیگر اسید لازم می شود.

۵۵ - اسید یک ظرفیتی در درجه حرارت معمولی به صورت جامد کریستالی است یک نمونه 0.5 گرمی از این اسید را در 50 میلی لیتر آب مقطر حل کرده و با محلول سود 0.1 F تیترا می کنیم داده های زیر از منحنی تیتراسیون به دست آمده اند با توجه به این اطلاعات وزن ملکولی و ثابت تفکیک این اسید کدامند؟ (۱۳۷۳)

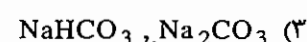
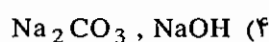
ml NaOH	pH
0.00	2.65
20.47	4.21
40.94	8.43

۱)  $4.1 \times 10^{-4}$ , 82 (۲)  $10^{-5}$ ,  $5.3 \times 10^{-5}$ , 118 (۳)  $125.1$ ,  $6.2 \times 10^{-5}$  (۴)  $144.2$ ,  $4.8 \times 10^{-6}$

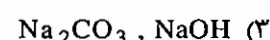
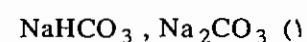
۵۶ - مخلوطی دارای یک یا دو ترکیب، از سه ترکیب NaOH و  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $\text{NaHCO}_3$  است. 10 میلی لیتر از این محلول در حضور فنل فتالین تا زایل شدن رنگ ارغوانی 20 میلی لیتر HCl 0.1 نرمال مصرف می کند. در صورتی که 10 میلی لیتر از همان محلول در حضور قرمز متیل تا تغییر رنگ محلول از زرد به قرمز 50 میلی لیتر از اسید فوق مصرف می کند. این محلول دارای کدام ماده زیر است؟ (۱۳۶۷)



$\text{pk}_{a_1} = 6.4$ ,  $\text{pk}_{a_2} = 10.3$



۵۷ - یک نمونه ممکن است دارای NaOH و  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $\text{NaHCO}_3$  به تنهایی یا به صورت مخلوطهای سازگار باشد. نمونه ای به وزن 85.70 میلی گرم را پس از حل کردن با HCl 0.1163 مولار تیترا می کنیم. برای رسیدن به نقطه پایانی فنل فتالین 21.64 میلی لیتر دیگر اسید به همین محلول به نقطه پایانی برموکروزول سبز می رسیم، این نمونه دارای چه ترکیبی است؟ (۱۳۷۸)



۵۸ - معرف اسید و بازی با ثابت اسیدی  $1 \times 10^{-8}$  موجود است. از نظر تئوری محدوده pH برای تغییر رنگ این معرف کدام است؟ (۱۳۷۴)

8.5 - 9.5 (۴)

8 - 9 (۳)

7 - 9 (۲)

7.5 - 8.5 (۱)

۵۹ - کدام شناساگر برای تخمین غلظت سود در حمام آبکاری در حضور KCN با غلظت تقریبی 0.1 M مناسب تر است؟ (۱۳۷۴)

(۱)  $\text{HCN}/\text{CN}$   $\text{pk}_a = 9.2$  (اعداد داخل پرانتز در هر گونه محدوده pH تغییر رنگ را نشان می دهد).

(۲) فنل فتالین (9.4 - 10.6)

(۱) آبی پورایه (11 - 13)

(۴) سرخ متیل (4.4 - 6.2)

(۳) زرد متیل (2.9 - 4)

۶۰ - کدام شناساگر برای تشخیص پایان تیتراسیون محلولی به غلظت تقریبی 0.20 M از اسید اگزالیک ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) در حضور  $\text{NH}_4\text{Cl}$  با همان غلظت به وسیله سود مناسب تر است؟ (اعداد داخل پرانتز گزینه ها و دامنه pH برای تغییر رنگ است).

(۱۳۷۵)

(۲) سرخ کلروفنل (5.2 - 6.8)

(۱) سرخ خنثی (6.8 - 8)

(۴) فنل فتالین (8 - 10)

(۳) متیل اورانژ (3.1 - 4.2)



۶۱ - (65 - 1375) محلولی دارای سود و کربنات سدیم است. خنثی سازی 10 میلی لیتر از این محلول تا بی‌رنگ شدن فنل‌فتالین و سبز بروموکرزول به ترتیب 15.5 و 25.5 میلی لیتر اسید کلریدریک 0.01 M مصرف می‌کند. غلظت سود برابر است با: (۱۳۷۵)  
(4 = سبز بروموکرزول و 8.5 = فنل‌فتالین : تغییر رنگ pH ,  $pK_{A_2} = 10.3$  ,  $pK_{A_1} = 6.4$  ,  $H_2CO_3$ )

- (۱) 0.055 M (۲) 0.100 M (۳) 0.127 M (۴) 0.155 M

۶۲ - 1.250 g در یک اسید ضعیف یک ظرفیتی را در 50 ml آب حل کرده با سدیم هیدروکسید تیترو می‌کنیم. حجم محلول 0.09 M سدیم هیدروکسید لازم جهت رسیدن به نقطه اکی‌والان 41.2 ml بوده است. هم‌چنین می‌دانیم که پس از افزایش 8.24 ml باز pH محلول به 4.30 رسیده است. وزن ملکولی اسید و ثابت تفکیک آن چقدر است؟ (۱۳۷۵)

- (۱)  $1.25 \times 10^{-5}$  , 337 (۲)  $1.99 \times 10^{-4}$  , 337  
(۳)  $1.99 \times 10^{-4}$  , 286 (۴)  $1.75 \times 10^{-5}$  , 286

۶۳ - 3 لیتر هوای شهر را از داخل 50 میلی لیتر محلول  $Ba(OH)_2$  0.0116 نرمال عبور می‌دهیم باز باقی‌مانده در حضور شناساگر فنل‌فتالین با 23.6 میلی لیتر HCl 0.011 نرمال خنثی می‌شود. مقدار  $CO_2$  بر حسب میلی گرم بر لیتر برابر است با: (۱۳۷۷)  
 $c = 12$  ,  $o = 16$

- (۱) 1.76 (۲) 2.35 (۳) 4.70 (۴) 7.05

۶۴ - دو حجم یکسان از محلولی که شامل NaOH و  $Na_3PO_4$  و  $Na_2PO_4$  به تنهایی یا بصورت مخلوط دوتایی سازگار می‌باشد و به طور جداگانه با HCl استاندارد تیترو می‌کنیم. اگر مصرف اسید در حضور شناساگر فنل‌فتالین (با pH تغییر رنگ 9) 21.0 میلی لیتر و در نمونه دیگر در حضور شناساگر بروموکرزول بر (با pH تغییر رنگ 4) 28.0 میلی لیتر باشد، این محلول محتوی کدام ترکیبات است؟ (۱۳۷۷)

- (۱)  $Na_2PO_4$  ,  $Na_2HPO_4$  (۲)  $Na_2HPO_4$   
(۳)  $Na_3PO_4$  ,  $H_2O$  +  $H^+$  (۴)  $Na_3PO_4$

۶۵ - در نظر است 50.0 میلی لیتر محلول HCl 0.100 نرمال با محلول سود 0.100 نرمال تیترو شود اگر بخواهیم در این تیتراسیون حداکثر برابر 0.1 درصد خطا داشته باشیم محدوده pH را که در آن محدوده می‌توان یک شناساگر مناسب انتخاب نمود، عبارت است از: (۱۳۷۸)

- (۱) 4.3 تا 9.7 (۲) 5.3 تا 8.7 (۳) 6.3 تا 7.7 (۴) 7.0 تا 10.0

۶۶ - مقدار 0.5 گرم از یک اسید یک ظرفیتی را در مقدار کافی آب مقطر حل کرده و با محلول سود 0.1 M تیترو می‌کنیم داده‌های زیر از منحنی تیتراسیون به دست آمده‌اند. وزن ملکولی و  $pK_a$  به ترتیب (راست به چپ) عبارت است از: (۱۳۸۰)

ml NaOH	pH
0.00	2.65
20.47	4.21
40.94 (نقطه هم‌ارزی)	8.42

- (۱) 4.21 , 122.1 (۲) 4.27 , 118.0 (۳) 3.38 , 82.0 (۴) 5.16 , 144.4

۶۷ - کدام یک از اسیدها به عنوان اسید یک ظرفیتی قابل تیتر است؟ (۱۳۸۱)



۶۸ - اسید ضعیف HX در محلول 0.05 M به مقدار 1% تفکیک می شود ثابت تفکیک اسید چقدر است؟ (۱۳۸۱)



۶۹ - فنل اسیدی است ضعیف و در محیط آبی دارای  $pK = 10$  است. این اسید ضعیف را نمی توان طبق روش های معمول تیتر کرد

ولی می توان آن را با استفاده از ..... به عنوان اسید تیتر کرد. (۱۳۷۲)

(۱) حلال پنتان

(۲) حلال الکل و آب

(۳) حلال اتیلن دی آمین بدون حضور آب

(۴) کلروفرم

۷۰ - قدرت اسیدی استیک اسید، فرمیک اسید، پرکلریک اسید و هییدروکلریک اسید در کدام حلال با یکدیگر مساوی

است؟ (۱۳۷۵)

(۱) آب      (۲) آمونیاک مایع      (۳) اسید فسفریک 85%      (۴) اسید سولفوریک غلیظ

۷۱ - کدام حلال برای تیتراسیون آنیلین با یک اسید مناسب تر است؟ (۱۳۷۴)

(۱) آب      (۲) اتیلن دی آمین      (۳) استن      (۴) اسیداستیک گلاسیال

۷۲ - در تیتراسیون اسید - باز در محیط غیر آبی، ثابت خود پروتونه شدن حلال و ثابت دی الکتریک چه وضعی داشته باشد بهتر

است؟ (۱۳۷۵)

(۱) هر دو هرچه کوچک تر

(۲) هر دو هرچه بزرگ تر

(۳) اولی هر چه کوچکتر و دومی هر چه بزرگ تر

(۴) فقط اولی هر چه بزرگ تر

۷۳ - برای متمایز ساختن قدرت اسیدهای قوی در آب از کدام یک از حلال های زیر بایستی استفاده کرد؟ (۱۳۷۷)

(۱) استیک اسید      (۲) آمونیاک      (۳) بوتیل آمین      (۴) بنزن

۷۴ - برای متمایز ساختن قدرت اسیدهای قوی در آب کدام یک از حلال های زیر بایستی استفاده کرد؟ (۱۳۷۸)

(۱) هگزان      (۲) بنزن      (۳) بوتیل آمین      (۴) استیک اسید

### پاسخنامه تشریحی فصل اسیدها، بازها، نمکها و تعادل‌های همزمان

۱ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

باید تفکیک آب را نیز به حساب آوریم.

$$P.B \Rightarrow [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-] = 10^{-8} + 10^{-7} = 1.1 \times 10^{-7}$$

$$\Rightarrow pH = -\log[H_3O^+] = -\log(1.1 \times 10^{-7}) = 6.95$$

۲ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$\%75 \left( \frac{\omega}{\omega} \right) = \frac{m \text{ (وزن ماده حل شده)}}{\rho \cdot v \text{ (وزن محلول)}} \times 100 = \frac{m}{1.434 \times 50} \times 100$$

$$\Rightarrow m = 53.775 \frac{gr}{50ml}$$

$$7.2 \left( \frac{\omega}{v} \right) = \frac{m \text{ (وزن ماده حل شده)}}{v \text{ (حجم محلول)}} \times 100 \Rightarrow 7.2 = \frac{53.775}{v} \times 100$$

$$\Rightarrow V = 747 \text{ ml}$$

۳ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$pH = 0.7 \Rightarrow N = [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-0.7}$$

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \Rightarrow 250 \times 10^{-0.7} = 6 \times V_2 \Rightarrow V_2 = 8.31$$

۴ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$36.25 \left( \frac{\omega}{\omega} \right) = \frac{m}{\rho \cdot v} \times 100 = \frac{m}{1.335 \times 1000} \times 100 \Rightarrow m = 483.93 \frac{gr}{lit}$$

$$C_M = \frac{483.93 \text{ gr}}{142 \text{ lit}} = 3.408 \frac{mol}{lit} P_2O_5$$

$$P_2O_5 + 3H_2O \rightleftharpoons 2H_3PO_4 \Rightarrow C_M = 2 \times 3.408 = 6.86 \frac{mol}{lit} H_3PO_4$$

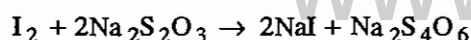
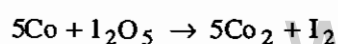
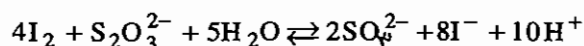
۵ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

واکنش فوق، یک واکنش جانشینی می‌باشد، بنابراین تعداد کل تغییر درجه از رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$\text{تعداد کل تغییر درجه} = \text{تعداد یون جانشین شده} = \text{بار یون} \times 3 \times 2 = 6 \Rightarrow k_4Fe(CN)_6 \text{ بازاء } \frac{6}{2} = 3$$

$$N = C_m \cdot n = \left( 3 \cdot 42 \times \frac{1000}{750} \times \frac{1}{422.38} \right) \times 3 = 0.0324$$

۶ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.



$$? \text{ppmCo} = (20 \times 0.106 - 4.74 \times 0.0113) \times \frac{1 \text{mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{1 \text{mg Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times \frac{1 \text{mmol I}_2}{2 \text{mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times \frac{5 \text{mmol Co}}{1 \text{mmol I}_2}$$

$$\times \frac{28 \text{mgr Co}}{1 \text{mmol Co}} \times \frac{1}{2 \text{lit}} = 5.53$$

۷ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$98 = \frac{m}{\rho \cdot v} \times 100 \Rightarrow 98 = \frac{\frac{1}{2} \times 3 \times \frac{1}{4} \times 98}{v \times 1.84} \times 100$$

$$\Rightarrow v = 20.38$$

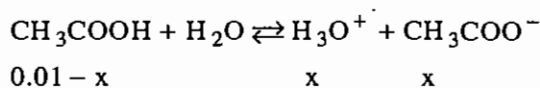
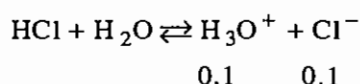
۸ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$95 = \frac{3 \times 0.08 \times 98}{v \times 1.84} \times 100 \Rightarrow v = 13.45 \approx 13.5$$

۹ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pk}_a + \text{pC}_a) = 2.79$$

۱۰ - گزینه ۲ صحیح می باشد.



$$k_a = 10^{-4.76} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(x+0)(x)}{0.01-x} \Rightarrow x = 1.73 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$$

صرفنظر

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0.1 + 1.73 \times 10^{-6}) = 0.999$$

۱۱ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

مشابه تست قبلی است.

$$k_{a2} = 10^{-1.92} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{(x+0.1)(x)}{0.01-x} \Rightarrow x = 4.53 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0.01 + 4.53 \times 10^{-3}) = 1.8$$

۱۲ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

از تفکیک دوم  $\text{H}_2\text{CO}_3$  صرفنظر می نماییم.

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pk}_{a1} + \text{pC}_a) = 3.82$$

۱۳ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۱۴ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$\left(\frac{\omega}{\omega}\right)_{70.5} = \frac{500 \times 1 \times 100.5 \times 10^{-3}}{1.67 \times V} \times 100 \Rightarrow v = 42.7$$

۱۵ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$\left(\frac{\omega}{\omega}\right)_5 = \frac{m}{1.006 \times 1000 \text{ mol}} \times 100 \Rightarrow m = 50.3 \frac{\text{gr}}{\text{lit}}$$

$$C_M = \frac{50.3}{17 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}} = 2.95 \frac{\text{mol}}{\text{lit}} \Rightarrow \text{POH} = \frac{1}{2}(\text{pk}_b + \text{pC}_b) = 2.15, \text{pH} = 11.82$$

۱۶ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$\text{mmol KOH} = \text{mmol KHp} + \text{mmol HCl}$$

$$[\text{KOH}] \times 50 = \frac{0.51 \times 1000}{204} + 25 \times 0.1 \Rightarrow [\text{KOH}] = 0.1$$

۱۷ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

نمک اسیدی

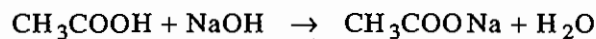
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pk}_{\text{hyd}} + \text{pC}_s) = \frac{1}{2} \left( -\log \frac{10^{-14}}{4 \times 10^{-10}} - \log 2 \times 10^{-4} \right)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 4.15 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 0.79 \times 10^{-5}$$

۱۸ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

چون محصول نقطه اکی والان یک نمک بازی است.

۱۹ - گزینه ۱ صحیح می باشد.



محصول نقطه eq

$$\text{POH}_{\text{eq}} = \frac{1}{2}(\text{pk}_{\text{hyd}} + \text{pC}_s) = \frac{1}{2} \left( -\log \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} - \log \frac{20 \times 0.1}{40} \right) = 5.27$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-]_{\text{eq}} = 10^{-\text{POH}} = 10^{-5.27}$$

$$\text{pH} = 9 \Rightarrow \text{pOH} = 5 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-5}$$

پایانی

پایانی

پایانی

$$[\text{OH}^-] = 10^{-5} - 10^{-5.27} = 4.63 \times 10^{-6}$$

مول بر لیتر سود اضافه

$$v = \frac{1000 \times 4.63 \times 10^{-6}}{0.1} = 0.0463 \approx 0.05 \text{ mol}$$

حجم سود تیترانت اضافه

ولی گزینه‌های این تست اشتباه طراحی شده است و جواب صحیح به صورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$4.63 \times 10^{-6} \times \frac{40}{1000} = 1.852 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}}{40 \text{ ml}} \Rightarrow v = \frac{1.852 \times 10^{-7} \times 1000}{0.1} = 1.852 \times 10^{-3} \text{ ml}$$

$$\frac{\text{mol}}{\text{lit}} \quad \text{سود اضافه}$$

اضافه

۲۰ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

واکنش فوق، عکس مجموعه هیدرولیز مراحل دوم و سوم  $\text{PO}_4^{3-}$  می‌باشد. بنابراین:

$$k = \frac{1}{k_{\text{hyd}_2}} \times \frac{1}{k_{\text{hyd}_3}} = \frac{k_{a_2}}{k\omega} \times \frac{k_{a_1}}{k\omega} = \frac{k_{a_2}k_{a_1}}{k\omega^2}$$

۲۱ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

عکس هیدرولیز  $\text{CH}_3\text{COONa}$  می‌باشد.

$$k = \frac{1}{k_{\text{hyd}}} = \frac{k_a}{k\omega} = 1.75 \times 10^{+9}$$

۲۲ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pk}_{\text{hyd}} + \text{pC}_s) = 5.53$$

۲۳ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pka}_1 + \text{pka}_2) = 4.7$$

$$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pka}_2 + \text{pka}_3) = 10.1$$

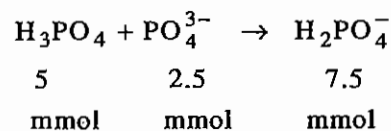
۲۴ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۲۵ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \left( -\log 1.76 \times 10^{-5} - \log \frac{10^{-14}}{1.79 \times 10^{-5}} \right) = 7$$

۲۶ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۲۷ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.



$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pka}_1 + \text{pka}_2) = 4.65$$

۲۸ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$\text{محصول تامپون است.} \Rightarrow \text{pH} = -\log 1.8 \times 10^{-5} - \log \frac{150 \times 0.4 - 100 \times 0.2}{100 \times 0.2} = 4.44$$

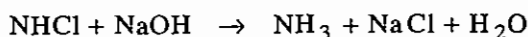
۲۹ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۳۰ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۳۱ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

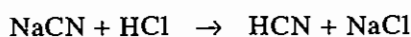
۳۲ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۳۳ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.



$$\Rightarrow \text{POH} = -\log 1.8 \times 10^{-5} - \log \frac{160/40}{1000 \times 0.01 - (160/40)} = 4.92, \text{pH} = 9.08$$

۳۴ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.



$$\text{ml} \Rightarrow \text{نمک بازی} \Rightarrow \text{POH} = \frac{1}{2}(\text{pk}_{\text{hyd}} + \text{pC}_s) = \frac{1}{2} \left( -\log \frac{10^{-14}}{2.1 \times 10^{-9}} - \log 0.05 \right) = 3.31$$

$$\text{pH} = 10.688$$

$$10 \text{ ml} \Rightarrow \text{pH} = \text{pk}_a + \text{p} \frac{\text{C}_a}{\text{C}_s} = -\log 2.1 \times 10^{-9} - \log \frac{10 \times 0.1}{50 \times 0.05 - 10 \times 0.1} = 8.85$$

$$25 \text{ ml} \Rightarrow \text{HCN نقطه eq (اسید ضعیف)} \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pka} + \text{pCa}) = \frac{1}{2} \left( -\log 2.1 \times 10^{-9} - \log \frac{25 \times 0.1}{75} \right)$$

$$\text{pH} = 5.077$$

$$26 \text{ ml} \Rightarrow \text{HCl} + \text{HCN} \Rightarrow \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \left( \frac{1 \times 0.1}{76} \right) = 2.88$$

صرفنظر

۳۵ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

۳۶ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۳۷ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$\text{محصول تامپون} \begin{cases} \text{H}_3\text{PO}_4 \\ \text{H}_2\text{PO}_4^- \end{cases} \Rightarrow \text{pH} = \text{pka}_1 + \text{p} \frac{\text{C}_a}{\text{C}_s} = -\log 7.4 \times 10^{-3} - \log \frac{0.02}{0.04} = 2.44$$

۳۸ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$\text{pH} = \text{pka} + \text{p} \frac{\text{C}_a}{\text{C}_s} \Rightarrow 5 = 4.76 - \log \frac{\text{Ca}}{0.1} \Rightarrow \text{ca} = 0.0575$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 4.76 - \log \frac{100 \times 0.0575 - 10 \times 0.1}{100 \times 0.1 - 10 \times 0.1} = 5.12$$

۳۹ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$\begin{cases} \text{pH} = \text{pka} + \text{p} \frac{\text{C}_a}{\text{C}_s} \\ \text{ca} + \text{cs} = 0.05 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{\text{C}_a}{\text{C}_s} = 0.676 \\ 0.676 \text{cs} + \text{cs} = 0.05 \end{cases} \Rightarrow \text{C}_s = 0.03, \text{C}_a = 0.02$$

۴۰ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۴۱ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$\text{بافر الف} \Rightarrow \text{pH} = \text{pka} + \text{p} \frac{C_a}{C_s} \Rightarrow 5 = 5 - \log \frac{0.5}{C_s} \Rightarrow C_s = 0.5$$

$$\text{بافر ب} \Rightarrow 6 = 5 - \log \frac{0.5}{C_s} \Rightarrow C_s = 5$$

$$\text{مخلوط} \Rightarrow \text{pH} = 5 - \log \frac{0.5}{\frac{v \times 0.5 + v \times 5}{2v}} = 5.74$$

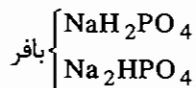
۴۲ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\text{بافر} \Rightarrow \text{pH} = \text{pka} + \text{p} \frac{C_a}{C_s} = 9.24 - \log \frac{2x}{2x} = 9.24$$

۴۳ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۴۴ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

در این تیتراسیون، محصول نقطه اکی والان اول،  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (نمک آمفوتر با  $\text{pH} = 4.7$ ) و محصول نقطه اکی والان دوم،  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (نمک آمفوتر با  $\text{pH} = 10.1$ ) می باشد. بنابراین بافر با  $\text{pH} = 7.5$  باید بین  $\text{eq}_1$  و  $\text{eq}_2$  باشد.



$$\text{pH} = \text{pka}_2 + \text{p} \frac{C_a}{C_s}$$

$$7.5 = -\log 6.34 \times 10^{-8} - \log \frac{100 \times 0.1 - v_2 \times 0.2}{v_2 \times 0.2}$$

$$\Rightarrow v_2 = 33.36 \text{ ml} \Rightarrow v = v_1 + v_2 = 50 + 33.36 = 83.36 \text{ ml}$$

$\text{eq}_1$  حجم کل

۴۵ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$0 \text{ ml} \text{ نمک بازی} / \Rightarrow \text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{pk}_{\text{hyd}_1} + \text{p}C_s) = \frac{1}{2} \left( -\log \frac{10^{-14}}{10^{-10}} - \log 0.01 \right) = 3.02$$

از هیدرولیز دوم صرف نظر می نمایم.

$$\text{pH} = 10.98$$

$$5 \text{ ml} / \text{بافر} \left\{ \begin{array}{l} \text{NaHCO}_3 \\ \text{Na}_2\text{CO}_3 \end{array} \right. \Rightarrow \text{pH} = \text{pka}_2 + \text{p} \frac{C_a}{C_s} = -\log 10^{-10} - \log \frac{5 \times 0.02}{20 \times 0.01 - 5 \times 0.02} = 10$$

$$10 / \text{eq}_1 \Rightarrow \text{نمک آمفوتر} \text{NaHCO}_3 \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pka}_1 + \text{pka}_2) = 8$$

$$20 / \text{eq}_2 = \text{H}_2\text{CO}_3 \text{ نمک آمفوتر} \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pka}_1 + \text{p}C_{a_2}) = \frac{1}{2} \left( -\log 10^{-6} - \log \frac{20 \times 0.01}{40} \right)$$



$$\text{pH} = 4.15$$

۴۶ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

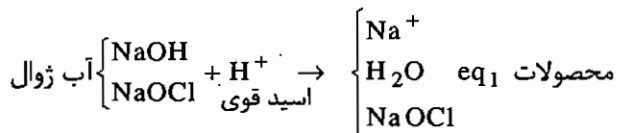
۴۷ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

۴۸ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$\text{محصول نمک اسیدی هیدرازین} \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pka}_{\text{hyd}} + \text{pC}_s) = \frac{1}{2} \left( -\log \frac{10^{-14}}{1.3 \times 10^{-6}} - \log 0.02 \right) = 5.056$$

۴۹ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۵۰ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.



$$\text{NaOCl نمک بازی} \Rightarrow \text{POH} = \frac{1}{2}(\text{pk}_{\text{hyd}} + \text{pC}_s) = \frac{1}{2} \left( -\log \frac{10^{-14}}{10^{-7}} - \log 0.1 \right) = 4$$

$$\text{pH} = 10$$

۵۱ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

۵۲ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

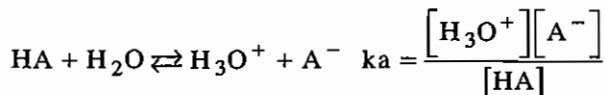
$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{24 \times 0.1 \times \frac{1}{2}}{10} = 0.12$$

۵۳ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$\text{HBO}_2 \text{ محصول} \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pka} + \text{pca}) = \frac{1}{2}(-\log 10^{-9.2} - \log 0.1) = 5.1$$

۵۴ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

۵۵ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.



$$\text{eq راه نیمه} \Rightarrow \text{ka} = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4.21} = 6.2 \times 10^{-5}$$

$$\text{M.w} = \frac{0.5 \text{ g}}{40.94 \times 0.1 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 122.1$$

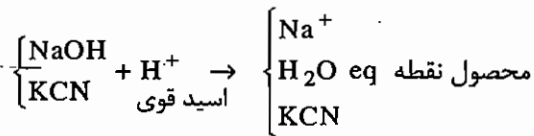
۵۶ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۵۷ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۵۸ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$\text{pH} = \text{pka} \pm 1 = 8 \pm 1 = 7 - 9$$

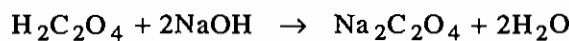
۵۹ - گزینه صحیح می باشد.



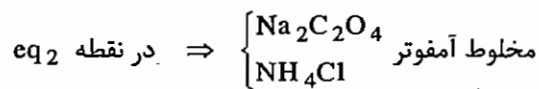
$$\text{KCN نمک بازی} \Rightarrow \text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{pk}_{\text{hyd}} + \text{pC}_s) = \frac{1}{2}\left(-\log \frac{10^{-14}}{10^{-9.2}} - \log 0.1\right) = 2.9$$

$$\text{pH} = 11.1$$

۶۰ - گزینه صحیح می باشد.



محصول eq<sub>2</sub>



$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pka}_1 + \text{pka}_2)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}\left(-\log \frac{10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} - \log 4.52 \times 10^{-5}\right) = 6.79$$

۶۱ - گزینه صحیح می باشد.

$$25.5 - 15.5 = 10 \text{ ml} \Rightarrow 15.5 = 5.5 \text{ ml}$$

$$[\text{NaOH}] = \frac{5.5 \times 0.1}{10} = 0.055$$

۶۲ - گزینه صحیح می باشد.

$$8.24 \text{ ml eq } 20\% \text{ نقطه} \Rightarrow \text{ka} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_A]}$$

$$\Rightarrow \text{ka} = \frac{10^{-4.3} \times \left(\frac{20}{100} \times C_{\text{HA}}\right)}{\left(\frac{80}{100} \times C_{\text{HA}}\right)} = 1.25 \times 10^{-5}$$

$$\text{M.w} = \frac{1.25 \text{ gr}}{41.2 \times 0.09 \times 10^{-3}} = 377 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}$$

۶۳ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$\text{meq}(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \text{meq}(\text{CO}_2) + \text{meq}(\text{HCl})$$

$$\text{meq}(\text{CO}_2) = 50 \times 0.0116 - 23.6 \times 0.011 = 0.3204$$

$$0.3204 \times \frac{1}{2} \times 44 = 7.0488 \text{ mg} \frac{\text{CO}_2}{3 \text{ lit}} \text{ هوا}$$

$$7.0488 \times \frac{1}{3} = 2.35 \frac{\text{mg}}{\text{lit}} \text{ هوا}$$

۶۴ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۶۵ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$v_{eq} = 50 \text{ ml} \Rightarrow \frac{0.1}{100} \times 50 \text{ ml} = 0.05 \text{ ml} \text{ خطا در حجم تیترانت}$$

$$v_{eq} + 0.05 \text{ ml} \Rightarrow \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log\left(\frac{0.05 \times 0.01}{100 + 0.05}\right) = 4.3 \Rightarrow \text{pH} = 9.7$$

$$v_{eq} - 0.05 \text{ ml} \Rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log\left(\frac{0.05 \times 0.1}{100 - 0.05}\right) = 4.3$$

۶۶ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۶۷ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۶۸ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C - [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{\left(\frac{1}{100} \times 0.05\right)^2}{0.05 - \frac{1}{100} \times 0.05} = 5.05 \times 10^{-6}$$

۶۹ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۷۰ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۷۱ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۷۲ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۷۳ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

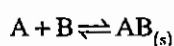
۷۴ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

## فصل سوم

### رسوب‌ها و واکنش‌های رسوبی

#### ۱-۳ رسوب

رسوب به ترکیبی گویند که حلال قادر به تجزیه کردن ملکول‌های آن نباشد. واکنش‌های رسوبی به علت خارج شدن رسوب از محیط واکنش همگی واکنش‌هایی سریع، پایدار و یک طرفه می‌باشد.



برای تشکیل شدن یک رسوب ثابت تعادل تشکیل تعریف می‌شود:

$$K_f = \frac{[AB]}{[A][B]} = \frac{1}{[A][B]}$$

Formation Constant

چون غلظت برای رسوب‌ها یا ترکیبات جامد تعریف نمی‌شود، بنابراین به جای آن واحد قرار می‌دهیم. هر چه  $K_f$  یک رسوب بزرگتر باشد، رسوب پایدارتر یا حلالیت آن کمتر خواهد بود. برای رسوب‌ها ثابتی را به عنوان ثابت تعادل حاصل ضرب حلالیت یا  $K_{sp}$  تعریف می‌کنند.

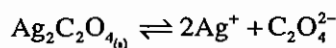
$$K_{sp} = \frac{1}{K_f} = [A][B] = \text{ثابت تعادل حاصل ضرب حلالیت}$$

بنابراین، هر چه  $K_{sp}$  یک رسوب کوچکتر باشد حلالیت آن کمتر یا رسوب پایدارتر خواهد بود.

## ۲-۳- اثر پارامترهای محیط روی حلالیت رسوب‌ها

### ۳-۲-۱- اثر pH محیط روی حلالیت رسوب‌ها

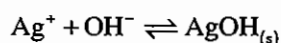
pH محیط، فقط وقتی می‌تواند روی حلالیت رسوب‌ها مؤثر باشد که یا آنیون حاصل از تفکیک رسوب باز مزدوج یک اسید ضعیف بوده و تمایل به جذب پروتون و تشکیل اسید ضعیف تفکیک نشده را داشته باشد یا کاتیون حاصل از تفکیک رسوب تمایل به پیوند با  $\text{OH}^-$  داشته و تشکیل ترکیبات رسوبی یا کمپلکس‌های هیدروکسید بدهد، مثل رسوب  $\text{PbSO}_4$  یا  $\text{CaCO}_3$ .  
به عنوان مثال، حلالیت رسوب اکسالات نقره را در محیط آبی بررسی می‌کنیم:



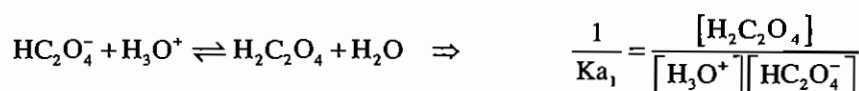
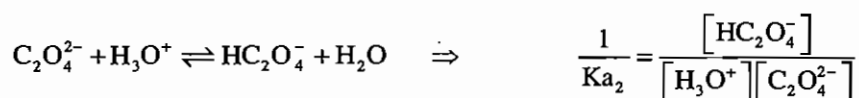
$$K_{\text{SP}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$$K_{\text{SP}} = (2S)^2 S = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{SP}}}{4}} \quad \text{حلالیت با صرف نظر از واکنش‌های جانبی}$$

$\Rightarrow$  در نظر گرفتن واکنش‌های جانبی



این واکنش، فقط در pH بالای 8.5 انجام می‌شود. بنابراین در محیط‌های خنثی پیشرفت نخواهد کرد.



پس رسوب تفکیک شده و کاتیون آن وارد واکنش جانبی نشده اما آنیون آن وارد واکنش جانبی شده است.

$$S' = \frac{[\text{Ag}^+]}{2} = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \text{حلالیت با در نظر گرفتن واکنش‌های جانبی}$$

$$S' = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{\text{a}_2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{\text{a}_1}K_{\text{a}_2}}$$

$$S' = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \left( 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{a}_2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{\text{a}_1}K_{\text{a}_2}} \right)$$

$$S' = \frac{K_{\text{SP}}}{(2S')^2} \left( 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{a}_2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{\text{a}_1}K_{\text{a}_2}} \right)$$

$$S' = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{SP}}}{4} \left( 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{a}_2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{\text{a}_1}K_{\text{a}_2}} \right)}$$

همان‌طور که ملاحظه می‌شود تفاوت S و S' در مقدار داخل پرانتز است که آن را با  $\alpha'$  نشان داده و به آن ضریب واکنش‌های جانبی هیدرولیز رسوب‌ها گوییم.  $\alpha'$  را می‌توان به شکل عمومی زیر نوشت:

$$\alpha' = \left( 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_n}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_n}K_{a_{n-1}}} + \dots + \frac{[H_3O^+]^n}{K_{a_n} \dots K_{a_1}} \right)$$

ضریب واکنش‌های جانبی هیدرولیز رسوب‌ها

از این به بعد، هر گاه بخواهیم حلالیت رسوبی را با توجه به واکنش جانبی هیدرولیز محاسبه نماییم، فقط کافی است  $\alpha'$  را محاسبه کرده و در  $K_{SP}$  ضرب کنیم با این کار  $K_{SP}$  یا ثابت حاصل‌ضرب حلالیت مشروط فرمال یا مؤثر (Formal, Effective) محاسبه خواهد شد.

با استفاده از  $K_{SP}$  و روش‌های معمول حلالیت محاسبه می‌شود.

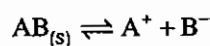
$$K'_{SP} = K_{SP} \cdot \alpha'$$

قابل توجه است که هر گاه ثابت تعادل مشروط داشته باشیم، شرط هم خواهیم داشت که در این‌جا شرط pH است (pH = X) شرط )

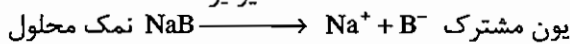
همان‌طور که ملاحظه می‌شود  $\alpha'$  همواره بزرگتر یا مساوی 1 است ( $\alpha' \geq 1$ ) بنابراین،  $K_{SP}$  همواره بزرگتر یا مساوی  $K_{SP}$  است. ( $K_{SP} \geq K'_{SP}$ ) یعنی واکنش جانبی هیدرولیز همواره حلالیت رسوب‌ها را می‌افزاید. به عبارت دیگر وقتی که آنیون حاصل از تفکیک رسوب در واکنش جانبی درگیر شود، رسوب مجبور است بیشتر حل شود تا کاهش غلظت آن را جبران کند.

### ۳-۲-۲ اثر یون مشترک روی حلالیت رسوب‌ها

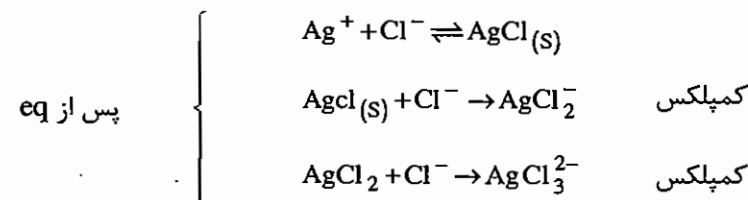
یون مشترک موجود در محیط تشکیل یک رسوب، طبق اصل لوشاتلیه، حلالیت یک رسوب را به شدت می‌کاهد. برای مثال:



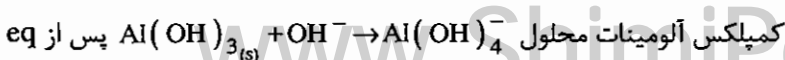
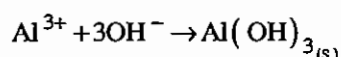
یونیزه



بنابراین با اضافه شدن  $B^-$  طبق اصل لوشاتلیه واکنش به عقب باز می‌گردد. به استثنا مواقعی که یون مشترک با رسوب وارد واکنش جانبی شود در این مواقع یون مشترک حلالیت را به شدت می‌افزاید. به عنوان مثال در تیتراسیون  $Ag^+$  توسط یون کلرید چنان‌چه نتوانیم نقطه اکی‌والان را تشخیص دهیم خواهیم داشت:

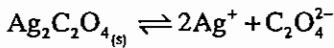


و یا در تیتراسیون  $Al^{3+}$  توسط NaOH داریم:



### ۳-۲-۳- تأثیر یون‌های غیر مشترک بر حلالیت رسوب‌ها

همه ثابت‌های تعادل موجود در جداول ( $K_a$  و  $K_b$  و  $K_{SP}$  و  $K_f$ ) همگی ثابت‌های تعادل ترمودینامیکی می‌باشند. این ثابت‌های تعادل همگی بر حسب فعالیت گونه‌ها محاسبه شده‌اند. بنابراین ما نیز در محاسبات باید از فعالیت گونه‌ها استفاده کنیم ولی به علت مشکل بودن محاسبات اکتیویته و تقریبی بودن روابط آن، با فرض استفاده از محلول‌های رقیق از غلظت به جای اکتیویته استفاده کنیم، ولی روش صحیح محاسبه حلالیت رسوبی مثل باریم کربنات، کلسیم کربنات یا نقره اکسلات به صورت زیر است:



$$K_{SP} = a_{Ag^+}^2 \cdot a_{C_2O_4^{2-}}$$

$$a_x = f_x \cdot [x]$$

اکتیویته:  $a_x$

ضریب فعالیت:  $f_x$

غلظت  $[x]$

$$K_{SP} = [Ag^+]^2 \cdot f_{Ag^+}^2 \cdot [C_2O_4^{2-}] \cdot f_{C_2O_4^{2-}}$$

$$[Ag^{2+}][C_2O_4^{2-}] = \frac{K_{SP}}{f_{Ag^+}^2 \cdot f_{C_2O_4^{2-}}} = K_{SP'}$$

ثابت حاصلضرب حلالیت مشروط، نرمال یا موثر

بنابراین، برای محاسبه صحیح حلالیت یک رسوب فقط کافی است از  $K_{SP'}$  به جای  $K_{SP}$  استفاده کنیم، روش محاسبه مانند قبل است. ضرایب اکتیویته گونه‌ها را می‌توان از رابطه دبابی به دست آورد.

$$-\log f_i = \frac{0.5z_i^2\sqrt{I}}{1+0.3a_i\sqrt{I}}$$

$f_i$ : ضریب اکتیویته گونه  $i$

$z_i$ : بارگونه  $i$

$I$ : قدرت یونی محیط

$a_i$ : اندازه شعاع سولواته یون  $i$  ( $A^\circ$ )

برای یون‌های تک بار  $a_i = 3A^\circ \Rightarrow 3 \times 0.3 = 0.9 \approx 1$

$$-\log f_i = \frac{0.5\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$$

رابطه دبابی برای یون‌های تک بار

قدرت یون محیط را می‌توان از رابطه زیر به دست آورد.

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

$m_i$ : غلظت گونه  $i$

$z_i$ : بارگونه  $i$

$I$ : قدرت یونی محیط

همان‌طور که ملاحظه می‌شود افزایش غلظت یون‌های غیر مشترک با رسوب، قدرت یونی محیط را می‌افزاید. با افزایش  $I$  ضرایب اکتیویته گونه‌ها کاهش می‌یابد و از یک کوچک‌تر می‌شود. با کاهش ضرایب اکتیویته  $K_{SP'}$  از  $K_{SP}$  بزرگ‌تر می‌شود ( $K_{SP'} > K_{SP}$ ) یعنی حلالیت یک رسوب در حضور یون‌های غیر مشترک افزوده می‌شود.

به عبارت دیگر، می‌توان گفت پیوند بین اتم‌های یک رسوب از نوع یونی است و پیوندهای یونی از نیروی کولمبی پیروی می‌کنند.

$$f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

I: شعاع پیوند

$\epsilon_0$ : ثابت دی‌الکتریک محیط

f: نیروی پیوند

q: دانسیته بار روی مراکز بار مثبت و منفی

بنابراین در حضور یونهای غیر مشترک، یونهای تشکیل دهنده رسوب توسط یونهای مخالف احاطه شده و دانسیته بار روی آن‌ها کم شده و پیوند سست می‌گردد و در نتیجه آن، حلالیت زیاد می‌شود.

### ۳-۲-۴- اثر واکنش جانبی تشکیل کمپلکس روی حلالیت رسوب‌ها

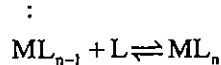
یک کمپلکس از به هم پیوستن یک اتم مرکزی (در نقش اسید لوئیس) و یک یا چند لیگاند (در نقش باز لوئیس) به وجود می‌آید. برای تشکیل شدن یک کمپلکس واکنش‌های تشکیل مرحله‌ای و ثابت‌های تشکیل مرحله‌ای ( $K_f$ ) و همچنین واکنش‌های تشکیل کلی و ثابت‌های تشکیل کلی یا ثابت‌های پایداری  $\beta$  تعریف می‌کنیم. واکنش‌های تشکیل مرحله‌ای:



کمپلکس لیگاند اتم مرکزی



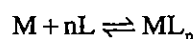
⋮



$$\vdots \quad \text{ثابت‌های تشکیل مرحله‌ای}$$

$$k_{f_n} = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$$

حال واکنش‌های تشکیل مرحله‌ای را با هم جمع می‌کنیم که به واکنش تشکیل کلی برسیم.



بنابراین ثابت‌های تشکیل مرحله‌ای، باید در هم ضرب شوند.

$$\beta = k_f = k_{f_1} \cdot k_{f_2} \cdot \dots \cdot k_{f_n} = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad \text{ثابت تشکیل کل یا ثابت پایداری:}$$

می‌توانیم فقط دو یا سه واکنش را نیز با هم جمع نماییم یعنی:

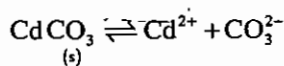
$$\beta_1 = k_{f_1} \quad \beta_2 = k_{f_1} \cdot k_{f_2} \quad \beta_3 = k_{f_1} \cdot k_{f_2} \cdot k_{f_3}$$

استفاده از  $k_f$  محاسبات را پیچیده می‌کند. بنابراین ما در محاسبات فقط از  $\beta$  استفاده می‌کنیم. پس اولین مرحله تبدیل  $k_f$  به  $\beta$  می‌باشد.

هر چه  $K_f$  و  $\beta_1$  یک کمپلکس بزرگ‌تر باشد کمپلکس پایدارتر خواهد بود.



برای بررسی اثر واکنش جانبی تشکیل کمپلکس، حلالیت کربنات کلسیم را در محیط آمونیاکی به غلظت تعادلی  $X$  مولار بررسی می‌کنیم.

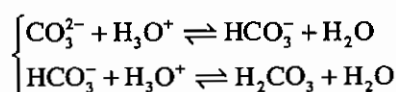


اگر از واکنش‌های جانبی صرف‌نظر کنیم:

$$K_{SP} = [\text{Cd}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad K_{SP} = S^2 \quad S = \sqrt{K_{SP}}$$

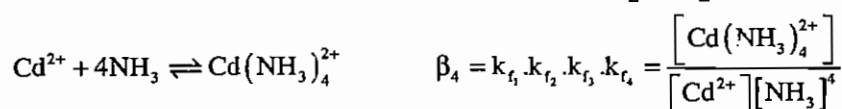
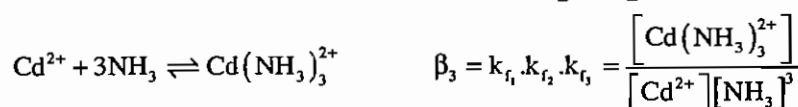
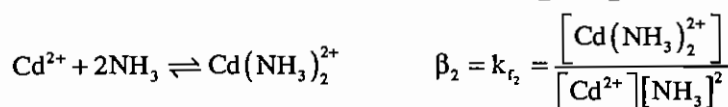
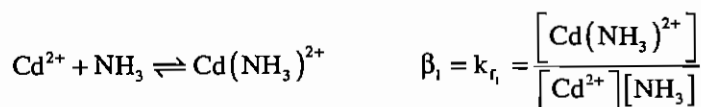
اگر واکنش‌های جانبی را در نظر بگیریم:

ابتدا واکنش‌های جانبی آنیون را در نظر می‌گیریم:



در حضور  $\text{NH}_3$  ( $\text{pH} > 7$ ) واکنش جانبی تیدرولیز قابل صرف‌نظر کردن است.

حال واکنش‌های جانبی کاتیون را در نظر می‌گیریم:



به تعداد  $k_f$  هایی که مسئله به ما می‌دهد واکنش‌های تشکیل را جلو می‌بریم.

$$S' = [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cd}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \Rightarrow$$

کمپلکس

$$S' = [\text{Cd}^{2+}] + \beta_1 [\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^1 + \beta_2 [\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^2 + \beta_3 [\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^3 + \beta_4 [\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^4$$

$$S' = [\text{Cd}^{2+}] \left( 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{NH}_3]^i \right)$$

$[\text{NH}_3]$ : غلظت تعادلی آمونیاک

$n$ : آخرین تعداد لیگاند

حال به جای  $[\text{Cd}^{2+}]$  مقدار می‌گذاریم:  $\left( \frac{K_{SP}}{[\text{CO}_3^{2-}]} \right)$  و به جای  $[\text{CO}_3^{2-}]$  می‌توانیم  $S'$  بگذاریم.

$$S' = \frac{K_{SP}}{[\text{CO}_3^{2-}]} \left( 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{NH}_3]^i \right)$$

$$S' = \sqrt{K_{SP} \left( 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{NH}_3]^i \right)}$$

همان طور که ملاحظه می‌شود تفاوت  $S$  و  $S'$  در مقدار داخل پرانتز است که آن را با  $\beta'$  نشان داده و به آن ضریب واکنش‌های جانبی تشکیل کمپلکس رسوب‌ها می‌گوئیم.

$\beta'$  را می‌توان به شکل عمومی زیر نشان داد.

$$\beta' = \left( 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i \right)$$

$\beta_i$ : ثابت‌های پایداری

$L$ : غلظت تعادلی لیگاند

از این به بعد هرگاه، بخواهیم حلالیت رسوبی را با توجه به واکنش جانبی تشکیل کمپلکس محاسبه نماییم، فقط کافی است  $\beta'$  را محاسبه کرده و در  $K_{SP}$  ضرب کنیم. با این کار  $K_{SP}$  یا ثابت حاصل ضرب حلالیت مشروط، فرمال یا مؤثر محاسبه خواهد شد. و با داشتن  $K_{SP}$  روشهای معمول حلالیت محاسبه می‌شود.

$$K_{SP'} = K_{SP} \cdot \beta'$$

بنابراین شرط عبارت است از:

$$[L] = X_M$$

اگر رسوبی، کاتیون آن در واکنش جانبی تشکیل کمپلکس و همچنین آنیون آن در واکنش جانبی هیدرولیز درگیر شود، برای محاسبه حلالیت کافی است از  $K_{SP}$  استفاده کنیم.

$$K_{SP'} = K_{SP} \cdot \beta' = K_{SP} \cdot \alpha' \cdot \beta'$$

بنابراین این معادله دو شرطی است که برای محاسبه  $\alpha'$  باید pH و برای  $\beta'$  باید غلظت مولی لیگاند مشخص باشد.

همان طور که ملاحظه می‌شود همواره  $\beta' \geq 1$  است. بنابراین  $K_{SP'} \geq K_{SP}$  بوده؛ یعنی واکنش جانبی تشکیل کمپلکس حلالیت رسوب‌ها را می‌افزاید.

### ۳-۲-۵- اثر نوع حلال روی حلالیت رسوب‌ها

$K_{SP}$  هر رسوب تابع نوع حلال به کار برده شده است. نوع حلال درجه تفکیک را تعیین می‌کند و درجه تفکیک متناسب با میزان حلالیت است. بنابراین با تغییر حلال، حلالیت رسوب‌ها تغییر می‌کند. معمولاً حلالیت رسوب‌های معدنی در آب بیش از حلال‌های آلی یا مخلوط حلال‌های آلی و آبی است (به خاطر  $\epsilon_0$ ) چون ثابت دی‌الکتریک آب خیلی بزرگتر است.

### ۲-۲-۶- اثر دما بر حلالیت رسوب‌ها

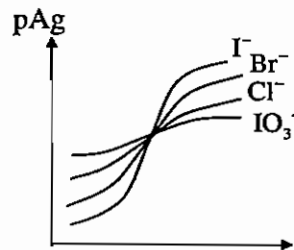
در چه دمای محیط بیشتر شود، حلالیت اکثر رسوب‌ها بیشتر خواهد شد.

### ۳-۳ - تیتراسیون‌های رسوبی

تیتراسیون‌های رسوبی، شامل روش‌های اندازه‌گیری حجمی است که در آن‌ها برای تعیین غلظت گونه‌های رسوب‌دهنده از محلول‌های تیترانت با غلظت استاندارد استفاده می‌شود. میزان تیزی یا شیب منحنی تیتراسیون تابع پارامترهای زیر می‌باشد:

#### ۱- ثابت تعادل

هر چه  $K_{SP}$  رسوب کوچک‌تر باشد میزان تیزی یا شیب منحنی تیتراسیون بیشتر خواهد بود.

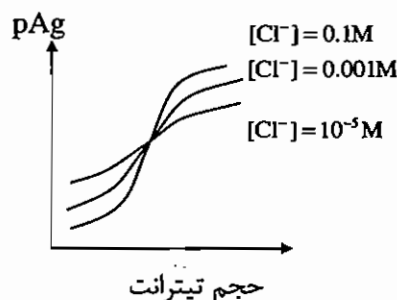


$$K_{P_{AgI}} < K_{SP_{AgBr}} < K_{SP_{AgCl}} < K_{P_{AgIO_3}}$$

حجم تیترانت

#### ۲- غلظت واکنش‌گرها

هرچه غلظت تیترانت و تیترا شونده بیشتر باشد میزان تیزی یا شیب منحنی تیتراسیون بیشتر خواهد بود.



### ۴-۳ - شناساگرها در تیتراسیون‌های رسوبی

نقطه پایانی در تیتراسیون‌های رسوبی توسط دو نوع شناساگر تعیین می‌شوند.

(a) شناساگرهای شیمی فیزیک یا دستگاهی مثل پتانسیومتری، کندانکتومتری، نفلومتری و ...

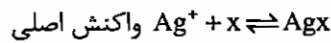
(b) شناساگرهای شیمیایی:

شناساگرهای شیمیایی در تیتراسیون‌های رسوبی خود ترکیبات رسوبی یا کمپلکس‌های رنگی بوجود می‌آورند، که رنگ آن‌ها با

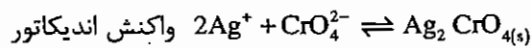
رنگ رسوب اصلی متفاوت می‌باشد. این شناساگرها به سه دسته تقسیم می‌شوند:

## ۱- شناساگر روش موهر (Mohr)

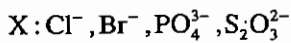
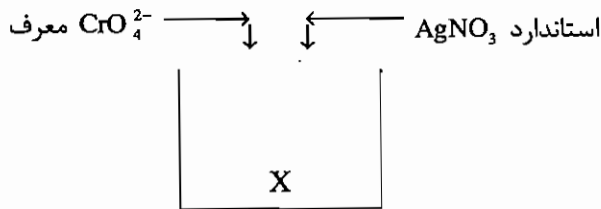
الگوی شناساگر موهر به شکل زیر است:



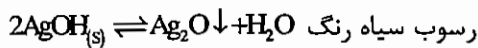
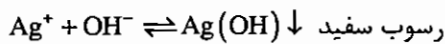
رسوب سفید رنگ



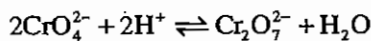
رسوب زرد آجری



حلالیت رسوب زرد آجری کرومات نقره بیش از همه رسوب‌های  $\text{AgX}$  است. بنابراین تا آخرین ذره از  $\text{X}$  راسب نشود این رسوب رنگی تشکیل نخواهد شد. تشکیل این رسوب رنگی شناساگر نقطه پایانی است. در اندیکاتور روش موهر نباید محیط قلیایی باشد. زیرا:



بنابراین تیرانت هدر رفته و خطای مثبت داریم. از طرفی چنانچه محیط اندیکاتور روش موهر اسیدی باشد، خواهیم داشت:

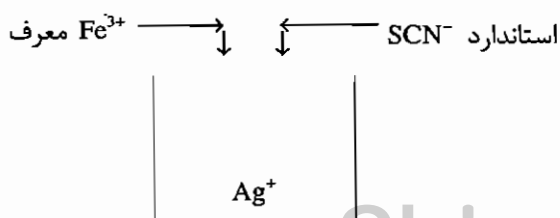


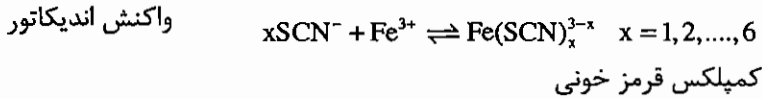
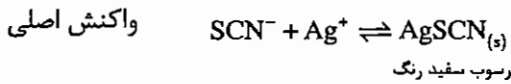
بی‌کرومات (زرد آجری)      کرومات (زرد آجری)

چون حلالیت بی‌کرومات نقره بیش از کرومات نقره است، بنابراین به یک نقطه پایانی دیررس می‌رسیم. اگر تیتراسیون دارای نقطه پایانی دیررس داشته باشد، خطای مثبت خواهیم داشت. پس محیط اندیکاتور روش موهر باید خنثی تا کمی اسیدی باشد.

## ۲- روش شناساگر ولهارد (Volhard)

الگوی این شناساگر عبارت است از:





شرط اینکه  $x = 6$  باشد این است که  $Fe^{3+}$  یا  $SCN^-$  ۵۰ برابر غلظت یکدیگر باشند.

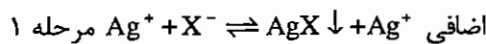
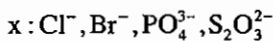
در این روش در محدوده نقطه آکی والان تشکیل رسوب قرمز خونی باعث شناسایی نقطه پایانی می‌شود.

در محیط اندیکاتور روش ولهارد pH نباید قلیایی باشد زیرا آنالیت ( $Ag^+$ ) به هدر خواهد رفت از طرفی نباید محیط به شدت اسیدی باشد، زیرا  $SCN^-$  به HSCN تبدیل شده و بخشی از تیرانت به هدر خواهد رفت. پس محیط اندیکاتور ولهارد خنثی تا کمی اسیدی باشد.

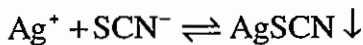
در روش ولهارد، چنانچه بخواهیم گونه X را سنجش کنیم باید از روش تیتراسیون معکوس (برگشتی) یا غیر مستقیم ولهارد استفاده کنیم.

الگوی تیتراسیون معکوس ولهارد به شکل زیر است:

در مرحله ۱:  $AgNO_3$  استاندارد ولی اضافه ریخته می‌شود.



در مرحله ۲:  $Ag^+$  اضافی را به روش مستقیم ولهارد سنجش می‌کنیم که اینکار توسط  $SCN^-$  صورت می‌گیرد.

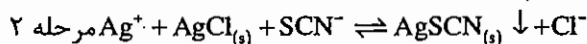
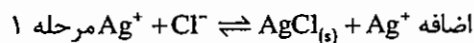


اضافه رسوب سفید

بنابراین، در این روش ابتدا مقدار اضافه  $Ag^+$  بر روی گونه  $X^-$  ریخته شده و اضافه  $Ag^+$  به روش مستقیم ولهارد سنجیده می‌شود. مقدار گونه X از روابط استوکیومتری قابل محاسبه است.

$$meq_{x^-} = meq_{Ag^+} - meq_{SCN^-}$$

در روش غیر مستقیم ولهارد، چنانچه بخواهیم  $Cl^-$  را سنجش کنیم چون حلالیت  $AgCl$  بیش از  $AgSCN$  می‌باشد، بنابراین در مرحله ۲  $SCN^-$  رسوب  $AgCl$  را شکسته و خود با  $Ag^+$  تشکیل رسوب می‌دهد بنابراین خطای مثبت خواهیم داشت.



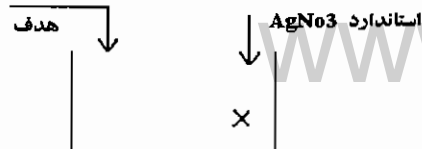
اضافه

بنابراین  $SCN^-$  زیادی مصرف می‌شود تا با  $Ag^+$  و  $AgCl$  واکنش دهد و خطای مثبت داریم.

در این موارد پس از مرحله ۱ می‌توان محلول را فیلتر نمود و مرحله ۲ را روی محلول زیر صافی انجام داد یا می‌توان پس از مرحله

۱ محلول را با چند میلی‌لیتر نیتروبنزن تکان داد. نیتروبنزن سنگین‌تر از آب بوده و لایه‌ای ایزوله را بین رسوب و محلول تشکیل می‌دهد.

فلونورسین



### ۳- روش شناساگر فاجانز (Fajans)

الگوی روش شناساگر فاجانز عبارتست از:

فلوئورسین یک اسید آلی ضعیف و به رنگ زرد مایل به سبز می‌باشد. فلوئورسین در محیط‌های آبیکی به طور جزئی تفکیک خواهد شد.

آنیون فلوئورسینات  $\text{HIn} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{In}^-$

آنیون فلوئورسینات  $\text{In}^-$  و فلوئورسین  $\text{HIn}$  دارای رنگ یکسان زرد مایل به سبز هستند.

قبل از نقطه اکی والان رسوب  $\text{AgX}$  تشکیل شده می‌تواند یون‌های اضافه خودش را به شدت جذب سطحی کند. (هر رسوب تمایل دارد یونهای خودش را به شدت و یونهای دیگری را با شدت کمتر جذب سطحی کند). بنابراین، قبل از نقطه اکی‌والان رسوب  $\text{AgX}$  تشکیل شده  $\text{X}^-$  اضافه را جذب می‌کند و جذب  $\text{X}^-$  باعث باردار شدن رسوب می‌شود و رسوب آنیون فلوئورسینات را از خود می‌راند. بنابراین، آنیون فلوئورسینات رنگ معمولی خود یعنی زرد مایل به سبز را نشان خواهد داد. پس از نقطه اکی‌والان یون  $\text{Ag}^+$  اضافه جذب سطحی رسوب می‌شود و رسوب بار مثبت خواهد داشت بنابراین می‌تواند آنیون فلوئورسینات را جذب سطحی کند آنیون فلوئورسینات جذب سطحی شده تغییر رنگ می‌دهد و به رنگ قرمز درمی‌آید. تغییر رنگ محلول از زرد به قرمز شناساگر نقطه پایانی است. باید توجه داشت که در این روش هیچ‌گاه رسوب فلوئورسینات نقره تشکیل نمی‌شود زیرا این رسوب قرمز رنگ حلالیت بالایی دارد و برای رسیدن به آن باید فاصله زیادی را پس از اکی‌والان طی کنیم.

### ۳- ۵- تست‌های طبقه‌بندی شده فصل رسوب‌ها و واکنش‌های رسوبی

۱- در تیتراسیون 100 میلی‌لیتر محلول دارای KSCN و KBr که نسبت به هر دو 0.10M است از محلول 0.10M و  $AgNO_3$

استفاده می‌شود. غلظت  $Br^-$  و  $SCN^-$  بعد از ریختن 200 میلی‌لیتر  $AgNO_3$  به ترتیب برابر است با: (۱۳۷۴)

$$(K_{sp}AgBr=5.2 \times 10^{-13}, K_{sp}AgSCN=1.1 \times 10^{-12})$$

(۱)  $1.05 \times 10^{-6}, 5.0 \times 10^{-7}$  (۲)  $2.89 \times 10^{-7}, 5.0 \times 10^{-6}$

(۳)  $2.89 \times 10^{-6}, 1.37 \times 10^{-6}$  (۴)  $8.6 \times 10^{-7}, 9.1 \times 10^{-7}$

۲- با دانستن اینکه  $K_{sp}$  نمک‌های  $Ag_2SO_4, CaSO_4$  تقریباً با هم برابر است. کدام یک محلول‌تر است؟ (۱۳۷۵)

(۱)  $Ag_2SO_4$  (۲)  $CaCO_4$  (۳) فرقی ندارد (۴) هیچ‌کدام محلول نیست.

۳- کدام یک از ترکیبات زیر در آب دارای حلالیت بیشتری است؟ (۱۳۸۲)



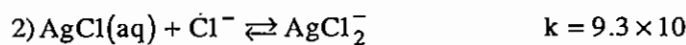
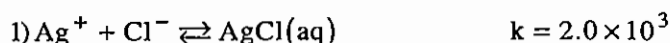
۴- می‌دانیم که  $k_{sp}AgI = 10^{-16}$  و  $k_{sp}AgSCN = 10^{-12}$  است مقادیر  $pAg$  و  $pI$  در محلول اشباع شده از  $AgI$  و  $AgSCN$  به

ترتیب برابر است با: (۱۳۷۵)

(۱)  $pAg = 4, pI = 8$  (۲)  $pAg = 6, pI = 10$

(۳)  $pAg = 8, pI = 81$  (۴)  $pAg = 8, pI = 10$

۵- معادلات زیر را که در آن تمام یون‌ها بصورت (aq) هستند در نظر بگیرید.



مقدار عددی  $k$  برای واکنش  $AgCl_2^- \rightleftharpoons AgCl(s) + Cl^-$  برابر خواهد بود با: (۱۳۶۸)

(۱)  $1.2 \times 10^{11}$  (۲)  $3.0 \times 10^4$

(۳)  $3.5 \times 10^{-5}$  (۴)  $1.9 \times 10^{-12}$

۶- اگر pH محلول اشباع هیدروکسید منیزیم  $Mg(OH)_2$  برابر با 10.5 باشد. حاصل ضرب حلالیت این نمک کدام است؟ (۱۳۷۳)

(۱)  $1.58 \times 10^{-11}$  (۲)  $3.16 \times 10^{-33}$

(۳)  $6.3 \times 10^{-11}$  (۴)  $3.16 \times 10^{-11}$

۷- هیدروکسیدهای  $M(OH)_2$  و  $A(OH)_3$  دارای حاصل ضرب حلالیت یکسان می‌باشند. در محلول‌های اشباع هر یک از این دو

ترکیب حلالیت: (۱۳۷۳)

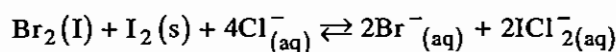
(۱)  $A(OH)_3$  بیش از  $M(OH)_2$  pH و  $M(OH)_2$  بالاتر است.

(۲)  $A(OH)_3$  بیش از  $M(OH)_2$  pH و  $M(OH)_2$  بالاتر است.

(۳)  $M(OH)_2$  بیش از  $A(OH)_3$  pH و  $A(OH)_3$  بالاتر است.

(۴)  $M(OH)_2$  بیش از  $A(OH)_3$  pH و  $A(OH)_3$  بالاتر است.

۸- چنان‌چه واکنش زیر به جای تعادل رسیده باشد در اثر دو برابر نمودن مقدار  $I_2$  جامد، غلظت  $ICl_2^-$  در فاز آبی: (۱۳۷۰)



(۱) افزایش می‌یابد. (۲) دو برابر افزایش می‌یابد. (۳) کاهش می‌یابد. (۴) بدون تغییر باقی می‌ماند.

۹- محلولی نسبت به ترکیب فرضی  $AB_2C_3D_6$  اشباع است.  $AB_2C_3D_6(s) \rightleftharpoons A^+ + 2B^+ + 3C^+ + 6D^-$  چنان‌چه این

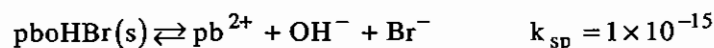
محلول نسبت به یون  $C^+$  0.003 M باشد ثابت حلالیت این ترکیب برابر است با: (۱۳۷۲)

(۱)  $5.04 \times 10^{-30}$  (۲)  $5.31 \times 10^{-31}$  (۳)  $8.11 \times 10^{-11}$  (۴)  $1.00 \times 10^{-3}$

۱۰- حلالیت  $Fe_2S_3$  در آب در  $25^\circ C$  برابر است. (۱۳۶۹)

(۱)  $S = \sqrt[3]{\frac{k_{sp}}{4}}$  (۲)  $S = \sqrt[5]{\frac{k_{sp}}{27}}$  (۳)  $S = \sqrt[5]{\frac{k_{sp}}{108}}$  (۴)  $S = \sqrt[5]{\frac{k_{sp}}{36}}$

۱۱- حلالیت  $PbOHBr$  مطابق واکنش زیر و در محلول بافری با  $pH = 9$  برابر است با: (۱۳۶۸)



(۱)  $1 \times 10^{-10} \frac{mol}{lit}$  (۲)  $1 \times 10^{-6} \frac{mol}{lit}$  (۳)  $1 \times 10^{-5} \frac{mol}{lit}$  (۴)  $1 \times 10^{-3} \frac{mol}{lit}$

۱۲- اگر c مقدار حلالیت  $Hg_2Cl_2$  در یک محلول اشباع از آن موجود مول برلیتر باشد، کدام گزینه بیان‌گر حاصل ضرب حلالیت

برای چنین سیستمی است؟ (۱۳۷۸)

(۱)  $[Hg^+]^2 [Cl^-]^2 = 8C^4$  (۲)  $[Hg_2^{2+}] [Cl^-]^2 = 4C^3$

(۳)  $[Hg^+]^2 [Cl^-]^2 = 4C^2$  (۴)  $[Hg_2^{2+}] [Cl^-]^2 = C^3$

۱۳- در نقطه اکی‌والان تیتراسیون  $CrO_4^{2-}$  با یون نقره کدام معادله صحیح است؟ (۱۳۷۹)

(۱)  $pAg + 2pCrO_4^{2-} = pk_{sp}$  (۲)  $3pCrO_4^{2-} = pk_{sp} + 2\log 2$

(۳)  $3pAg + 2p\log 2 = pk_{sp}$  (۴)  $pCrO_4^{2-} = \frac{1}{2}pk_{sp} + 2\log 2$

۱۴- مطلوب است محاسبه حلالیت باریم کربنات در آب گرم  $k_{sp}$  آن برابر  $5.1 \times 10^{-9}$  و  $ka_1$  و  $ka_2$  برای اسید کربنیک به

ترتیب برابر  $4.45 \times 10^{-7}$  و  $4.7 \times 10^{-11}$  باشد.

(۱)  $2 \times 10^{-4}$  (۲)  $1 \times 10^{-3}$  (۳)  $1.6 \times 10^{-3}$  (۴)  $7 \times 10^{-5}$



۱۵ - در 100 ml از محلول با غلظت M از نسبت به  $Zn^{2+}$  در چه pH، 99% به صورت هیدروکسید رسوب خواهد نمود؟ (۱۳۷۱)

$$k_{sp} = 4.0 \times 10^{-16}$$

(۱) رسوب تشکیل نمی‌شود. (۲) 5.7

(۳) 8.3 (۴) هیچ کدام

۱۶ - حلالیت  $Al(OH)_3$  در آب چقدر است؟ ( $k_{sp} = 2 \times 10^{-32}$ ) (۱۳۸۲)

(۱)  $2 \times 10^{-11}$  (۲)  $5.2 \times 10^{-9}$  (۳)  $6 \times 10^{-11}$  (۴)  $9 \times 10^{-9}$

۱۷ - حلالیت  $ZnS$  در محلول بافری (تامپونه) با  $pH = 2$  برابر است با: (۱۳۷۰)

(۱) 0.1 M (۲) 0.03 M (۳) 0.003 M (۴) 0.001 M

معلومات:  $H_2S: pka_1 = 7, pka_2 = 13$   $ZnS(s) \quad pk_{sp} = 21$

۱۸ - وقتی حلالیت  $BaSO_4$  دو برابر حلالیت آن در آب می‌گردد که pH برابر باشد با: (۱۳۶۸)

( $H_2SO_4$ )  $k_2 = 1.2 \times 10^{-2}$   $k_{sp} = 1.3 \times 10^{-10}$  (از هیدرولیز  $SO_4^{2-}$  صرف نظر شود).

(۱) 2.80 (۲) 2.05 (۳) 1.44 (۴) 3.34

۱۹ - برای جداسازی انتخابی  $Ca^{2+}$  از  $Tl^+$  در یک محلول هر کدام به غلظت  $10^{-2} M$  به کمک تهنشینی  $CdS$  به وسیله

$0.1 M H_2S$  pH مناسب عبارت است از: (۱۳۶۸)

معلومات: ( $H_2S, k_{sp} = 10^{-20.3}$ ) ( $H_2S, pka_1 = 7, pka_2 = 13$ ) ( $CdS, k_{sp} = 10^{-26.1}$ )

(۱) 0.5 (۲) 1.5 (۳) 4.0 (۴) pH مناسب وجود ندارد.

۲۰ - در جداسازی یون‌های  $Fe^{2+}$  با غلظت  $10^{-2}$  ملکول گرم در لیتر و در حضور یون‌های  $Mg^{2+}$  با همان غلظت برای تهنشینی

$Fe^{2+}$  به صورت  $Fe(OH)_3$  کم محلول با تقریب  $\frac{1}{1000}$ ، pH محلول را باید در کدام یک از گستره‌های زیر نگاه داشت:

( $pk_{sp}(Fe(OH)_3) = 37.4, pk_{sp}(Mg(OH)_2) = 10.8$ ) (۱۳۶۷)

(۱)  $3.2 < pH < 9.6$  (۲)  $2.2 < pH < 9.6$  (۳)  $2.2 < pH < 11.1$  (۴)  $3.2 < pH < 11.1$

۲۱ -  $ZnS$  کم محلول‌تر از  $MnS$  است. در چه شرایط pH می‌توان یون  $Zn^{2+}$  را با تهنشینی آن بصورت  $ZnS \downarrow$  بوسیله  $H_2S$  از

یون  $Mn^{2+}$  با تقریب 0.1% جدا ساخت؟ (۱۳۸۰)

معلومات: غلظت هر یک از یون‌ها 0.01 M و غلظت  $H_2S$  در حالت اشباع 0.1 M است.

$ZnS \downarrow (k_{sp} = 10^{-21}), MnS (k_{sp} = 10^{-14}), H_2S (pk_1 = 7, pk_2 = 13)$

(۱)  $1.5 < pH < 3.5$  (۲)  $2.2 < pH < 9.6$  (۳)  $2.5 < pH < 4.5$  (۴) هیچ یک از شرایط pH

(۴)  $7 < pH < 10.5$

۲۲ - محلول 0.1 M منیزیم در چه pH شروع به رسوب دادن می‌کند؟ (۱۳۸۱)

$$k_{sp}(Mg(OH)_2) = 1 \times 10^{-11}$$

(۱) 4 (۲) 5 (۳) 8 (۴) 9

۲۳ - در نتیجه افزایش pH محلول حلالیت سه ترکیب  $\text{BiI}_3$  و  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  و  $\text{CaF}_2$  به چه صورت تغییر می‌کند؟ (۱۳۸۳)

(۱)  $\text{BiI}_3$  افزایش می‌یابد در صورتی که حلالیت دو ترکیب دیگر کاهش می‌یابد.

(۲)  $\text{BiI}_3$  تغییر نمی‌کند ولی حلالیت دو ترکیب دیگر کاهش می‌یابد.

(۳) هر سه ترکیب کاهش می‌یابد.

(۴) هر سه ترکیب افزایش می‌یابد.

۲۴ - مطلوب است محاسبه حلالیت سرب سولفات در محلول آبکی در  $k_{sp}$  سرب سولفات برابر  $1.6 \times 10^{-8}$  باشد.

(۱)  $1 \times 10^{-4}$  (۲)  $1.3 \times 10^{-4}$  (۳)  $3 \times 10^{-4}$  (۴)  $3.1 \times 10^{-4}$

۲۵ - مطلوب است محاسبه حلالیت سرب سولفات در محلولی از سدیم سولفات به غلظت 0.1 مولار اگر  $k_{sp}$  سرب سولفات برابر

$1.6 \times 10^{-8}$  باشد؟

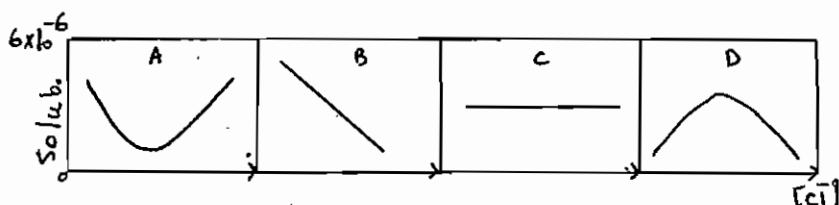
(۱)  $1.6 \times 10^{-7}$  (۲)  $6 \times 10^{-7}$  (۳)  $7 \times 10^{-7}$  (۴)  $1 \times 10^{-7}$

۲۶ - حلالیت کدام یک در محلول حاوی الکترولیت  $\text{NaCl}$  با افزایش غلظت الکترولیت افزایش بیشتری می‌یابد؟ (۱۳۷۴)

(۱)  $\text{AlPO}_4$  (۲)  $\text{AgCl}$  (۳)  $\text{BaSO}_4$  (۴)  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$

۲۷ - با در نظر گرفتن اثر یون مشترک در حلالیت رسوب‌ها کدام یک از منحنی‌های زیر برای حلالیت نقره کلرید در حضور یون

کلرید صادق است؟ (۱۳۷۶)



A (۱)

B (۲)

C (۳)

D (۴)

۲۸ - کدام ترکیب انحلال‌پذیری  $\text{PbI}_2$  را بیشتر کاهش می‌دهد؟ (۱۳۸۳)

(۱) آب (۲)  $(0.1\text{M})\text{NaI}$  (۳)  $(0.1\text{M})\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (۴)  $(0.1\text{M})\text{NaNO}_3$

۲۹ - در یک محلول که توسط دو جسم  $\text{SrF}_2$  و  $\text{PbF}_2$  اشباع شده است نسبت‌های  $[\text{Pb}^{2+}]/[\text{Sr}^{2+}]$ ،  $[\text{F}^-]/[\text{Sr}^{2+}]$  به

ترتیب عبارتند از: (۱۳۷۷)

$k_{sp}\text{PbF}_2 = 3 \times 10^{-9}$        $k_{sp}\text{SrF}_2 = 3 \times 10^{-8}$   
 (۱) 2.2, 0.10 (۲) 2.0, 0.10 (۳) 0.10, 2.0 (۴) 0.10, 2.2

۳۰ - غلظت یون  $\text{IO}_3^-$  در محلول 0.03 مولار  $\text{TI}^+$  که با  $\text{TIIO}_3$  اشباع شده باشد عبارت است از: (۱۳۶۸)

$k_{sp} = 3.1 \times 10^{-6}$

(۱)  $3.10 \times 10^{-6}$  مولار (۲)  $9.30 \times 10^{-8}$  مولار (۳)  $1.03 \times 10^{-4}$  مولار (۴)  $3.40 \times 10^{-2}$  مولار

۳۱ - حلالیت باریم یدات در محلول 0.00054 F پتاسیم یدات برابر  $0.0005 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$  است حاصل ضرب حلالیت باریم یدات عبارت

است از: (۱۳۶۸)

- (۱)  $6.3 \times 10^{-10}$  (۲)  $1.6 \times 10^{-12}$  (۳)  $2.9 \times 10^{-7}$  (۴)  $1.4 \times 10^{-9}$

۳۲ - اگر یک محلول اشباع  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  با  $\text{pH} = 3.0$  دارای ppm 2.44 یون  $\text{Fe}^{3+}$  باشد حاصل ضرب حلالیت  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  چقدر

است؟ (۱۳۷۸)  $\left( \text{Fe} = 5585 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} \right)$

- (۱)  $2.0 \times 10^{-14}$  (۲)  $4.0 \times 10^{-14}$  (۳)  $2.0 \times 10^{-38}$  (۴)  $4.0 \times 10^{-38}$

۳۳ - 50 میلی‌لیتر نیترات نقره  $2.5 \times 10^{-2} \text{ N}$  به 50 میلی‌لیتر محلول کلرید سدیم  $5 \times 10^{-2} \text{ N}$  افزوده می‌شود غلظت یون  $\text{Ag}^+$

چند ملکول گرم بر لیتر است؟ (۱۳۸۰)  $(K_{\text{SP}_{\text{AgCl}}} = 1.8 \times 10^{-10})$

- (۱)  $1.24 \times 10^{-5}$  (۲)  $1.34 \times 10^{-6}$  (۳)  $1.44 \times 10^{-8}$  (۴)  $7.2 \times 10^{-9}$

۳۴ - pH محلول محتوی یون  $\text{Al}^{3+}$  به غلظت 0.01 M را با افزایش سودسوز آور در 9 تنظیم می‌کنیم. چند درصد آلومینیم

به صورت رسوب باقی می‌ماند؟ (۱۳۸۱)

$\text{Al}(\text{OH})_3 \text{ p}k_{\text{sp}} = 32; \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_4^- \quad k = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{OH}^-]} = 100$

- (۱) %0.1 (۲) %1 (۳) %10 (۴) %90

۳۵ - محلولی شامل 0.1 ملکول گرم NaCl و 0.1 ملکول گرم  $\text{K}_2\text{SO}_4$  می‌باشد قدرت یونی این محلول عبارت است از: (۱۳۷۰)

- (۱) 0.4 (۲) 0.8 (۳) 0.3 (۴) 0.2

۳۶ - درجه تفکیک یک محلول مائی از استیک اسید با افزایش قدرت یونی محلول از 0.01 به 0.1: (۱۳۷۳)

(۱) از 1 تجاوز می‌کند. (۲) افزایش می‌یابد.

(۳) تغییر نمی‌کند. (۴) کاهش می‌یابد.

۳۷ - کدامیک از گزینه‌های زیر صحیح است؟ (۱۳۷۹)

در قدرت یونی 0.1 - 0 مولار ضرایب فعالیت با افزایش:

(۱) بار یونی افزایش می‌یابد. (۲) شعاع هیدراته کاهش می‌یابد.

(۳) قدرت یونی کاهش می‌یابد. (۴) قدرت یونی افزایش می‌یابد.

۳۸ - حلالیت رسوب  $\text{CaF}_2$  در کدامیک از محلول‌های زیر بیشتر است؟ (۱۳۷۹)

(۱) 0.1M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  (۲) 0.1M  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$

(۳) 0.1M  $\text{MgSO}_4$  (۴) 0.1M  $\text{KNO}_3$

۳۹ - قدرت یونی محلول 0.1 مولار کدام ترکیب بیشتر است؟ (۱۳۸۰)

(۱) NaCl (۲)  $\text{CuSO}_4$  (۳)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (۴)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

۴۰ - انحلال‌پذیری کدام نمک در حضور  $\text{NaNO}_3$  افزایش بیشتری نشان می‌دهد؟ (۱۳۸۳)

(۱) AgI (۲)  $\text{AlPO}_4$  (۳)  $\text{BaSO}_4$  (۴)  $\text{PbSO}_4$

۴۱ - کاربرد واکنش‌های که منجر به مواد با حلالیت کم می‌شوند عبارتند از: (۱۳۶۹)

- ۱) جداسازی یک آنالیت به صورت یک رسوب از سایر مواد قابل حلی که موجب اختلال، در اندازه‌گیری نهایی آنالیت می‌شوند.
- ۲) تجزیه وزنی که در آن رسوبی تشکیل می‌شود که وزن آن از نظر شیمیایی به مقدار آنالیت مرتبط است.
- ۳) تجزیه حجمی که بر مبنی تعیین حجم یک واکنش‌گر شیمیایی استاندارد قرار دارد که برای رسوب دادن کامل آنالیت مورد نیاز است.
- ۴) هر سه کاربرد فوق صحیح است.

۴۲ - در تیتراسیون‌های رسوبی چه عواملی بر تیزی نقاط پایانی مؤثرند؟ (۱۳۶۹)

- ۱) غلظت واکنش‌گر
  - ۲) غلظت پایانی واکنش‌گر
  - ۳) غلظت واکنش‌گر و کامل بودن واکنش
  - ۴) کامل بودن واکنش و درجه حرارت
- ۴۳ - در روش موهر برای تیتراسیون‌های رسوبی نقطه پایانی با ظهور رسوب قرمز آجری نقره کرومات  $Ag_2CrO_4$  مشخص می‌شود:

باید در چه شرایطی تیتراسیون انجام شود. (۱۳۶۹)

- ۱) در pH قلیایی رسوب  $Ag_2CrO_4$  تشکیل می‌شود.
- ۲) در pH اسیدی، رسوب  $Ag_2CrO_4$  تشکیل می‌شود.
- ۳) در هر pH خنثی، فقط رسوب  $Ag_2CrO_4$  تشکیل می‌شود.
- ۴) در هر pH می‌توان تیتراسیون فوق را انجام داد.

۴۴ - در تیتراسیون یون  $Cl^-$  به روش غیرمستقیم ولهارد: (۱۳۷۰)

- ۱) منبع اصلی خطا تشکیل کمپلکس رنگی  $FeSCN^{2+}$  است.
- ۲) منبع اصلی خطا نرسیدن به نقطه هم‌ارزی است.
- ۳) منبع اصلی خطا انحلال  $AgSCN$  در  $Cl^-$  است.
- ۴) منبع اصلی خطا انحلال  $AgCl$  در  $SCN^-$  است.

۴۵ - در تیتراسیون یون کلرید ( $Cl^-$ ) توسط محلول نیترات نقره به روش Fa jans تغییر رنگ شناساگر فلوتورسین به خاطر کدام یک از موارد زیر است؟ (۱۳۶۸)

- ۱) pH اسیدی محیط باعث تغییر رنگ شناساگر در نقطه پایانی می‌شود.
- ۲) در نقطه پایانی تیتراسیون یون‌های نقره زیادی باعث راسب شدن فلوتورسینات نقره قرمز رنگ می‌شود.
- ۳) جذب سطحی فلوتورسین روی کلرید نقره باعث تغییر رنگ می‌شود.
- ۴) هیچ‌کدام

۴۶ - محلولی حاوی غلظت نامعلوم از  $Ba^{2+}$  می‌باشد. هنگامی که 50 میلی‌لیتر از محلول یک مولار  $Na_2SO_4$  به آن افزوده می‌شود  $BaSO_4$  شروع به رسوب کردن می‌کند. حجم نهایی محلول حاصل 500 میلی‌لیتر است. (۱۳۷۲)

حاصل ضرب حلالیت  $BaSO_4$  برابر  $1 \times 10^{-10}$  است غلظت ابتدایی  $Ba^{2+}$  چقدر است؟

- ۱)  $5.0 \times 10^{-9} M$       ۲)  $1.0 \times 10^{-9} M$       ۳)  $1.1 \times 10^{-9} M$       ۴)  $2.0 \times 10^{-9} M$

۴۷ - محلول حاوی نیترات استرانسیم و باریم هر کدام به غلظت 0.004 M را با حجمی برابر از محلول کرومات پتاسیم به غلظت

تقریبی 0.01 M مخلوط می‌کنیم. (۱۳۷۱)  $pk_{sp}BaCrO_4 = 9.7$ ,  $pk_{sp}SrCO_4 = 4.7$  معلومات:

- (۱) تنها رسوب کرومات باریم تشکیل می‌شود. (۲) تنها رسوب کرومات استرانسیم تشکیل می‌شود.  
 (۳) هر دو رسوب تشکیل می‌شود. (۴) هیچکدام تشکیل نمی‌شود.

۴۸ - یک ترکیب جامد زردرنگ در آب گرم نامحلول است ولی در محلول رقیق و گرم HCl حل شده و محلول نارنجی رنگ به دست

می‌آید. وقتی این محلول خنک شود رسوب بلورین سفیدرنگی تشکیل می‌شود. این رسوب در اثر حرارت دادن دوباره حل می‌شود ولی با اضافه کردن آب سرد به آن، رسوب باقی می‌ماند. این ترکیب عبارت است از: (۱۳۶۸)

- (۱) فریک هیدروکسید (۲) سرب کرومات  
 (۳) کبالتوس هیدروکسید (۴) کرومیم سیلیکات

۴۹ - هرگاه به محلولی که نسبت به  $CO_3^{2-}$  و  $OH^-$  و  $IO_3^-$  هر کدام یک صدم مولار باشد قطره قطره محلول نیترات سرب

بیفزاییم کدام یون ابتدا با سرب رسوب می‌کند؟ (۱۳۷۷)

$k_{sp}PbCO_3 = 2 \times 10^{-3}$        $k_{sp}Pb(OH)_2 = 3 \times 10^{-14}$        $k_{sp}Pb(IO_2)_3 = 1 \times 10^{-12}$

- (۱)  $OH^-$  (۲)  $IO_3^-$  با یکدیگر رسوب می‌کند.  
 (۳)  $CO_3^{2-}$  (۴)  $IO_3^-$

۵۰ - pH محلولی که از اختلاط 50 میلی لیتر هیدروکسید باریم 0.1 مولار و 50 میلی لیتر محلول HCl به غلظت 0.16 مولار به دست

می‌آید برابر است با: (۱۳۸۳)

- (۱) 0.7 (۲) 1 (۳) 12.3 (۴) 13.3

## پاسخ نامه تشریحی فصل رسوب‌ها و واکنش‌های رسوبی

۱ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

میلی مول  $Ag^+$  برابر 20 و مجموع میلی مولهای  $Br^-$  و  $SCN^-$  نیز 20 می‌باشد بنابراین به نقطه اکی‌والان دوم رسیده‌ایم یعنی در محلول فقط دو رسوب  $AgBr$  و  $AgSCN$  وجود دارد. چون تفاوت حلالیت (یا  $K_{SP}$ ) دو رسوب ناچیز است به صورت زیر عمل می‌نماییم:

$$\begin{aligned} [Ag^+][SCN^-] &= K_{SP} = 1.1 \times 10^{-12} \\ [Ag^+][Br^-] &= K_{SP} = 5.2 \times 10^{-13} \end{aligned} \Rightarrow \text{تقسیم} \Rightarrow \frac{[SCN^-]}{[Br^-]} = 2.115$$

$$P.B \Rightarrow [Ag^+] = [Br^-] + [SCN^-] \Rightarrow [Ag^+] = [Br^-] + 2.115[Br^-]$$

$$\Rightarrow \text{دو معادله دو مجهول} \begin{cases} [Ag^+] = 3.115[Br^-] \\ 5.2 \times 10^{-13} = K_{SP} = [Ag^+][Br^-] \end{cases} \Rightarrow [Ag^+] = 1.27 \times 10^{-6}$$

$$[Br^-] = 4.08 \times 10^{-7}, [SCN^-] = 8.66 \times 10^{-7}$$

۲ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

۳ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۴ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

رسوب  $AgSCN$  حلالیت بیشتری دارد. بنابراین غلظت یون‌ها را تحت الشعاع قرار می‌دهد:

$$K_{SP} = 10^{-12} = [Ag^+][SCN^-] = S^2 \Rightarrow S = 10^{-6} = [Ag^+] = [SCN^-] \Rightarrow P_{Ag} = 6$$

$$K_{SP} = 10^{-16} = [Ag^+][I^-] = 10^{-6}[I^-] \Rightarrow [I^-] = 10^{-10} \Rightarrow P_I = 10$$

۵ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

چنانچه سه واکنش را جمع کرد و عکس نماییم به واکنش اصلی می‌رسیم. بنابراین:

$$K = \frac{1}{2 \times 10^3 \times 9.3 \times 10 \times 1.8 \times 10^{-10}} = 29868.6 = 3 \times 10^4$$

۶ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$PH = 10.5 \Rightarrow PoH = 3.5 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-3.5} = 2S \Rightarrow S = 1.58 \times 10^{-4}$$

$$K_{SP} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 4S^3 = 4 (1.58 \times 10^{-4})^3 = 1.58 \times 10^{-11}$$

۷ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۸ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

۹ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$K_{SP} = [A^+] [B^+]^2 [C^+]^3 [D^-]^6$$

$$[C^+] = 0.003 = 3S \Rightarrow S = 0.001$$

$$K_{SP} = (S)(2S)^2(3S)^3(6S)^6 = 5.04 \times 10^{-30}$$

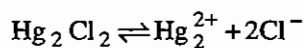
۱۰ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۱۱ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$pH = 9 \Rightarrow pOH = 5 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-5}$$

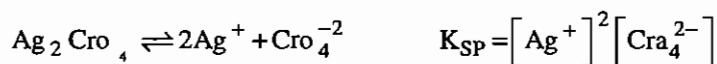
$$K_{SP} = 10^{-15} = [Pb^{2+}] [OH^-] [Br^-] = S \times 10^{-5} \times S \Rightarrow S = 10^{-5}$$

۱۲ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



$$K_{SP} = [Hg_2^{2+}] [Cl^-]^2 = C(2C)^2 = 4C^3$$

۱۳ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



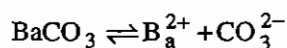
(S) محصول تیتراسیون

$$\Rightarrow K_{SP} = (2S)^2 (S) = 4S^3 \Rightarrow [Cro_4^{2-}] = S$$

$$\Rightarrow K_{SP} = 4 [Cro_4^{2-}]^3 \Rightarrow P \text{ تابع } \Rightarrow PK_{SP} = 2P_2 + 3PCro_4^{2-}$$

$$\Rightarrow PK_{SP} + 2 \log 2 = 3PCro_4^{2-}$$

۱۴ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.



$$K_{SP'} = K_{SP} \cdot \alpha' = [Ba^{2+}] [CO_3^{2-}] = S'^2$$

$$\Rightarrow S' = \sqrt{K_{SP} \left( 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a2}K_{a1}} \right)} = 1.56 \times 10^{-3}$$

۱۵ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$K_{SP} = [Zn^{2+}] [OH^-]^2 = 4 \times 10^{-16}$$

$$\left(0.01 \times \frac{1}{100}\right) [\text{OH}^-]^2 = 4 \times 10^{-16} \Rightarrow \text{pOH} = 5.69 \Rightarrow \text{pH} = 8.3$$

۱۶ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

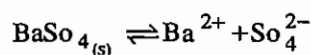
$$2 \times 10^{-32} = [\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = [\text{Al}^{3+}] (10^{-7})^3 \Rightarrow S = [\text{Al}^{3+}] = 2 \times 10^{-11}$$

۱۷ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$K_{\text{SP}'} = K_{\text{SP}} \cdot \alpha' = [\text{Zn}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = S'^2$$

$$S' = \sqrt{K_{\text{SP}} \left( 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{a}2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{\text{a}2} K_{\text{a}1}} \right)} = 3.16 \times 10^{-3}$$

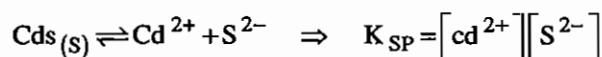
۱۸ - گزینه ۳ صحیح می باشد.



$$S' = 2S \Rightarrow \sqrt{K_{\text{SP}} \cdot \alpha'} = 2\sqrt{K_{\text{SP}}} \Rightarrow \left( 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{a}2}} \right) = 4$$

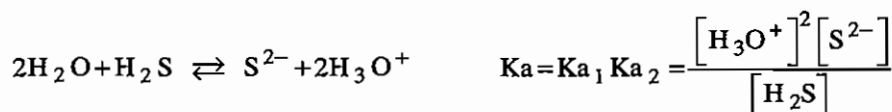
$$\text{pH} = 1.44$$

۱۹ - گزینه ۲ صحیح می باشد.



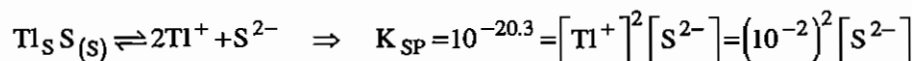
$$\Rightarrow 10^{-26.1} = 10^{-6} [\text{S}^{2-}] \Rightarrow [\text{S}^{2-}] = 10^{-20.1} \text{ غلظت } \text{S}^{2-} \text{ لازم برای اتمام رسوب گیری}$$

غلظت خروجی



$$10^{-20} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times 10^{-20.1}}{0.1} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0.355 \quad \text{pH} = 0.455$$

$\text{Cd}^{2+}$  لازم برای اتمام رسوب گیری pH



$$[\text{S}^{2-}] = 10^{-16.3} \text{ غلظت } \text{S}^{2-} \text{ مورد نیاز برای شروع رسوب گیری } \text{Tl}^+$$

$$10^{-20} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0.1} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 4.5 \times 10^{-3} \Rightarrow \text{pH} = 2.35$$

pH لازم برای شروع رسوب گیری  $\text{Tl}^+$



۲۰ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$K_{SP} = [Fe^{3+}][OH^{-}]^3 \Rightarrow 10^{-37.4} = 10^{-5}[OH^{-}]^3 \Rightarrow pOH = 10.8 \Rightarrow pH = 3.2$$

$$K_{SP} = [Mg^{2+}][OH^{-}]^2 \Rightarrow 10^{-10.8} = 10^{-2}[OH^{-}]^2 \Rightarrow pOH = 4.4 \Rightarrow pH = 9.6$$

۲۱ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$K_{SP} = 10^{-21} = [Zn^{2+}][S^{2-}] = \left(\frac{0.1}{100} \times 0.01\right)[S^{2-}] \Rightarrow [S^{2-}] = 10^{-16}$$

$$\Rightarrow [H_3O^{+}] = 3.16 \times 10^{-3} \Rightarrow pH = 2.5$$

$$K_{SP} = 10^{-14} = [Mn^{2+}][S^{2-}] = (0.01)[S^{2-}] \Rightarrow [S^{2-}] = 10^{-12}$$

$$\Rightarrow [H_3O^{+}] = 3.16 \times 10^{-5} \Rightarrow pH = 4.5$$

۲۲ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$K_{SP} = [Mg^{2+}][OH^{-}]^2 \Rightarrow 1 \times 10^{-11} = 0.1[OH^{-}]^2 \Rightarrow [OH^{-}] = 10^{-5}$$

$$pOH = 5 \Rightarrow pH = 9$$

۲۳ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۲۴ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$K_{SP} = 1.6 \times 10^{-8} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = S^2 \Rightarrow S = 1.3 \times 10^{-4}$$

۲۵ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$K_{SP} = 1.6 \times 10^{-8} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = S(S_0 + 0.1) \Rightarrow S = 1.6 \times 10^{-7}$$

۲۶ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۲۷ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

۲۸ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۲۹ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$\begin{aligned} [Pb^{2+}][F^{-}]^2 &= 3 \times 10^{-9} \\ [Sr^{2+}][F^{-}]^2 &= 3 \times 10^{-8} \end{aligned} \Rightarrow \frac{[Pb^{2+}]}{[Sr^{2+}]} = 0.1$$

$$P.B \Rightarrow [F^{-}] = 2[Pb^{2+}] + 2[Sr^{2+}] \Rightarrow \frac{[F^{-}]}{[Sr^{2+}]} = 2 \frac{[Pb^{2+}]}{[Sr^{2+}]} + 2 = 2.2$$

۳۰ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$K_{SP} = [Tl][IO_3^{-}] = (0.03 + S)(S) \Rightarrow S = [IO_3^{-}] = 1.033 \times 10^{-4}$$

۳۱ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$K_{SP} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = (0.00054)(2 \times 0.00054 + 0.00054)^2$$

۳۲ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$K_{SP} = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = \left(2.24 \times 10^{-3} \times \frac{1}{55.85}\right)(10^{-11})^3$$

$$\Rightarrow K_{SP} = 0.04 \times 10^{-36}$$

۳۳ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$K_{SP} = [Ag^+][Cl^-] = [Ag^+] \left( \left[ \frac{Ag^+}{0} \right] + \frac{1.25}{100} \right) \Rightarrow [Ag^+] = 1.44 \times 10^{-8}$$

۳۴ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$\% \text{ رسوب} = \frac{0.01 - 10^{-3}}{0.01} \times 100 = \%90$$

۳۵ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2 = 0.4$$

۳۶ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۳۷ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۳۸ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۳۹ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۴۰ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۴۱ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۴۲ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۴۳ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۴۴ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۴۵ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۴۶ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$K_{SP} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] \Rightarrow 1 \times 10^{-10} = [Ba^{2+}] \left( \frac{50 \times 1}{500} \right)$$

$$[Ba^{2+}] = 1 \times 10^{-9} \Rightarrow [Ba^{2+}] = 1 \times 10^{-9} \times \frac{500}{450} = 1.1 \times 10^{-9}$$

اولیه

۴۷ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{0.01 \times V - 0.004 \times V}{2V} = 3 \times 10^{-3}$$

اضافه

$$\Rightarrow [\text{Sr}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] \geq K_{\text{SP}} \text{ شرط تشکیل رسوب}$$

$$C \left( \frac{0.04}{2} \right) (3 \times 10^{-3}) = 6 \times 10^{-6} < K_{\text{SP}} = 1.99 \times 10^{-5}$$

رسوب  $\text{SrCrO}_4$  تشکیل نمی‌شود.

۴۸ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۴۹ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

۵۰ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$\text{mmol}(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 5 \quad \text{بنابراین رسوب اضافه است}$$

$$\text{mmol}(\text{HCl}) = 8$$

$$K_{\text{SP}} = 3 \times 10^{-4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 4S^3 \Rightarrow [\text{OH}^-] = S = 0.042$$

$$\text{pOH} = 1.37 \Rightarrow \text{pH} = 12.6$$

## فصل چهارم

### گراویمتری (وزن سنجی)

روش‌های وزن‌سنجی، روش‌هایی هستند که در آنها با استفاده از یک واکنش رسوبی مناسب یک گونه مجهول را به یک رسوب با فرمول و استوکیومتری کاملاً مشخص تبدیل کرده و با استفاده از وزن رسوب حاصل به مقدار کمی گونه آنالیت می‌رسیم. یک رسوب خوب برای کاربرد در روش‌های گراویمتری باید دارای مشخصات زیر باشد :

- ۱- حلالیت کمی داشته باشد .
- ۲- پایدار باشد.
- ۳- خالص باشد .
- ۴- دارای اندازه ذرات بزرگ باشد. زیرا:
  - a. رسوبات با ذرات درشت سریع‌تر ته‌نشین می‌شوند .
  - b. رسوبات با ذرات درشت از صافی عبور نمی‌کنند.
  - c. رسوبات درشت ذاتاً خالص‌ترند.
- ۵- رسوب باید فرمول استوکیومتری کاملاً مشخص داشته باشد.

#### ۱-۴- انواع رسوبها

رسوب‌ها را می‌توان به طور کلی به دو دسته تقسیم نمود :

#### ۱- رسوبهای کلوییدی

این رسوب‌ها دارای اندازه ذرات بسیار ریز در حدود  $10^{-4}$  تا  $10^{-6}$  میلی‌متر می‌باشند. این رسوبات به علت کوچکی بیش از حد، سطح فعال بالایی دارند بنابراین تمایل شدیدی به جذب سطحی ناخالصی‌ها نشان می‌دهند. رسوبات کلوییدی به علت جذب سطحی

ناخالصی‌ها و هم بار بودن این ناخالصی‌ها معمولاً تمایلی به ته‌نشینی نشان نمی‌دهند. زیرا این بارهای هم‌نام همدیگر را دفع خواهند کرد. بنابراین رسوبات کلوییدی، مناسب برای روش‌های گراویمتری نمی‌باشد.

### هم رسوبی (Coprecipitation)

بنا به تعریف به ناخالصی‌هایی که همراه یک رسوب ته‌نشین می‌شود، هم رسوبی (Coprecipitation) می‌گوییم. در این پدیده ناخالصی‌ها از جنس رسوب نیستند. پدیده هم رسوبی موجب خطای مثبت یا منفی در اندازه‌گیری‌ها خواهد شد.

## ۲) رسوبات کریستالی

رسوبات کریستالی دارای اندازه ذرات درشت در حدود ۱ تا چند میلی‌متر می‌باشند. این رسوبات سطح فعال کمی داشته و تمایل زیادی به جذب سطحی ناخالصی‌ها نشان نمی‌دهند، بنابراین ذاتاً خالص تر بوده و سریعاً ته‌نشین می‌شوند. این رسوبات از بهترین رسوب‌ها در روش‌های گراویمتری می‌باشند.

## ۲-۴ - پارامترهای مؤثر بر درشتی یا ریزی یک رسوب در حال تشکیل

اندازه ذرات یک رسوب در حال تشکیل را می‌توان توسط پارامترهای زیر کنترل نمود.

### ۱- دما

هر چه دمای محیط افزایش یابد، اندازه ذرات رسوب درشت‌تر خواهد شد.

### ۲- حلالیت

هر چه حلالیت یک رسوب بیشتر شود، اندازه ذرات رسوب بزرگ‌تر خواهد شد.

### ۳- غلظت واکنشگرها

هر چه غلظت واکنش‌گرها کمتر باشد، اندازه ذرات رسوب درشت‌تر خواهد بود.

### ۴- سرعت مخلوط شدن واکنشگرها

هر چه سرعت مخلوط شدن واکنش‌گرها کمتر باشد، اندازه ذرات رسوب درشت‌تر خواهد بود.

## ۳-۴ - فوق اشباع نسبی (Relative Super Saturation)

پارامتری است که می‌توان توسط آن اندازه ذرات یک رسوب در حال تشکیل را پیش‌بینی نمود.

Q: غلظت ترکیب رسوب‌دهنده در هر لحظه

$$\frac{Q-S}{S} = \text{فوق اشباع نسبی}$$

S: غلظت ترکیب رسوب دهنده در حال تعادل ( حلالیت )

در لحظه رسوب‌گیری هر چه فوق اشباع نسبی بزرگ‌تر باشد رسوبی ریز و کلوییدی و هر چه کوچک‌تر باشد، رسوبی درشت و کریستالی تشکیل خواهد شد. در لحظه تشکیل رسوب، هنگامی که واکنش‌گر اضافه می‌شود فاصله S از Q بیشتر می‌شود و هنگامی که واکنش‌گر اضافه نمی‌کنیم S همان Q خواهد بود.

### ۴-۴- مراحل تشکیل رسوب

یک رسوب، معمولاً طی سه مرحله تشکیل می‌شود:

#### ۱- زمان القاء ( Induction Periode )

زمان القاء، زمان بین مخلوط شدن واکنش‌گرها تا تشکیل اولین ذره رسوب می‌باشد. زمان القاء، به دما، غلظت و ماهیت رسوب وابسته است.

#### ۲- مرحله هسته گذاری ( Nucleation )

هسته‌گذاری به تجمع دو یا چند ملکول کنار هم‌دیگر و تشکیل اولین ذرات قابل مشاهده رسوب گفته می‌شود.

#### ۳. مرحله رشد کریستال ( Crystal Growth )

رشد کریستال به تجمع تعداد بیشتری ملکول کنار هم‌دیگر و تشکیل ذراتی درشت و بزرگ‌تر از ( میلی‌متر گفته می‌شود. از سه مرحله فوق فقط مراحل ۲ و ۳ تابع فوق اشباع نسبی است.

$$\text{سرعت هسته گذاری} = k_1 \left( \frac{Q-S}{S} \right)^n$$

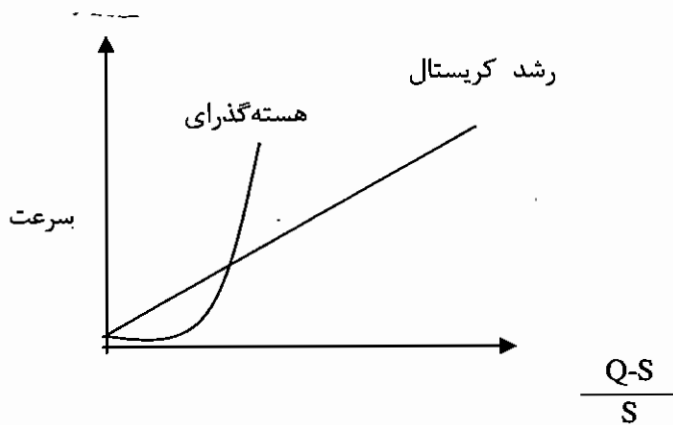
معمولاً  $n = 4$  است.

K: ثابت تناسب

رابطه هسته گذاری یک رابطه نمایی است.

$$\text{سرعت رشد کریستال} = k_2 \left( \frac{Q-S}{S} \right)$$

رابطه سرعت رشد کریستال یک رابطه خطی است :



همان‌طور که مشاهده می‌شود، در فوق اشباع نسبی پایین سرعت رشد کریستال بیش از هسته‌گذاری است. بنابراین رسوبی کم تعداد ولی درشت و کریستالی نتیجه می‌شود. در صورتی که در فوق اشباع نسبی بالا، سرعت هسته‌گذاری بیش از سرعت رشد کریستال خواهد بود بنابراین رسوبی پر تعداد ولی ریز و کلوئیدی نتیجه می‌شود. حال با توجه به اطلاعات فوق، پارامترهای مؤثر بر اندازه رسوب را مجدداً بررسی می‌کنیم :

#### ۱- دما

هر چه دمای محیط بیشتر باشد، حلالیت بیشتر بوده، فوق اشباع نسبی کمتر شده و اندازه ذرات رسوب درشت‌تر خواهد بود.

#### ۲- حلالیت

هر چه حلالیت بیشتر باشد، فوق اشباع نسبی کمتر و اندازه ذرات رسوب درشت‌تر خواهد بود.

#### ۳- غلظت واکنش‌گرها

هر چه غلظت واکنش‌گرها کمتر باشد، Q کمتر خواهد شد فوق اشباع نسبی کمتر و اندازه ذرات رسوب درشت‌تر خواهد بود.

#### ۴- سرعت مخلوط شدن واکنش‌گرها

هر چه سرعت مخلوط شدن واکنش‌گرها کمتر، Q کوچکتر و فوق اشباع نسبی کمتر و اندازه رسوب درشت‌تر خواهد بود.

## ۴-۵ - لخته شدن رسوبهای کلوییدی

به وسیله پدیده لخته شدن، می‌توان رسوبات کلویید را تبدیل به یک توده فشرده کرده و آن‌ها را رسوب‌گیری نمود. لخته شدن را می‌توان توسط پارامترهای زیر کنترل نمود:

### ۱- افزایش دمای محلول

با افزایش دمای محلول، می‌توان رسوبات کلوییدی را لخته کرده و رسوب داد. افزایش دما سینتیک لخته شدن رسوب را افزوده و قطر لایه یونی اولیه یا ثانویه را می‌کاهد. بنابراین ذرات رسوب کم‌بارتر شده و می‌توانند به هم نزدیک شوند.

### ۲- افزایش سرعت هم زدن محلول

با افزایش سرعت هم‌زدن محلول قطر لایه یونی اولیه و ثانویه کاهش یافته (زیرا این یون‌ها توسط پیوندهای ضعیفی به ذرات رسوب پیوند یافته‌اند) و لخته شدن صورت می‌گیرد.

### ۳- افزایش یک الکتروولیت بی‌اثر

افزایش یک الکتروولیت بی‌اثر باعث کاهش قطر لایه اولیه و ثانویه شده بنابراین، لخته شدن صورت می‌گیرد. این الکتروولیت بی‌اثر معمولاً الکتروولیتی می‌باشد که در دماهای پایین بتواند تجزیه یا تبخیر شود به نحوی که بتوان آن را به سادگی با کمی حرارت از رسوب حاصل، جدا نمود تا منجر به خطا در اندازه‌گیری نشود. باید توجه داشت که رسوبات کلویید لخته شده را هرگز نباید توسط آب مقطر شستشو داد. زیرا افزایش آب مقطر موجب پدیده والختگی (Peplization) یا عکس عمل لخته شدن خواهد شد. رسوبات کلوییدی لخته شده را باید توسط الکتروولیت‌های بی‌اثر شستشو داد.

## ۴-۶ - ناخالصی‌های کریستالی

ناخالصی‌های کریستالی را می‌توان به طور کلی به دو دسته تقسیم نمود:

### ۱- ناخالصی‌های حبسی یا حبس شونده (Occlusion)

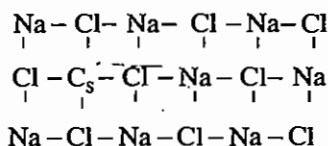
ناخالصی‌های حبسی، وقتی بوجود می‌آیند که سرعت رسوب‌گذاری بالا باشد. در این شرایط قطره‌ای از محلول یا تعدادی یون هم‌جنس یا غیر هم‌جنس می‌تواند در داخل کریستال حبس شود.

### ۲- ناخالصی‌های تصادفی یا مندرج یا راندم (Inclusion)

این ناخالصی معمولاً از اندازه یا بار مشابه یون‌ها نتیجه می‌شود. در این ناخالصی اشتباهاً یک یون به جای یک یون کریستال جانشین می‌شود.



برای مثال، در این ناخالصی شبکه هالیت دیده می‌شود که  $\text{Cs}^+$  به جای  $\text{Na}^+$  قرار گرفته است.



## روش از بین بردن ناخالصی‌های کریستالی

### ۱- هضم (Digestion)

در این روش کریستال‌های ناخالص را در مجاورت محلول مادر در شرایط زیر قرار می‌دهند.

الف) دمای بالا      ب) مدت زمان طولانی      ج) در حال سکون

در این محلول یک تعادل دینامیکی وجود دارد. بنابراین کریستال‌های ناخالص حل شده و کریستال‌های خالص‌تر و درشت‌تر نتیجه می‌شود.

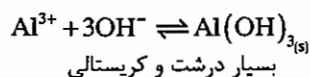
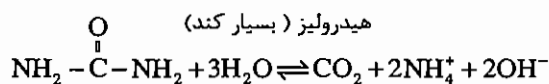
### ۲- رسوب‌گیری مجدد (Reipitation)

در این روش کریستال‌های ناخالص را در یک حلال مناسب حل کرده و مجدداً رسوب‌گیری می‌کنند. اگر این کار چند بار تکرار شود، احتمال ناخالص شدن ذرات بسیار پایین است.

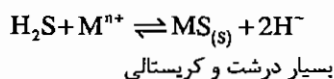
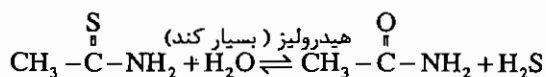
## ۴-۷ تکنیک رسوب‌گیری در محیط هموژن (P.F.H.S)

در این تکنیک که آن را P.F.H.S یا Precipitation From Homogeneous Solution می‌نامند، عامل رسوب دهنده را در داخل محیط در کمترین سرعت ممکن تولید می‌نمایند. بنابراین هسته گذاری در کمترین غلظت ممکن انجام شده و رسوب‌هایی بسیار درشت و کریستالی مناسب برای کاربردهای اپتیکی، الکترونیکی و فیزیکی حاصل خواهد شد.

برای مثال کریستال‌های درشت  $\text{Al}(\text{OH})_3$  با این روش به صورت زیر تهیه می‌شوند:



برای تهیه کریستال‌های درشت سولفید نیز به روش زیر عمل می‌نمایند:



## ۴ - ۸ - تست‌های طبقه‌بندی شده فصل گراویمتری

۱ - 1.200 گرم از یک رسوب که دارای 50.0 درصد کربنات کلسیم 25% اگزالات کلسیم بدون آب و بقیه سیلیس می‌باشد را تا دمای 800 درجه سانتیگراد حرارت می‌دهیم تا کلیه ترکیبات کلسیم به اکسید کلسیم تبدیل می‌شود. وزن رسوب باقی مانده چند گرم است؟ (۱۳۷۸)

(Ca = 40 , O = 16 , C = 12)

1.5356 (۴)

0.7673 (۳)

0.5750 (۲)

0.3836 (۱)

۲ - رسوب‌گیری تحت کدام یک از شرایط زیر منجر به تشکیل رسوب‌های ریز می‌شود؟ (۱۳۷۹)

(۱) اضافه کردن معرف رسوب‌ساز همراه به هم زدن

(۲) رسوب‌گیری در محلول‌های رقیق

(۳) رسوب‌گیری در مجاورت معرف‌هایی که حلالیت رسوب را کم می‌کند.

(۴) رسوب‌گیری از محلول‌های دائم

۳ - در تعیین مقدار یک جسم به روش وزنی برای به دست آوردن رسوب درشت و کریستالی چه باید کرد؟ (۱۳۷۲)

(۱) تنظیم محلول pH به منظور کمتر شدن حلالیت

(۲) استفاده از معرف‌های غلیظ به منظور کوچک‌تر شدن فوق اشباع نسبی

(۳) انتخاب درجه حرارت بیشتر به منظور بزرگ‌تر شدن فوق اشباع نسبی

(۴) انتخاب درجه حرارت بیشتر به منظور کوچک‌تر شدن فوق اشباع نسبی

۴ - اگر فوق اشباع نسبی  $\frac{Q-S}{S}$  بزرگ شود. (۱۳۶۹)

(۱) ذرات رسوب تغییری نمی‌کنند.

(۲) ذرات رسوب خالص می‌شوند.

(۳) ذرات رسوب ریز می‌شوند.

(۴) ذرات رسوب درشت می‌شوند.

۵ - هم رسوبی (Coprecipitation) پدیده‌ای است که می‌تواند: (۱۳۷۶)

(۱) موجب بروز خطای مثبت یا منفی در روش‌های گراویمتری نشود.

(۲) موجب بروز خطای مثبت یا منفی در روش‌های گراویمتری می‌شود.

(۳) موجب بروز خطای منفی در روش‌های گراویمتری می‌شود.

(۴) موجب بروز خطای مثبت در روش‌های گراویمتری می‌شود.

۶ - چنانچه در تجزیه وزنی برای تولید رسوب سعی شود ضریب فوق اشباع نسبی  $\left(\frac{Q-S}{S}\right)$  تا آن جایی که امکان دارد پایین نگه

داشته شود در این صورت: (۱۳۶۸)

(۱) رسوبات درشت و خالص نتیجه خواهد شد.

(۲) اثری بر روی رسوب‌گیری ندارد.

(۳) رسوبات ناخالص تولید می‌شود.

(۴) رسوب ریز حاصل می‌شود.

۷ - شستن رسوب‌ها با محلول الکترولیت منجر به: (۱۳۷۰)

- (۱) کلوییدشدن رسوب می‌گردد.  
 (۲) تجمع رسوب‌ها کلوییدی می‌گردد.  
 (۳) کاهش حلالیت می‌گردد.  
 (۴) افزایش جذب سطحی می‌گردد.

۸ - جهت انعقاد ذرات کلوییدی کدام گزینه صحیح است؟ (۱۳۸۱)

- (۱) لایه یون مخالف منبسط شود.  
 (۲) ضخامت لایه مضاعف الکتریکی افزایش یابد.  
 (۳) ضخامت لایه مضاعف الکتریکی کاهش یابد.  
 (۴) لایه الکتریکی هیچ اثری در انعقاد ندارد.

۹ - فوق اشباع نسبی بالا باعث تشکیل رسوب ..... (۱۳۸۲)

- (۱) کلوییدی شده و نمی‌توان آن را حذف کرد.  
 (۲) بلوری شده و می‌توان آن را با هم‌زدن رفع کرد.  
 (۳) بلوری شده و می‌توان آن را با گرم کردن کاهش داد.  
 (۴) کلوییدی شده و می‌توان آن را با هم‌زدن کاهش داد.

۱۰ - از اوره برای تولید همگن یون هیدروکسید در رسوب‌گیری استفاده می‌کنند زیرا: (۱۳۶۹)

- (۱) عامل رسوب‌دهنده در سرعتی به حد کافی بالا به نحوی تولید می‌شود که فوق اشباع نسبی همواره بالا باقی می‌ماند.  
 (۲) عامل رسوب‌دهنده در سرعتی به حد کافی پایین به نحوی تولید می‌شود که فوق اشباع نسبی همواره پایین باقی می‌ماند.  
 (۳) عامل رسوب‌دهنده در سرعتی به حد کافی پایین به نحوی تولید می‌شود که فوق اشباع نسبی همواره بالا باقی می‌ماند.  
 (۴) عامل رسوب‌دهنده در سرعتی به حد کافی بالا به نحوی تولید می‌شود که فوق اشباع نسبی همواره پایین باقی می‌ماند.

۱۱ - نمونه‌ای به وزن 0.2386 گرم که تنها شامل  $\text{NaCl}$ ،  $\text{kBr}$  می‌باشد را در آب حل کرده و تا نقطه پایان، هر دو یون هالید مقدار

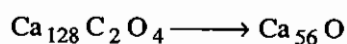
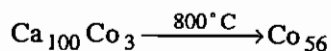
45.40 میلی‌لیتر  $0.4837 \text{ AgNO}_3$  مولار مصرف می‌کند. در صد وزنی  $\text{Br}$  در نمونه جامد اولیه چقدر است؟ (۱۳۷۹)

( $\text{Br} = 79.90$ ,  $\text{Cl} = 35.45$ ,  $\text{Na} = 22.99$ ,  $k = 39.10$ )

- (۱) 14.0%      (۲) 21.03%      (۳) 28.14%      (۴) 56.28%

## پاسخنامه فصل گراویمتری

۱ - گزینه ۳ صحیح می باشد.



$$\Rightarrow \frac{25}{100} \times 1.2 + \frac{25}{100} \times 1.2 \times \frac{56}{128} + \frac{50}{100} \times 1.2 \times \frac{56}{100} = 0.767 \text{ gr}$$

۲ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۳ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۴ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۵ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۶ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۷ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۸ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۹ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۱۰ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۱۱ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$x = \text{NaCl}$  وزن (gr) و  $y = \text{KBr}$  وزن (gr)

$$\begin{cases} \frac{x}{58.44} + \frac{y}{119} = \frac{45.5 \times 0.04837}{(79.9 + 39.1)} \\ x + y = 0.2389 \end{cases}$$

$$\Rightarrow u = 0.2166 \text{ g (KBr)} \Rightarrow \text{Br وزن} = \frac{0.2166 \times 79.9}{(79.9 + 39.1)} = 0.145 \text{ gr}$$

$$\% \text{Br} = \frac{0.145}{0.2386} \times 100 = \%60.95$$

پاسخ در گزینه ها نیست. ولی نزدیک ترین گزینه ۴ می باشد.

## فصل پنجم

### کمپلکس‌ها و کمپلکسومتری

#### ۵-۱- تعریف کمپلکس

کمپلکس، از نظر لغوی یعنی پیچیده ولی در شیمی به ترکیباتی گفته می‌شود که دارای ساختمان هندسی منظم ولی پیچیده می‌باشند برای تشکیل شدن یک کمپلکس واکنش‌های تشکیل مرحله‌ای و ثابت‌های تشکیل مرحله‌ای ( $K_f$ ) و همچنین واکنش‌های تشکیل کلی و ثابت‌های پایداری ( $\beta$ ) تعریف می‌شود. یک کمپلکس خوب و پایدار  $K_f, \beta$  بزرگی دارد.

#### ۵-۲- تعریف کمپلکسومتری

کمپلکسومتری شامل روش‌های سنجش حجمی است که در آن‌ها برای اندازه‌گیری غلظت کاتیون‌ها از محلول‌های لیگاند با غلظت استاندارد استفاده می‌شود. واکنشی که در این تیتراسیون‌ها انتخاب می‌شود باید دارای شرایط زیر باشد:

۱- کاملاً یک‌طرفه باشد.

۲- کمپلکس حاصل پایدار باشد

۳- واکنش دارای فرمول و استوکیومتری کاملاً مشخص باشد

۴- سریع باشد

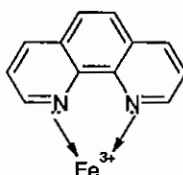
۵- بهترین واکنش واکنشی است که در آن نسبت  $M$  به  $L$  (اتم مرکزی به لیگاند) یک به یک باشد.

متأسفانه اکثر واکنش‌های تشکیل کمپلکس دارای شرایط فوق نمی‌باشند به استثناء مواردی که در آن‌ها از محلول‌های کیلیت (Chelates) یا شلات‌ها استفاده می‌شود.

### ۵-۳- شلاتها (Chelates)

شلاتها به لیگاندهایی گفته می‌شود که قادرند بیش از یک جفت الکترون در اختیار اتم مرکزی قرار دهند.

برای مثال

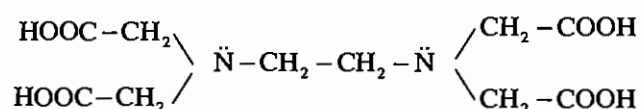


۱ و ۱۰ اورتوفنانترولین

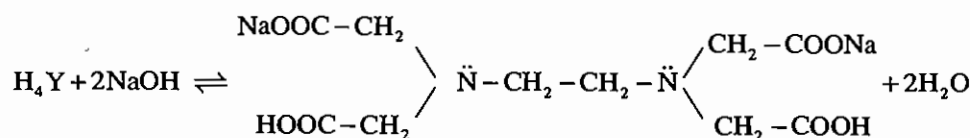
شلات، از نظر لغوی به معنی خرچنگ است. همان‌طور که دیده می‌شود شلاتها همانند یک خرچنگ اتم مرکزی را در بر می‌گیرند. شلاتها با اتم مرکزی تشکیل حلقه می‌دهند این حلقه‌ها بسیار پایدارند. زیرا شلاتها اجازه نزدیک شدن ملکول‌های حلال یا یک لیگاند رقابت کننده را از هر جهتی در فضا نمی‌دهند، بنابراین کمپلکس آن‌ها بسیار پایدار خواهد بود. معروف‌ترین شلات‌های مورد استفاده در شیمی تجزیه از دسته ترکیبات آمینوپولی کربوکسیلیک اسیدها می‌باشند. این ترکیبات آمین‌های نوع سومی هستند که بر روی خود گروه‌های کربوکسیلیک اسید دارند. پرمصرف‌ترین آن‌ها EDTA می‌باشد.

### EDTA

EDTA مخفف اتیلن دی‌آمین تترااستیک اسید می‌باشد به این ترکیب اتیلن دی‌نیتریلو تتراستات هم گفته می‌شود. EDTA دارای ساختار زیر است:



EDTA یک اسید آلی چهار ظرفیتی می‌باشد و آن را معمولاً با  $\text{H}_4\text{Y}$  نشان می‌دهیم. این ترکیب در آب قابل حل نبوده و در شیمی تجزیه کاربردی ندارد. ثابت‌های تفکیک اسیدی EDTA به ترتیب  $\text{pK}_{a1}=2$  و  $\text{pK}_{a2}=2.67$  و  $\text{pK}_{a3}=6.16$  و  $\text{pK}_{a4}=10.26$  می‌باشد. بنابراین دو پروتون اول به سادگی توسط سود جدا می‌شود پس داریم:



به این ترکیب، نمک دی سدیک EDTA یا  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  می‌گوییم. این ترکیب به خوبی در آب حل می‌شود و در شیمی تجزیه قابل استفاده است. این ترکیب را در تجارت (III) Complex یا Titroplex(III) می‌گویند.

EDTA به طور بالفعل یک لیگاند دودندانه است ولی اگر محیط را قلیایی کنیم می‌تواند 3,4,5 و حتی شش دندانه داشته باشد.

EDTA در شیمی تجزیه بسیار پر مصرف است زیرا:

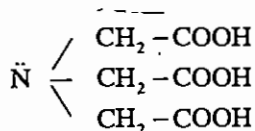
۱- همه واکنش‌های آن سریعند.

۲- همه کمپلکس‌های آن پایدارند.

۳- همه کمپلکس‌های آن بی‌رنگند یعنی تغییر رنگ اندیکاتور شیمیایی به خوبی مشخص است.

۴- نسبت  $\frac{M}{L}$  در تمام کمپلکس‌های آن یک به یک است.

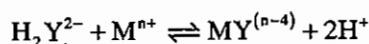
از لیگاندهای پرمصرف دیگر می‌توان به NTA اشاره کرد. نیتریلوتری استیک اسید یک لیگاند چهار دندانه بوده که به خوبی و به طور مستقیم در آب حل می‌شود.



NTA بالفعل یک دندانه ولی در شرایط مناسب pH می‌تواند 2, 3, 4 دندانه هم می‌تواند باشد.

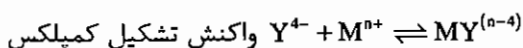
## ۵-۴ - تیتراسیون‌های شلاتومتری (Chelatometry)

تیتراسیون‌های شلاتومتری روش‌های اندازه‌گیری حجمی است که در آن‌ها برای اندازه‌گیری غلظت کاتیون‌ها از محلولهای شلات با غلظت استاندارد استفاده می‌شود معروف‌ترین شلات مورد استفاده EDTA بوده که واکنش این شلات به صورت زیر است:



همان‌طور که ملاحظه می‌شود غلظت  $\text{H}^+$  محیط به شدت بر روی واکنش تیتراسیون مؤثر خواهد بود و برای پیشرفت واکنش باید  $\text{H}^+$  را از محیط خارج کنیم ( $\text{pH} > 7$  بافر)

ثابت‌های تشکیل کمپلکس‌های EDTA به‌طور قراردادی برای واکنش زیر محاسبه شده و در جداول ترمودینامیکی موجودند.



Complex

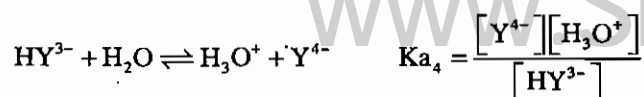
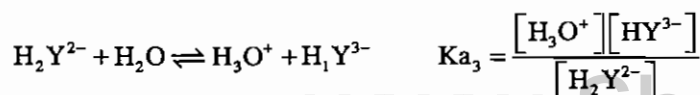
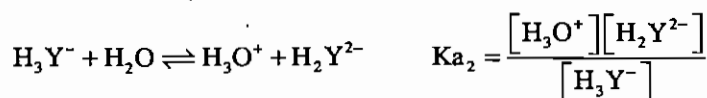
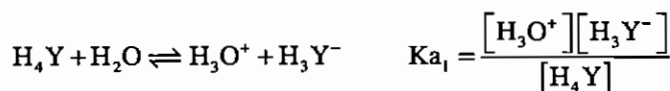
چون یک مرحله‌ای است  $\beta = K_f$  است.

$$K_f = \beta = \frac{[\text{MY}^{(n-4)}]}{[\text{M}^{n+}][\text{Y}^{4-}]}$$

همان‌طور که ملاحظه می‌شود در واکنش تشکیل قراردادی،  $\text{H}^+$  هیچ سهمی ندارد. یعنی  $K_f$  مستقل از pH محیط است در صورتی که می‌دانیم پیشرفت واکنش تیتراسیون به شدت تحت تاثیر pH خواهد بود این مشکل را باید به نحوی حل کرد.

## ۵-۵ - اثر pH محیط روی تیتراسیون‌های شلاتومتری

EDTA یک اسید آلی چهار ظرفیتی است این اسید در محیط آبی می‌تواند به صورت زیر هیدرولیز شود.



نکته:

نسبت غلظت زوج‌های اسید و باز (زوجهایی که اختلاف یک پروتون دارند) تابع  $H_3O^+$  محیط است و تابع عامل دیگری نمی‌باشد. و نسبت‌شان در pH ثابت، ثابت خواهد بود. وقتی pH بالا می‌رود، واکنش به سمت تولید  $Y^{4-}$  و اگر pH پایین بیاید به سمت تولید  $H_4Y$  می‌رود.

اگر  $C_T$  را مقدار یا غلظت EDTA که در واکنش تشکیل کمپلکس شرکت نکرده است تعریف نماییم، خواهیم داشت:

$$C_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]$$

$$C_T = [Y^{4-}] + \frac{[H_3O^+][Y^{4-}]}{K_{a_4}} + \frac{[H_3O^+][HY^{3-}]}{K_{a_3}} + \frac{[H_3O^+][H_2Y^{2-}]}{K_{a_2}} + \frac{[H_3O^+][H_3Y^{-}]}{K_{a_1}}$$

$$C_T = [Y^{4-}] + \frac{[H_3O^+][Y^{4-}]}{K_{a_4}} + \frac{[H_3O^+]^2[Y^{4-}]}{K_{a_4}K_{a_3}} + \frac{[H_3O^+]^3[Y^{4-}]}{K_{a_4}K_{a_3}K_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^4[Y^{4-}]}{K_{a_4}K_{a_3}K_{a_2}K_{a_1}}$$

$$C_T = [Y^{4-}] \left( 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_4}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_4}K_{a_3}} + \dots + \frac{[H_3O^+]^n}{K_{a_4} \dots K_{a_1}} \right)$$

مقدار داخل پرانتز را در فصل قبل با  $\alpha'$  نشان داده و به آن ضریب واکنش‌های جانبی رسوب‌ها گفتیم. در این فصل  $\alpha$  را به عنوان

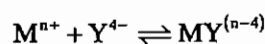
$\frac{1}{\alpha'}$  تعریف کرده  $\left( \alpha = \frac{1}{\alpha'} \right)$  به آن ضریب واکنش‌های جانبی هیدرولیز شلات‌ها می‌گوییم.

$$\alpha = \frac{1}{\alpha'} = \frac{1}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_n}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_n}K_{a_{n-1}}} + \dots + \frac{[H_3O^+]^n}{K_{a_n} \dots K_{a_1}}}$$

اگر مخرج مشترک بگیریم  $\alpha$  برای EDTA به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$\text{EDTA برای } \alpha = \frac{K_{a_4}K_{a_3}K_{a_2}K_{a_1}}{K_{a_4}K_{a_3}K_{a_2}K_{a_1} + K_{a_3}K_{a_2}K_{a_1}[H_3O^+] + K_{a_2}K_{a_1}[H_3O^+]^2 + K_{a_1}[H_3O^+]^3 + [H_3O^+]^4}$$

$$C_T = [Y^{4-}] \left( \frac{1}{\alpha} \right) \Rightarrow [Y^{4-}] = C_T \cdot \alpha$$



$$K_f = \frac{[MY^{(n-4)}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \quad K_f = \frac{[MY^{(n-4)}]}{[M^{n+}]C_T \cdot \alpha}$$

بنابراین ثابت تعادل تشکیل مشروط، نرمال یا مؤثر به دست می‌آید.

$$K'_f = K_f \cdot \alpha = \frac{[MY^{(n-4)}]}{[M^{n+}]C_T}$$

س بر خلاف  $K_f$  که کاملاً از pH مستقل می‌باشد،  $K'_f$  به شدت تحت تأثیر pH محیط است.

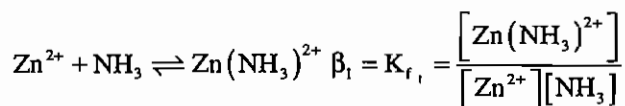


با استفاده از  $K_f$  می‌توانیم تأثیر pH محیط را بر تیتراسیون‌های شلاتومتری بررسی نماییم. باید توجه داشت که هر گونه‌ای را می‌توان در pH ای تیتراژ کرد که  $K_f$  آن ماکزیمم باشد، در این شرایط پایدارترین کمپلکس (Complex) تشکیل خواهد شد. هر چه pH بالاتر رود  $\alpha$  بزرگتر شده و به یک نزدیک می‌شود. هر چه pH پایین رود  $\alpha$  از یک دور می‌شود.

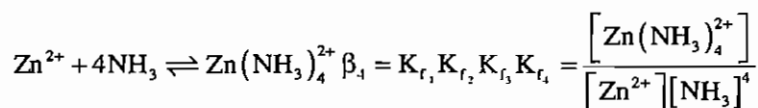
## ۵-۶- اثر واکنش جانبی تشکیل کمپلکس بر تیتراسیون‌های شلاتومتری

اگر در محیط تیتراسیون شلاتومتری لیگاند دیگری نیز حضور داشته باشد که بتواند بر سر تشکیل کمپلکس با  $M^{n+}$  یا EDTA رقابت نماید درگیر شدن EDTA در این رقابت از پایداری کمپلکس‌های آن می‌کاهد. میزان این ناپایداری را برای کمپلکس EDTA می‌توان محاسبه نمود. برای مثال:

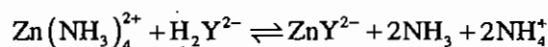
اگر بخواهیم  $Zn^{2+}$  را توسط EDTA تیتراژ نماییم محیط قلیایی مناسب برای عملکرد بهینه EDTA و شناساگر رنگی موجب رسوب یون روی به صورت هیدروکسید خواهد شد. برای حل این مشکل مجبوریم محلول  $Zn^{2+}$  را توسط تامپون قلیایی  $NH_3 + NH_4Cl$  تامپون کنیم این تامپون اولاً محیط قلیایی مناسب را فراهم کرده و ثانیاً آمونیاک با تشکیل کمپلکس‌های آمونیاکی با  $Zn^{2+}$  از رسوب  $Zn^{2+}$  جلوگیری می‌نماید.



:



در این شرایط اگر EDTA به محلول افزوده شود کمپلکس‌های آمونیاکی شکسته و کمپلکس پایدار و شش دندانه EDTA تشکیل می‌شود:



ولی در هر حال حضور  $NH_3$  در این محیط تیتراسیون و درگیر شدن EDTA در یک رقابت از پایداری کمپلکس آن خواهد کاست.

اگر  $C_{Zn}$  را غلظتی از اتم مرکزی که در کمپلکس EDTA درگیر نشده است، تعریف نماییم، خواهیم داشت:

$$C_{Zn} = [Zn^{2+}] + [Zn(NH_3)^{2+}] + [Zn(NH_3)_2^{2+}] + [Zn(NH_3)_3^{2+}] + [Zn(NH_3)_4^{2+}]$$

تعادلی

$$C_{Zn} = [Zn^{2+}] + \beta_1 [Zn^{2+}][NH_3]^1 + \beta_2 [Zn^{2+}][NH_3]^2 + \beta_3 [Zn^{2+}][NH_3]^3 + \beta_4 [Zn^{2+}][NH_3]^4$$

$$C_{Zn} = [Zn^{2+}] \left( 1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [NH_3]^i \right)$$

داخل پرانتز را در فصل قبل  $\beta'$  نامیده و به آن ضریب واکنش‌های جانبی تشکیل کمپلکس گفتیم. در این فصل  $\beta$  را به عنوان

عکس  $\beta'$  به عنوان ضریب واکنش‌های جانبی تشکیل کمپلکس شلات‌ها تعریف می‌کنیم.

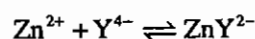
$$\beta = \frac{1}{\beta'} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i}$$

L: غلظت تعادلی لیگاند رقابت کننده (ثانویه)

$\beta$ : ثابت‌های پایداری

$$C_{Zn} = [Zn^{2+}] \frac{1}{\beta} \Rightarrow [Zn^{2+}] = C_{Zn} \cdot \beta$$

$$[M^{n+}] = C_M \cdot \beta$$



$$K_f' = K_f \cdot \alpha = \frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn^{2+}] \cdot C_T}$$

$$K_f'' = K_f \cdot \alpha = \frac{ZnY^{2-}}{C_{Zn} \cdot \beta \cdot C_T} \Rightarrow K_f'' = K_f' \cdot \beta = K_f \cdot \alpha \cdot \beta = \frac{[ZnY^{2-}]}{C_M \cdot C_T}$$

$$K_f'' = K_f \cdot \alpha = K_f \cdot \alpha \cdot \beta = \frac{[MY^{(n-4)}]}{C_M \cdot C_T}$$

$K_f''$ : ثابت تعادل تشکیل مشروط، شرطی، فرمال ( $pH = X, [L] = Y$ )

$\alpha$ : ضریب واکنش جانبی هیدرولیز

$\beta$ : ضریب واکنش جانبی تشکیل کمپلکس

$C_M$ : غلظتی از اتم مرکزی که کمپلکس EDTA نداده است

$C_T$ : غلظتی از EDTA که کمپلکس نداده است

## ۵-۷- اندیکاتورها در تیتراسیون‌های کمپلکسومتری

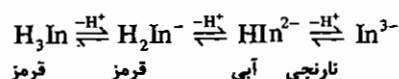
در تیتراسیون‌های کمپلکسومتری می‌توان از دو نوع شناساگر برای تشخیص نقطه پایانی استفاده نمود:

### ۱- اندیکاتورهای شیمی فیزیکی یا دستگاهی

pH متری، پتانسیومتری، کولومتری، اسپکتروفوتومتری

### ۲- اندیکاتورهای شیمیایی

اندیکاتورهای شیمیایی در تیتراسیون‌های کمپلکسومتری خود لیگاندهای کمپلکس‌زایی هستند که رنگ آن‌ها در کمپلکس آن‌ها با رنگ آن‌ها به حالت آزاد متفاوت می‌باشد. یکی از پرمصرف‌ترین اندیکاتورهای شیمیایی در این تیتراسیون‌ها اورینوکروم بلسک‌تی (ECBT) می‌باشد. این ترکیب یک اسید آلی ضعیف سه ظرفیتی است که در محلول‌های آبی به صورت زیر تفکیک می‌شود.



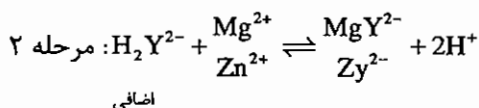
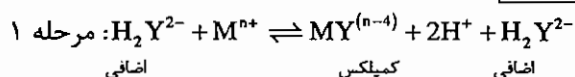
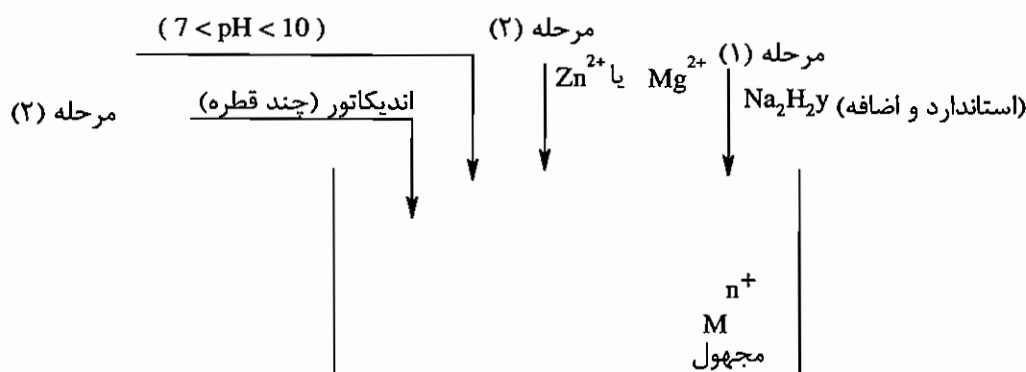
نارنجی  $In^{3-}$ : در  $pH > 11$  پایدار است،  $HIn^{2-}$  آبی رنگ: در  $pH < 10.5$  پایدار است

$H_2In^-$ : قرمز رنگ در  $pH < 7$  پایدار است،  $H_3In$  قرمز رنگ: در  $pH < 5$  پایدار است.



## ۲- تیتراسیون معکوس یا برگشتی:

از این روش، وقتی استفاده می‌شود که سرعت تشکیل کمپلکس کند بوده یا اندیکاتور مناسبی برای تیتراسیون نداشته باشیم. در این روش ابتدا مقدار اضافه از نمک EDTA به مجهول افزوده شده و سپس اضافه آن را با محلول استاندارد  $Zn^{2+}$  یا  $Mg^{2+}$  می‌سنجیم.



$$\text{mmol Na}_2\text{H}_2\text{Y} \equiv \text{mmol M}^{n+} + \text{mmol Mg}^{2+} \text{ یا } Zn^{2+}$$

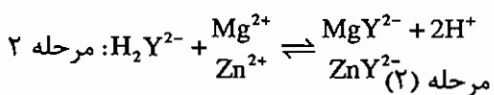
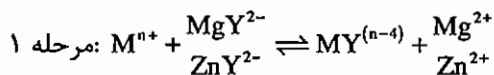
کل

$$K_f(MY)^{n-4} > K_f(MgY^{2-}, ZnY^{2-})$$

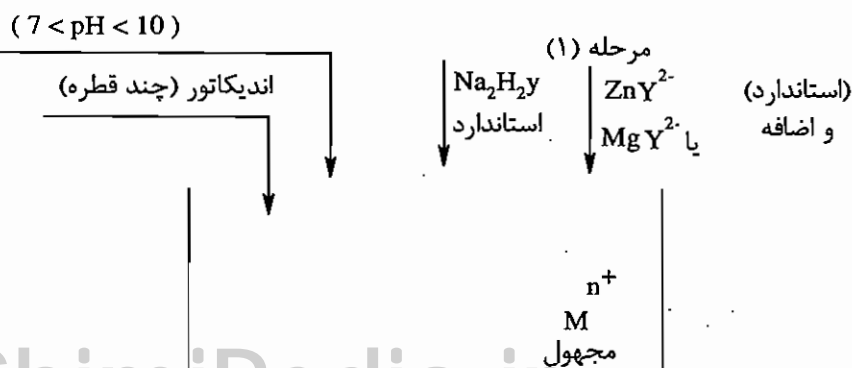
این روش را فقط می‌توان انجام داد که: بنابراین، کمپلکس باید پایدار باشد.

## ۳- تیتراسیون‌های جانشینی

از این روش، فقط وقتی استفاده می‌کنیم که اندیکاتور مناسبی برای تیتراسیون نداشته باشیم. در این روش، ابتدا مقدار اضافه از کمپلکس  $ZnY^{2-}$  یا  $MgY^{2-}$  بر روی نمونه مجهول می‌ریزیم و اجازه می‌دهیم واکنش جانشینی انجام شود سپس  $Mg^{2+}$  یا  $Zn^{2+}$  آزاد شده را با محلول سنجیده‌ای از EDTA اندازه‌گیری می‌نماییم.



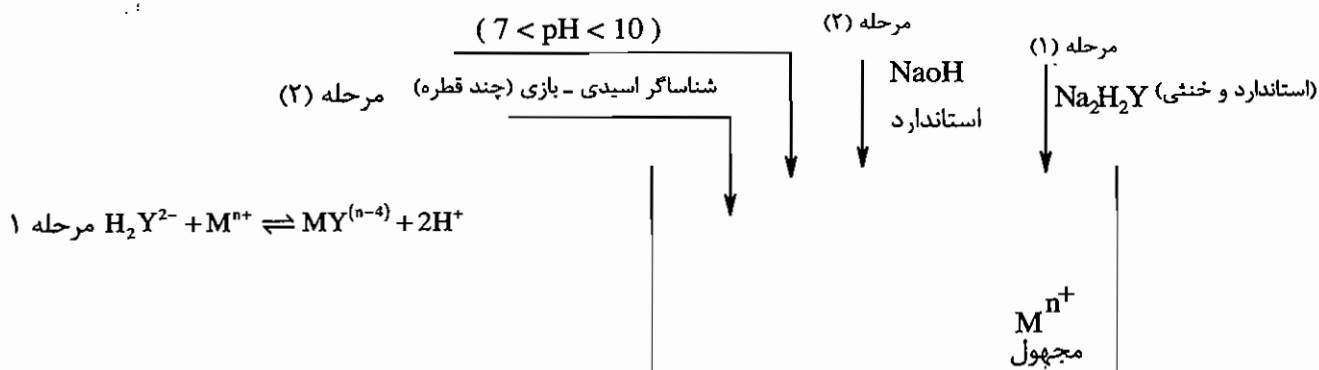
$$\text{mmol Na}_2\text{H}_2\text{Y} = \text{mmol M}^{n+}$$



شرط استفاده از این روش این است که:

$$K_f MY^{n-4} > K_f MgY^{2-}, ZnY^{2-}$$

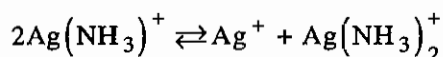
### ۴- تیتراسیون‌های آلکالیمتری (قلیایی سنجی)



در این روش EDTA اضافه ولی خنثی بر روی محلول کاتیون مجهول و خنثی اضافه ریخته می‌شود و صبر می‌کنیم واکنش تشکیل کمپلکس انجام شده و پروتون آن‌ها آزاد شوند. این پروتون‌ها را می‌توان توسط محلول سود استاندارد و با استفاده از یک شناساگر اسیدی - بازی تیتراسیون نمود.

## ۵-۹ - تست‌های طبقه‌بندی شده فصل کمپلکس‌ها و کمپلکسومتری

۱- یون  $Ag^+$  با آمونیاک تولید دو کمپلکس پی‌درپی  $(\log k_f = 3.31) Ag(NH_3)^+$  و  $(\log k_f = 3.9) Ag(NH_3)_2^+$  می‌کند. ثابت تعادل واکنش مقابل را حساب کنید؟ (۱۳۸۰)



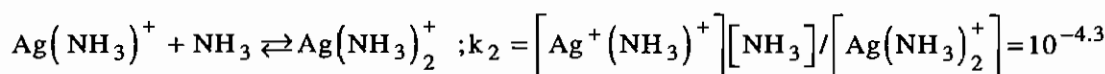
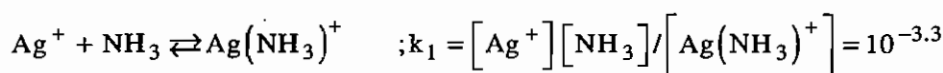
۱۰<sup>۷.۲۲</sup> (۴)

۳.۹۸ (۳)

۷.۲۲ (۲)

۰.۶ (۱)

۲- یون نقره با آمونیاک به ترتیب زیر تولید کمپلکس می‌کند:



کدام گزینه صحیح است؟ (۱۳۸۱)

(۱) با توجه به مقادیر  $k$ ،  $Ag(NH_3)^+$  بسیار پایدار است.

(۲) با توجه به مقادیر  $k$ ،  $Ag(NH_3)_2^+$  ناپایدار است و قسمت اعظم آن به  $Ag^+$  و  $Ag(NH_3)^+$  تبدیل می‌شود.

(۳) با توجه به مقادیر  $k$ ،  $Ag(NH_3)_2^+$  و  $Ag^+$  ترکیب شده تولید  $Ag(NH_3)^+$  می‌کنند.

(۴) با توجه به مقادیر  $k$ ،  $Ag(NH_3)_2^+$  قابل تشکیل نیست.

۳- اتیلن دی‌آمین تتراسنتیک اسید (EDTA) چیست؟ (مسابقات علمی) (۱۳۶۹)

(۱) یک پلی‌آمینو کربوکسیلیک اسید است و می‌تواند از شش موضع بالقوه ایجاد پیوند با یون مغز می‌نمایند و مناسب برای تیتراسیون‌های تشکیل کمپلکس می‌باشد.

(۲) یک پلی‌آمینو اسید است و نمی‌تواند از شش موضع بالقوه ایجاد پیوند نمایند.

(۳) یک پلی‌آمینو کربوکسیلیک اسید است و نمی‌تواند از شش موضع بالقوه ایجاد پیوند نماید و مناسب برای تیتراسیون‌های تشکیل کمپلکس می‌باشد.

(۴) پلی‌آمینو اسید است و از چهار موضع بالقوه ایجاد پیوند می‌نماید و مناسب برای تیتراسیون‌های تشکیل کمپلکس نمی‌باشد.

۴- در کمپلکسومتری کاتیون‌ها، تثبیت pH برای کدامیک از منظورها زیر انجام می‌گیرد؟ (۱۳۶۹)

(۱) فقط کاهش اثر  $H^+$  روی لیگاند

(۲) فقط کاهش اثر  $OH^-$  روی کاتیون

(۳) فقط فراهم آوردن شرایط مناسب برای فعالیت شناساگرهای چشمی

(۴) هر سه مورد فوق

۵- ثابت‌های تشکیل کمپلکس یون نقره (I) و مس (II) با E . D . T . A به ترتیب برابر است با  $2.1 \times 10^{+7}$  و  $8.3 \times 10^{+18}$  با استفاده از جدول زیر بهترین محدوده pH برای اندازه‌گیری یون مس در کنار مقدار کمی نقره برابر است با: (۱۳۷۰)

Values of  $\alpha_4$  for EDTA as a function of pH

pH	$\alpha_4$	pH	$\alpha_4$
2.0	$3.7 \times 10^{-14}$	7.0	$4.8 \times 10^{-4}$
3.0	$2.5 \times 10^{-11}$	8.0	$5.4 \times 10^{-3}$
4.0	$3.0 \times 10^{-9}$	9.0	$5.2 \times 10^{-2}$
5.0	$3.5 \times 10^{-7}$	10.0	$3.5 \times 10^{-1}$
6.0	$2.2 \times 10^{-5}$	11.0	$8.5 \times 10^{-1}$
		12.0	$9.8 \times 10^{-1}$

(۱)  $10 < \text{pH} < 12$  (۲)  $8 < \text{pH} < 10$  (۳)  $7 < \text{pH} < 8$  (۴)  $4 < \text{pH} < 5$

۶-  $k'_{\text{BiY}}$  ثابت تشکیل مشروط کمپلکس Bi-EDTA در  $\text{pH} = 2$  در حضور  $0.1 \text{ M}$  از  $\text{Ca}^{2+}$  برابر است با: (۱۳۷۴)

( $\log k_{\text{CaY}} = 10.7$ ,  $\log k_{\text{BiY}} = 27.8$ ,  $H_{\text{aY}}: \text{pk}_{\text{a}_1} = 2.1$ ,  $\text{pk}_{\text{a}_2} = 2.7$ ,  $\text{pk}_{\text{a}_3} = 6.1$ ,  $\text{pk}_{\text{a}_4} = 10.3$ )

(۱)  $10^{14.65}$  (۲)  $10^{17.44}$  (۳)  $10^{25.8}$  (۴)  $10^{22.66}$

۷- ۲۵ میلی‌لیتر محلول  $0.04 \text{ M}$   $\text{Co}^{2+}$  که در  $\text{pH} = 9$  بافر شده را با ۱۰ میلی‌لیتر محلول  $0.05 \text{ M}$   $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  با همان pH مخلوط می‌کنیم. پس از برقراری تعادل  $\text{PCo}^{2+}$  برابر است با: (۱۳۷۸)

( $K'_{\text{CoY}} = 5.7 \times 10^{-13}$ )

(۱) 1.82 (۲) 2.48 (۳) 8.87 (۴) 14.72

۸- مسابقات علمی: در تیتراسیون  $50.00 \text{ mL}$   $0.0100 \text{ F}$   $\text{Ca}^{2+}$  با  $0.0100 \text{ F}$  EDTA در یک محلول بافر دار شده با pH ثابت  $10.0$   $\text{PCa}$  را در نقطه هم ارزی محاسبه کنید؟ (۱۳۶۹)

$k_{\text{CaY}} = 5.0 \times 10^{10}$  برای  $\text{pH} = 10$   $k_4 = 0.35$

(۱)  $\text{PCa}$  در نقطه هم ارزی برابر با 6.27 می‌باشد.

(۲)  $\text{PCa}$  در نقطه هم ارزی برابر با 3.14 می‌باشد.

(۳)  $\text{PCa}$  در نقطه هم‌ارزی برابر با 9.6 می‌باشد.

(۴)  $\text{PCa}$  در نقطه هم‌ارزی برابر با 4.8 می‌باشد.

۹- (4 - 1369) تکراری

۱۰- ۱۰ میلی‌لیتر محلول حاوی  $\text{CaCl}_2$ ،  $\text{MgCl}_2$  را در حضور شناساگر سیاه اریوکروم T در  $\text{pH} = 10$  با  $0.01 \text{ M}$  EDTA اندازه‌گیری کرده‌ایم. تا تغییر رنگ محلول از قرمز به آبی ۱۸ میلی‌لیتر EDTA مصرف می‌شود. غلظت  $\text{MgCl}_2$  برابر است با:

(۱۳۷۱)

$L =$  تیتراژ  $\text{pk}_{\text{MgY}} = 8.7$ ,  $\text{pk}_{\text{CaY}} = 10.3$ ,  $\text{MgCl}_2 = 95 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

(۱)  $85.5 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$  (۲)  $171 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$  (۳)  $352 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$  (۴) قابل محاسبه نیست.

۱۱ - خطای اندازه‌گیری محلول  $Pb^{2+}$  به غلظت 0.02 M در حضور  $Zn^{2+}$  به غلظت 0.01 M در حضور تامپون آمونیاکی با استفاده از شناساگر اریوکروم تغییر رنگ از قرمز به آبی به وسیله EDTA برابر است با: (۱۳۷۱)

- (۱) 14% (۲)  $10^{-4}\%$  (۳) فاقد خطا (۴) 50%

معلومات:  $pK_{PbIn} = 11$ ,  $pK_{PbY} = 18$ ,  $pK_{ZnIn} = 7$ ,  $pK_{ZnY} = 8.5$

In = Indicator

۱۲ - 40 میلی‌لیتر محلول 0.025 M از یون  $Cu^{2+}$  توسط محلول EDTA 0.04 M تیترا گردیده است. چنانچه 50 میلی‌لیتر از محلول EDTA اضافه شود کدام گزینه صحیح است؟ (۱۳۷۳)

$$\log [Cu^{2+}] = -\log k_{eff} \cdot \alpha_{Y^{4-}} \quad (۱)$$

$$\log [Cu^{2+}] = pK_{eff} \quad (۳)$$

$$\log [Cu^{2+}] = pK_{eff} / \alpha_{Y^{4-}} \quad (۲)$$

$$\log [Cu^{2+}] - k_{eff} \quad (۴)$$

۱۳ - 50 میلی‌لیتر  $Ni^{2+}$  به غلظت 0.03 M را با 50 میلی‌لیتر EDTA با غلظت 0.05 M مخلوط کرده و مخلوط را در  $pH = 3$  بافری می‌کنیم. پس از حصول تعادل، غلظت  $Ni^{2+}$  چقدر است؟ (۱۳۸۰) ( $K_f = 4.2 \times 10^{18}$ )

- (۱) صفر (۲)  $1.4 \times 10^{-8} M$  (۳)  $1.18 \times 10^{-5} M$  (۴)  $3.5 \times 10^{-19} M$

۱۴ - مسابقات علمی: تیتراسیون  $Zn^{2+}$  با EDTA در غلظت زیاد آمونیاک و آمونیوم کلرید اجرا می‌شود چرا؟ (۱۳۶۹)

- (۱) زیرا آمونیاک، آمونیم کلرید  $pH$  تیتراسیون مطلوب را ایجاد می‌نماید و روی به صورت هیدروکسید در می‌آید.  
 (۲) زیرا آمونیاک در آمونیم کلرید  $pH$  مطلوب تیتراسیون EDTA با  $Zn^{2+}$  را ایجاد می‌نماید و آمونیاک با تشکیل کمپلکس‌های آمین مانع رسوب کردن روی هیدروکسید می‌شود.  
 (۳) زیرا آمونیاک و آمونیم کلرید  $pH$  مطلوب تیتراسیون را فراهم می‌سازد و تشکیل کمپلکس شش دندانه  $ZnY^{2-}$  را آسان می‌سازد.

(۴) سه گزینه فوق، نادرست است.

۱۵ - تیتراسیون کمپلکسومتری روی (II) Zn با EDTA از غلظت‌های نسبتاً بالای آمونیاک و کلرید آمونیم در محلول تیتراشونده استفاده می‌گردد. زیرا لازم است که: (۱۳۷۶)

(۱) قدرت یونی محلول ثابت و در محدوده بالای نگه داشته شود.

(۲)  $pH$  محلول ثابت نگه داشته شود.

(۳)  $pH$  محلول ثابت نگه داشته شود و کمپلکس آمین از رسوب هیدروکسید روی جلوگیری کند.

(۴) هر سه مورد فوق

۱۶ - ثابت تشکیل کمپلکس  $CuY^{2-}$  در بافر آمونیاکی با  $pH = 9$  و 0.2 M آمونیاک به حالت آزاد برابر است با: (۱۳۷۵)

$$\left[ Cu(NH_3)_4^{2+} = k_1 = 10^{4.3}, k_2 = 10^{3.7}, k_3 = 10^{3.0}, k_4 = 10^{2.3}, H_4Y \right]$$

$$pK_1^a = 2.1, pK_2^a = 2.7, pK_3^a = 6.2, pK_4^a = 10.3, k_{CuY^{2-}} = 10^{18}$$

- (۱)  $10^{16.18}$  (۲)  $10^{6.18}$  (۳)  $10^{10.5}$  (۴)  $10^{1.32}$



۱۷ - ثابت پایداری کمپلکس روی و EDTA در محیط آمونیاکی که غلظت تعادلی آمونیاک در آن 0.001 مولار باشد چقدر است؟  
 $k_{Zny} = 10^{17}$  و ثابت‌های تشکیل برای کمپلکس‌های آمونیاک به ترتیب عبارت است از:

$$(k_{F_1} = 1.2 \times 10^2, k_{F_2} = 2.2 \times 10^2, k_{F_3} = 2.5 \times 10^2, k_{F_4} = 1.1 \times 10^2)$$

$$12 \times 10^{15} \text{ (۴)} \quad 16 \times 10^8 \text{ (۳)} \quad 8 \times 10^{16} \text{ (۲)} \quad \frac{1}{5} \times 10^7 \text{ (۱)}$$

۱۸ - در تیتراسیون کمپلکسومتری با استفاده از واکنش‌گر EDTA: (۱۳۶۸)

- (۱) اگر ثابت تشکیل کمپلکس فلز - شناساگر بزرگ‌تر از ثابت تشکیل فلز - EDTA باشد به یک نقطه پایانی زودرس می‌رسیم.  
 (۲) اگر ثابت تشکیل کمپلکس فلز - شناساگر برابر ثابت تشکیل کمپلکس فلز - EDTA باشد بهترین نتیجه حاصل می‌شود.  
 (۳) اگر ثابت تشکیل کمپلکس فلز - شناساگر خیلی کوچک‌تر از ثابت تشکیل کمپلکس فلز - EDTA باشد نتیجه نقطه پایانی زودرس خواهیم داشت.  
 (۴) اگر ثابت تشکیل کمپلکس فلز - شناساگر بزرگ‌تر از ثابت تشکیل کمپلکس فلز - EDTA باشد نتیجه تیتراسیون صحیح خواهد بود.

۱۹ - در کمپلکسومتری یون‌های  $zn^{2+}$  به غلظت  $10^{-2}$  مول در لیتر (در محیط تامپون آمونیاکی 0.2 مول در لیتر با  $pH = 9.2$ ) به وسیله EDTA ( $y^{4-}$ ) در نقطه تعادل برابر است با: (۱۳۶۷)

$$6.85 \text{ (۴)} \quad 8.70 \text{ (۳)} \quad 7.30 \text{ (۲)} \quad 12.50 \text{ (۱)}$$

داده‌ها:  $pK_{zn(NH_3)_4^{2+}} = 6.8$ ,  $pK_{Zny^{-2}} = 16.5$

$H_4y: pka_1 = 2, pka_2 = 2.7, pka_3 = 6.2, pka_4 = 10.3$

$NH_4^+ / NH_3: pka = 9.2$

۲۰ - (70 - 1376) در تیتراسیون کمپلکسومتری (نمک دی‌سدیک EDTA) روش برگشتی را در صورتی انجام می‌دهند که:

- (۱) اصولاً یک EDTA تیترانت مناسبی نباشد  
 (۲) شناساگر مناسب جهت تیتراسیون موجود نباشد.  
 (۳) کمپلکس به وجود آمده پایدار نباشد.  
 (۴) یون‌های دیگری در محلول وجود نداشته باشد.

۲۱ - فرض کنید  $0.001 \text{ M Fe}^{3+}$  را با  $0.005 \text{ M EDTA}$  در بافر  $pH = 2$  تیترا کرده‌ایم موقعی که تیتراسیون 63.7% کامل شده

است نسبت  $\frac{[H_3y^-]}{[H_2y^{2-}]}$  در محلول چقدر است؟ (ثابت‌های تفکیک EDTA برابر است با: (۱۳۸۲)

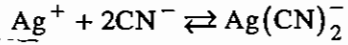
$$(k_1 = 1 \times 10^{-2}, k_2 = 2.2 \times 10^{-3}, k_3 = 6.9 \times 10^{-7}, k_4 = 5.5 \times 10^{-11})$$

$$0.22 \text{ (۱)} \quad 1 \text{ (۲)} \quad 4.6 \text{ (۳)} \quad \text{اطلاعات کافی نیست. (۴)}$$

۲۲ - در تیتراسیون کمپلکسومتری برای جلوگیری از مزاحمت یک یون فلزی می‌توان از ..... استفاده کرد.

- (۱) لیگاند کمکی  
 (۲) عامل پوشاننده (masking agent)  
 (۳) عامل عریان کننده (stripping agent)  
 (۴) تغییر دما

۲۳ - نرمالیت یک محلول KCN با غلظت 0.01 F با توجه به واکنش زیر برابر است با: (۱۳۸۳)



0.02 (۲)

0.05 (۱)

0.2 (۴)

0.1 (۳)

۲۴ - با توجه به این که  $k_{F_{CaY}} = 4.9 \times 10^{+10}$  و در  $\text{pH} = 10$ ،  $\alpha_4 = 0.35$  می باشد هرگاه 50 میلی لیتر محلول 0.04 مولار

$\text{Ca}^{2+}$  در  $\text{pH} = 10$  با محلول EDTA با غلظت 0.08 مولار تیترا شود غلظت مولار کلسیم در نقطه اکی والان برابر است با:

(۱۳۸۳)

$1.4 \times 10^{-12} \text{ M}$  (۲)

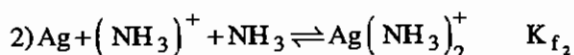
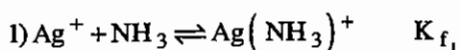
$1.2 \times 10^{-6} \text{ M}$  (۱)

$1.5 \times 10^{-6} \text{ M}$  (۴)

0.0 M (۳)

## پاسخ نامه تشریحی فصل کمپلکسومتری

۱ - گزینه ۳ صحیح می باشد.



برای رسیدن به تعادل مورد نظر باید واکنش ۱ را عکس کرده و با واکنش ۲ جمع نماییم بنابراین :

$$K = \frac{K_{f_2}}{K_{f_1}} = \frac{10^{3.91}}{10^{3.31}} = 3.98$$

۲ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۳ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۴ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۵ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۶ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

از مزاحمت  $Ca^{2+}$  صرف نظر می شود.

$$\alpha = \frac{1}{\left( 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_4}} + \dots + \frac{[H_3O^+]^4}{K_{a_4} \dots K_{a_1}} \right)} = 7.78 \times 10^{-15}$$

$$K_{f'} = K_f \cdot \alpha = 10^{27.8} \times 7.78 \times 10^{-15} \approx 10^{+14}$$

۷ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\begin{aligned} \text{mmol}(Co^{2+}) &= 1 \\ \text{mmol}(EDTA) &= 0.5 \end{aligned} \Rightarrow P_{CO^{2+}} = -\log \frac{0.5}{35} = 1.84$$

۸ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$K_{f'} = K_f \cdot \alpha = \frac{[Ca_y^{2-}]}{[Ca^{2+}] \cdot C_T} = \frac{[Ca_y^{2-}]}{[Ca^{2+}]^2} = \frac{50 \times 0.01}{100} = \frac{50 \times 0.01}{100}$$

$$[Ca^{2+}] = 5.34 \times 10^{-7} \Rightarrow P_{Ca^{2+}} = 6.27$$

۹ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۱۰ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

ابتدا  $Ca^{2+}$  تیترو می شود. بنابراین نمی توان برای Mg محاسبه ای انجام داد.

۱۱ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

به علت کوچکی  $K_f$  برای  $Zn^{2+}$  این یون هیچ گونه مزاحمتی در اندازه گیری  $Pb^{2+}$  ایجاد نمی کند از طرفی  $K_f$  اندیکاتور با  $Pb^{2+}$  بزرگتر از  $Zn^{2+}$  است پس تغییر رنگ اندیکاتور نیز به موقع انجام می شود.

۱۲ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$K_{f'} = K_f \cdot \alpha = \frac{[CuY^{2-}]}{[Cu^{2+}] \cdot CT}$$

$$K_{f'} = \frac{\frac{1}{90}}{[Cu^{2+}] \left( \frac{[Cu^{2+}]}{90} + \frac{1}{90} \right)} \Rightarrow \log [Cu^{2+}] = PK_{f'}$$

۱۳ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$mmol(Ni^{2+}) = 1.5$$

$$mmol(EDTA) = 2.5$$

$$K_f = 4.2 \times 10^{18} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}][Y^{4-}]} = \frac{\frac{1.5}{100}}{[Ni^{2+}]\left(\frac{1}{100}\right)} \Rightarrow [Ni^{2+}] = 3.57 \times 10^{-19}$$

۱۴ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۱۵ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۱۶ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\alpha = \frac{1}{\alpha'} = 4.98 \times 10^{-2}$$

$$\beta = \frac{1}{\beta'} = \frac{1}{\left(1 + \beta_1[NH_3] + \dots + \beta_4[NH_3]^4\right)} = 3.06 \times 10^{-11} = 10^{6.18}$$

۱۷ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$\beta = \frac{1}{\beta'} = 0.806 \Rightarrow K_{f'} = K_f \cdot \beta = 10^{17} \times 0.806 = 8.04 \times 10^{16}$$

۱۸ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۱۹ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$\alpha = \frac{1}{\alpha'} = 0.0735$$

$$\text{بافر} \Rightarrow pH = pK_a + p \frac{Ca}{Cs} \Rightarrow 9.2 - \log \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} \Rightarrow [NH_4^+] = [NH_3] = 0.1$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{1}{\beta'} = \frac{1}{1 + 10^{6.8}[NH_3]^4} = \frac{1}{1 + 10^{6.8}(0.1)^4} = 1.58 \times 10^{-3}$$

$$\Rightarrow K_{f'} = \frac{[ZnY^{2-}]}{C_{Zn} \cdot C_T} \Rightarrow 10^{16.5} \times 1.58 \times 10^{-3} \times 0.0735 = \frac{10^{-2}}{C_{Zn}^2}$$

$$\Rightarrow C_{Zn} = 5.2 \times 10^{-8} \Rightarrow PC_{Zn} = 7.28$$

ولی صورت مسأله  $P_{Zn}$  را خواسته است بنابراین در گزینه‌ها موجود نیست.

$$[Zn^{4+}] = C_{Zn} \cdot \beta = 5.2 \times 10^{-8} \times 1.58 \times 10^{-3} = 8.22 \times 10^{-11} \Rightarrow P_{Zn} = 10.08$$

۲۰ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۲۱ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$K_{a2}(\text{EDTA}) = \frac{[H_3O^+][H_2Y^{2-}]}{[H_3Y^-]} \Rightarrow \frac{[H_3Y^-]}{[H_2Y^{2-}]} = \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} = \frac{10^{-2}}{2.2 \times 10^{-3}} = 4.55$$

۲۲ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۲۳ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$N = C_M \cdot N$$

$$n = 1 \times 1 = 1 \text{ بار کاتیون} \times \text{تعداد کاتیون} = 1 \times 1 = 1$$

$$\Rightarrow N = 0.01 \times 1 = 0.1$$

۲۴ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \Rightarrow 50 \times 0.04 = 0.08 \times V_2 \Rightarrow V_2 = V_{eq} = 25$$

$$K_{f'} = K_f \cdot \alpha = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}] \cdot C_T}$$

$$\Rightarrow 4.9 \times 10^{10} \times 0.35 = \frac{50 \times 0.04}{[Ca^{2+}]^2} \Rightarrow [Ca^{2+}] = 1.246 \times 10^{-6}$$

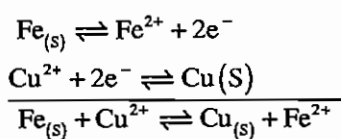
# فصل اول

## مقدمه‌ای بر الکتروشیمی

اساس و پایه الکتروشیمی بر واکنش‌های تبادل الکترون (واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء) قرار گرفته است. تبادل الکترون به دو صورت می‌تواند انجام شود.

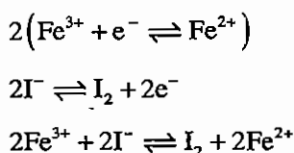
### ۱- تبادل مستقیم الکترون

تبادلا مستقیم الکترون وقتی صورت می‌گیرد که گونه Ox (اکسیدکننده) در برخورد مستقیم با گونه Red (احیاء‌کننده) قرار گیرد و الکترون مستقیماً و بدون هیچ واسطه‌ای بین آن‌ها مبادله شود. برای مثال تیتراسیون‌های اکسیداسیون و احیاء:

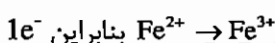
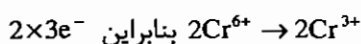
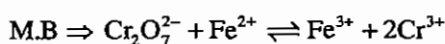


یعنی فیلمی از مس روی تیغه فلزی Fe می‌نشیند که به این عمل آبکاری بدون الکترون گفته می‌شود.

مثال دیگر برای تبادل مستقیم الکترون عبارتست از:



در موازنه کردن، مول بالانس (M.B) مقدم‌تر از پروتون بالانس (P.B) است.



پس از پروتون بالانس می‌توانیم H و O را موازنه نمائیم.

## ۲- تبادل غیر مستقیم الکترون

اساس عملکرد پیل‌های الکتروشیمیایی است، در این پیل‌ها الکترون از طریق یک واسطه بین گونه Ox و Red مبادله می‌شود. در یک پیل الکتروشیمیایی الکترون‌ها از طریق الکترودها و سیم‌های ارتباطی و یون‌ها از طریق محلول‌ها و پل نمکی مبادله می‌شوند. پل ارتباط بین یون‌ها و الکترون‌ها، نیمه واکنش‌های اکسیداسیون و احیا می‌باشند. پل نمکی در یک پیل، تعادل بار را ایجاد می‌کند.

### ۱-۱- انواع پیل‌ها

پیل‌ها را از نظر تولید یا مصرف الکتروسیته می‌توان به دو دسته تقسیم نمود.

#### a- پیل‌های گالوانیک یا پیل‌های ولتائی (Galvanic cell or Voltaic cell)

پیل‌های گالوانیک پیل‌هایی هستند که واکنش‌های درونی آن‌ها به طور خودبه‌خود انجام شده و از آن‌ها انرژی یا الکتروسیته ایجاد می‌شود. این پیل‌ها  $\Delta G$  منفی و  $E_{cell}$  مثبتی دارند.

#### b- پیل‌های الکترولیتیک یا الکترولیزی (Electrolytic cell)

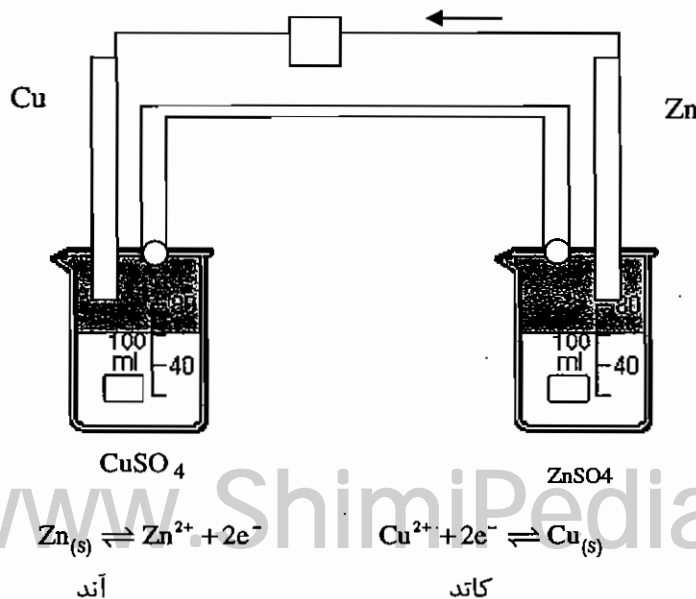
پیل‌هایی هستند که واکنش‌های درونی آن‌ها به طور خودبه‌خود انجام نشده و برای انجام آن‌ها باید انرژی یا الکتروسیته مصرف کنیم، انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ ) این پیل‌ها مثبت و  $E_{cell}$  منفی خواهد بود. پیل‌ها را می‌توان از نظر نوع واکنش‌های الکترودی انجام شده در آن‌ها به 2 دسته تقسیم نمود:

#### a- پیل‌های برگشت پذیر (Reversible)

پیل‌های برگشت پذیر، پیل‌هایی هستند که اگر جهت جریان الکتروسیته در آن‌ها عوض شود، جهت واکنش‌های الکترودی معکوس خواهد شد.

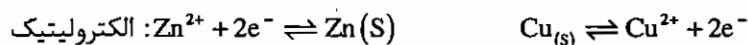
برای مثال:

پیل ولتا ذاتاً یک پیل گالوانیک است.



می‌خواهیم ببینیم که برگشت‌پذیر است یا خیر. بنابراین، جهت جریان یا جهت حرکت الکترون را عوض می‌کنیم؛ یعنی پیل گالوانیک را به الکترولیتیک و پیل الکترولیتیک را به گالوانیک تبدیل کنیم.

برای این کار مجبوریم یک پیل خارجی استفاده کنیم که به طور معکوس بسته شود و پتانسیل بزرگ‌تری داشته باشد.



بنابراین، جهت جریان که عوض شد جهت واکنش‌ها نیز عوض شده است.

پیل‌های برگشت‌پذیر باتری‌های قابل شارژ ما را تشکیل می‌دهند (Chargable cell).

### b - پیل‌های برگشت‌ناپذیر (Irreversible)

پیل‌هایی هستند که اگر جهت جریان در آن‌ها عوض کنیم، ماهیت واکنش در یک الکتروود یا هر دو الکتروود تغییر خواهد کرد.

واکنش‌های انجام شده در پیل‌ها را می‌توان به ۲ دسته تقسیم نمود:

#### a - واکنش‌های اکسایش

همگی در سطح آند یک پیل انجام می‌شود. به همین علت به آند، راه بالا گفته می‌شود (آند جایی است که عدد اکسیداسیون گونه‌ها

بالا می‌رود)

#### b - واکنش احیا

همگی در سطح کاتد یک پیل انجام می‌شود. به همین علت به کاتد راه پایین می‌گویند (کاتد جایی است که عدد اکسیداسیون گونه‌ها

پایین می‌آید)

الکتروودهای مورد استفاده در پیل‌های الکتروشیمیایی را به ۲ دسته تقسیم می‌کنند:

#### a - قطب مثبت (+)

قطب (+) در یک پیل چاه الکترون می‌باشد یعنی الکتروودی که الکترون از سایر نواحی پیل به سمت آن در جریان است. در پیل‌های

الکترولیتیک آند و در پیل‌های گالوانیک کاتد قطب مثبت است.

#### b - قطب منفی (-)

قطب منفی در یک پیل چشمه الکترون می‌باشد، یعنی الکتروودی که الکترون از آن به سایر نواحی پیل در جریان است. در پیل‌های

الکترولیتیک کاتد و در پیل‌های گالوانیک آند قطب منفی است.

نکته:

قطب مثبت و منفی در یک پیل همیشه ثابت است و کاتد و آند است که تغییر می‌کند.

#### پتانسیل پیل

نیروی محرکه یک پیل را پتانسیل یک پیل می‌گویند. نیروی محرکه یک پیل برآیند دو نیروی محرکه کاتدی و آندی می‌باشد.

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a$$



## ۱-۲ ماهیت پتانسیل الکترو

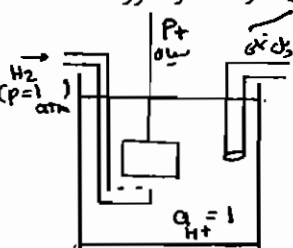
اگر تیغه‌ای فلزی از جنس M را در محلول یون خودش غوطه‌ور کنیم، فلز نسبت به محلول دارای پتانسیل خواهد شد. این پتانسیل از اختلاف سطح انرژی بین اتم‌های مستقر روی سطح الکترو و یون‌های غوطه‌ور در محلول نتیجه می‌شود. همچنین اگر فلز M را در محلول هر یون دیگری غوطه‌ور کنیم، به علت همین اختلاف سطح انرژی‌ها، پتانسیل ایجاد خواهد شد. مقدار این پتانسیل را نمی‌توان به طور مطلق اندازه‌گیری کرد و فقط می‌توانیم آن را نسبت به یک مرجع ثابت و پایدار بسنجیم. این مرجع ثابت و پایدار SHE یا NHE انتخاب شده است.

SHE: Standard Hydrogen Electrode

NHE: Normal Hydrogen Electrode

## ۱-۳ الکترو استاندارد هیدروژن (SHE)

SHE الکترودی است از جنس پلاتین پلاتینیزه شده (پلاتین سیاه) که در محلولی از یون  $H^+$  با اکتیویته واحد غوطه‌ور شده است.



این الکترو دایماً توسط جریانی از گاز هیدروژن خالص با فشار 1 atm به حالت اشباع می‌رسد طبق قرارداد پتانسیل این الکترو در دمای  $25^{\circ}C$ ، صفر ولت انتخاب شده است ( $E = 0.000 \text{ Volt}$ ). بنابراین می‌توانیم هر نیمه سل موردنظر را به SHE متصل کرده و پتانسیل آن را اندازه‌گیری نماییم.

چون SHE صفر انتخاب شده است عدد روی پتانسیومتر مربوط به نیمه سل موردنظر است. برای مثال اگر الکترو مسی را در محلول 1M مس قرار دهیم خواهیم داشت:



شاهد واکنش فوق سنگین شدن الکترو مسی است که عمل احیا صورت می‌گیرد و یا الکترو نقره‌ای در محلول 1M نقره:



الکترو روی در محلول 1M روی:



به تمام واکنش‌های فوق واکنش‌های خودبخودی گفته شده و به پتانسیل‌های موجود آمده نیز پتانسیل خودبخودی می‌گویند و آن را با علامت مثبت نشان می‌دهند.

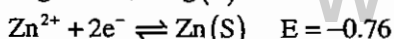
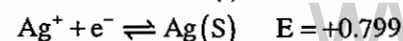
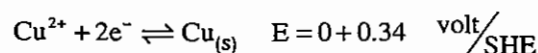
همیشه پتانسیل و  $\Delta G$  باید علامت مخالف داشته باشد. بنابراین، اگر واکنش خودبخودی است  $\Delta G$  منفی و  $E$  آن مثبت خواهد بود.

$$\Delta G = -nFE$$

پس می‌توانیم جدولی از پتانسیل‌های خودبه خودی تهیه کنیم.

## ۱-۴ قرارداد پتانسیل الکترو

طبق قرارداد، پتانسیل الکترو، پتانسیلی است که الکترو نسبت به SHE نشان می‌دهد و فقط برای نیمه واکنش احیا نوشته می‌شود. بنابراین باید پتانسیل‌های خود به خودی را علامت‌گذاری کنیم.



نکته:

نابراین، پتانسیل الکتروود هر چه مثبت‌تر باشد، تمایل بیشتری به احیاء شدن و هر چه منفی‌تر باشد، تمایل بیشتری به اکسید شدن خواهد زد.

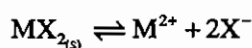
۱-۵- قرارداد پتانسیل الکتروود استاندارد ( )

در این رابطه، اگر گونه‌ای گازی شکل باشد، فشار جزئی آن را بر حسب اتمسفر، اگر حلال محیط باشد، غلظت آن را واحد و اگر گونه‌ای به شکل رسوب باشد، غلظت آن را واحد قرار می‌دهیم.

### ۱-۶-۱ اثر تشکیل شدن یک رسوب بر پتانسیل الکتروود:

فرض می‌کنیم رسوب  $MX_2$  در محلولی تشکیل شده و می‌خواهیم پتانسیل الکتروود  $M$  را در این محلول اندازه‌گیری کنیم. برای محاسبه پتانسیل الکتروود دو روش خواهیم داشت:

**روش ۱:** در روش ۱ رسوب کمی حل می‌شود.



$$K_{SP} = [M^{2+}][X^{-}]^2$$

$$M^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons M_{(s)} \quad E = E_{M^{2+}/M}^0 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[M^{2+}]}$$

$$E = E_{M^{2+}/M}^0 + \frac{0.05916}{2} \log [M^{2+}]$$

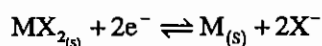
مقدار  $[M^{2+}]$  را در رابطه نرسست قرار می‌دهیم.

$$E = E_{M^{2+}/M}^0 - \frac{0.05916}{2} \log K_{SP} - \frac{0.05916}{2} \log [X^{-}]^2$$

رابطه I:

در رابطه I گونه حاصل از انحلال رسوب را احیا کرده‌ایم.

**روش 2:** رسوب، مستقیماً درگیر تبادل الکترون می‌شود.



$$E = E_{MX_2/M}^0 - \frac{0.05916}{2} \log [X^{-}]^2$$

رابطه II:

رابطه I, II هر دو پتانسیل الکتروود  $M$  را در محلول مشابه نشان می‌دهند. بنابراین باید مساوی باشند. شرایط تساوی عبارت است از:

$$E_{MX_2/M}^0 = E_{M^{2+}/M}^0 + \frac{0.05916}{2} \log K_{SP}$$

رابطه فوق را می‌توان به شکل عمومی زیر نوشت:

$$E_{MX_2/M}^0 = E_{M^{2+}/M}^0 + \frac{0.05916}{n} \log K_{SP}$$

رابطه فوق، رابطه بسیار مهمی است. توسط آن می‌توان  $E^0$  احیای یک رسوب را از طریق کاتیون آزاد آن به دست آورد. همان‌طور

که مشاهده می‌شود  $E^0$  رسوب همیشه از کاتیون آزاد آن منفی‌تر خواهد بود یعنی تمایل به احیا شدن یک رسوب کمتر از کاتیون آزاد آن است.

## قرارداد شماتیک یک پیل

طبق قرارداد برای رسم شماتیک یک پیل همیشه کاتد را در سمت راست و آند را در طرف چپ می‌نویسیم. برای ثبت مشخصات پیل از آند شروع کرده سپس مشخصات الکترولیت آند، پس از آن خصوصیات الکترولیت کاتد و در آخر جنس کاتد ثبت می‌شود. به ازای هر تغییر فاز یک خط قائم، به ازای هر پل نمکی دو خط موازی قائم، و به ازای هر غشاء تراوا و انتخاب‌گر یک خط چین قائم قرار می‌دهیم.

### برای مثال:

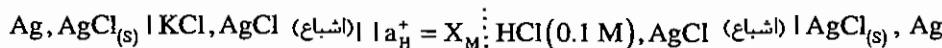
شماتیک پیل ولتا:



کاتد الکترولیت کاتد الکترولیت آند آند

مثال: شماتیک پیلی شامل الکترود شیشه برای سنجش pH محلول‌ها را رسم نمایید.

غشاء شیشه‌ای پل نمکی آند



محلول مورد اندازه‌گیری

کاتد

## ۱-۶-۲- اثر تفکیک شدن اسیدها بر پتانسیل الکترود پلاتین

یکی از ابتدایی‌ترین روش‌های الکتروشیمیایی برای سنجش pH محلول‌ها، استفاده از الکترود پلاتین می‌باشد.

$$E = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

$$E = 0.05916 \log [\text{H}^+] \Rightarrow \text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

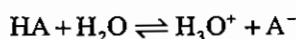
$$\text{پتانسیل الکترود پلاتین } E = -0.05916 \text{pH}$$

یعنی پتانسیل الکترود پلاتین می‌تواند مستقیماً pH محلول را تعیین کند. اگر این محلول دارای اسید یا باز قوی باشد، خواهیم داشت:

$$E_{\text{Pt}} = 0.05916 \log [\text{H}^+] = 0.05916 \log C_{\text{HA}} \quad \text{در اسیدهای قوی فعالیت با غلظت اولیه برابر است}$$

بنابراین پتانسیل الکترود پایین در محلول اسیدهای قوی می‌تواند غلظت اولیه اسید را مشخص کند.

اگر اسید HA ضعیف باشد خواهیم داشت:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad E_{\text{Pt}} = \frac{0.05916}{1} \log [\text{H}^+]$$

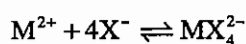
$$E_{\text{Pt}} = 0.05916 \log K_a + 0.05916 \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad \text{اسید ضعیف}$$

یعنی در اسیدهای ضعیف با سنجش پتانسیل الکتروود پلاتین و داشتن  $K_a$  می‌توان نسبت  $\frac{[HA]}{[A^-]}$  را که متناسب با درجه تفکیک است به دست آورد یا با داشتن درجه تفکیک می‌توان  $K_a$  را تعیین کرد.

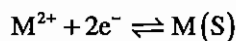
### ۱-۶-۳- اثر تشکیل شدن یک کمپلکس بر پتانسیل الکتروود

فرض می‌کنیم کمپلکس  $MX_4^{2-}$  در محلولی تشکیل شده است. اگر الکتروودی از جنس  $M$  در این محلول غوطه‌ور شود، پتانسیل الکتروود به دو صورت قابل محاسبه است:

#### روش 1



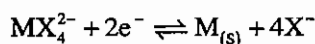
$$\beta_4 = K_{f_1} K_{f_2} K_{f_3} K_{f_4} = \frac{[MX_4^{2-}]}{[M^{2+}][X^-]^4}$$



$$E = E_{M^{2+}/M}^0 - \frac{0.05916}{2} \log [M^{2+}] \quad \text{را جایگزین می‌کنیم}$$

$$E_1 = E_{M^{2+}/M}^0 - \frac{0.05916}{2} \log \beta - \frac{0.05916}{2} \log \frac{[X^-]^4}{[MX_4^{2-}]}$$

#### روش 2



$$E_2 = E_{MX_4^{2-}/M}^0 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{[X^-]^4}{[MX_4^{2-}]}$$

رابطه 1,2 هر دو پتانسیل الکتروود  $M$  را در محلولی مشابه نشان می‌دهند. بنابراین باید مساوی باشند. شرط تساوی عبارت است:

$$E_{MX_4^{2-}/M}^0 = E_{M^{2+}/M}^0 - \frac{0.05916}{2} \log \beta \quad \text{شرط تساوی}$$

رابطه فوق را می‌توان به شکل عمومی زیر نوشت:

$$E_{MX_n^{2-}/M}^0 = E_{M^{2+}/M}^0 - \frac{0.05916}{n} \log \beta$$

به وسیله رابطه مهم فوق می‌توان  $E^0$  یک کمپلکس را از طریق کاتیون آزاد آن تعیین نمود. دیده می‌شود که همیشه  $E^0$  یک کمپلکس از کاتیون آزاد آن منفی‌تر خواهد بود؛ یعنی تمایل یک کمپلکس برای احیا کمتر از کاتیون آزاد آن است.

## ۷-۱- محدودیت‌های پتانسیل الکتروود استاندارد

### ۱- جای‌گزینی غلظت و فعالیت

همان‌طور که ملاحظه شد در تعیین  $E^0$  ها غلظت و فعالیت را یکسان گرفتیم ولی در محلول‌های غلیظ یا محلول‌هایی که به غیر از گونه Ox و Red گونه‌های دیگری نیز حضور داشته باشند، فرض فوق منجر به خطا خواهد شد.

### ۲- وقوع واکنش‌های جانبی از قبیل تفکیک، تجمع، تشکیل کمپلکس، تشکیل رسوب و غیره

در محلول‌های غلیظ یا محلول‌هایی که علاوه بر گونه‌هایی Ox , Red گونه‌های دیگری نیز حضور داشته باشند، احتمال این‌که یکی از واکنش‌های جانبی فوق با گونه‌های Ox و Red اتفاق بیافتد، خیلی زیاد است. پیش‌بینی این واکنش‌ها بسیار مشکل بوده بنابراین کاربرد  $E^0$  ها منجر به خطا خواهد شد.

## ۸-۱- پتانسیل فرمال یا مشروط یا شرطی یا مؤثر $(E')$ «Formal Potential»

پتانسیل فرمال مربوط به شرایط خاصی از عمل می‌باشد و مقدار آن تابع شرایط به کار برده شده می‌باشد. برای مثال داریم:

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.771 \text{ Volt}$$

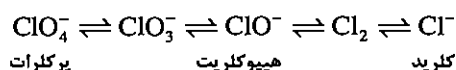
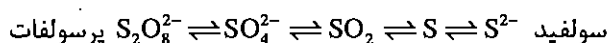
$$E'_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} \left( \begin{matrix} 1\text{M} \\ \text{HClO}_4 \end{matrix} \right) = 0.732 \text{ Volt}$$

$$E'_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} \left( \begin{matrix} 1\text{M} \\ \text{CN}^- \end{matrix} \right) = 0.358 \text{ Volt}$$

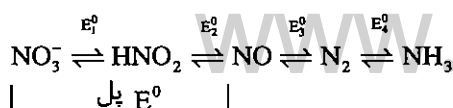
به عبارت دیگر، پتانسیل فرمال، پتانسیل الکتروودی است که در آن غلظت گونه Ox و Red یک فرمال باشد و علاوه بر آن هر گونه دیگری نیز در محیط عمل، وجود داشته باشد همراه با غلظت آن در داخل پرانتز ذکر شود. بنابراین ما مجبوریم در محاسبات از  $E'$  استفاده کنیم که شرایط آن تشابه بیشتری به شرایط محیط واکنش ما داشته باشد.

## ۹-۱- نمودار لاتیمر

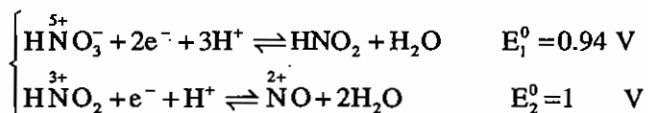
به وسیله نمودار لاتیمر می‌توان گونه‌های مختلف یک عنصر با درجه اکسیداسیون متفاوت را به یکدیگر مربوط ساخت. برای مثال، نمودار لاتیمر دو عنصر گوگرد و کلر به شرح زیر است:



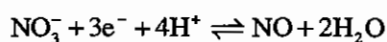
و برای  $\text{N}_2$  خواهیم داشت:



$E^0$  تبدیل‌های فوق در جدول آخر کتاب وجود دارد اما اگر در نمودار لاتیمر پل بزنیم دیگر  $E^0$  را نداریم. برای محاسبه  $E^0$  هر پلی در نمودار لاتیمر به صورت زیر عمل می‌کنیم:



دو واکنش را جمع کنیم واکنش پل به دست می‌آید.



پتانسیل دو واکنش را نمی‌توان مستقیماً جمع زد اما  $\Delta G$  آنها را می‌توان با هم جمع کرد.

$$\Delta G_{\text{پل}} = \Delta G_1 + \Delta G_2 = -nFE_{\text{پل}}$$

$$\Delta G_1 = -nFE_1^0$$

$$\Delta G_2 = -nFE_2^0$$

$$-3 \times E^0 = -2 \times FE_1^0 - 1 \times F \times E_2^0$$

$$E^0 = \frac{2 \times E_1^0 + 1 \times E_2^0}{3} = \frac{2 \times 0.94 + 1 \times 1}{3} = +0.96 \text{ volt}$$

محاسبات فوق، نشان می‌دهد  $E^0$  هر پلی را می‌توان از رابطه لاتیمر به دست آورد.

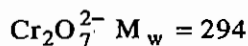
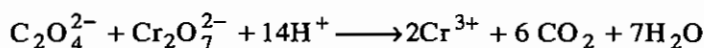
$$E_{\text{پل}}^0 = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0 + n_3 E_3^0 + \dots}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} \quad \text{رابطه لاتیمر}$$

### ۱۰- تست‌های طبقه‌بندی شده مقدمه‌ای بر الکتروشیمی

۱- آهن (II) در محلول اسیدی با محلول پرمنگنات پتاسیم 0.0206 مولار سنجیده شده و 40.2 میلی‌لیتر پرمنگنات مصرف کرده است. چند میلی‌گرم آهن در محلول وجود دارد؟  $Mw_{Fe} = 56$  (۱۳۸۱)

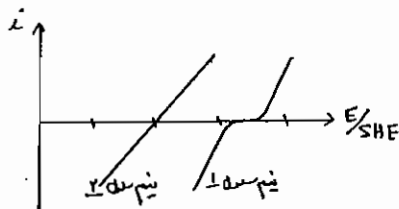
(۱) 0.2319 (۲) 2.319 (۳) 23.19 (۴) 231.9

۲- وزن هم‌ارز دی‌کرومات در واکنش زیر چند گرم است؟ (۱۳۸۱)



(۱) 49 (۲) 98 (۳) 147 (۴) 294

۳- با توجه به منحنی جریان - پتانسیل زیر کدام مورد برای این پیل صحیح است؟



(۱) پیل فوق، اصلاً نمی‌تواند گالوانی باشد.

(۲) اگر نیم سلول 1 آندو نیم سلول 2 کاتد باشد این پیل گالوانی است.

(۳) اگر نیم سلول 1 کاتد و نیم سلول 2 آند باشد این پیل الکتریکی است.

(۴) اگر نیم سلول 1 آندو نیم سلول 2 کاتد باشد این پیل الکتریکی است.

۴- پیل برگشت پذیر به پیلی گفته می‌شود که: (۱۳۶۸)

(۱) با تغییر جهت جریان، نوع واکنشی‌های الکترودی عوض می‌شود.

(۲) با تغییر جریان، جهت واکنش‌ها الکترودی عوض می‌شود.

(۳) دارای رفتار پیل‌های گالوانیک باشد.

(۴) دارای رفتار پیل‌های الکترولیزی باشد.

۵- در پیل‌های گالوانی الکترودی که در آن عمل اکسایش صورت می‌گیرد قطب منفی در حالی که در پیل‌های الکترولیتی عکس

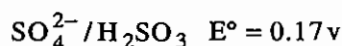
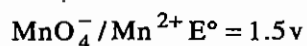
این است. (۱۳۶۷)

(۱) درست (۲) نادرست

۶- در منگانیمتری  $Fe^{2+}$  استفاده از اسید قوی ضرورت دارد. برای این منظور کدامیک از اسیدهای زیر مناسب‌تر است؟ (۱۳۶۹)

(۱) اسید کلریدریک (۲) اسید نیتریک

(۳) اسید سولفوریک (۴) هر سه اسید بالا





۷- کدام یک از موارد زیر نمی‌توانند سبب تغییر پتانسیل یک الکتروود پلاتینی غوطه‌ور در محلول حاوی یون‌های آهن II و III

(سیستم برگشت پذیر) گردد؟ (۱۳۶۹)

(۱) حرارت دادن محلول تا 90°C

(۲) اضافه کردن EDTA به محلول

(۳) دو برابر کردن مساحت سطح الکتروود پلاتین

(۴) عبور یک شدت جریان در داخل سل متشکل از الکتروود پلاتین

۸- کدام مورد نمی‌تواند پتانسیل الکتروود پلاتین را در محلول حاوی یون‌های  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  تغییر دهد؟ (۱۳۸۰)

(۱) اضافه کردن EDTA به محلول

(۲) حرارت دادن به محلول

(۳) عبور شدت جریان از داخل سل

(۴) دو برابر کردن سطح الکتروود

۹- پتانسیل استاندارد برای واکنش  $CuSCN(s) + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + SCN^-$  عبارت است از: (۱۳۷۲)

معلومات: ( $K_{sp} = 4.8 \times 10^{-15}$  برای Cu SCN)

( $E^\circ_{Cu} = 0.521 \text{ v}$ )

(۱) +0.325 (۲) -0.325 (۳) -0.521 (۴) +0.521

۱۰- اگر پتانسیل استاندارد احيای  $Ag^+$  به Ag برابر 0.799 ولت باشد با دانستن این‌که  $K_{sp}AgCl = 1 \times 10^{-10}$  است،  $E^\circ AgCl/Ag$  را معین نمایید.

(۱) 0.3 (۲) 0.4 (۳) 0.2 (۴) 0.1

۱۱- سل زیر برای تعیین  $K_{sp}$  رسوب  $MX_2$  مورد استفاده قرار گرفته است:

$M|MX_2 / \text{sat}, \bar{X} 0.1 \text{ M} || \text{SHE}$

استاندارد

اگر  $E_{\text{Cell}}$  برابر 0.3 ولت باشد مقدار  $K_{sp}MX_2$  را محاسبه نمایید ( $25^\circ\text{C}$ ).

$E^\circ_{M^{2+}/M} = 0.24$

(۱)  $5.5 \times 10^{-20}$  (۲)  $5.5 \times 10^{-21}$  (۳)  $5.5 \times 10^{-12}$  (۴)  $5.5 \times 10^{-17}$

۱۲- در صورتی که پتانسیل پیل زیر برابر +0.204 ولت باشد، (۱۳۶۸)

$M|MX_2(\text{sat}), \bar{X}(0.400\text{M}) || \text{Standard hydrogen Electrode}$

حاصل ضرب حلالیت  $MX_2$  تقریباً عبارت است از:

$M^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons M(s) \quad E^\circ = +0.0118 \text{ v}$

(۱)  $7.50 \times 10^{-5}$  (۲) قابل محاسبه نیست (۳)  $7.74 \times 10^{-9}$  (۴)  $5 \times 10^{-9}$

۱۳- پیلی که واکنش درونی‌اش بصورت  $Ag^+ + CN^- \rightarrow AgSCN(s)$  باشد کدام یک از موارد زیر است؟ (۱۳۶۸)

(۱)  $Ag|Ag^+ || AgSCN(s), SCN^- | Ag$

(۲)  $pt | Ag^+, AgSCN(s) || SCN^-, AgSCN(s) | pt$

(۳)  $Ag|AgSCN(s), SCN^- || Ag^+ | Ag$

(۴) هیچ کدام

۱۴ - پتانسیل پیل  $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 (1.0\text{M}) || \text{CuSO}_4 (0.1\text{M}) | \text{Cu}$  را می‌توان از رابطه  $E = \frac{0.050}{2} \log \frac{1.0}{0.1}$  به دست آورد. (۱۳۶۷)

(۱) درست (۲) نادرست

۱۵ - پیل که واکنش درونی آن به صورت  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} (s)$  باشد کدام یک از موارد زیر است؟ (۱۳۶۷)

(۱)  $\text{Ag} | \text{Ag}^+ || \text{AgCl} (s), \text{Cl}^- | \text{Ag}$

(۲)  $\text{pt} | \text{Ag}^+, \text{AgCl} || \text{Cl}^-, \text{AgCl} (s) | \text{pt}$

(۳)  $\text{Ag} | \text{AgCl} (s), \text{Cl}^- || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$

(۴) هیچکدام

۱۶ - پیل با واکنش درونی  $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4 (s)$  کدام است؟ (۱۳۷۴)

(۱)  $\text{Ag} | \text{Ag}^+ || \text{Ag}_2\text{CrO}_4 (\text{sat'd}), \text{CrO}_4^{2-} | \text{Ag}$

(۲)  $\text{Ag} | \text{CrO}_4^{2-}, \text{Ag}_2\text{CrO}_4 (\text{sat'd}) || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$

(۳)  $\text{Ag} | \text{Ag}^+ || \text{CrO}_4^{2-} | \text{Cr}$

(۴)  $\text{Ag} | \text{Ag}^+ || \text{Ag}_2\text{CrO}_4 (\text{sat'd}), \text{CrO}_4^{2-} | \text{pt}$

۱۷ - پتانسیل پیل زیر 0.52057 است. پتانسیل الکتروود استاندارد نیم واکنش  $\text{AgCl} (s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$  کدام است؟

(۱۳۷۵)

$f_{\text{H}^+} = 0.945, f_{\text{Cl}^-} = 0.939$

$\left[ \text{pt}, \text{H}_2 (1.00 \text{ atm}) | \text{HCl} (3.215 \times 10^{-3} \text{ M}), \text{AgCl} (\text{sat'd}) | \text{Ag} \right]$

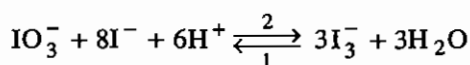
+0.799V (۴)

+0.521V (۳)

+0.222V (۲)

+0.000V (۱)

۱۸ - واکنش زیر در جهت 1، واکنش عملکرد کدام یک از پیل‌ها است؟ (۱۳۷۷)



$\text{pt} | \text{I}_3^-, \text{H}^+ || \text{IO}_3^-, \text{H}^+ | \text{pt}$  (۲)

$\text{pt} | \text{IO}_3^-, \text{I}_3^-, \text{H}^+ || \text{I}_3^-, \text{I}^- | \text{pt}$  (۱)

$\text{pt} | \text{H}^+, \text{IO}_3^- || \text{I}_3^-, \text{H}^+ | \text{pt}$  (۴)

$\text{pt} | \text{I}_3^-, \text{I}^- || \text{IO}_3^-, \text{I}_3^-, \text{H}^+ | \text{pt}$  (۳)

۱۹ - پیل زیر جهت تعیین حاصل ضرب حلالیت نمک کم محلول MX به کار گرفته شده است. (۱۳۷۷)

$\text{M} | \text{MX} (\text{اشباع}), \bar{X} (0.1\text{M}) || \text{SCE} \quad E_{\text{cell}} = +0.10$

$\text{M}^+ / \text{M} \quad E^\circ = 0.80 \text{ v} \quad E_{\text{SCE}} = 0.294 \text{ v}$

مقدار  $K_{\text{sp}}$  نمک MX چقدر است؟

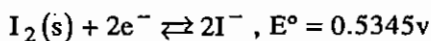
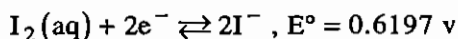
$8.3 \times 10^{-13}$  (۲)

$1.69 \times 10^{-15}$  (۱)

$1.69 \times 10^{-9}$  (۴)

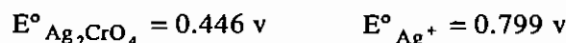
$8.3 \times 10^{-9}$  (۳)

۲۰ - با توجه به اطلاعات مقابل، حلالیت ید در آب را بر حسب مول بر لیتر محاسبه کنید. (۱۳۷۹)



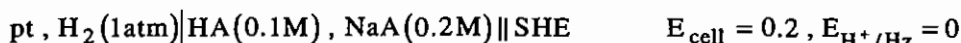
(۱)  $1.5 \times 10^{-5}$  (۲)  $1.3 \times 10^{-3}$  (۳)  $1.7 \times 10^{-2}$  (۴)  $1.0 \times 10^{-1}$

۲۱ - با استفاده از پتانسیل‌های استاندارد زیر،  $K_{sp}(Ag_2CrO_4)$  را محاسبه کنید. (۱۳۸۰)



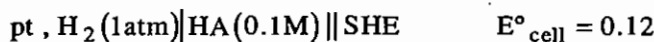
(۱)  $2.9 \times 10^{-23}$  (۲)  $1.13 \times 10^{-13}$  (۳)  $1.13 \times 10^{-12}$  (۴)  $1.06 \times 10^{-6}$

۲۲ - با استفاده از نمودار زیر،  $K_a$  اسید ضعیف HA را به دست آورید.



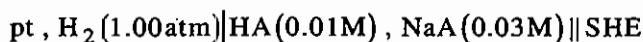
(۱)  $5 \times 10^{-4}$  (۲)  $4 \times 10^{-4}$  (۳)  $9.1 \times 10^{-4}$  (۴)  $8.3 \times 10^{-4}$

۲۳ - با استفاده از نمودار زیر،  $K_a$  را برای HA محاسبه کنید.



(۱)  $9.7 \times 10^{-4}$  (۲)  $1.3 \times 10^{-3}$  (۳)  $2.1 \times 10^{-3}$  (۴)  $3.1 \times 10^{-3}$

۲۴ - پتانسیل پیل زیر برابر با 0.295 ولت است: (۱۳۶۷)



در صورتی که HA یک اسید ضعیف باشد، pH محلول درون آند این پیل برابر است با:

(۱) 5.0 (۲) 10.0

(۳) 7.0 (۴) اطلاعات داده شده کافی نیست.

۲۵ - پتانسیل پیل:  $pt, H_2(1atm) | HA(0.250M), NaA(0.186M) || SCE$  برابر 0.797- است. اگر پتانسیل اتصال در این

پیل برابر صفر فرض شود، ثابت تفکیک HA برابر است با: (۱۳۷۲)

(۱)  $3.3 \times 10^{-13}$  (۲)  $3.3 \times 10^{-12}$  (۳)  $3.3 \times 10^{-11}$  (۴)  $3.3 \times 10^{-10}$

۲۶ - پتانسیل سل زیر 0.213 ولت می‌باشد  $pK_a$  برای اسید ضعیف HA چقدر است؟ (۱۳۷۱)



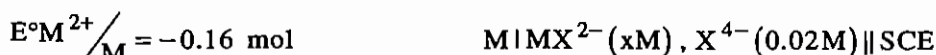
SHE = الکتروود استاندارد هیدروژن

(۱) 2.6 (۲) 5.2 (۳) 7.2 (۴) 6.3

۲۷ - برای تعیین ثابت تشکیل کمپلکس  $MX^{2-}$ ، 10 CC محلول 0.1 مولار  $MCl_2$  را با 20 CC محلول 0.15 مولار  $X^{4-}$

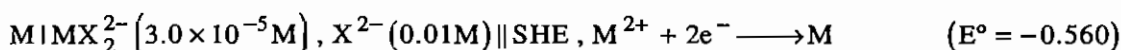
مخلوط کرده و به حجم 100 CC می‌رسانیم. الکترودی از جنس M در این محلول نسبت به SCE پتانسیل 0.758+ ولت را نشان

می‌دهد. ثابت تشکیل کمپلکس را محاسبه کنید.



(۱)  $19 \times 10^5$  (۲)  $5.4 \times 10^{11}$  (۳)  $6 \times 10^8$  (۴)  $18 \times 10^6$

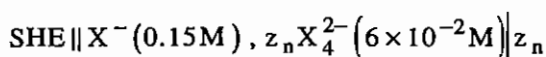
۲۸ - پتانسیل پیل زیر مساوی 0.732 v است:



ثابت تشکیل کمپلکس  $MX_2^{2-}$  برابر است با: (۱۳۷۳)

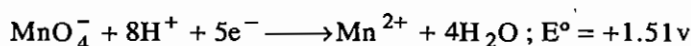
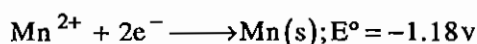
$$4.2 \times 10^5 \text{ (ف)} \quad 4.2 \times 10^4 \text{ (ز)} \quad 2.0 \times 10^3 \text{ (ح)} \quad 2.0 \times 10^5 \text{ (ا)}$$

۲۹ - اگر پتانسیل پیل زیر 1.072- ولت باشد، ثابت تشکیل کمپلکس  $ZnX_4^{2-}$  را محاسبه کنید. (۱۳۷۸)



$$0.33 \times 10^{24} \text{ (ف)} \quad 2.1 \times 10^{11} \text{ (ز)} \quad 3.3 \times 10^6 \text{ (ح)} \quad 3.3 \times 10^{12} \text{ (ا)}$$

۳۰ - با توجه به پتانسیل‌های احیاء استاندارد نیمه واکنش‌های زیر:



پتانسیل احیاء استاندارد نیمه واکنش  $MnO_4^- + 8H^+ + 7e^- \longrightarrow Mn(s) + H_2O$  برابر است با: (۱۳۷۸)

$$0.741 v \text{ (ف)} \quad 0.632 v \text{ (ز)} \quad 0.370 v \text{ (ح)} \quad 2.690 v \text{ (ا)}$$

۳۱ - در صورتی که بدانیم در  $pH=0$ ،  $\frac{E^\circ_{VO_2^+}}{VO^{2+}} = 1$ ، معادله پتانسیل فرمال سیستم  $VO_2^+ / VO^{2+}$  بر حسب متغیر  $pH$  مساوی است با: (۱۳۶۵)

$$E = 1 - 0.018 pH \text{ (ف)} \quad E = 1 - 0.06 pH \text{ (ز)} \quad E = 1 - 0.12 pH \text{ (ح)} \quad E = 1 \text{ (ا)}$$

۳۲ - معادله پتانسیل استاندارد مشروط (ظاهری) دستگاه  $NO_3^- / NO$  نسبت به  $pH$  برابر است با: (۱۳۷۲)

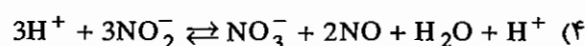
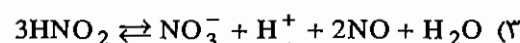
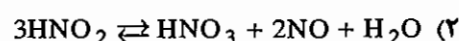
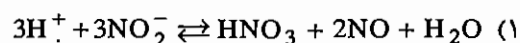
(اطلاعات: در  $pH=0$ ، پتانسیل استاندارد زوج‌های  $NO_3^- / HNO_2$  و  $HNO_2 / NO$  به ترتیب عبارتند از: 0.94 و یک ولت)

$$E_0 = 0.96 - 0.06 pH \text{ (ز)} \quad E_0 = 0.98 - 0.06 pH \text{ (ا)}$$

$$E'_0 = 0.96 - 0.08 pH \text{ (ف)} \quad E'_0 = 0.98 - 0.08 pH \text{ (ح)}$$

۳۳ - پتانسیل استاندارد دستگاه‌های  $NO_3^- / HNO_2$  و  $HNO_2 / NO$  به ترتیب 0.94 و 1 ولت می‌باشد واکنش دیسموتاسیون

(تسهیم نامتناسب)  $HNO_2$  در  $pH=0$  بر وفق کدام فرمول صورت می‌گیرد؟ (۱۳۷۴)

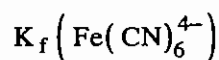
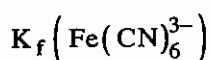


۳۴- در صورتی که  $E^\circ_{\frac{Mn^{3+}}{Mn^{2+}}} = 1.51\text{v}$  ,  $E^\circ_{\frac{Mn^{2+}}{Mn^\circ}} = -1.19\text{v}$  باشد  $E^\circ_{\frac{Mn^{3+}}{Mn^\circ}}$  چه مقدار است؟ (۱۳۸۱)

- (۱) -0.87 (۲) -0.62 (۳) +0.61 (۴) +1.83

۳۵- در حضور یون  $CN^-$  مازاد، پتانسیل استاندارد زوج  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  از مقدار 0.771 به 0.356 ولت کاهش می‌یابد کدام یک از

موارد زیر در مورد ثابت‌های تشکیل کمپلکس‌های سیانیدی  $Fe^{3+}$  و  $Fe^{2+}$  صحیح است؟ (۱۳۷۷)



$$kf_1 = kf_2 \quad (۲)$$

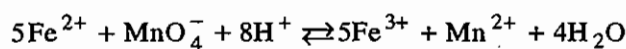
$$kf_1 < kf_2 \quad (۱)$$

(۴) اطلاعات داده شده برای پاسخگویی کافی نیست.

$$kf_1 > kf_2 \quad (۳)$$

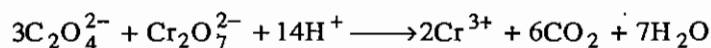
## پاسخ نامه تشریحی فصل مقدمه‌ای بر الکتروشیمی

۱ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.



$$0.0206 \frac{\text{mol}}{\text{lit}} \times 40.2 \text{ mlit} \times 5 \times 56 = 231.87 \text{ mg}$$

۲ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.



$$\text{eq} = \frac{\text{M.w}}{n} = \frac{294}{6} = 49$$

۳ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

۴ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۵ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

۶ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

آنیون اسید مورد استفاده، نباید در واکنش اکسیداسیون و احیاء ایجاد مزاحمت کند. در این تیتراسیون  $\text{KMnO}_4$  اکسیدکننده و  $\text{Fe}^{2+}$  احیاء کننده می‌باشند. با مقایسه  $E^\circ \text{MnO}_4^-$  و  $E^\circ \text{Fe}^{2+}$  با آنیون‌های کلرید، نیترات و سولفات کاملاً آشکار است که فقط آنیون سولفات است که با هیچ کدام از تیرانت‌ها یا تیترونده‌ها واکنشی ندارد.

۷ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۸ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

۹ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$E^\circ_{\text{CuSCN}} = E^\circ_{\text{Cu}^+} + \frac{0.05916}{n} \log \text{ksp}$$

$$E^\circ_{\text{CuSCN}} = 0.521 + \frac{0.05916}{1} \log 4.8 \times 10^{-15} = 0.326$$

۱۰ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$E^\circ_{\text{AgCl}} = 0.799 + \frac{0.05916}{1} \log 1 \times 10^{-10} = 0.2$$

۱۱ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a \Rightarrow 0.204 = 0 - E_a \Rightarrow E_a = -0.204$$

$$E_a = E^\circ_{\text{MX}_2/\text{M}} - \frac{0.05916}{n} \log [X^-]^2 \Rightarrow -0.204 = E^\circ_{\text{MX}_2/\text{M}} - \frac{0.05916}{2} \log (0.4)^2$$

$$\Rightarrow E^\circ_{\text{MX}_2/\text{M}} = -0.228$$

$$E_{MX_2/M} = E_{M^{2+}/M} + \frac{0.05916}{2} \log k_{sp} \Rightarrow -0.228 = 0.0118 + \frac{0.05916}{2} \log k_{sp}$$

$$\Rightarrow k_{sp} = 7.82 \times 10^{-9}$$

۱۲ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۱۳ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۱۴ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$E_{cell} = E_c - E_a = \left( E^\circ - \frac{0.05416}{2} \log \frac{1}{0.1} \right) - \left( E^\circ - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{1} \right)$$

$$\Rightarrow E_{cell} = \frac{0.05916}{2} \log \frac{0.1}{1}$$

۱۵ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۱۶ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۱۷ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$E_{cell} = E_c - E_a = \left( E^\circ_{AgCl/Ag} - \frac{0.05916}{1} \log (f_{Cl^-} [Cl^-]) \right) - \left( E^\circ_{H^+/H_2} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{pH_2}{(F_{H^+} [H^+])^2} \right)$$

$$\Rightarrow 0.5205 = E^\circ_{AgCl/Ag} - \frac{0.05916}{1} \log (0.939 \times 3.215 \times 10^{-3}) - \left( 0 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{(0.945 \times 3.215 \times 10^{-3})^2} \right)$$

$$\Rightarrow E^\circ_{AgCl/Ag} = 0.222$$

۱۸ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۱۹ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$E_{cell} = E_c - E_a$$

$$0.1 = 0.244 - \left( E^\circ_{MX/M} - \frac{0.05916}{1} \log [X^-] \right) \Rightarrow E^\circ_{MX/M} = 0.08484$$

$$0.8484 = 0.8 + \frac{0.05916}{1} \log k_{sp} \Rightarrow k_{sp} = 8.16 \times 10^{-19}$$

۲۰ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- \quad E_1 = 0.6197 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{[I^-]^2}{[I_2(aq)]}$$

$$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- \quad E_2 = 0.5345 - \frac{0.05916}{2} \log [I^-]^2$$

$$\Rightarrow E_1 = E_2 \Rightarrow [I_2(aq)] = 1.32 \times 10^{-3}$$

۲۱ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$0.446 = 0.799 + \frac{0.05916}{2} \log k_{sp}$$

$$k_{sp} = 1.13 \times 10^{-12}$$

۲۲ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$E_{cell} = E_c - E_a \Rightarrow 0.2 = 0 - E_a \Rightarrow E_a = -0.2$$

$$E_a = -0.2 = E_{H^+/H_2}^\circ - \frac{0.05916}{2} \log \frac{PH_2}{[H^+]^2} = 0 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[H^+]^2}$$

$$[H^+] = 4.16 \times 10^{-4} \Rightarrow k_a = \frac{4.16 \times 10^{-4} \times 0.2}{0.1} = 8.3 \times 10^{-4}$$

۲۳ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$E_{cell} = E_c - E_a \Rightarrow 0.12 = 0 - E_a \Rightarrow E_a = -0.12$$

$$E_a = -0.12 = 0 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[H^+]^2} \Rightarrow [H^+] = 9.3 \times 10^{-3}$$

$$k_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(9.3 \times 10^{-3})^2}{0.01 - 9.3 \times 10^{-3}} = 9.7 \times 10^{-4}$$

۲۴ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$E_{cell} = E_c - E_a \Rightarrow 0.295 = 0 - \left( 0 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[H^+]^2} \right) \Rightarrow PH = 4.99$$

۲۵ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$E_{cell} = E_c - E_a \quad -0.797 = \left( 0 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[H^+]^2} \right) - 0.244$$

$$\Rightarrow [H^+] = 4.49 \times 10^{-10} \Rightarrow k_a = \frac{4.49 \times 10^{-10} \times 0.186}{0.25} = 3.34 \times 10^{-10}$$

$$pka = 5.2$$

۲۶ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۲۷ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$E_{cell} = E_c - E_a \Rightarrow 0.758 = 0.244 - \left( E_{M^{2+}/M}^\circ - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[M^{2+}]} \right)$$

$$\Rightarrow [M^{2+}] = 9.3 \times 10^{-13} \Rightarrow k_f = \frac{(0.01)^2}{9.2 \times 10^{-13} \times 0.02} = 5.4 \times 10^{+11}$$



۲۸ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a \Rightarrow 0.732 = 0 - \left( E^\circ_{M^{2+}/M} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[M^{2+}]} \right)$$

$$[M^{2+}] = 1.53 \times 10^{-6} \Rightarrow k_f = \frac{[MX_2^{2-}]}{[M^{2+}][X^-]^2} = \frac{3 \times 10^{-5}}{1.53 \times 10^{-6} \times (0.01)^2}$$

$$k_f = 195821.76 = 2 \times 10^5$$

۲۹ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a$$

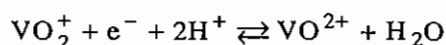
$$-1.072 = \left( E^\circ_{ZnX_4^{2-}/Zn} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{[X^-]^4}{[ZnX_4^{2-}]} \right) - 0$$

$$\Rightarrow E^\circ_{ZnX_4^{2-}/Zn} = -1.13 \text{ Volt}$$

۳۰ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$E^\circ = \frac{n_1 E^\circ_1 + n_2 E^\circ_2}{n_1 + n_2} = \frac{2 \times (-1.18) + 5 \times (1.51)}{7} = 0.741$$

۳۱ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

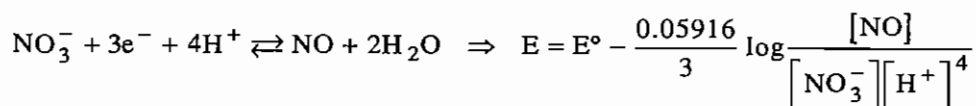


$$E = E^\circ - \frac{0.05916}{1} \log \frac{[VO^{2+}]}{[VO_2^+][H^+]^2} = E^\circ - \frac{0.05916}{1} \log \frac{[VO^{2+}]}{[VO_2^+]} - \frac{0.05916}{1} \log \frac{1}{[H^+]^2}$$

$$\Rightarrow E' = 1 - 2 \times 0.05916 \text{ pH} = 1 - 0.118 \text{ pH} \approx 1 - 0.12 \text{ pH}$$

۳۲ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$E^\circ = \frac{n_1 E^\circ_1 + n_2 E^\circ_2}{n_1 + n_2} = \frac{2 \times 0.94 + 1}{3} = 0.96$$



$$\Rightarrow E' = 0.96 - \frac{0.05916}{3} \times 4 \times \text{pH} = 0.96 - 0.08 \text{ pH}$$

۳۳ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

اسید نیتریک یک اسید قوی است که به شکل تفکیک شده ظاهر می‌شود. در صورتی که اسید نیترو و یک اسید ضعیف بوده و به صورت ملکولی در تعادلها وارد می‌شود.

$$E^{\circ} = \frac{1 \times 1.51 + 2 \times (-1.19)}{3} = -0.29$$

۳۴ - هیچ کدام، گزینه‌ها اشتباه هستند.

۳۵ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$E = E^{\circ} + \frac{0.05916}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$0.356 = 0.771 + \frac{0.05916}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

جمله (۱)

باید جمله (۱) منفی باشد. بنابراین  $K_f(\text{Fe}^{2+}) < K_f(\text{Fe}^{3+})$  خواهد بود.

## فصل دوم

### پتانسیومتری

شامل روش‌هایی است که در آن‌ها با اندازه‌گیری میزان پتانسیل، غلظت و ماهیت یک یا چند گونه شناسایی می‌شود. برای یک اندازه‌گیری پتانسیومتری داشتن سه وسیله زیر ضروری است:

- ۱- یک الکتروود مرجع مناسب (الکتروود شاهد) (Reference electrode)
- ۲- یک الکتروود شناساگر مناسب (حسگر) (Indicator electrode)
- ۳- یک وسیله سنجش پتانسیل مثل پتانسیومتر یا pH متر

#### ۲-۱- الکتروودهای مرجع

وظیفه یک الکتروود مرجع، ایجاد یک پتانسیل ثابت و پایدار در سیستم است که بتوان تغییرات پتانسیل الکتروود شناساگر را نسبت به آن سنجید.

الکتروودهای مرجع به طور کلی به ۲ دسته تقسیم می‌شوند:

#### a. الکتروود مرجع اولیه

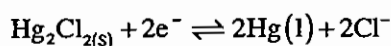
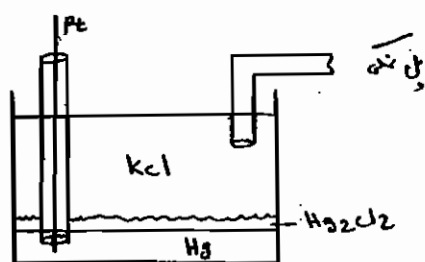
الکتروود مرجع اولیه یا SHE، بهترین، پایدارترین و قابل اعتمادترین الکتروود مرجع می‌باشد. ولی این الکتروود حجم بزرگی داشته، قیمت بالایی دارد و برای کار با آن به گاز هیدروژن خالص نیاز است. به اکسیژن هوا بسیار حساس بوده و در مقابل اکسید کننده‌ها و احیا کننده‌های قوی، دچار خطا شده و در کنار سیانورها فاسد خواهد شد. بنابراین به علت مشکلات کار با آن مجبوریم از الکتروودهای مرجع ثانویه استفاده کنیم.

#### b. الکتروود مرجع ثانویه

دو نوع از الکتروودهای مرجع ثانویه متداول عبارتند از:

(Saturated Calomel electrode) (SCE) الکترود کالومل اشباع (I)

الکترود جیوه‌ای از طریق سیستم پلاتین با مدار الکتریکی مرتبط می‌شود. سیم پلاتین هرگز نباید با محلول در تماس باشد زیرا پتانسیل اضافه ایجاد می‌کند.



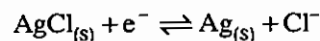
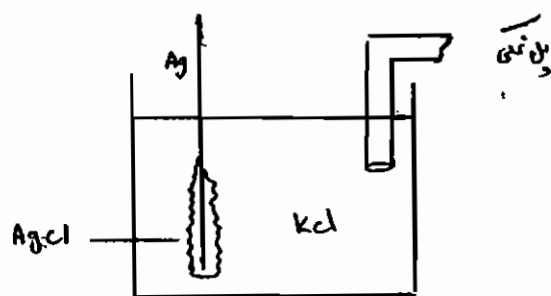
$$E = E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - \frac{0.05916}{2} \log [\text{Cl}^-]^2 \quad E = E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - 0.05916 \log [\text{Cl}^-]$$

همان‌طور که ملاحظه می‌شود، پتانسیل این الکترود فقط تابع دما و غلظت یون کلرید است. در غلظت یون کلرید ثابت، پتانسیل ثابت خواهد بود.

$[\text{Cl}^-] = 3.5 - 4 \text{ molar}$  (اشباع) = Saturated Calomel electrode = SCE

$[\text{Cl}^-] = 1 \text{ molar}$  = Normal Calomel Electrode = NCE

$[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ molar}$  = الکترود کالومل دسی نرمال = DCE



$$E = E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - \frac{0.05916}{1} \log [\text{Cl}^-]$$

بنابراین، پتانسیل الکترود فقط تابع دما و غلظت یون کلرید است. چنان‌چه غلظت کلرید ثابت باشد پتانسیل ثابت خواهد بود. در دمای  $25^\circ\text{C}$  و غلظت کلرید 1M، پتانسیل الکترود 0.222 ولت است.

در نتیجه سه نوع الکترود کالومل SCE, NCE, DCE وجود

دارد.

پتانسیل الکترود SCE در دمای  $25^\circ\text{C}$ ، 0.244 ولت می‌باشد.

(II) الکترود مرجع نقره - کلرید نقره (Ag/AgCl)

## ۲-۲- الکترودهای شناساگر

وظیفه یک الکتروده شناساگر، ایجاد یک پتانسیل متناسب با غلظت و ماهیت گونه آنالیت است. این پتانسیل نسبت به مرجع سنجش شده و به عنوان یک پارامتر تجزیه‌ای در آنالیز کیفی و کمی گونه‌ها به کار گرفته می‌شود.

الکترودهای شناساگر از نظر جنس به ۲ دسته تقسیم می‌شوند:

(a) الکترودهای شناساگر فلزی Metal indicator electrode

(b) الکترودهای شناساگر غشایی Membrane indicator electrode

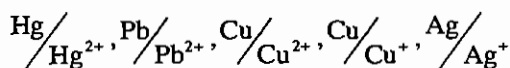
### ۲-۲-۱- الکترودهای فلزی

الکترودهای شناساگر فلزی، شامل یک تیغه فلزی می‌باشند که در آن‌ها انتقال الکترون صورت می‌گیرد. الکترودهای شناساگر فلزی بر اساس مکانیسم عمل به ۴ دسته تقسیم می‌شوند:

(I) الکترودهای شناساگر فلزی نوع اول یا مرتبه اول «One order electrode»  $(M/M^{n+})$

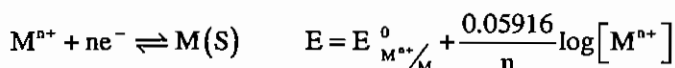
در الکترودهای فلزی نوع اول، فلز، شناساگر یون خودش می‌باشد.

برای مثال:



الکترودهای نوع اول نباید در محلول مورد اندازه‌گیری حل شده یا اکسیده شود. بنابراین این الکترودها را معمولاً فلزات نجیب تشکیل می‌دهند.

مکانیسم عمل این الکتروده عبارت است از:



همان‌طور که مشاهده می‌شود، پتانسیل الکترودهای فلزی نوع اول رابطه مستقیم با لگاریتم غلظت گونه آنالیت دارد.  $\frac{0.05916}{n}$  یا شیب در

این رابطه حساسیت (حساسیت کالیبراسیون = Calibration Sensitivity) می‌باشد. یعنی هر چه شیب منحنی بیشتر باشد تغییرات پتانسیل نسبت به غلظت بیشتر خواهد بود. هر چه شیب تندتر باشد حساسیت روش، بیشتر خواهد بود.

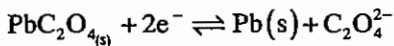
همان‌طور که مشاهده می‌شود، شیب یا حساسیت، فقط تابع دما و تعداد الکترون مبادله شده می‌باشد.

(II) الکترودهای شناساگر فلزی نوع دوم یا مرتبه دوم  $(M/MX/X^{-})$

الکترودهای شناساگر فلزی نوع دوم، شناساگر آنیونی است که با آن رسوب کم محلول یا کمپلکس پایدار تشکیل می‌دهد. برای مثال:

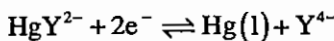


مکانیزم عمل این الکترودها عبارت است از:



$$E = E^0_{\text{PbC}_2\text{O}_4/\text{Pb}} - \frac{0.05916}{2} \log[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

و یا:



$$E = E^0_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}} + \frac{0.05916}{2} \log[\text{HgY}^{2-}] - \frac{0.05916}{2} \log[\text{Y}^{4-}]$$

اگر فرض کنیم غلظت کمپلکس ثابت باشد، لگاریتم آن را با  $E^0$  جمع کرده به آن  $E^{0'}$  می‌گوییم.

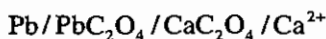
$$E = E^{0'} - \frac{0.05916}{2} \log[\text{Y}^{4-}]$$

برای ثابت نگه داشتن غلظت کمپلکس خودمان مقداری از آن را در داخل محلول می‌ریزیم.

### (III) الکترودها شناساگر فلزی نوع سوم یا مرتبه سوم ( $M/\text{MX}/\text{NX}/\text{N}^{n+}$ )

الکترودها نوع سوم وقتی استفاده می‌شود که برای شناسایی یک یون، فلز مناسبی نداشته باشیم. مثل یون‌های  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{k}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  و غیره. برای مثال، در سنجش یون کلسیم، چنان‌چه تیغه کلسیمی را در محلول آبکی غوطه‌ور سازیم به شدت اکسید خواهد شد. برای سنجش این گونه کاتیون‌ها از یک فلز نجیب و به طریق غیر مستقیم عمل می‌شود.

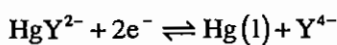
برای مثال:



در این الکترودها  $\text{MX}$  و  $\text{NX}$  هر دو رسوب کم محلول یا کمپلکس پایدار با آنیون مشترک می‌باشد.

مکانیزم عملکرد این الکترودها به صورت زیر است:

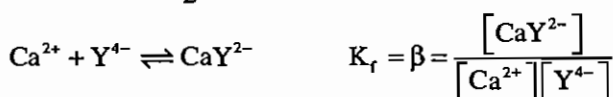
چگونه می‌تواند الکترودها نوع اول یا نوع دوم باشد ما در این جا آن را نوع دوم فرض می‌کنیم.



$$E_{\text{Hg}} = E^0_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}} + \frac{0.05916}{2} \log[\text{HgY}^{2-}] - \frac{0.05916}{2} \log[\text{Y}^{4-}]$$

اگر  $[\text{HgY}^{2-}]$  ثابت فرض می‌شود.

$$E_{\text{Hg}} = E^{0'} - \frac{0.05916}{2} \log[\text{Y}^{4-}]$$



اگر  $[\text{Y}^{4-}]$  را در معادله قبل جایگزین کنیم.

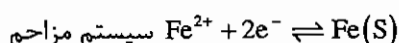
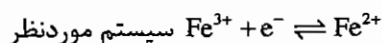
$$E_{\text{Hg}} = E^{0'} + \frac{0.05916}{2} \log \beta - \frac{0.05916}{2} \log[\text{CaY}^{2-}] + \frac{0.05916}{2} \log[\text{Ca}^{2+}]$$

ثابت پایداری و  $[\text{CaY}^{2+}]$  ثابت است، سه ثابت را با هم جمع می‌کنیم و  $E^{0'}$  می‌گوییم.

$$E_{\text{Hg}} = E^{0''} + \frac{0.05916}{2} \log[\text{Ca}^{2+}]$$

#### IV) الکتروود شناساگر فلزی نوع صفر (بی‌اثر) یا اکسید احیایی (Zero order or Inert Electrode)

از این الکتروود وقتی استفاده می‌شود که گونه‌های Ox, Red هر دو محلول باشند مثل تیتراسیون‌های اکسیداسیون احیاء. الکتروودهای بی‌اثر هیچ دخالتی در پتانسیل یک سیستم نمی‌کنند و فقط پتانسیل سیستم را سنجش می‌نمایند. در اندازه‌گیری پتانسیل سیستم  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  چنانچه از تیغه آهن استفاده کنیم خواهیم داشت:



الکتروودهای نوع صفر مثل پلاتین، طلا، تنگستن، گرافیت و... می‌باشند.

#### ۲-۲-۲ الکتروود شناساگر غشایی

در الکتروودهای شناساگر فلزی، انتقال الکترون رخ می‌دهد ولی در الکتروودهای شناساگر غشایی، فقط انتقال یون صورت می‌گیرد. بنابراین، رابطه نرنست الکتروودهای فلزی در این جا صادق نمی‌باشد.

در این نوع الکتروودها از یک غشا، خاص و انتخاب‌گر استفاده می‌شود. به همین علت به این الکتروود، الکتروود انتخاب‌گر یون ( یون گزین، Ion – selective electrode یا الکتروود یون ویژه، Ion Specific electrode ) گفته می‌شود.

در این نوع الکتروود، وابسته به جنس غشا مکانیسم عمل متفاوت بوده و معمولا حساس یا تراوا، نسبت به یک یون خاص می‌باشند. الکتروودهای شناساگر غشایی را وابسته به جنس غشا به پنج دسته تقسیم می‌کند:

I) الکتروودهای شیشه‌ای glass membrane electrode

II) الکتروودهای غشا جامد یا حالت جامد Solid membrane electrode State

III) الکتروودهای غشا مایع liquid membrane electrode

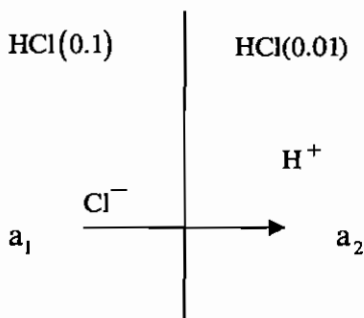
IV) الکتروودهای حساس به گاز یا گازسنج Gas – Sensing electrode

V) الکتروودهای آنزیمی یا بیوسنسورها: Enzyme Electrode or Biosensor

#### ۲-۳ پتانسیل اتصال مایع (E<sub>J</sub>) «Liquid Junction Potential»

پتانسیل اتصال مایع، پتانسیلی است که در فصل مشترک دو محلول با غلظت و خصوصیات متفاوت تشکیل می‌شود. این دو محلول توسط غشایی تراوا، نسبت به همه یون‌ها از یکدیگر جدا می‌شوند. غشا، مانعی است از مخلوط شدن مایع‌ها، در مورد این غشاها که نسبت به همه یون‌ها تراوا می‌باشند (مثل شیشه متخلخل، سرامیک متخلخل، سفال، پشم شیشه، پنبه و...) دو قانون کلی وجود دارد که به قوانین فیکس (ficks) معروفند:

- ۱- جهت حرکت کلی یون‌ها همیشه از جهت غلیظ به رقیق می‌باشد.
- ۲- عامل تحرک یونی نقش تعیین کننده‌ای در مقدار پتانسیل اتصال دارد.



برای مثال:

تحرک یونی  $H^+$  تقریباً پنج برابر  $Cl^-$  است. بنابراین پس از مدتی  $H^+$  در یک طرف غشا و  $Cl^-$  در طرف دیگر تجمع خواهد کرد و پتانسیل اتصال مایع را به وجود می‌آورد. ایجاد این پتانسیل، از عبور و مرور بیشتر یون‌ها جلوگیری می‌کند. پتانسیل فوق در پل‌های نمکی پیل‌های الکتروشیمیایی تشکیل شده و بر پتانسیل پیل‌ها اثر می‌گذارد و بنابراین، خواهیم داشت:

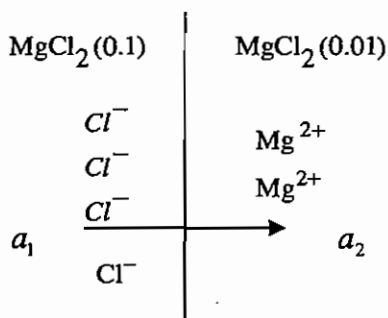
$$E_{cell} = E_c - E_a + E_j$$

پتانسیل اتصال، می‌تواند به پتانسیل یک پیل گالوانیک یا الکترولیتیک افزوده شده یا از آن کم شود.

در پل‌های نمکی U شکل قدیمی که از یک شیشه U شکل پر شده با محلول الکترولیت تهیه می‌شوند دو  $E_j$  در دو سر پل نمکی به وجود می‌آید این  $E_{j1}$ ,  $E_{j2}$  معمولاً مخالف یکدیگر بوده و همدیگر را تضعیف می‌کنند.

$$\Delta E_j = E_{j1} - E_{j2}$$

از طرفی، چنانچه پل نمکی توسط KCl اشباع پر شده باشد، تحرک یونی  $Cl^-$ ,  $K^+$  تقریباً برابر می‌باشد و  $E_j$  ذاتاً صفر یا نزدیک صفر خواهد بود. بنابراین پل‌های نمکی قدیمی ایده‌آل‌تر از پل‌های نمکی فیلتری یا اسفنجی فعلی عمل می‌کنند.



## ۲-۲- پتانسیل مرزی (E<sub>b</sub>) «Bondary Potential»

ایجاد پتانسیل مرزی، دقیقاً مشابه با پتانسیل اتصال است و از همان قوانین پیروی می‌کند با این تفاوت که در این‌جا غشا، فقط نسبت به یک یون خاص، حساس یا تراوا می‌باشد. برای مثال: (غشاء تراوا نسبت به یون منیزیم)

تغییر انرژی آزاد گیبس غشاء  $\Delta G = -nFE_b$

$a_1$  اکتیویته گونه مورد نظر در طرف غلیظ و  $a_2$  اکتیویته در طرف رقیق





a - پتانسیل تعویض یونی یا پتانسیل نفوذی «Difusion Potential»

این پتانسیل، از اختلاف در تعداد یونهای  $H^+$  نفوذ کرده به داخل سطح خارجی و داخلی غشا شیشه‌ای به وجود می‌آید. ولی معمولاً تعداد این یونها مساوی بوده و یا در صورت اختلاف معمولاً ثابت خواهد بود. پتانسیل فوق در صورت وجود، از محلولی به محلول دیگر تغییر نخواهد کرد.

b - پتانسیل مرزی ( $E_b$ )

این پتانسیل از اختلاف در تعداد یونهای  $H^+$  جذب سطحی شده در سطح داخلی و خارجی غشا شیشه‌ای به وجود می‌آید. یعنی  $V_2$ : تعداد یونهای  $H^+$  جذب سطحی شده در طرف بیرونی غشاء که رابطه مستقیم یا اکتیویته  $H^+$  در محلول بیرونی دارد.  $V_1$ : تعداد یونهای  $H^+$  جذب سطحی شده در طرف داخلی غشاء که رابطه مستقیم با اکتیویته  $a_{H^+}$  در محلول داخلی دارد.

$$E_b = V_2 - V_1$$

$$E_b = V_2 - V_1 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

$$E_{cell} = E_c - E_a + E_j \Rightarrow$$

$$E_{cell} = \left( E_b + E_{Ag/AgCl} + E_{asymmetric} \right) - \left( E_{Ag/AgCl} \right) + E_j$$

$E_j$  ← ثابت،  $\left( E_{Ag/AgCl} \right)$  ← مرجع خارجی و ثابت،  $E_{asymmetric}$  ← پتانسیل نامتقارن و ثابت،  $E_{Ag/AgCl}$  ← مرجع داخلی و ثابت

همه پتانسیل‌های ثابت را Constant می‌نامیم.

$$E_{cell} = \text{Constant} + E_b = \text{Constant} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H^+}}$$

غلظت  $a_{H^+}$  / رقیق  $a_{H^+}$

$$E_{cell} = \text{Constant} + \frac{0.05916}{2} \log \frac{a_{H^+}}{a_{H^+}}$$

(محلول بیرونی)  $a_{H^+}$  / (محلول درونی)  $a_{H^+}$

اکتیویته محلول داخلی الکتروود، همواره ثابت می‌باشد. بنابراین:

$$E_{cell} = \text{const} + 0.05916 \log a_{H^+} \text{ بیرونی}$$

نحوه اثبات رابطه فوق، نشان می‌دهد که می‌توان رابطه نرنست را برای تمام الکتروودهای غشایی به صورت زیر نوشت:

$$E_{cell} = \text{Constant} \mp \frac{0.05916}{n} \log a_x$$

$E_{cell}$ : پتانسیل پیل Constant: عدد ثابت n: بار یون  $a_x$ : اکتیویته گونه مورد اندازه‌گیری

در این رابطه (+) برای اندازه‌گیری کاتیون‌ها و (-) برای اندازه‌گیری آنیون‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد.

رابطه فوق، فقط وقتی صحیح است که الکتروود شناساگر، کاتد باشد. اگر الکتروود شناساگر، آند بود، جای مثبت و منفی عوض خواهد شد.

## پتانسیل نامتقارنی (asymmetric Potential)

انتظار داریم وقتی که دو محلول با اکتیویته کاملاً یکسان از  $H^+$  دو طرف یک غشاء شیشه‌ای قرار گیرد، پتانسیل غشا صفر شود؛ در صورتی که در عمل حتی با وجود دو محلول کاملاً یکسان در دو سمت غشاء پتانسیل غشاء صفر نخواهد شد به این پتانسیل، پتانسیل نامتقارنی گفته می‌شود.

این پتانسیل ناشی از موارد زیر می‌باشد:

۱- مشکلات به وجود آمده در غشاء شیشه‌ای در هنگامی که غشاء ساخته می‌شود مثل نقایص کریستالی یا غیر یکنواختی‌هایی که از مرحله ساخت ناشی شده است.

۲- مشکلات به وجود آمده در سطح غشای شیشه‌ای ناشی از حملات فیزیکی در هنگام استفاده

۳- مشکلات بوجود آمده در سطح غشای شیشه‌ای ناشی از حملات شیمیایی در هنگام استفاده

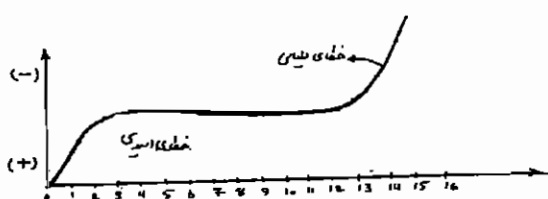
## خطای قلیایی و اسیدی در الکترودهای شیشه‌ای

عملکرد یک الکتروده شیشه‌ای را می‌توان توسط نمودار زیر نمایش داد.

ناحیه‌ای که یک الکتروده، بدون خطا کار می‌کند، وابسته به جنس غشاء شیشه‌ای می‌باشد. الکتروده ساخته شده از Corning 015 معمولاً از pH 1 تا 11 عملکرد صحیحی دارد. الکترودهای امروزی متروم (Metrohm) معمولاً عملکردی صحیح از 1-13 دارند.

در pH های بالا غلظت  $H^+$  ناچیز است. بنابراین یون‌های تک بار مثبتی مثل  $Li^+, K^+, Na^+, NH_4^+, Ag^+$  و تقریباً همه کاتیون‌های قلیایی می‌توانند بر روی سطح شیشه، جذب سطحی شده و ایجاد مزاحمت کنند. (لازم به تذکر است که چون سایت فعال روی سطح غشاء یک بار منفی است  $Si-O^-$  یون‌های با بار بیشتر از 1 مزاحمتی نخواهند داشت) بنابراین الکتروده، pH محلول را کمتر از مقدار واقعی نشان می‌دهد به این خطای منفی، خطای قلیایی گفته می‌شود. در ضمن، چنان‌چه به ترکیب شیشه، ماده‌ای مثل  $Al_2O_3$  افزوده شود؛ حلالیت شیشه در آب کاهش خواهد یافت. بنابراین، لایه زله‌ای تشکیل نشده یا بسیار ضعیف تشکیل می‌شود و حساسیت الکتروده نسبت به  $H^+$  کم و نسبت به  $Na^+$  بیشتر خواهد شد. یعنی خطای قلیایی افزوده خواهد شد.

از طرفی در pH های پایین، چون غلظت  $H^+$  بالا می‌باشد ضریب اکتیویته  $H^+$  از واحد دور شده و فعالیت کمتر از غلظت می‌شود، چون الکتروده شیشه فقط فعالیت را می‌سنجد، pH را بیشتر از مقدار واقعی نشان خواهد داد. به این خطای مثبت، خطای اسیدی گفته می‌شود.



### ۲-۲-۲-۲- الکترودهای غشاء جامد (حالت جامد)

غشا در این الکترودها، جامد و شامل یک بلور یا قرصی از ترکیبات معدنی می‌باشد. معروفترین الکترودها غشا جامد، الکترودها شناساگر یون فلورید است که در صنایع بهداشتی، دارویی و غذایی کاربرد مهمی دارد. جنس غشاء در این الکترودها لانتانیوم فلورید ( $\text{LaF}_3$ ) می‌باشد، که به صورت بلور یا قرص به کار می‌رود.

چون مقاومت الکتریکی  $\text{LaF}_3$  بالا می‌باشد، مجبوریم آن را دوپینگ (Dopping) کنیم.

به وارد کردن یک جز ناخالص در یک بستر خالص Dopping می‌گویند. معمولاً نسبت دوپینگ  $\frac{1}{10^6}$  می‌باشد.  $\text{LaF}_3$  را معمولاً

توسط فلورید یورویوم  $\text{EuF}_2$  دوپینگ می‌کنند. این ترکیب، با افزودن  $\text{Eu}^{2+}$  که دانسیته بار بالایی دارد به شبکه  $\text{LaF}_3$ ، هدایت الکتریکی آن را می‌افزاید.

چون  $\text{LaF}_3$  یک رسوب است، تمایل دارد که یون‌های خود را به شدت جذب سطحی کند.

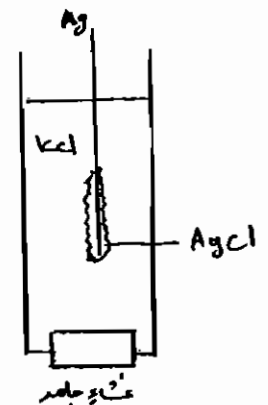
معادله نرنست آن به صورت زیر است:

$$E_{\text{cell}} = \text{Constant} - \frac{0.05916}{2} \log a_{\text{F}^-}$$

بنابراین می‌توان الکترودهای غشاء جامد متنوعی به شکل زیر ساخت. فقط باید غشاء جامد آن شامل یک ترکیب معمولی رسوبی یا یک ترکیب معدنی حساس به یک یون خاص باشد.

گونه مورد اندازه‌گیری جنس غشاء

- |                             |   |
|-----------------------------|---|
| 1) $\text{AgCl}$            | $\text{Ag}^+, \text{Cl}^-$                  |
| 2) $\text{AgI}$             | $\text{Ag}^+, \text{I}^-$                   |
| 3) $\text{AgBr}$            | $\text{Ag}^+, \text{Br}^-$                  |
| 4) $\text{Ag}_2\text{S}$    | $\text{Ag}^+, \text{S}^{2-}$                |
| 5) $\text{PbC}_2\text{O}_4$ | $\text{Pb}^{2+}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ |



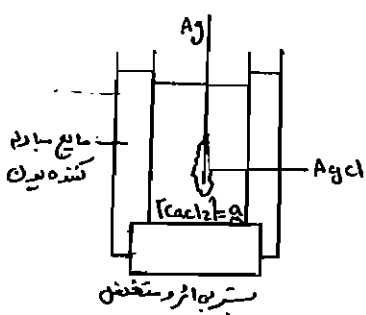
### ۲-۲-۲-۳- الکترودهای غشاء مایع

غشاء در این الکترودها یک مایع می‌باشد. این مایع بر روی بستری بی‌اثری مثل شیشه‌های متخلخل، پلیمر متخلخل، و غیره جذب سطحی شده و به عنوان غشاء به کار می‌رود. معروفترین الکترودها غشاء مایع، الکترودها شناساگر یون  $\text{Ca}^{2+}$  می‌باشد. غشاء در این الکترودها یک مایع و استری از اسید فسفریک است  $((\text{RO})_2 \text{POOH})$ .

این ترکیب، مشابه ملکول‌های شوینده (Detergent) است. یک سر قطبی و یک سر غیر قطبی دارد. وقتی که این ترکیب با محلولی شامل یون کلسیم مجاور شود، سر قطبی آن به سمت کلسیم متمایل شده و عمل تعویض یون صورت می‌گیرد.



ساختار این الکتروده به صورت زیر است:

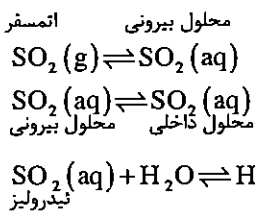


رابطه نرنست عبارت است از:

$$E_{\text{cell}} = \text{Constant} + \frac{0.05916}{2} \log \text{Ca}^{2+}$$

۲-۲-۲- الکترودهای گازسنج:

غشاء مورد استفاده در این الکترودها، همان غشاهای قبلی است ولی الکتروده به نحوی طراحی می‌شود که بتواند گازها را اندازه‌گیری کند. معروفترین نوع آن، الکتروده شناساگر SO<sub>2</sub> می‌باشد. که در ایستگاه‌های هواشناسی کاربرد وسیعی دارد.

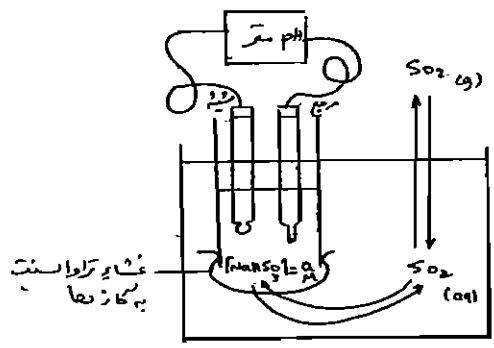


$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2(\text{aq})]} \quad E_{\text{cell}} = \text{Constant} + \frac{0.05916}{1} \log a_{\text{H}^+}$$

$$E_{\text{cell}} = \text{Constant} + \frac{0.05916}{1} \log \frac{K}{[\text{HSO}_3^-]} + \frac{0.05916}{1} \log [\text{SO}_2(\text{aq})]$$

$$E_{\text{cell}} = \text{Constant}' + 0.05916 \log [\text{SO}_2(\text{aq})]$$

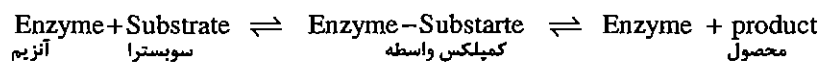
$$E_{\text{cell}} = \text{Constant}'' + 0.05916 \log P_{\text{SO}_2 \text{ اتمسفر}}$$

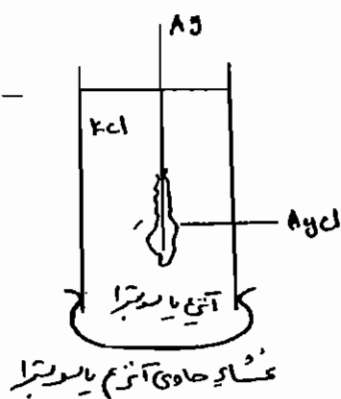


اگر به جای NaHSO<sub>3</sub>، NaHCO<sub>3</sub> قرار دهیم CO<sub>2</sub> به جای SO<sub>2</sub> اندازه‌گیری شود. غشاء مورد استفاده می‌تواند یک غشاء تراوا نسبت به گازها مثل (PTFE) پلی تترا فلورو اتیلن یا استات سلولز باشد.

۲-۲-۵- الکترودهای آنزیمی یا بیوسنسورها

این الکترودها از گزینشی‌ترین الکترودها به شمار می‌روند. برخی از آنها حتی به آرایش فضایی گونه آنالیت نیز حساسند. عیب بزرگ این الکترودها این است که گران‌قیمت بوده و خیلی زود فاسد می‌شوند. این الکترودها بر اساس واکنش آنزیم و خوراک آنزیم (سوبسترا Substrate) کار می‌کنند.





اگر غشاء حامل آنزیم باشد، الکتروود برای شناسایی سوسترها به کار می‌رود. بنابراین در داخل الکتروود باید یک غلظت ثابت سوستر داشته باشیم و اگر غشاء حامل سوستر باشد الکتروود برای سنجش آنزیم به کار می‌رود. آنزیم یا سوستر می‌توانند به صورت فیزیکی یا شیمیایی بر روی بستری بی‌اثری، تثبیت شده و به عنوان غشاء مورد استفاده قرار گیرند.

## ۲-۵- ضریب گزینش پذیری (Selectivity Coefficient)

اگر در محیط مورد اندازه‌گیری، گونه‌های مزاحمی نیز وجود داشته باشند که بر عملکرد الکتروود تأثیر گذارند رابط نرنست از فرم ساده قبلی خارج شده و در شکلی پیچیده‌تر نوشته خواهد شد. داریم:

$$K_{x,y} = K_{y/x} = \frac{\text{Response to } y}{\text{Response to } x} = \frac{\text{پاسخ به } y}{\text{پاسخ به } x} = \frac{\text{Sensitivity to } y}{\text{Sensitivity to } x} = \frac{\text{حساسیت به } y}{\text{حساسیت به } x}$$

حساسیت پاسخ نیست؛ اما چون نسبت می‌گیریم این دو با هم معادل می‌شوند. اگر  $x$  گونه آنالیت و  $y$  گونه مزاحم باشد هر چه ضریب گزینش‌پذیری کوچک‌تر باشد بهتر است.

$$E_{\text{cell}} = \text{Constant} \mp \frac{0.05916}{n_x} \log \left[ a_x + \sum a_y^{\frac{n_x}{n_y}} \cdot K_{x,y} \right]$$

$a_x$ : فعالیت آنالیت

$a_y$ : فعالیت گونه مزاحم

$n_y$ : بار گونه مزاحم

## ۲-۶- روش‌های پتانسیومتری

سنجش‌های پتانسیومتری را معمولاً می‌توان به یکی از دو روش زیر انجام داد.

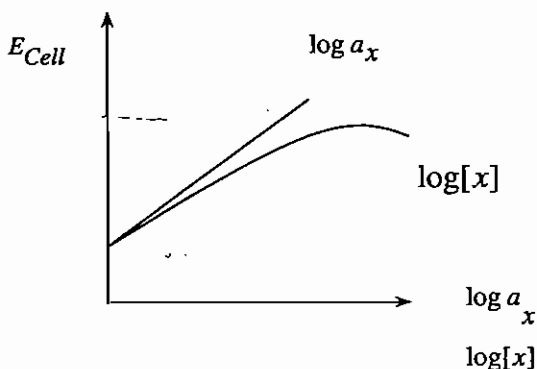
۱- پتانسیومتری مستقیم

۲- پتانسیومتری غیر مستقیم یا تیتراسیون‌های پتانسیومتری

### ۲-۶-۱- پتانسیومتری مستقیم

روش پتانسیومتری مستقیم، معمولاً فقط توسط الکتروودهای غشایی قابل انجام است. چون فقط این الکتروودها هستند که از گزینش‌پذیری موردنیاز در این اندازه‌گیری‌ها برخوردارند.

$$E_{\text{cell}} = \text{Constant} \mp \frac{0.05916}{n} \log a_x$$



پتانسیومتری مستقیم معمولاً توسط یکی از دو تکنیک زیر انجام می‌شود:

## ۲-۶-۱-۱- استفاده از نمونه استاندارد

این روش شامل دو مرحله می‌باشد:

در مرحله اول، ابتدا میزان پتانسیل در نمونه استاندارد سنجش می‌شود (به این مرحله در روشهای pH متری کالیبره کردن می‌گوییم)

$$E_{\text{cell}} = \text{const} \tan t \mp \frac{0.05916}{n} a_s \Rightarrow \boxed{\text{const} \tan t = ?}$$

↓
↓
↓
↓

معلوم
مجهول
معلوم

در مرحله دوم میزان پتانسیل را در نمونه مجهول تعیین کرده و با استفاده از constant محاسبه شده، a اکتیویته مجهول تعیین می‌شود.

$$E_{\text{cell}} = \text{const} \tan t \mp \frac{0.05916}{n} a_x \Rightarrow \boxed{a_x = ?}$$

↓
↓
↓
↓

معلوم
معلوم
مجهول

اگر بخواهیم روش فوق را برای سنجش pH توسط الکترود شیشه‌ای بکار ببریم، خواهیم داشت.

$$E_{\text{cell}} = \text{Const} \tan t + 0.05916 \log a_{\text{H}^+}$$

$$E_s = \text{Const} \tan t + 0.05916 \log a_s$$

$$\text{pH}_s = \frac{\text{Const} \tan t - E_s}{0.05916} \quad (\text{I})$$

$$E_x = \text{Const} \tan t + 0.05916 \log a_x$$

$$\text{pH}_x = \frac{\text{Const} \tan t - E_x}{0.05916} \quad (\text{II})$$

رابطه 2 را از رابطه 1 کم می‌کنیم تا Constant حذف می‌شود.

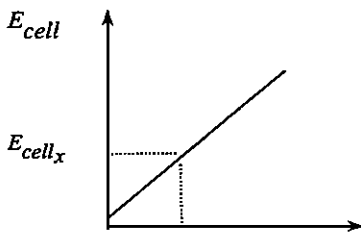
$$\boxed{\text{pH}_x = \text{pH}_s - \left( \frac{E_x - E_s}{0.05916} \right)}$$

این رابطه، زمانی صحیح است که الکترود شیشه کاتد باشد. چنانچه الکترود شیشه آند باشد جای  $E_s$  یا  $E_x$  عوض می‌شود:

$$\boxed{\text{pH}_x = \text{pH}_s - \left( \frac{E_s - E_x}{0.05916} \right)}$$

### ۶-۱-۲- استفاده از منحنی کالیبراسیون (Calibration Curve)

در این روش، ابتدا میزان پتانسیل را در چندین محلول استاندارد با غلظت‌های متفاوت اندازه‌گیری می‌کنیم، سپس با اطلاعات موجود منحنی کالیبراسیون رسم می‌شود. در مرحله بعد میزان پتانسیل در نمونه مجهول تعیین شده و با برون‌یابی منحنی کالیبراسیون، اکتیویته مجهول تعیین می‌شود. این روش دقیق‌تر از روش قبلی است ولی صحت برابری خواهد داشت.



لازم به تذکر است که روش پتانسیومتری مستقیم قادر به تعیین غلظت گونه‌ها نمی‌باشد و فقط می‌تواند اکتیویته آن‌ها را تعیین کند، بنابراین با روش پتانسیومتری مستقیم نمی‌توان غلظت اسیدها یا بازهای ضعیف یا محلول‌های غلیظ را تعیین کرد.

منحنی عکس‌العمل یک الکتروود شناساگر نسبت به غلظت و فعالیت را می‌توان به وسیله نمودار فوق نشان داد.

### مشکلات موجود در روش پتانسیومتری مستقیم

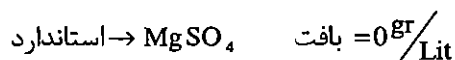
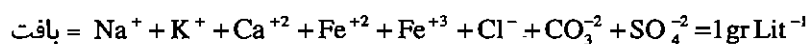
در این روش، Constant بین محلول استاندارد و مجهول یکسان فرض شده،

Constant عبارت است از:  $E_j + E_{\text{asymetry}} + E_{\text{مرجع داخلی}} - E_{\text{مرجع خارجی}}$

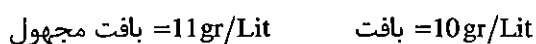
بجز  $E_j$  سایر پتانسیل‌ها ثابت می‌باشند ولی  $E_j$  از محلول مجهول به استاندارد تفاوت می‌کند.  $E_j$  تابع بافت محلول‌های مجهول و استاندارد می‌باشد. (بافت به مجموعه گونه‌های موجود در یک محلول به غیر از آنالیت گفته می‌شود). بنابراین در صورت متفاوت بودن بافت محلول مجهول و استاندارد،  $E_j$  و در نتیجه Constant بین آنها یکسان نبوده و کاربرد این روش منجر به خطا می‌شود. در این موارد، از یکی از دو تکنیک زیر استفاده می‌کنیم:

**(a) استفاده از تنظیم کننده قدرت یونی:** در این روش، مقدار زیادی از یک الکترولیت بی‌اثر به محلول‌های مجهول و استاندارد افزوده می‌شود، به طوری که مقادیر قبلی را تحت اشباع قرار دهد. بنابراین بافت محلول‌ها تقریباً یکسان شده و Constant بین آنها برابر می‌شود.

مثلاً: مقدار  $Mg^{2+}$  را در آب یک چاه تعیین کنید:



می‌توان 10gr KCl در محلول استاندارد و آب چاه ریخت. (KCl الکترولیت بی‌اثر است). تفاوت بافت از 100% به 9% می‌رسد.





(b) روش افزایش استاندارد (Standard addition)

یکی از بهترین روش‌های اندازه‌گیری کمی به شمار می‌رود. در این روش تا حد بسیار زیادی از مشکلات هم‌بافت نبودن محلول‌های مجهول و نمونه پرهیز می‌شود. این روش شامل دو مرحله است. در مرحله اول، میزان پتانسیل در نمونه مجهول، تعیین می‌شود.

$$E_x = \text{Constan } t \pm \frac{0.05916}{n} \log a_x$$

↓  
مجهول

در مرحله دوم، میزان پتانسیل در محلول مجهولی تعیین می‌شود که مقدار کمی استاندارد به آن افزوده شده باشد. (نسبت استاندارد به مجهول معمولاً  $\frac{1}{50}$  تا  $\frac{1}{100}$  می‌باشد).

$$E_{x+s} = \text{Constan } t \pm \frac{0.05916}{n} \log a_{x+s}$$

↓  
مجهول + استاندارد

چون Constant بین این دو محلول یکسان است؛ اگر دو رابطه نرنست را از یکدیگر کم کنیم،  $a_x$  قابل محاسبه خواهد بود. برای مثال، این روش را در تعیین pH یک محلول مجهول با استفاده از الکتروود شیشه‌ای بکار می‌بریم.

$$E_{\text{cell}} = \text{Constan } t + 0.05916 \log a_{\text{H}^+} \Rightarrow -\log a_{\text{H}^+} = -\log [\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+} = -\left( \frac{E_{\text{cell}} - \text{Constan } t}{0.05916} \right)$$

$$\text{مجهول} \Rightarrow -\log C_x \cdot f_{\text{H}^+} = -\left( \frac{E_x - \text{Cnos tan } t}{0.05916} \right)$$

$$\text{مجهول + استاندارد} \Rightarrow -\log \left( \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x V_s} \right) f_{\text{H}^+} = \left( \frac{-E_{x+s} - \text{Constan } t}{0.05916} \right)$$

$$\Rightarrow \cancel{\log} \frac{C_x (V_x + V_s)}{C_x V_x + C_s V_s} = \cancel{\log} \left( \frac{E_x - E_{x+s}}{0.05916} \right)$$

$$\Rightarrow \log \frac{C_x (V_x + V_s)}{C_x V_x + C_s V_s} = \frac{E_x - E_{x+s}}{0.05916}$$

۲-۶-۲ روش پتانسیومتری غیرمستقیم یا تیتراسیون‌های پتانسیومتری

در این روش، غلظت یک گونه مجهول از طریق تیتراژ کردن با یک محلول استاندارد با غلظت کاملاً مشخص تعیین می‌شود. روش پتانسیومتری، فقط به عنوان شناساگر نقطه پایانی مورد استفاده قرار می‌گیرد. کاربرد این روش دارای مزایای زیر است:

- (۱) مقدار پتانسیل اهمیتی ندارد. فقط تغییرات آن موجب شناسایی نقطه پایانی می‌شود.
- (۲) در این روش به خوبی می‌توان غلظت یا فعالیت گونه‌ها را اندازه‌گیری کرد، مخصوصاً تیتراسیون‌های اسیدی-بازی، که به راحتی می‌توان غلظت اسیدها یا بازهای ضعیف را تعیین کرد.

۳) از این روش، به خوبی می توان برای تعیین نقطه پایانی محلول های کدر و رنگی استفاده نمود. در این محلول ها شناساگرهای شیمیایی کاربردی ندارند.

۴) از این روش به خوبی می توان در محلول های غیریونی مثل محلول های کمپلکس استفاده کرد. در این محلول ها به علت قدرت یونی بسیار کم، روش پتانسیومتری مستقیم با مشکلاتی همراه است.

در این روش، تغییرات پتانسیل یا pH محلول نسبت به حجم تیرانت اضافه شده، رسم می شود. پس یک منحنی صعودی یا نزولی به دست می آید. نقطه پایانی در پرشیب ترین ناحیه منحنی می باشد.

با استفاده از این روش به خوبی می توان تیتراسیون اسیدی- بازی، اکسید و احیا، رسوبی و کمپلکسومتری را انجام داد.

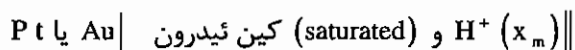
### ۲) تیتراسیون های اسیدی - بازی

می توان از یکی از الکترودهای شناساگر زیر برای تعیین pH محلول استفاده کرد.

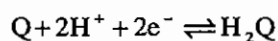
(I) الکتروده شیشه ای، از حساس ترین و قابل اعتمادترین الکترودهای سنجش pH در دامنه نسبت وسیعی از pH می باشد.

(II) الکتروده هیدروژن، این الکتروده را نمی توان در مجاورت اکسیژن هوا، اکسید کننده ها و احیا کننده های قوی، ترکیبات بیولوژیک و سیانورها بکار برد. ترکیبات فوق سطح الکتروده پلاتین را مسموم می کنند.

(III) الکتروده کین هیدروژن:



هیدروکینون + کینون  $\rightleftharpoons$  کین هیدرون



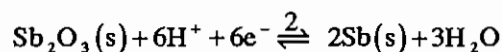
$$E = E^0_{\%H_2Q} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{[H_2Q]}{[Q][H^+]^2}$$

$$E = E^0_{\%H_2Q} - 0.05916 pH$$

معیار: از این الکتروده نمی توان در مجاورت اکسید کننده ها و احیا کننده های قوی یا در مجاورت ترکیبات بازی استفاده کرد. (به علت طبیعت اسیدی کین ئیدرون).

از این الکتروده فقط می توان برای تعیین pH در محلول های خنثی تا کمی اسیدی استفاده کرد.

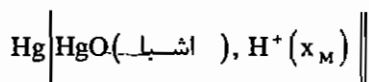
(IV) الکتروده انتیموان - تری اکسید انتیموان:



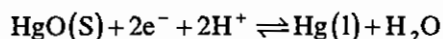
$$E = E^0_{Sb_2O_3/Sb} - \frac{0.05916}{6} \log \frac{1}{[H^+]^6}$$

$$E = E^0_{Sb_2O_3/Sb} - 0.05916 pH$$

از این الکتروود، در مجاورت اکسید کننده‌ها و احیاء کننده‌های قوی و ترکیبات اسیدی یا بازی قوی نمی‌توان استفاده کرد.



(V) الکتروود جیوه-اکسید جیوه:



$$E = E_{\text{HgO}/\text{Hg}}^0 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$$

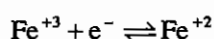
$$E = E_{\text{HgO}/\text{Hg}}^0 - 0.05916 \text{ pH}$$

از این الکتروود، در مجاورت اکسید کننده‌ها و احیاء کننده‌های قوی و اسیدها و بازهای قوی نمی‌توان استفاده کرد.

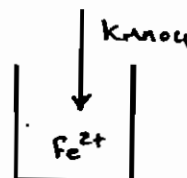
### (b) تیتراسیون‌های اکسیداسیون و احیاء

متداول‌ترین الکتروود شناساگر، الکتروودهای بی‌اثر یا نوع صفر می‌باشند. برای مثال تیتراسیون  $\text{Fe}^{+2}$  را با بی کرومات پتاسیم

بررسی می‌کنیم.



$$E = E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^0 - \frac{0.05916}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]}$$



### (c) تیتراسیون‌های رسوبی

به خوبی می‌توان با یک الکتروود شناساگر فلزی نوع اول یا دوم یا با استفاده از یک الکتروود غشایی مناسب انجام داد.

الکتروود نوع اول  $E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.05916 \log [\text{Ag}^+]$

الکتروود نوع دوم

$$E = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - \frac{0.05916}{1} \log [\text{Cl}^-]$$

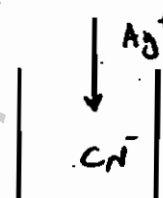


### (d) تیتراسیون‌های کمپلکسومتری

به خوبی می‌توان از الکتروودهای شناساگر فلزی نوع اول یا نوع دوم یا الکتروودهای غشایی برای انجام این تیتراسیون‌ها استفاده کرد.

(I) الکتروود نوع اول  $E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.05916 \log [\text{Ag}^+]$

(II) الکتروود نوع دوم  $E = E_{\text{Ag}(\text{CN})_2/\text{Ag}}^0 - \frac{0.05916}{1} \log \frac{[\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]}$



## ۲-۷- عوامل مؤثر بر تیزی یا شیب منحنی‌های تیتراسیون پتانسیومتری

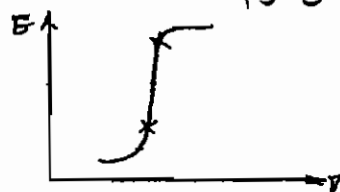
- (۱) هر چه غلظت تیترانت و تیتراژ شونده بیشتر باشد، میزان جهش یا تیزی نقطه پایانی در منحنی بیشتر خواهد بود.
- (۲) در تیتراسیون‌های کمپلکسومتری هر چه  $K_f$  بزرگ‌تر، در تیتراسیون رسوبی هر چه  $K_{sp}$  کوچک‌تر، در تیتراسیون‌های اسیدی - بازی هر چه  $K_a$  یا  $K_b$  بزرگ‌تر و در تیتراسیون‌های اکسیداسیون و احیاء هر چه  $E_{\text{cell}}$  بزرگ‌تر باشد؛ میزان جهش منحنی تیتراسیون پتانسیومتری بیشتر خواهد بود.

## ۲-۸- تشخیص نقطه پایانی در منحنی‌های تیتراسیون پتانسیومتری

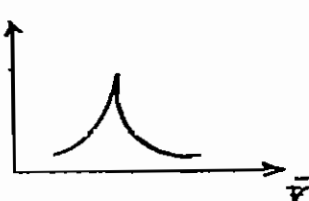
### (I) استفاده از روش‌های گرافیکی

- (۱) روش استفاده از دوایر: در این روش، دو دایره را چنان بر قسمت‌های منحنی تیتراسیون رسم می‌کنیم که بیشترین محیط دایره روی منحنی قرار گیرد. اگر توسط خطی مراکز این دو دایره به یکدیگر وصل شود؛ محل تقاطع خط با منحنی، نقطه پایانی است.
- (۲) استفاده از سطوح هاشورزده: خطی را چنان بر منحنی تیتراسیون رسم می‌کنیم که سطوح هاشورزده (۱ و ۲) برابر شود. محل برخورد این خط با منحنی، نقطه پایانی است.
- (۳) استفاده از روش متوازی الاضلاع: یکی از معتبرترین روش‌های گرافیکی برای تشخیص نقطه پایانی است. در این روش ابتدا خطوط مماس بر قسمت‌های تحتانی و فوقانی منحنی رسم می‌شود. سپس خطوط عمود بر این دو مماس را رسم می‌کنیم. اگر به وسیله خطی نیمه ارتفاع خطوط عمود را به یکدیگر وصل کنیم، محل برخورد این خط با منحنی، نقطه پایانی است.

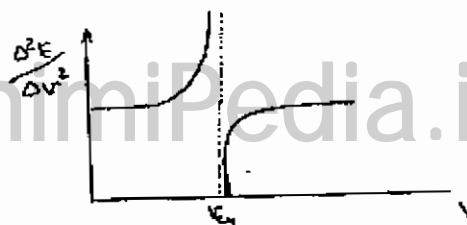
### (II) استفاده از مشتق اول و مشتق دوم



$\frac{\Delta E}{\Delta V}$  (حجم متوسط)  $\bar{V}$  بر حسب  $\frac{\Delta E}{\Delta V} \Rightarrow$  مشتق اول



$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$  (حجم)  $V$  بر حسب  $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} \Rightarrow$  مشتق دوم  
مجاذب قائم دقیقاً نقطه آکی‌والان را نشان می‌دهد.

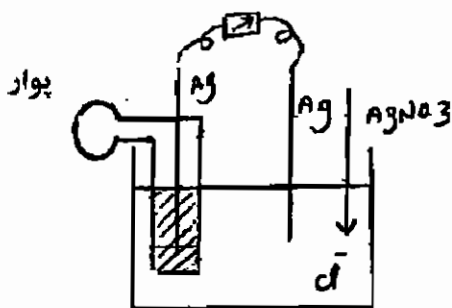


روش نرمال > مشتق اول > مشتق دوم  $\Rightarrow$  دقت در تشخیص نقطه پایانی

pH یا E	V	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	$\bar{V}$	$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$	حجم
$E_1$	$V_1$	$\frac{\Delta E_1}{\Delta V_1} = \frac{E_2 - E_1}{V_2 - V_1}$	$\bar{V}_1 = \frac{V_1 + V_2}{2}$	$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} = \frac{\frac{\Delta E_2}{\Delta V_2} - \frac{\Delta E_1}{\Delta V_1}}{\bar{V}_2 - \bar{V}_1}$	V
$E_2$	$V_2$				
$E_3$	$V_3$	$\frac{\Delta E_2}{\Delta V_2} = \frac{E_3 - E_2}{V_3 - V_2}$	$\bar{V}_2 = \frac{V_2 + V_3}{2}$		

### (III) استفاده از روش تیتراسیون تفاضلی (Differential Titration)

بدون هیچ محاسبه‌ای در این روش، یک منحنی تیتراسیون دقیقاً مشابه با مشتق اول به دست می‌آید. به طوری که قله منحنی نقطه پایانی را نشان می‌دهد. در این روش الکتروود مرجع نداریم. و فقط از دو الکتروود شناساگر کاملاً یکسان، استفاده می‌شود. برای شروع تیتراسیون، ابتدا توسط پوار، حجمی مشخص از محلول را داخل میکروپیپت می‌کشیم. در نتیجه، با وجود دو محلول کاملاً مشابه در مجاورت الکتروودها، اختلاف پتانسیل، صفر مشاهده می‌شود.



سپس حجم مشخصی از تیترانت به محلول تیتراشونده افزوده می‌شود. بنابراین، محلول تیتراشونده واکنش می‌کند در صورتی که محلول داخل میکروپیپت واکنش نکرده باقی می‌ماند. پس یک اختلاف پتانسیل یا  $\Delta E$  مشاهده می‌شود. در مرحله بعد توسط پوار محلول داخل میکروپیپت را تخلیه کرده و پس از یکنواخت شدن محلول مجدداً به همان حجم پر می‌کنیم. در این مرحله باز هم  $V$  میلی‌لیتر تیترانت افزوده می‌شود و یک اختلاف پتانسیل ایجاد می‌شود. اگر این مراحل را تکرار کنیم و مقادیر  $\Delta E$  را برحسب حجم تیترانت اضافه شده رسم کنیم؛ یک منحنی به شکل زیر حاصل می‌شود. که دقیقاً مثل منحنی تیتراسیون مشتق اول است.

## ۹-۲- تعیین ثابت تعادل واکنش اکسیداسیون و احیاء با استفاده از پتانسیل‌های

### الکترودی استاندارد

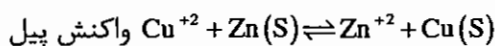
نقطه تعادل در یک واکنش اکسیداسیون و احیاء هنگامی است که پیل الکتروشیمیایی مورد نظر به تعادل رسیده باشد. یعنی پتانسیل سل، برابر صفر باشد. بنابراین، در لحظه تعادل  $E_c = E_a$  خواهد بود. از این خاصیت، می‌توان برای تعیین ثابت تعادل واکنش الکتروشیمیایی درون پیل استفاده کرد. به عنوان مثال پیل ولتا را در نظر می‌گیریم:



$$\text{تعداد } E_{\text{cell}} = 0 \Rightarrow E_c = E_a$$

$$E_c = E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^0 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{+2}]}$$

$$E_a = E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}^0 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{+2}]} \Rightarrow E_c = E_a$$



$$K = \frac{[\text{Zn}^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}]} \quad E_0 \text{ Cu}^{+2}/\text{Cu} - E_0 \text{ Zn}^{+2}/\text{Zn} = \frac{0.05916}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}]} \Rightarrow \log K = \frac{2 [E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}^0]}{0.05916}$$

رابطه فوق را می‌توان به‌طور کلی به صورت زیر نوشت:

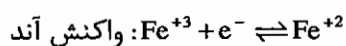
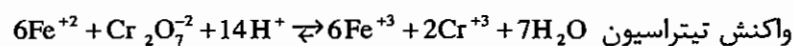
$$\log K = \frac{n(E_c^0 - E_a^0)}{0.05916}$$

تعداد کل الکترون مبادله شده در سیستم بعد از موازنه  $n =$

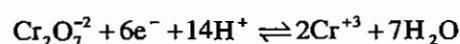
## ۱۰-۲- تعیین پتانسیل الکترودی در نقطه اکی‌والان

نقطه اکی‌والان در یک تیتراسیون، خود حالتی از تعادل می‌باشد. بنابراین، در نقطه اکی‌والان نیز خواهیم داشت  $E_{\text{cell}} = 0$ . یا  $E_c = E_a$ . از این خاصیت می‌توان برای تعیین پتانسیل الکترودی در نقطه اکی‌والان تیتراسیون استفاده کرد. برای مثال، تیتراسیون‌های  $\text{Fe}^{+2}$  توسط  $\text{KMnO}_4$  یا  $\text{Fe}^{+2}$  توسط  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

### بررسی تیتراسیون $\text{Fe}^{+2}$ توسط $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



$$E_a = E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^0 - \frac{0.05916}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]} = E_{\text{eq}}$$



$$E_c = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{+3}}^0 - \frac{0.05916}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{+3}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}} = E_{\text{eq}}$$

برای آن که  $E_{eq}$  حذف نشود دو رابطه را با هم جمع می‌کنیم:

$$7E_{eq} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 6E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 - \frac{0.05916}{1} \log \frac{[Fe^{2+}][Cr^{3+}]^2}{[Fe^{3+}][Cr_2O_7^{2-}][H^+]^4}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} [Fe^{3+}] = \frac{6}{2}[Cr^{3+}] \\ [Fe^{2+}] = 6[Cr_2O_7^{2-}] \end{cases}$$

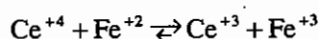
مقادیر به دست آمده در نقطه اکی‌والان را در معادله جاگذاری می‌کنیم:

$$\Rightarrow \frac{E_{eq} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 6E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 - \frac{0.05916}{7} \log \frac{2[Cr^{3+}]}{[H^+]^{14}}}{7} = E_{eq}$$

$$\Rightarrow \frac{E_{eq} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 6 E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 - \frac{0.05916}{7} \log 2 [Cr^{3+}] - \frac{0.05916}{7} pH = E_{eq}}$$

$$\Rightarrow E_{eq} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2} - \frac{0.05916}{n_1 + n_2} \log 2 [Cr^{3+}] - \frac{0.05916 \times m \times pH}{n_1 + n_2}$$

جمله اول رابطه فوق، یک جمله عمومی می‌باشد. یعنی برای تعیین  $E_{eq}$  تیتراسیون‌های مختلف قابل استفاده است. جمله دوم و سوم جملات اختصاصی می‌باشد. که وابسته به واکنش تیتراسیون است. اگر غلظت  $H^+$  در واکنش تیتراسیون درگیر نباشد یا  $pH=0$  باشد، جمله سوم حذف می‌شود. جمله دوم نیز فقط در بعضی از موارد خاص ظاهر می‌شود. اگر تعداد مول مواد اولیه و محصول یکسان نباشد، جمله دوم داریم. برای مثال در تیتراسیون  $Fe^{2+}$  توسط  $Ce^{4+}$  خواهیم داشت:



جمله دوم نداریم، چون تعداد مول مواد اولیه و محصول یکسان است.

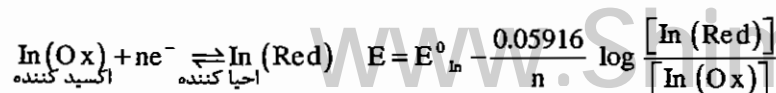
## ۲-۱۱ شناساگرهای شیمیایی برای تیتراسیون‌های اکسیداسیون و احیاء

این تیتراسیون‌ها را به راحتی می‌توان با شناساگرهای رنگی یا شیمیایی انجام داد. این شناساگرها به دو دسته تقسیم می‌شوند:

(۱) شناساگرهای اختصاصی Specific Indicator

(۲) شناساگرهای حقیقی True Redox Indicator

شناساگرهای اختصاصی به علت ایجاد یک رنگ خاص یا داشتن یک واکنش خاص با دسته‌ای از ترکیبات شیمیایی به عنوان اندیکاتور انتخاب می‌شوند. مانند شناساگر چسب نشاسته در تیتراسیون‌های یدومتری. شناساگرهای حقیقی خود ترکیبات اکسید یا احیاء کننده می‌باشند. این اندیکاتورها در نقطه اکی‌والان با اضافه تیرانت واکنش اکسیداسیون یا احیاء انجام می‌دهند. تنها مشخصه این ترکیبات این است که رنگ گونه Ox آنها با رنگ گونه Red آنها متفاوت می‌باشد. این تغییر رنگ در حدود نقطه اکی‌والان، شناساگر نقطه پایانی می‌باشد.



$$\frac{[\text{In}(\text{Red})]}{[\text{In}(\text{Ox})]} \leq 0.1 \Rightarrow \text{رنگ } [\text{In}_{\text{Ox}}] \text{ قابل مشاهده است}$$

$$\frac{[\text{In}(\text{Red})]}{[\text{In}(\text{Ox})]} \geq 10 \Rightarrow \text{رنگ } [\text{In}_{\text{Red}}] \text{ قابل مشاهده است}$$

$$\text{I} \rightarrow \text{E} = E_{\text{In}}^0 - \frac{0.05916}{n} \quad \text{II} \rightarrow \text{E} = E_{\text{In}}^0 + \frac{0.05916}{n}$$

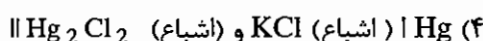
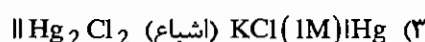
$$\Rightarrow \boxed{E = E_{\text{In}}^0 \pm \frac{0.05916}{n}} \quad \text{دامنه تغییر رنگ اندیکاتورهای شیمیایی حقیقی}$$

بهترین اندیکاتور، برای یک تیتراسیون اکسیداسیون و احیاء، اندیکاتوری است که دامنه تغییر رنگ آن در ناحیه پرشیب منحنی تیتراسیون قرار گرفته باشد.



## ۲-۱۲ - تست‌های طبقه‌بندی شده فصل پتانسیومتری

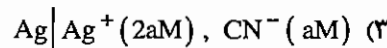
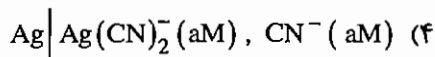
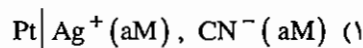
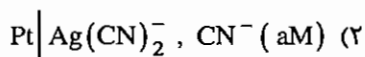
۱ - الکتروود شاهد کالومل اشیاء دارای کدام ساختمان زیر است؟ (۱۳۶۸)



۲ - از آن‌جا که الکتروود نقره - کلرید نقره تنها نسبت به تغییرات غلظت یون نقره حساسیت دارد، لذا الکتروودی از نوع مرتبه اول است. (۱۳۶۷)

(۱) درست (۲) نادرست

۳ - نیم پیل‌ی که در آن واکنش الکتروشیمیایی  $Ag + 2Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^- + e^-$  انجام می‌شود دارای شمای زیر است. (۱۳۷۰)



۴ - پتانسیل اتصال (Sunction Potential) (۱۳۷۰)

(۱) در پیل‌های با پل نمکی کمتر است.

(۲) در پیل‌های با صفحات اسفنجی کمتر است.

(۳) در پیل‌های گالوانیک کمتر است.

(۴) در پیل‌های الکترولیتیک بیشتر است.

۵ - پتانسیل اتصال مایع (۱۳۶۸)

(۱) موجب افزایش پتانسیل پیل‌های گالوانیک می‌شود.

(۲) موجب کاهش پتانسیل پیل‌های گالوانیک می‌شود.

(۳) هیچ‌گونه تغییری در پتانسیل پیل‌های گالوانیک ایجاد نمی‌کند.

(۴) موجب افزایش یا کاهش پتانسیل پیل‌های گالوانیک می‌شود.

۶ - پتانسیل اتصال مایع در نتیجه توزیع نابرابر کاتیون‌ها و آنیون‌ها در دو طرف مرز بین دو محلول الکترولیت حاصل می‌شود. (۱۳۶۷)

(۱) درست (۲) نادرست

۷- وقتی از پل نمکی برای ارتباط دو نیم پل به یکدیگر استفاده می‌شود، به هنگام عبور جریان از پیل (۱۳۷۲)

- ۱) آنیون‌ها و کاتیون‌های موجود در پل نمکی به ترتیب به نیم‌پل آندی و کاتدی وارد می‌شود.
- ۲) آنیون‌های موجود در الکترولیت نیم‌پل کاتدی (کاتولیت) از طریق پل نمکی به نیم پل آندی وارد می‌شوند.
- ۳) کاتیون‌های موجود در الکترولیت نیم پیل کاتدی (کاتولیت) از طریق پل نمکی به نیم پل کاتدی وارد می‌شوند.
- ۴) آنیون‌ها از نیم پیل کاتدی به نیم پیل آندی و کاتیون‌ها از نیم پیل آندی به نیم پیل کاتدی وارد می‌شوند.

۸- الکترودهای با غشاء شیشه (Glass Elec) برای: (۱۳۶۸)

- ۱) اندازه‌گیری فعالیت کاتیون‌های یک ظرفیتی به کار می‌رود.
- ۲) اندازه‌گیری فعالیت آنیون‌های یک ظرفیتی به کار می‌رود.
- ۳) اندازه‌گیری فعالیت آنیون‌ها و کاتیون‌های یک ظرفیتی به کار می‌روند.
- ۴) اندازه‌گیری فعالیت همه انواع کاتیونی و آنیونی به کار می‌روند.

۹- پتانسیل الکتروود شیشه در عمل عبارتست از: (۱۳۶۸)

- ۱) پتانسیل نامتقارن (asymmetry) و پتانسیل اتصال مایع
- ۲) پتانسیل الکتروود نقره و پتانسیل نامتقارن
- ۳) اختلاف پتانسیل مرزی بین دو طرف غشاء شیشه‌ای
- ۴) اختلاف پتانسیل الکتروود نقره و الکتروود کالومل

۱۰- در یک سل اندازه‌گیری PH، تغییر غلظت  $H^+$  باعث تغییر در کدام پتانسیل می‌شود؟ (۱۳۷۲)

- ۱) اتصال مایع بین محلول داخلی و غشاء شیشه‌ای
- ۲) اتصال مایع الکتروود در رفرنس خارجی
- ۳) اتصال مایع بین محلول خارجی در رفرنس داخلی
- ۴) اختلاف پتانسیل بین لایه داخلی و لایه خارجی در غشاء شیشه‌ای

۱۱- اگر  $PD = D_2O = D^+ + OD^-$  را بخواهیم با الکتروود شیشه‌ای انتخاب‌گر یون  $H^+$  اندازه‌گیری کنیم به طوری که دستگاه

PH متر برای یون  $H^+$  تنظیم شده باشد کدام عبارت درست است؟ (۱۳۶۷)

- ۱) PD اندازه‌گیری شده از مقدار واقعی آن بزرگ‌تر است.
- ۲) PD اندازه‌گیری شده از مقدار واقعی آن کوچک‌تر است.
- ۳) PD اندازه‌گیری شده از مقدار واقعی آن برابر است.
- ۴) PD را اصولاً نمی‌توان با الکتروود انتخاب‌گر  $H^+$  اندازه‌گیری نمود.

۱۲- پتانسیل الکتروود شیشه ناشی از کدام است؟ (۱۳۸۱)

- ۱) پتانسیل اتصال مایع
- ۲) پتانسیل نامتقارن و پتانسیل اتصال مایع
- ۳) اختلاف پتانسیل مرزی بین دو طرف غشاء شیشه‌ای
- ۴) پتانسیل اتصال مایع و الکتروود کالومل

۱۳ - خطای قلیایی در یک الکتروود با غشاء شیشه‌ای حساس به  $H^+$ : (۱۳۶۸)

(۱) نتیجه مشارکت آنیون قلیایی در تعادل مبادله بین غشاء محلول است.

(۲) نتیجه مشارکت آنیون  $Cl^-$  در تعادل مبادله بین غشاء محلول است.

(۳) نتیجه مشارکت یون‌های فلزات قلیایی در تعادل مبادله بین غشاء و محلول است.

(۴) نتیجه مشارکت آنیون فلزات قلیایی خاکی در تعادل مبادله بین غشاء و محلول است.

۱۴ - الکتروود شیشه‌ای مخصوص اندازه‌گیری PH، در PH های خیلی بالا نسبت به وجود یون‌های قلیایی نظیر  $Na^+$  نیز حساس می‌شوند. (۱۳۶۷)

(۱) درست (۲) نادرست

۱۵ - اگر در الکتروود شیشه‌ای آند، غلظت  $Al_2O_3$  در بافت غشاء زیاد شود کدام جمله صحیح نمی‌باشد؟ (۱۳۷۶)

(۱) دیگر الکتروود به هیچ‌وجه انتخاب‌گر نیست.

(۲) حساسیت به یون سدیم زیاد می‌شود.

(۳) خطای قلیایی زیاد می‌شود.

(۴) حساسیت الکتروود به  $H^+$  کم می‌شود.

۱۶ - الکتروود شیشه‌ای یکی از مهمترین الکتروودهایی است که برای اندازه‌گیری PH و سایر کاتیون‌ها به‌کار می‌رود. در مورد مشخصات آن می‌توان چنین گفت: (۱۳۷۶)

(۱) الکتروودهای شیشه‌ای اختصاصی می‌توان ساخت که کاتیون‌های دو ظرفیتی را نیز اندازه‌گیری نماید.

(۲) پتانسیل اتصال مایع چندان نقشی ندارد.

(۳) پتانسیل الکتروود شیشه‌ای به کندی تثبیت می‌شود.

(۴) در محیط‌های اسیدی قوی و قلیایی قوی اندازه‌گیری PH با خطا روبرو است.

۱۷ - ثابت تفکیک HF برابر با  $7.6 \times 10^{-4}$  است. در کدام PH، الکتروود انتخابگر یون فلئوئورید فعالیت محلول  $10^{-3} M$  از یون  $F^-$  را ۱۰ درصد کمتر نشان خواهد داد؟ (۱۳۷۵)

(۱) 4.07 (۲) 5.07 (۳) 6.07 (۴) 7.07

۱۸ - پتانسیل یک الکتروود فلئوئورید از معادله زیر تبعیت می‌نماید  $E = K - 0.0592 \log(F^-)$  (بر حسب ppm است). پتانسیل

یک الکتروود در محلول 2ppm فلورید برابر با 0.36 ولت می‌باشد. اگر پتانسیل این الکتروود در محلولی 0.342 ولت باشد غلظت

فلئوئورید آن بر حسب ppm چقدر است؟ (۱۳۷۵)

(۱) 1.00 (۲) 4.00 (۳) 6.00 (۴) 8.00

۱۹ - اگر یک الکتروود انتخاب‌گر یون  $Mg^{2+}$  را از محلول  $1 \times 10^{-5} M$  یون  $Mg^{2+}$  بیرون آورده و در محلول  $1 \times 10^{-3} M$  این یون

قرار دهیم چه تغییری در پتانسیل آن بر حسب mv ایجاد می‌شود؟ (۱۳۷۷)

(۱)  $\Delta E = -59.2$  (۲)  $\Delta E = +0.0592$  (۳)  $\Delta E = 29.6$  (۴)  $\Delta E = 59.2$

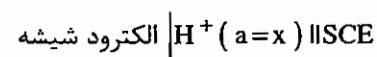
۲۰ - یک الکتروود غشایی حساس به یون نیترات، غلظت این یون را در حضور یون نیتریت با غلظتی 20 برابر بیشتر، با خطای 2% اندازه می‌گیرد. ضریب گزینش پذیری (Selectivity coefficient) این الکتروود در برابر یون نیتریت برابر است با: (۱۳۸۲)

$$K_{sel}^{\frac{NO_3^-}{NO_2^-}} = 5 \times 10^{-3} \quad (۴) \quad K_{sel}^{\frac{NO_2^-}{NO_3^-}} = 2 \times 10^{-3} \quad (۳) \quad K_{sel}^{\frac{NO_3^-}{NO_2^-}} = 2 \times 10^{-2} \quad (۲) \quad K_{sel}^{\frac{NO_3^-}{NO_2^-}} = 1 \times 10^{-3} \quad (۱)$$

۲۱ - یک الکتروود حساس به یون منیزیم در محلول  $10^{-3} M$  از  $Mg^{2+}$ ، پتانسیلی به خود می‌گیرد که با 20 بار رقیق شدن محلول به اندازه 0.035 ولت کاهش می‌یابد شیب الکتروود چند ولت است؟ (۱۳۸۰)

$$0.029 \quad (۱) \quad 0.027 \quad (۲) \quad 0.03 \quad (۳) \quad 0.059 \quad (۴)$$

۲۲ - پتانسیل پیلی که از قرار گرفتن یک الکتروود شیشه و یک الکتروود کالومل اشباع در محلول بافری با  $PH = 4$  تشکیل شده است برابر با 0.211 ولت است. در صورت تعویض محلول بافر با یک محلول مجهول پتانسیل پیلی 0.27 ولت می‌شود. PH محلول مجهول کدام یک از مقادیر زیر است؟ (۱۳۶۷)



$$4.2 \quad (۴) \quad 5 \quad (۳) \quad 6.5 \quad (۲) \quad 7 \quad (۱)$$

۲۳ - پتانسیل الکتروود حساس به  $Ca^{2+}$  نسبت به SCE در 25 میلی‌لیتر از محلول کلسیم آزمایشی برابر با 0.496 ولت است پس از اضافه کردن یک میلی‌لیتر از محلول کلسیم  $5 \times 10^{-2} M$  به این محلول پتانسیل به 0.74 ولت افزایش می‌یابد غلظت کلسیم در محلول آزمایشی برابر است با: (۱۳۶۸)

$$5.53 \times 10^{-6} M \quad (۴) \quad 3.72 \times 10^{-6} M \quad (۳) \quad 2.17 \times 10^{-6} M \quad (۲) \quad 1.38 \times 10^{-6} M \quad (۱)$$

۲۴ - برای رفع اثرات مزاحمت ناشی از بافت نمونه در روش‌های مختلف تجزیه‌ای از کدام یک از روش‌های زیر استفاده می‌شود. (۱۳۶۸)

$$\text{استاندارد داخلی} \quad (۱) \quad \text{افزایش استاندارد} \quad (۲) \quad \text{منحنی استاندارد} \quad (۳) \quad \text{هیچ کدام} \quad (۴)$$

۲۵ - می‌خواهیم  $ClO_4^-$  را در یک محلول مجهول اندازه‌گیری کنیم (الکتروود غشایی پرکلرات). 50 ml مجهول را در بالن 500 ml به حجم رسانده و 50 میلی‌لیتر محلول رقیق شده را اندازه‌گیری می‌نماییم که پتانسیل 380.2 میلی‌ولت می‌شود و در مرحله بعد به 50 ml از محلول فوق 2 میلی‌لیتر محلول استاندارد  $1 \times 10^{-2}$  مولار پرکلرات اضافه می‌نماییم. پتانسیل 360.03 میلی‌ولت می‌شود. مقدار پرکلرات بر حسب mmol در محلول اولیه کدام است؟

$$2.25 \quad (۴) \quad 0.156 \quad (۳) \quad 4.5 \quad (۲) \quad 5 \quad (۱)$$

۲۶ - کدام یک از نیم‌پیل‌های زیر به عنوان الکتروود شناساگر PH قابل استفاده است؟ (۱۳۷۷)



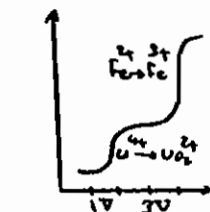
۲۷ - مخلوطی از یک میلی مول آهن III و یک میلی مول اورانیم IV را در حضور سولفوریک اسید یک فرمال با پتاسیم پرمنگنات

به طریق پتانسیومتری تیترو می کنیم. کدام منحنی تیتراسیون به دست می آید؟ (۱۳۷۸)

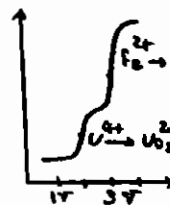
$$E^{\circ}_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = 1.51$$

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = 0.68$$

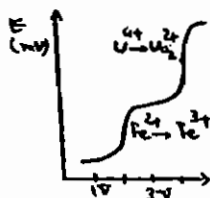
$$E^{\circ}_{\text{UO}_2^{2+} / \text{U}^{4+}} = 0.334$$



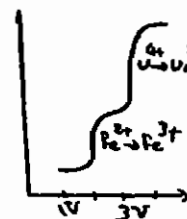
(۲)



(۱)



(۴)



(۳)

۲۸ - محلولی، شامل یون های  $\text{Cu}^+$  و  $\text{Sn}^{2+}$  را با محلولی از  $\text{Fe}^{3+}$  با روش پتانسیومتری در شرایط شدت جریان صفر تیترو

می نماییم. کدام یک از گزینه های زیر صحیح است؟ (۱۳۷۹)

(۱)  $\text{Cu}^+$  اول تیترو می شود د نقطه از پایان تیتراسیون هر دو یون مشخص است.

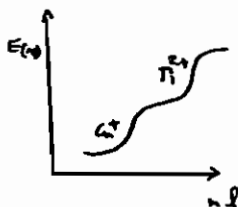
(۲)  $\text{Cu}^+$  اول تیترو می شود د نقطه از پایان تیتراسیون هیچ کدام از یون ها مشخص نیست.

(۳)  $\text{Sn}^{2+}$  اول تیترو می شود و نقطه پایان تیتراسیون هر دو یون مشخص است.

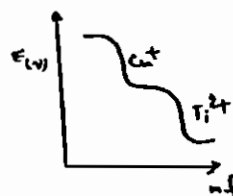
(۴)  $\text{Sn}^{2+}$  اول تیترو می شود و نقطه پایان تیتراسیون هیچ کدام از یون ها مشخص نیست.

۲۹ - کدام یک از نمودارهای زیر مربوط به تیتراسیون مخلوطی از  $\text{Cu}^+$ ،  $\text{Ti}^{2+}$  توسط یک اکسید کننده قوی می باشد؟ (۱۳۷۲)

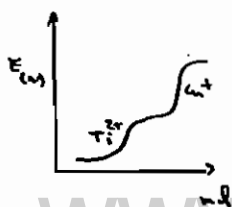
$$\left( E^{\circ}_{\text{Ti}^{3+} / \text{Ti}^{2+}} = -0.37, E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^{+}} = +0.15 \right)$$



(۲)



(۱)

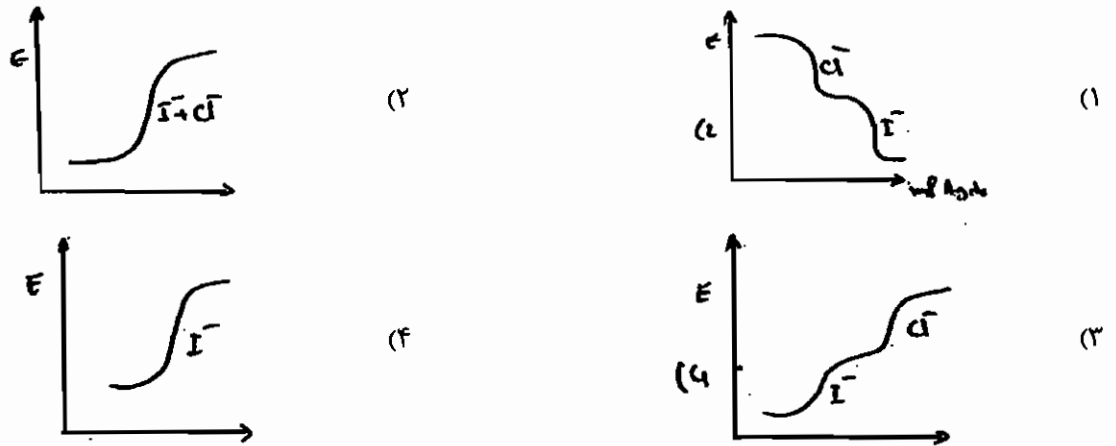


(۴)



(۳)

۳۰- در تیتراسیون پتانسیل سنجی مخلوطی از پتانسیم یدید و پتانسیم کلرید توسط محلول استاندارد نیترات نقره (با استفاده از دو الکتروود نقره و کامل) به طور اشتباه، مقدار زیادی آمونیاک به محیط عمل اضافه شده است. تحت این شرایط کدام یک از منحنی های تیتراسیون زیر حاصل خواهد شد؟ (۱۳۶۷)



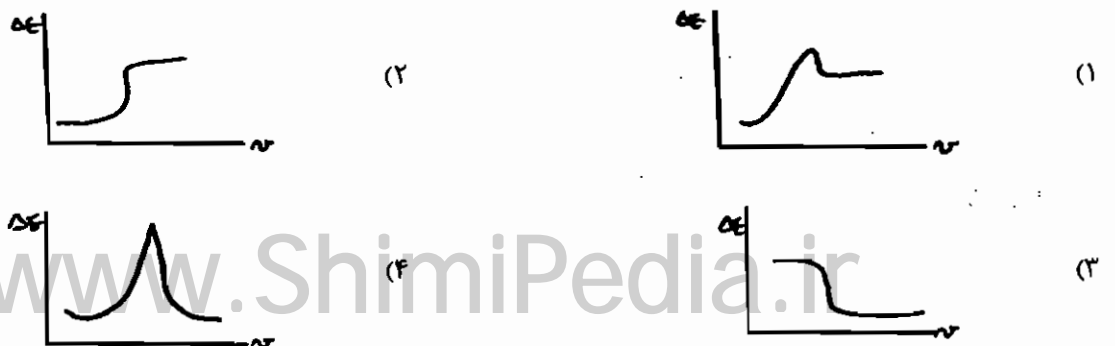
۳۱- در تیتراسیون پتانسیومتری هالید  $\bar{X}$  با  $Ag^+$  با استفاده از یک الکتروود شناساگر نقره و یک الکتروود شاهد جهش پتانسیل در نقطه پایان تابعی است از: (۱۳۷۱)

- (۱) پایداری رسوب  $AgX$  تشکیل شده در طول تیتراسیون
- (۲) غلظت  $\bar{X}$  و  $Ag^+$  به کار رفته در طول تیتراسیون
- (۳) پایداری رسوب  $AgX$  و غلظت  $\bar{X}$  به کار رفته در تیتراسیون
- (۴) پایداری رسوب  $AgX$  و  $E^{\circ}_{Ag^+/Ag}$  سیستم

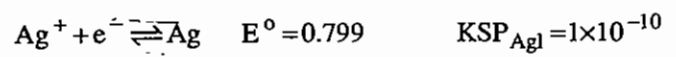
۳۲- در تیتراسیون های پتانسیومتری، هنگامی که از دو الکتروود پلاریزه یکسان استفاده می شود، منحنی تیتراسیون مشابه است با: (۱۳۶۸)

- (۱) منحنی  $E$  بر حسب  $V$
- (۲) منحنی  $\frac{\Delta E}{\Delta V}$  بر حسب  $V$
- (۳) منحنی  $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$  بر حسب  $V$
- (۴) هیچ کدام

۳۳- از کاربرد دو الکتروود شناساگر نقره قطبی شده برای تشخیص پتانسیومتری پایان تیتراسیون  $Ag^+$  بوسیله EDTA کدام منحنی به دست می آید؟ (۱۳۷۴)



۳۴ - یک الکتروود نقره در محلولی حاوی 100ml محلول 0.01 مولار  $Ag^+$  قرار گرفته است. اگر این محلول بوسیله 0.01 مولار  $Cl^-$  تیترا شود پتانسیل الکتروود نقره را نسبت به SCE در سه مرحله زیر به دست آورید:

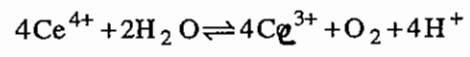


	الف ( $I_{cc}$ قبل از eq	ب) در نقطه eq	ج) $I_{cc}$ پس از eq
	0.550	0.304	0.462
(۱)	0.50	0.261 (۲)	0.215 (۳)
	0.460	0.219	0.111

۳۵ - یک تیغه مس را در محلول 0.1M و تیغه دیگر مس را در محلول 0.01M مس قرار می دهیم و دو الکتروود را به هم متصل می کنیم. پتانسیل پیل در لحظه تعادل برابر است با: (۱۳۶۸)

(۱)	0.03	(۲)	0.0	(۳)	0.34	(۴)	0.68
-----	------	-----	-----	-----	------	-----	------

۳۶ - ثابت تعادل واکنش زیر برابر است با: (۱۳۶۸)

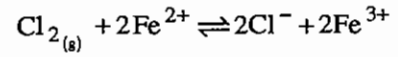


$E^\circ_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1.44V$

$E^\circ_{O_2/H_2O} = 1.23V$

- (۱)  $1.72 \times 10^{14}$
- (۲)  $1.31 \times 10^7$
- (۳)  $3.6 \times 10^3$
- (۴)  $5.79 \times 10^{-15}$

۳۷ - ثابت تعادل واکنش اکسایش - کاهش زیر کدام است؟ (۱۳۶۷)



$E^\circ_{Cl_2/Cl^-} = 1.36$

$E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77$

- (۱)  $1 \times 10^{+20}$
- (۲)  $1 \times 10^{+10}$
- (۳)  $1 \times 10^{-10}$
- (۴)  $1 \times 10^{-20}$

۳۸ - ثابت تعادل تیتراسیون اسید نیترو با پر منگنات برابر است با: (۱۳۷۹)

$E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1.51$

$E^\circ_{NO_3^-/HNO_2} = 0.94$

- (۱)  $10^{24.11}$
- (۲)  $10^{36.33}$
- (۳)  $10^{48.22}$
- (۴)  $10^{36.44}$

۳۹ - ثابت تعادل برای واکنش  $Zn(s) + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu(s)$  وقتی روی جامد به محلول 0.1M  $Cu^{2+}$  اضافه گردد، چقدر است؟ (۱۳۸۰)

$E^\circ_{Cu^{2+}/Cu^0} = 0.33$

$E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0.77$

- (۱)  $2.1 \times 10^{+25}$
- (۲)  $3.2 \times 10^{+31}$
- (۳)  $1.9 \times 10^{+37}$
- (۴)  $4.10 \times 10^{+45}$

۴۰ - ثابت تعادل و پتانسیل نقطه اکی‌والان تیتراسیون  $Ti^{2+}$  ،  $Sn^{4+}$  با کدام یک از موارد زیر مطابقت دارد. (۱۳۷۷)

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ} = 0.14$$

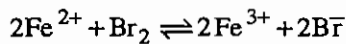
$$E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ} \cong 0.369$$

$$E_{eq} = -0.029 \quad , \quad K = 1.5 \times 10^{+17} \quad (۱)$$

$$E_{eq} = -0.076 \quad , \quad K = 4.7 \times 10^{+8.5} \quad (۲)$$

$$E_{eq} = -0.369 \quad , \quad K = 1.5 \times 10^{+8.5} \quad (۳)$$

$$E_{eq} = -0.114 \quad , \quad K = 4.7 \times 10^{+3.4} \quad (۴)$$



۴۱ - واکنش تیتراسیون  $Fe^{2+}$  با محلول  $Br_2$  به این صورت است:

$$E_{eq} = \frac{E_{Fe}^{\circ} + 2E_{Br}^{\circ} - X}{3}$$

فرمول پتانسیل نقطه اکی‌والان برای این سیستم عبارت است از:

در این فرمول به جای X کدام مقدار را باید قرار داد: (۱۳۷۵)

$$0.059 \log [Br_2] \quad (۴) \quad \frac{0.059}{3} \log (2 [Br^{-}]) \quad (۳) \quad 0.059 \log [Br^{-}] \quad (۲) \quad \frac{0.059}{3} \log [Br_2] \quad (۱)$$

۴۲ - در تیتراسیون  $Ti^{+}$  توسط  $Ce^{4+}$  پتانسیل در نقطه اکی‌والان برابر چند ولت است؟ (۱۳۷۳)

$$E_{Ti^{3+}/Ti^{+}}^{\circ} = 1.25$$

$$E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{\circ} = 1.44$$

$$1.25 \quad (۱)$$

$$1.38 \quad (۳)$$

$$1.31 \quad (۲)$$

$$1.44 \quad (۴)$$

۴۳ - در تیتراسیون  $Sn^{2+}$  توسط پرمنگنات در  $PH=0$  پتانسیل نقطه اکی‌والان برابر است با: (۱۳۷۱)

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ} = 0.2$$

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{\circ} = 1.51$$

$$1.5 \quad (۱)$$

$$0.57 \quad (۳)$$

$$1.13 \quad (۲)$$

$$\text{هیچ کدام} \quad (۴)$$

۴۴ - موقعی که یون  $Fe^{2+}$  در محیط اسیدی با یون دی کرومات ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) تیترا می‌شود، پتانسیل محلول در نقطه اکی‌والان برابر

است با: (۱۳۸۳)

$$E = \frac{6E_{Fe}^{\circ} + E_{Cr}^{\circ}}{7} - \frac{0.059}{7} \log \left\{ \frac{[H^{+}]^{14}}{2[Cr^{3+}]} \right\} \quad (۲)$$

$$E = \frac{E_{Fe}^{\circ} + 6E_{Cr}^{\circ}}{6} - \frac{0.059}{6} \log \left\{ \frac{2[Cr^{3+}]}{[H^{+}]^{14}} \right\} \quad (۱)$$

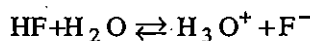
$$E = \frac{E_{Fe}^{\circ} + 6E_{Cr}^{\circ}}{7} - \frac{0.059}{7} \log \left\{ \frac{1}{[H^{+}]^{14}} \right\} \quad (۴)$$

$$E = \frac{E_{Fe}^{\circ} + 6E_{Cr}^{\circ}}{6} - \frac{0.059}{7} \log \left\{ \frac{2[Cr^{3+}]}{[H^{+}]^{14}} \right\} \quad (۳)$$



## پاسخ نامه تشریحی فصل پتانسیومتری

- ۱ - گزینه ۴ صحیح می باشد.
- ۲ - گزینه ۱ صحیح می باشد.
- ۳ - گزینه ۴ صحیح می باشد.
- ۴ - گزینه ۱ صحیح می باشد.
- ۵ - گزینه ۴ صحیح می باشد.
- ۶ - گزینه ۱ صحیح می باشد.
- ۷ - گزینه ۱ صحیح می باشد.
- ۸ - گزینه ۱ صحیح می باشد.
- ۹ - گزینه ۳ صحیح می باشد.
- ۱۰ - گزینه ۴ صحیح می باشد.
- ۱۱ - گزینه ۲ صحیح می باشد.
- ۱۲ - گزینه ۳ صحیح می باشد.
- ۱۳ - گزینه ۳ صحیح می باشد.
- ۱۴ - گزینه ۱ صحیح می باشد.
- ۱۵ - گزینه ۱ صحیح می باشد.
- ۱۶ - گزینه ۴ صحیح می باشد.
- ۱۷ - گزینه ۱ صحیح می باشد.



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \left(10^{-3} \times \frac{90}{100}\right)}{10^{-3} \times \frac{10}{100}}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 8.4 \times 10^{-5} \Rightarrow \text{PH} = 4.07$$

- ۱۸ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$E = K - 0.0592 \log [\text{F}^-]$$

$$0.36 = K - 0.0592 \log [\text{F}^-] \Rightarrow K = 0.378$$

$$0.342 = 0.378 - 0.0592 \log [\text{F}^-] \Rightarrow [\text{F}^-] = 4.02 \text{ ppm}$$

- ۱۹ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$E_1 = \text{const} + \frac{0.05916}{2} \log 1 \times 10^{-5}$$

$$E_2 = \text{const} + \frac{0.05916}{2} \log 1 \times 10^{-3}$$

$$\Rightarrow \Delta E = E_2 - E_1 = 0.05916 \text{ Volt}$$

۲۰ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$S = mx + b \Rightarrow b=0 \Rightarrow S=mx \rightarrow m = \frac{S}{x}$$

↓ ↓  
شیب (حساسیت) سیگنال الکتروود

$$\Rightarrow \begin{cases} m_{\text{NO}_3^-} = \frac{98}{x} \\ m_{\text{NO}_2^-} = \frac{2}{20x} \end{cases} \Rightarrow \frac{K_{\text{NO}_3^-}}{\text{NO}_2^-} = \frac{\text{حساسیت نسبت به مزاحم}}{\text{حساسیت نسبت به آنالیت}} = \frac{\frac{2}{98} \cdot 1.02 \times 10^{-3}}{1}$$

۲۱ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$E_1 = \text{const} + m \log 10^{-3}$$

$$E_2 = \text{const} + m \log \left( \frac{1}{20} \times 10^{-3} \right)$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -0.035 \Rightarrow m = \text{شیب} = 0.027$$

۲۲ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$E_{\text{cell}} = \text{const} + 0.05916 \times \text{PH}$$

$$\Rightarrow 0.211 = \text{const} + 0.05916 \times 4 \Rightarrow \text{const} = -0.02564$$

$$0.27 = -0.02564 + 0.05416 \text{PH} \Rightarrow \text{PH} = 4.99$$

۲۳ - هیچکدام

$$\begin{cases} 0.496 = \text{const} + \frac{0.05916}{2} \log C_x \\ 0.74 = \text{const} + \frac{0.05916}{2} \log \frac{25C_x + 1 \times 5 \times 10^{-2}}{25+1} \end{cases}$$

$$\Rightarrow C_x = 1.08 \times 10^{-11} \text{ M}$$

گزینه ها غلط می باشند.

۲۴ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

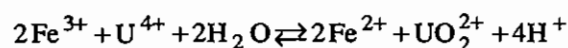
۲۵ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$\begin{cases} E_x = \text{const} - \frac{0.05915}{2} \log \left( \frac{C_x \times 50}{500} \right) \\ E_{x+5} = \text{const} - \frac{0.05916}{2} \log \left( \frac{50 \times \left( \frac{C_x \times 50}{500} \right) + 2 \times 1 \times 10^{-2}}{50+2} \right) \end{cases}$$

$$\Rightarrow C_x = 3.125 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{mmol} = 50 \times C_x = 0.156$$

۲۶ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۲۷ - گزینه ۲ صحیح می باشد.



۲۸ - گزینه ۱ صحیح می باشد.



اختلاف 0.04 ولت یا 40 میلی ولت می باشد.

۲۹ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۳۰ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

چون رسوب AgCl در آمونیاک حل می شود.

۳۱ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۳۲ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۳۳ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۳۴ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$E_{\text{Cell}} = E_C - E_a = \left( E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{0.05916}{1} \log [\text{Ag}^+] \right) - 0.242$$

eq 1 cc قبل از  $\Rightarrow$

$$E_{\text{Cell}} = \left( 0.799 + \frac{0.05916}{1} \log \left( \frac{100 \times 0.01 - 99 \times 0.01}{199} \right) \right) - 0.292 = 0.304$$

در نقطه eq  $\Rightarrow S = [\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{\text{sp}}}$

$$E_{\text{cell}} = \left( 0.799 + \frac{0.05916}{1} \log \sqrt{K_{\text{sp}}} \right) - 0.242 = 0.261$$

eq 1 cc بعد از  $\Rightarrow K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S \left( \frac{1 \times 0.01}{201} \right)$

$$E_{\text{cell}} = \left( 0.799 + \frac{0.05916}{1} \log \frac{K_{\text{sp}}}{0.01} \right) - 0.242 = 0.219$$

۳۵ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

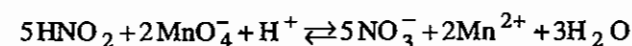
۳۶ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\log k = \frac{4(1.44 - 1.23)}{0.05916} \Rightarrow K = 1.55 \times 10^{14}$$

$$\log k = \frac{2(1.36 - 0.77)0.05916}{0.05916} \Rightarrow k = 8.8 \times 10^{19}$$

۳۷ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۳۸ - گزینه ۳ صحیح می باشد.



$$\log k = \frac{5(1.51 - 0.94)}{0.05916} \Rightarrow k = 2.2 \times 10^{48-22}$$

۳۹ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$\log k = \frac{2(0.14 - (-0.369))}{0.05916} \rightarrow k = 10^{+37}$$

۴۰ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$\log k = \frac{2(0.14 - (-0.369))}{0.05916} \rightarrow k = 1.6 \times 10^{+17}$$

$$E_{eq} = \frac{0.14 \times 2 + 1 \times (-0.369)}{3} = -0.0296$$

۴۱ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

تعداد مول‌های دو طرف واکنش، برابر نمی‌باشد. بنابراین جمله اضافی داریم.

۴۲ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$E_{eq} = \frac{1.25 \times 2 + 1.44 \times 1}{3} = 1.313$$

۴۳ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$E_{eq} = \frac{2 \times 0.2 + 5 \times 1.5}{7} = 1.13$$

۴۴ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

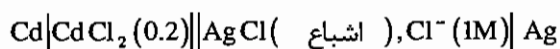
## فصل سوم

### عبور شدت جریان از سل‌های الکتروشیمیایی

تمام روابط و محاسبات انجام شده در فصل قبل برای هنگامی بود که شدت جریان پیل، برابر صفر باشد. اگر از یک پیل الکتروشیمیایی شدت جریان عبور کند روابط گفته شده و پتانسیل‌های محاسبه شده تغییر می‌کند. شدت جریان به سه طریق می‌تواند بر روی پتانسیل یک پیل مؤثر باشد.

#### ۳-۱- پتانسیل اهمی یا افت IR ( Ohmic Potential or IR – Drop )

اگر بخواهیم از پیلی با مقاومت درونی R ( اهم ) شدت جریان I ( آمپر ) را عبور دهیم، باید به اندازه  $V = IR$  انرژی یا پتانسیل مصرف کنیم. به این پتانسیل، پتانسیل اهمی یا افت IR گفته می‌شود. برای مثال سل زیر را در نظر می‌گیریم:



$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a + \frac{E_j}{0} = \left( E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - \frac{0.05916}{2} \log [\text{Cl}^-] \right) - \left( E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 + \frac{0.05916}{2} \log [\text{Cd}^{2+}] \right)$$

$$= +0.732 \text{ V}$$

بنابراین، سل فوق یک سل گالوانیک با پتانسیل 0.732 ولت می‌باشد.

اگر بخواهیم از این سل شدت جریان 43 mA عبور کند. در حالی که مقاومت درونی آن 7.6 اهم باشد، خواهیم داشت:

$$\text{ولت} \quad V = IR \Rightarrow (43\text{mA} \times 10^{-3}) \text{A} \times 7.6 \Omega = 0.326$$

$$\text{ولت} \quad E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}} - IR = 0.732 - 0.326 = 0.406$$

در حالیکه

بنابراین، افت اهمی یا پتانسیل اهمی، پتانسیل حاصل از یک پیل گالوانیک را کاهش می‌دهد. نمودار شدت جریان پتانسیل برای

یک پیل گالوانیک به صورت زیر می‌باشد:

یعنی با عبور شدت جریان بیشتر، پتانسیل پیل کمتر می‌شود.

$$E_{\text{cell}} = -0.723 \text{ Volt}$$

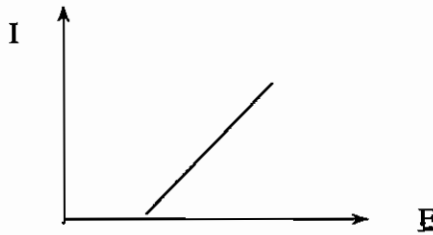
اگر پیل را در حالت الکترولیتیک در نظر بگیریم، خواهیم داشت:

چنانچه خواهیم همان شدت جریان قبلی از این پیل عبور کند، خواهیم داشت:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{e}} - IR = -0.732 - 0.326 = -1.58 \text{ Volt}$$

پس پتانسیل اهمی، پتانسیل لازم برای یک پیل الکترولیتیک را افزایش می‌دهد. نمودار  $i-E$  برای پیل‌های الکترولیتیک به

صورت زیر می‌باشد:



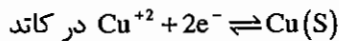
بنابراین، رابطه پتانسیل پیل برای پیل‌های گالوانیک یا الکترولیتیک در حالی که از آنها شدت جریان عبور می‌کند، به صورت زیر

تغییر می‌کند:

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a + E_j - IR$$

### ۲-۳- پلاریزاسیون غلظتی (E.C.P) «Concentration Polarization»

پیل ولتا را در نظر می‌گیریم:



$$E = E^0_{\text{Cu}^2/\text{Cu}} + \frac{0.05916}{2} \log [\text{Cu}^{+2}]_0$$

رابطه، نشان می‌دهد که تنها غلظتی از  $\text{Cu}^{+2}$  که در مجاورت سطح الکتروود می‌باشد می‌تواند روی پتانسیل الکتروود مؤثر مواقع شود.

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a + E_j$$

$\text{Cu}^{+2}$  در سطح کاتد مصرف می‌شود یعنی  $[\text{Cu}^{+2}]_0 < [\text{Cu}^{+2}]_{\text{bulk}}$

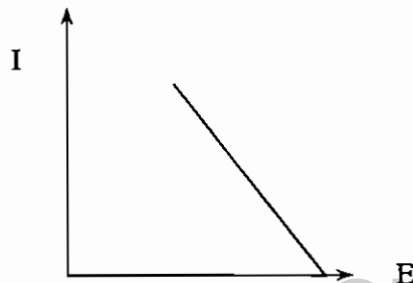
اگر واکنش فوق به کندی انجام شود، پدیده‌های انتقال جرم (mass transfer) به خوبی می‌تواند محلول را یکنواخت کند پس اختلاف غلظت از بین رفته و پتانسیل کاتد یا پتانسیل پیل تغییری نمی‌کند. پدیده انتقال جرم در یک محلول تابع عوامل زیر

می‌باشد:

(I) جابه‌جایی (Vibration + Stirring + Convection)

(II) جاذبه و دافعه الکترو استاتیک (Electrostatic Force)

(III) نفوذ یا انتشار (Diffusion)



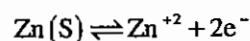
$I =$  پدیده جابه‌جایی به میزان هم زدن محلول یا دمادهی محلول وابسته است. این پدیده شامل جابه‌جایی مکانیکی یا همرفت گرمایی گونه‌ها می‌باشد.

II = جاذبه و دافعه الکترواستاتیک تابع پتانسیل آند و کاتد و بافت محلول می‌باشد. در این پدیده یونها توسط الکترودهای مخالف جذب و توسط الکترودهای موافق دفع می‌شوند.

III = نفوذ، تابع ویسکوزیته محلول یا ماهیت گونه‌ها می‌باشد. در این پدیده گونه‌ها همیشه تمایل دارند از ناحیه غلیظتر محلول به ناحیه رقیق‌تر جابجا شوند.

بنابراین اگر سرعت مصرف  $Cu^{+2}$  کمتر از توانایی پدیده‌های انتقال جرم در یکنواخت کردن محلول باشد، در محلول اختلاف غلظت یا پلاریزاسیون غلظتی ایجاد نمی‌شود ولی اگر سرعت مصرف  $Cu^{+2}$  به حدی بالا باشد که پدیده‌های انتقال جرم نتواند محلول را یکنواخت کند در محلول یک گرادیان غلظت ایجاد می‌شود. به این پدیده پلاریزاسیون غلظتی گفته می‌شود. اگر پلاریزاسیون غلظتی در سطح کاتد اتفاق افتد، E کاتد کمتر و منفی‌تر می‌شود و در نتیجه آن به  $E_{cell}$  نیز کمتر یا منفی‌تر خواهد شد.

اگر قسمت آندی پیل فوق را در نظر بگیریم خواهیم داشت:



$$E_a = E_{Zn^{+2}/Zn}^0 + \frac{0.05916}{2} \log [Zn^{+2}]_0$$

$$E_c = E_c - E_a + E_j$$

چنانچه سرعت تولید  $Zn^{+2}$  بیشتر از توانایی پدیده‌های انتقال جرم باشد در قسمت آندی پیل یک گرادیان غلظت یا پلاریزاسیون غلظت ایجاد می‌شود. یعنی:

$$[Zn^{+2}]_0 > [Zn^{+2}]_b \quad \text{عکس حالت قبلی}$$

پس غلظت  $Zn^{+2}$  در سطح الکتروود افزایش یافته پس  $E_a$  مثبت‌تر شده و  $E_{cell}$  در نتیجه آن کاهش می‌یابد. بنابراین پلاریزاسیون غلظتی چه در کاتد و چه در آند موجب کاهش پتانسیل حاصل از پیل‌های گالوانیک و افزایش پتانسیل لازم برای پیل‌های الکترولیتیک می‌شود. رابطه پتانسیل پیل به صورت زیر تغییر می‌کند:

$$E_{cell} = E_c - E_a + E_j - IR - E_{c,p}$$

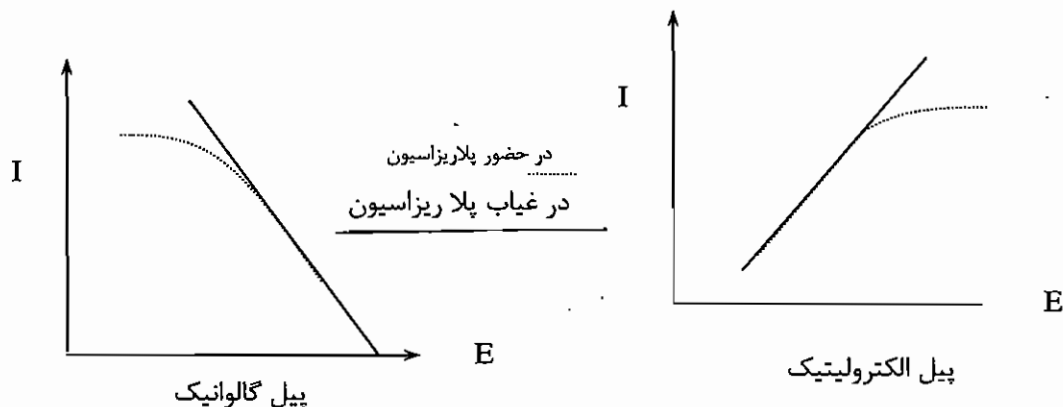
پلاریزاسیون غلظتی تابع عوامل زیر می‌باشد:

۱- با افزایش دمای محلول، پلاریزاسیون غلظتی کاهش می‌یابد.

۲- با افزایش سرعت هم زدن محلول، پلاریزاسیون غلظتی کاهش می‌یابد.

۳- با افزایش مساحت سطح الکتروود، پلاریزاسیون غلظتی کاهش می‌یابد.

نمودار  $i-E$  برای پیل‌های گالوانیک و الکترولیتیک در حضور پلاریزاسیون و غیاب پلاریزاسیون غلظتی به صورت زیر در می‌آید:



### ۳-۳- پلاریزاسیون جنبشی، سینتیکی یا اضافه ولتاژ ( $E_{OV}$ ) «Over Voltage»

در بعضی از واکنش‌ها برای انجام شدن واکنش نیاز به مقداری انرژی اضافه بنام انرژی اکتیواسیون داریم. اگر این واکنش‌ها بخواهد درون یک پیل انجام شود، این انرژی اکتیواسیون را باید به صورت یک پتانسیل اضافی بنام over voltage در اختیار سیستم قرار دهیم. این اضافه ولتاژ باعث می‌شود که انرژی الکترون‌ها در سطح بیشتر شده و بتواند سریع‌تر و با سهولت بیشتر در واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء شرکت کند. برای مثال اگر واکنش زیر در پیل انجام شود:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons H_2O(aq)$$

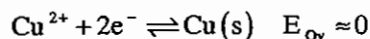
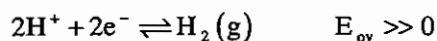
$\Delta G$  این واکنش منفی است پس پیش‌بینی می‌شود که این واکنش با سرعت بالایی انجام شود. ولی در شرایط عادی یا انجام نشده و یا با سرعت بسیار کم انجام می‌شود.

پس سرعت این واکنش تابع انرژی اکتیواسیون می‌باشد. در پیل‌های الکترو شیمیایی، این انرژی اکتیواسیون باید به صورت اضافه ولتاژ به سیستم تحمیل شود.

این اضافه ولتاژ به صورت زیر محاسبه می‌شود:  $\Delta G = -nFE$ ،  $n$ : تعداد الکترون  $F = 96500$ ،  $E = E_{ov}$ ،  $G$ : انرژی فعال‌سازی بر حسب  $\Delta G$ . پلاریزاسیون جنبشی یا اضافه ولتاژ تابع پارامترهای زیر می‌باشد:

(I) هر چه دمای بیشتر باشد  $E_{ov}$  کمتر خواهد بود.

(II) ماهیت واکنش‌ها: اگر مواد اولیه یا محصولات عمل، گازی شکل باشد،  $E_{ov}$  بالا و اگر یونی باشد  $E_{ov}$  پائین خواهد بود.



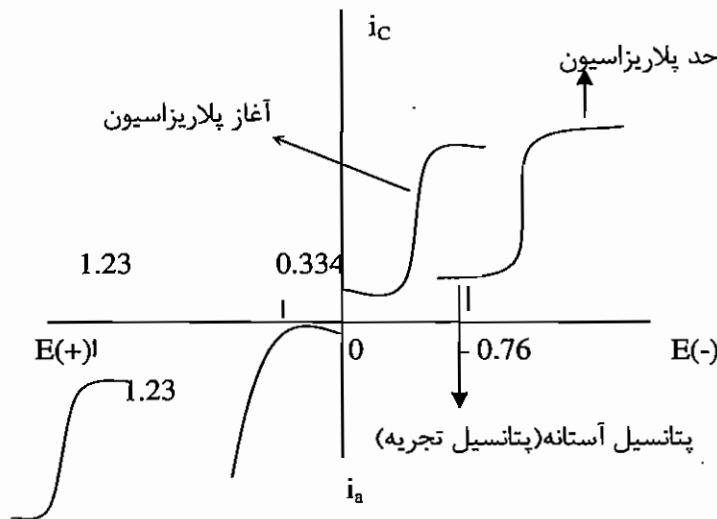
(III) نوع الکترودها اگر الکترودها از نوع نرم باشند، مثل  $Pb$ ،  $Zn$ ،  $Hg$ ،  $E_{ov}$  بالا و اگر الکترودها سخت باشند مثل  $Pt$ ،  $w$ ،  $Pd$ ،  $E_{ov}$  پائین خواهد بود. اصطلاحاً فلزاتی که خاصیت کاتالیزوری روی سطح آنها کم باشد را نرم و اگر خاصیت کاتالیزوری روی سطح زیاد باشد را سخت مینامند.

(IV) دانسیته جریان: هر چه دانسیته جریان  $\left(\frac{A}{m^2}\right)$  الکترودها بیشتر باشد،  $E_{ov}$  بالا و هر چه دانسیته جریان کمتر باشد،  $E_{ov}$  پائین خواهد بود.

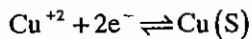


### ۳-۴- نمودارهای شدت جریان - پتانسیل (i-E Curve)

به وسیله این نمودارها می‌توان رفتار یک گونه اکسید کننده یا احیا کننده را در یک پیل الکتروشیمیایی پیش‌بینی کرد. روش قرار دادی برای رسم این منحنی‌ها به صورت زیر است:



برای مثال احیاء یک گونه مثل  $\text{Cu}^{2+}$  را در سطح کاتد یک الکتروود محاسبه می‌کنیم.



$$E = E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^0 + \frac{0.05916}{2} \log \left[ \frac{\text{Cu}^{+2}}{1} \right] \quad \text{فرضاً } [\text{Cu}] = 1\text{M}$$

$$\Rightarrow E = +0.334$$

پتانسیل آستانه یا تجزیه، پتانسیلی است که واکنش الکتروشیمیایی گونه مورد نظر در این پتانسیل آغاز می‌شود.

از این پتانسیل به بعد هرچه پتانسیل کاتد منفی‌تر شود، شدت جریان پیل به واسطه واکنش گونه مس افزایش می‌یابد. تا وقتی که منحنی  $i-E$  مس به نقطه پلاریزاسیون نزدیک شود. در این جا ماکزیمم سرعت انتقال جرم گونه  $\text{Cu}^{2+}$  وجود خواهد داشت و به علت محدودیت این سرعت، منحنی  $i-E$  به یک حالت پایدار یا حد پلاریزاسیون می‌رسد. بنابراین دیگر نمی‌توان شدت جریان پیل را بر اثر واکنش  $\text{Cu}^{2+}$  افزایش داد.

اگر گونه دیگری مثل  $\text{Zn}^{+2}$  نیز وجود داشته باشد که بتواند در سطح کاتد واکنش کند خواهیم داشت:

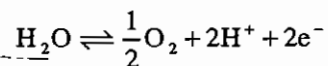
$$E = E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}^0 + \frac{0.05916}{2} \log \left[ \frac{\text{Zn}^{+2}}{1} \right] \quad \text{فرضاً } \text{Zn}^{+2} = 1\text{M}$$

$$\Rightarrow E = -0.76 \text{ V}$$

نکته مهم:

در سطح کاتد هرگونه‌ای که پتانسیل آستانه مثبت‌تری داشته باشد، در رقابت برای احیاء، موفق‌تر است.

در این پیل اگر گونه‌ای مثل  $H_2O$  وجود داشته باشد که بتواند در سطح آند اکسید شود، خواهیم داشت:



$$E = E^0_{O_2/H_2O} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{P_{O_2} \frac{1}{2} [H^+]^2}$$

$\downarrow$   
 atm

آب هیچ‌گاه دارای گرادیان غلظت نمی‌شود؛ زیرا آب، حلال محیط است.

اگر گونه دیگری مثل  $Ce^{+3}$  وجود داشته باشد که بتواند در سطح آند اکسید شود، خواهیم داشت:

$$Ce^{+3} \rightleftharpoons Ce^{+4} + e^-$$

$$E = E^0 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{[Ce^{+3}]_{IM}}{[Ce^{+4}]_{IM}} \Rightarrow E = 1.44$$

در رقابت برای اکسید شدن در آند، آب موفق‌تر است.

در نمودارهای  $i-E$  واکنش‌های اصلی پیل همیشه مربوط به گونه‌هایی است که پیک آند و کاتدی آنها به یکدیگر نزدیک‌تر است؛

زیرا این دو گونه کمترین پتانسیل پیل را برای انجام شدن خواهند داشت.

### ۳- ۵- تست‌های طبقه‌بندی شده فصل عبور شدت جریان از پیل‌های الکتروشیمیایی

۱- افت اهمی (IR - Drop) پتانسیلی است که: (۱۳۶۸)

- ۱) موجب افزایش پتانسیل پیل‌های گالوانیک می‌شود.
  - ۲) موجب کاهش پتانسیل پیل‌های گالوانیک می‌شود.
  - ۳) منحصرأ در پیل‌های گالوانیک دیده می‌شود و بر پتانسیل آن‌ها اثر می‌گذارد.
  - ۴) منحصرأ در پیل‌های الکترولیزی دیده می‌شود و بر پتانسیل آن‌ها اثر می‌گذارد.
- ۲- پتانسیل کدام‌یک از الکترودهای زیر به راحتی قابل تغییر است؟ (۱۳۶۸)

- ۱) الکتروده غیر پلاریزه
- ۲) الکتروده پلاریزه
- ۳) الکتروده شاهد
- ۴) هیچ‌کدام

۳- وقوع قطبش غلظتی در یک الکتروده به خاطر کدام‌یک از موارد زیر است؟ (۱۳۶۷)

- ۱) غلظت زیاد گونه فعال که باعث پوشیده شدن سریع سطح الکتروده می‌شود.
- ۲) منفی بودن پتانسیل پیل به خاطر کند بودن واکنش الکترودی
- ۳) منفی بودن پتانسیل پیل به خاطر کند بودن واکنش الکترودی
- ۴) نرسیدن به موقع گونه فعال به سطح الکتروده

۴- کدام گزینه، می‌تواند به عنوان تعریف پلاریزاسیون پذیرفته شود؟ (۱۳۷۵)

- ۱) پدیده‌ای است که منحصرأ در پیل‌های گالوانیک دیده می‌شود.
- ۲) پدیده‌ای خاص الکترودهای انتخاب‌گر یون است.
- ۳) پدیده‌ای است که در اثر عبور جریان از پیل‌ها ظاهر می‌شود.
- ۴) پدیده‌ای است که در اثر جداسازی دو نیم پیل از یکدیگر ظاهر می‌شود.

۵- عبارت صحیح در مورد قطبش غلظتی کدام است؟ (۱۳۸۳)

- ۱) باعث افزایش پتانسیل اعمالی به پیل الکترولیت می‌شود.
- ۲) باعث کاهش پتانسیل اعمالی به پیل الکترولیت می‌شود.
- ۳) در مواردی که محصول واکنش الکترودی، گاز است، مسئله مهمی نیست.
- ۴) فقط پتانسیل کاتد را در پیل الکترولیت تغییر می‌دهد.

۶- ولتاژ اضافی (Over Voltage) حاصل: (۱۳۶۸)

- ۱) سرعت کم حرکت یون‌ها در داخل محلول است.
- ۲) اختلاف غلظت یون‌ها روی سطح الکتروده توده محلول است.
- ۳) کاهش در پتانسیل به علت مقاومت محلول است.
- ۴) سرعت کم واکنش الکتروشیمیایی روی سطح الکتروده است.

## پاسخ نامه تشریحی فصل عبور شدت جریان از سل های الکتروشیمیایی

- ۱- گزینه ۲ صحیح می باشد.
- ۲- گزینه ۱ صحیح می باشد.
- ۳- گزینه ۱ و ۴ صحیح می باشد. گزینه ها اشتباه طراحی شده است.
- ۴- گزینه ۳ صحیح می باشد.
- ۵- گزینه ۱ صحیح می باشد.
- ۶- گزینه ۴ صحیح می باشد.

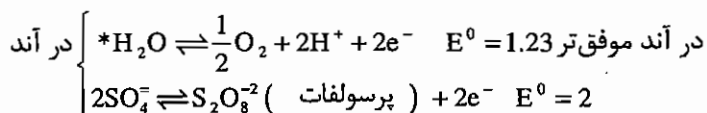
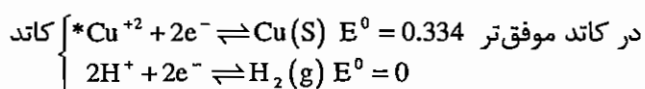
## فصل چهارم

### الکتروگراویمتری یا الکترولیز

شامل روش‌هایی است که در آن‌ها گونه مورد اندازه‌گیری توسط یک واکنش کاتدی یا آندی بر روی یکی از الکترودها رسوب کرده و از اضافه وزن کاتد یا آند و از روابط استوکیومتری به تعداد گونه مجهول می‌رسیم. این روش را می‌توان توسط یکی از سه تکنیک زیر انجام داد:

#### ۱-۴ الکترولیز با پتانسیل سل ثابت ( $E_{\text{cell}} = \text{Constant}$ )

در این روش پتانسیل پیل را در مقداری ثابت کنترل می‌کنیم. این مقدار به گونه‌ای پیش‌بینی می‌شود که بتواند گونه مجهول را به‌طور کمی و کامل بر روی یکی از الکترودها رسوب کند. اضافه وزن الکترودها شناساگر، معیاری از غلظت مجهول است. برای مثال، این روش را در اندازه‌گیری غلظت مس در یک محلول اسید سولفوریک بکار می‌بریم.



$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a + \frac{E_j}{0} = \left( E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^0 + \frac{0.05916}{2} \log [\text{Cu}^{+2}] \right) - \left( E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{P_{\text{O}_2}^{1/2} [\text{H}^+]^2} \right)$$

اگر  $[\text{Cu}^{+2}] = 0.5$  مولار،  $[\text{H}^+] = 1$  مولار و  $P = 1 \text{ atm}$  باشد، خواهیم داشت:

$$E_{\text{cell}} = -0.9 \text{ volt}$$

پس پتانسیل لازم در  $I=0$  برای رسوب‌گیری  $\text{Cu}^+$  برابر 0.9 ولت می‌باشد. چنان‌چه بخواهیم از این پیل شدت جریان 0.4

آمپر عبور کند، در صورتی که مقاومت درونی آن 3.2 اهم است، خواهیم داشت:

$$E_{\text{cell}} = -0.9 - (0.4 \times 3.2) = -2.18 \text{ volt}$$

$I=0.4$

در واکنش فوق، یک محصول گازی در سطح آند تولید می‌شود. بنابراین مطمئناً باید پلاریزاسیون سینتیکی داشته باشیم. چنانچه در این شدت جریان اضافه ولتاژ 0.6 ولت مورد نیاز باشد، خواهیم داشت:

$$E_{\text{cell}} = -2.18 - 0.6 = -2.78 \text{ volt}$$

$I=0.4$

پس این پتانسیل باید بین کاتد و آند برقرار شود تا  $\text{Cu}^{+2}$  به طور کامل روی سطح کاتد، راسب شود.

با پیشرفت واکنش چه مشکلاتی پیش می‌آید؟

به تدریج غلظت  $\text{Cu}^{+2}$  کاهش می‌یابد، پس طبق رابطه نرنست در کاتد، پتانسیل کاتد کمتر یا منفی‌تر می‌شود. از طرفی کاهش غلظت  $\text{Cu}^{+2}$  باعث می‌شود که شدت جریان مدار افت کند.

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a + E_j - IR - E_{\text{CP}} - E_{\text{ov}}$$

$\downarrow$              $\downarrow$              $\downarrow$              $\downarrow$   
 منفی‌تر همیشه ثابت      مثبت‌تر            مثبت‌تر

با کم شدن  $I$ ،  $E_{\text{ov}}$  کمتر یا مثبت‌تر شده و  $IR$  نیز با کم شدن  $I$  کم‌تر یا مثبت‌تر می‌گردد.

بنابراین، مجبور است دائماً منفی‌تر شود تا مثبت‌تر شدن  $IR$  و  $E_{\text{ov}}$  را جبران نماید. منفی‌تر شدن پتانسیل کاتد، به دو علت

است: (۱) ذاتاً منفی‌تر می‌شود. (۲) بعلت جریان مثبت‌تر شدن  $E_{\text{ov}}$ ،  $IR$

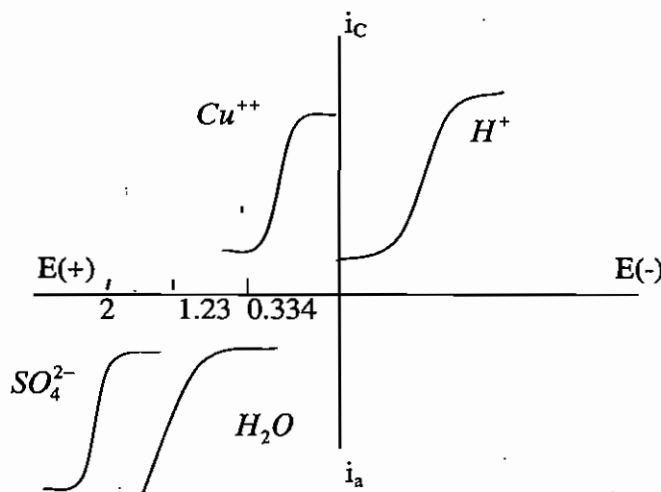
با منفی‌تر شدن پتانسیل کاتد، طبق نمودار  $i$ - $E$  گونه مزاحم بعدی، می‌تواند اقدام به مصرف الکتروسیته کند. چنانچه این

گونه بتواند روی کاتد رسوبی ایجاد کند خطای مثبت خواهیم داشت.

پس این روش برای آنالیز محلول‌های مخلوط یا محلول‌های شامل گونه‌های مجاور هم روش مناسبی نمی‌باشد. به استثناء

مواردی که بتوان از ماده ضد پلاریزه کننده کاتدی یا Cathodic depolarizer استفاده کنیم. این ترکیب، باید دارای دو مشخصه

باشد: (۱) پس از آنالیت و قبل از گونه مزاحم در سطح الکتروود واکنش کند.



(۲) واکنش ضد پلاریزه کننده کاتدی در سطح الکتروود ترکیب گازی یا گونه رسوب کننده‌ای ایجاد نکند. یکی از بهترین ترکیبات

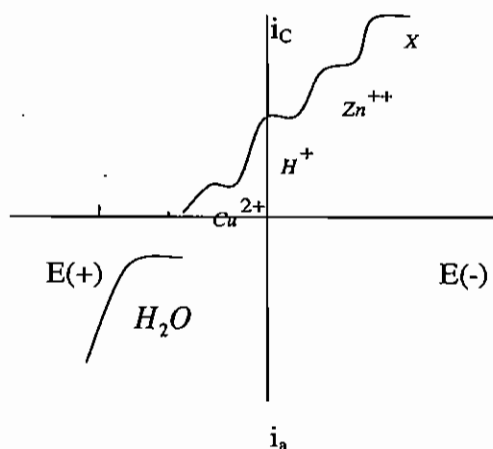
Cathodic depolarizer یون نیترات است که می‌توان با افزایش اسید نیتریک به محلول تامین کرد.



در این سیستم  $H^+$  نیز می‌تواند بعنوان ضد پلاریزه کننده کاتدی عمل کند. غلظت آن هم از واکنش در آند تامین می‌شود. تنها عیب  $H^+$  ایجاد یک محصول گازی است که موجب می‌شود رسوب مس چسبندگی خود را به سطح کاتد از دست بدهد.

## ۲-۴ - الکترولیز با شدت جریان ثابت

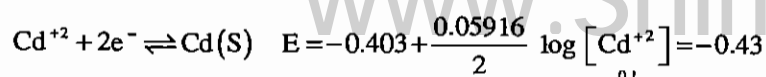
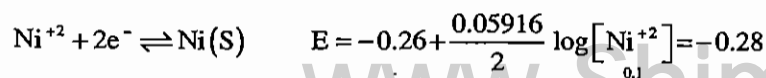
در این روش، یک شدت جریان ثابت را به مدار الکترولیز تحمیل می‌کنیم. بنابراین پتانسیل پیل یا الکترودها ثابت نبوده و به تدریج تغییر می‌کند. در این روش، ابتدا یک گونه اقدام به واکنش در سطح الکتروده کرده ولی وقتی که غلظت آن کاهش یافت و نتوانست جریان مورد نظر را عبور دهد، گونه‌های بعدی یکی پس از دیگری، اقدام به مصرف الکتروسیته می‌کنند. این روش یکی از بدترین یا غیر گزینشی‌ترین روش‌های الکترولیز می‌باشد و به هیچ وجه نمی‌تواند در محلول‌های مخلوط یا شامل گونه‌های مجاور هم، مورد استفاده قرار گیرد. نمودار  $(i-E)$  برای مثال ذکر شده در این روش عبارت است از:



## ۳-۴ - الکترولیز با پتانسیل سل کنترل شده یا پتانسیل الکتروده ثابت

### Controlled Potential Electrolysis

این روش از بهترین و گزینشی‌ترین روش‌های الکترولیز به شمار می‌رود. مخصوصاً وقتی که نمونه شامل گونه‌های مجاور هم باشد. در این روش پتانسیل الکتروده (کاتد یا آند) را در مقداری ثابت و از پیش تعیین شده تحت کنترل در می‌آوریم. این مقدار ثابت، به گونه‌ای پیش‌بینی می‌شود که فقط گونه‌آنالیست توانایی انجام واکنش داشته باشد. و هیچ گونه مزاحمی اقدام به واکنش نکند. بنابراین، در این روش افزایش ضد پلاریزه کننده کاتدی لازم نمی‌باشد. از طرفی نقطه پایانی واکنش جایی است که شدت جریان مدار به صفر یا حدود صفر برسد (در حد شدت جریان باقی‌مانده) بنابراین، در این روش نیازی به شناساگر نقطه پایانی نداریم. برای مثال این روش را در آنالیز مخلوطی شامل  $Ni^{+2}$  و  $Cd^{+2}$  هر کدام به غلظت 0.1 مولار به کار می‌بریم.



پس، پتانسیل آستانه، برای  $Ni = 0.28$  ولت و برای  $Cd = 0.43$  V می باشد بنابراین، گونه‌ای که آغازگر واکنش می‌باشد، گونه Ni است. اگر فرض کنیم، هنگامی که غلظت آن به  $10^{-4}$  مولار رسیده باشد، این گونه به طور کامل از آن محیط عملی خارج شده است، خواهیم داشت:

$$E = -0.26 + \frac{0.05916}{2} \log [Ni^{+2}]_{10^{-4}} = -0.38$$

پتانسیل لازم برای رسوب کامل  $Ni^{+2}$ :

پس پتانسیل کاتد را باید در محدوده زیر تحت کنترل داشت تا  $Ni^{+2}$  به طور کامل از محیط واکنش خارج شود.

$$-0.38 \leq E_c < -0.43$$

عملاً در روش الکترولیز با پتانسیل سل کنترل شده، تغییرات در  $E_x$  توسط  $E_{cell}$  جبران می‌شود تا  $E_c$  ثابت باقی بماند.

$$E_{cell} = E_c - E_a + \underbrace{E_j - IR - E_{cp} - E_{ov}}_{E_x}$$

#### ۴-۴- مدار الکتریکی

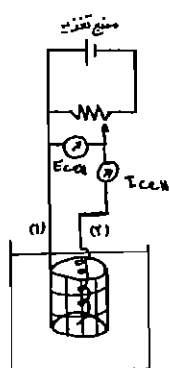
مدار الکتریکی مورد استفاده برای روش‌های (1) و (2)

$$(I_{cell} = \text{Constant}, E_{cell} = \text{Constant}) \text{ عبارتست از:}$$

(۱) Generating Electrode or Working Electrode الکتروود

پلاتین مشبک

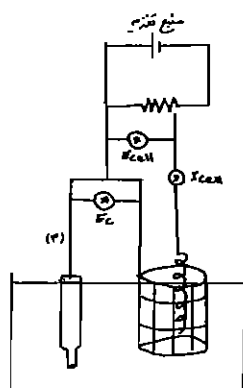
(۲) Auxiliary Electrode (الکتروود کمکی)



الکتروود مولد، به الکتروودی گفته می‌شود که واکنش اصلی پیل در سطح این الکتروود انجام گیرد. الکتروود کمکی فقط برای تکمیل مدار الکتریکی مورد استفاده قرار می‌گیرد و در اندازه‌گیری نقش مهمی ندارد. معمولاً آن را سیم پیچی از پلاتین انتخاب می‌کنند.

مدار الکتریکی مورد استفاده برای روش (III): «الکترولیز سه الکتروودی» عبارتست از:

(۳) Reference Electrode الکتروود مرجع





روش اول، استفاده از برای فلزات رنگی: اگر بخواهیم یک فلز رنگی مثل مس یا طلا را رسوب‌گیری نماییم، فقط کافی است، الکتروود مشبک پلاتین را در مرحله اول به طور کامل در محلول الکتروولیت وارد نکنیم. یعنی قسمتی از آن خارج از محلول باشد. زمانی که تصور می‌کنیم الکتروولیز خاتمه یافته است، مقداری آب مقطر به محلول الکتروولیت اضافه می‌کنیم. چنان‌چه پس از مدتی سطح پلاتین تازه وارد شده به داخل محلول رنگی شد، الکتروولیز خاتمه نیافته است. ولی اگر پلاتین کاملاً بی‌رنگ باقی ماند، به نقطه پایان الکتروولیز رسیده‌ایم.

روش دوم، استفاده از معرف‌های شیمیایی: در این روش با افزودن معرف‌های شیمیایی مناسب و استفاده از تغییر رنگ محلول در نقطه پایانی، نقطه اکی‌والان شناسائی می‌شود.

**روش سوم:** نیازی به شناسه که ندارد و نقطه پایانی روش وقتی است که شدت جریان مدار به حدود صفر برسد. ولی کلاً تشخیص دقیق نقطه پایانی در الکتروولیز میسر نیست.

## ۴ - ۶ - تست‌های طبقه‌بندی شده فصل الکترو گراویمتری

۱ - یک سل الکترولیز خودبه‌خود حاوی 100ml محلول  $0.1F \text{ Cu}^{2+}$  و یک الکتروود مسی در کاتد می‌باشد. الکتروودی از جنس روی در 20ml محلول  $\text{Zn}^{2+}$  ،  $1 \times 10^{-3} F$  نیز آند را تشکیل می‌دهد. در صورتی که مقاومت داخلی سل 7.5 اهم باشد، پتانسیل پیل را در صورتی که هیچ جریانی از پیل گرفته نشود و همچنین در موقعی که غلظت این  $\text{Cu}^{2+}$  به  $1 \times 10^{-5}$  مولار

$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.337$$

رسیده باشد محاسبه نمایید.

(۱) 1.159 , 0.97 (۲)  $0.97 \times 1.159$  (۳) 0.9 , 1.1 (۴) 0.9 , 0.9

۲ - در الکترولیز اعمال یک پتانسیل ثابت کدام یک از جملات زیر صحیح نیست؟ (۱۳۶۸)

(۱) با پیشرفت زمان، غلظت یون‌های موردنظر در محلول کاهش می‌یابد.

(۲) با پیشرفت زمان، پتانسیل کاتد به سمت مقادیر منفی‌تر می‌رود.

(۳) با پیشرفت زمان، شدت جریان کاهش می‌یابد.

(۴) با پیشرفت زمان، ولتاژ اضافی افزایش می‌یابد.

۳ - برای الکتروود 100 میلی‌لیتر محلول  $\text{Sn}^{4+}$  با غلظت 0.01M در جریان ثابت 0.1 A چه مدت زمان مورد نیاز است؟ (۱۳۷۱)

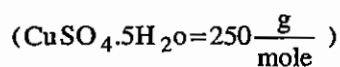
(۱) 3860 (۲) 1930 (۳) 956 (۴) هیچ کدام

۴ - زمان لازم، جهت رسوب دادن 400 mg مس از محلول اسیدی سولفات مس توسط الکترولیز چقدر است؟ در صورتی که جریان معادل 4.0A در این عمل از مدار عبور کرده باشد و ضمناً راندمان جریان تنها 50% باشد:

(۱) 5 دقیقه (۲) 6 دقیقه (۳) 350 ثانیه (۴) 600 ثانیه

۵ - مقداری سولفات مس پنج آبه را در آب حل کرده محلول را با شدت جریان 0.6A الکترولیز می‌کنند. ادامه الکترولیز به مدت پنج دقیقه بیش از زمان لازم برای کاهش کامل یون‌های مس موجب می‌شود که مجموعاً 62.5 میلی‌لیتر گاز در شرایط متعارفی در

کاتد و آند جمع شود. وزن سولفات مس پنج آبه چند گرم بوده است؟ (۱۳۷۵)



(۱) 0.2 (۲) 0.4 (۳) 0.6 (۴) 0.7

۶ - در روش‌های الکترولیز کدام یک از ویژگی‌های بیشتری برخوردار است؟ (۱۳۷۰)

(۱) الکترولیز با شدت جریان ثابت

(۲) الکترولیز با پتانسیل سل ثابت

(۳) الکترولیز در دمای پایین و سرعت هم‌زدن بالا

(۴) الکترولیز با پتانسیل الکتروودی کنترل شده

۷ - گزینش پذیری در الکتروگراویمتری موقعی به دست می آید که: (۱۳۷۹)

- (۱) پتانسیل اعمال شده کنترل شده باشد.
- (۲) شدت جریان کنترل شده باشد.
- (۳) پتانسیل کاتد کنترل شده باشد.
- (۴) پتانسیل اتصال مایع (Ez) کنترل شده باشد.

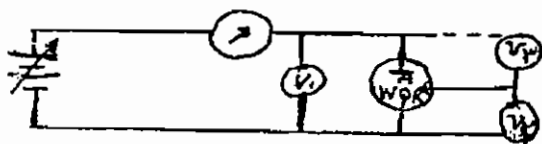
۸ - در روش الکترولیز با پتانسیل کاتدی ثابت کدام گزینه صحیح است؟ (۱۳۸۱)

- (۱) پتانسیل اعمال شده افزایش داده می شود.
- (۲) پتانسیل اعمال شده کاهش داده می شود.
- (۳) جریان افزایش می یابد.
- (۴) پتانسیل اعمال شده ثابت نگه داشته می شود.

۹ - برای تجزیه الکترو وزنی با کنترل پتانسیل کاتدی با استفاده از سیستم سه الکترودی (الکتروود کار، مرجع، متقابل) پتانسیل الکتروود کار نسبت به الکتروود ..... تعیین می شود. و جریان از مدار الکتروود ..... عبور کرده و تعیین می شود. (۱۳۸۰)

- (۱) مرجع - کار و الکتروود مرجع
- (۲) متقابل - کار و الکتروود مرجع
- (۳) مرجع - مرجع و الکتروود متقابل
- (۴) متقابل - مرجع و الکتروود متقابل

۱۰ - در نمودار مقابل که برای الکترولیز با پتانسیل کنترل شده (controlled potential electrolysis) طراحی شده است، کدام ولتاژ بایستی ثابت باشد؟ (۱۳۷۴)



A = Auxiliary Electrode  
W = working Electrode  
R = Reference Electrode

$V_2, V_1$  (۴)                       $V_3$  (۳)                       $V_2$  (۲)                       $V_1$  (۱)

۱۱ - 250 میلی لیتر از محلول مس (II) در یک سل الکترولیز قرار می گیرد و در فرآیند الکترولیز، مس بر روی کاتد پلاتینی راسب می شود. در صورتی که وزن کاتد قبل از الکترولیز برابر 10.1376 گرم و بعد از الکترولیز برابر 10.3682 گرم باشد غلظت یون مس (II) و محلول اولیه برابر است با: (۱۳۸۳)

(وزن اتمی مس = 63.54)

0.0145 M (۴)                      0.0215 M (۳)                      0.0256M (۲)                      0.0352M (۱)

## پاسخ نامه تشریحی فصل الکتروگراویمتری

۱ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a = \left( 0.337 + \frac{0.05916}{2} \log 0.1 \right) - \left( 0.763 + \frac{0.05916}{2} \log 1 \times 10^{-3} \right)$$

$$\Rightarrow E_{\text{cell}} = 1.159$$

$$I = 0$$

مقدار روی اکسید شده بر حسب میلی مول =  $100 \times 0.01 - 100 \times 10^{-5} = 100 \times 0.01 - 100 \times 10^{-5}$  مقدار مس احیا شده بر حسب میلی مول

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a = \left( 0.337 + \frac{0.05916}{2} \log 0.1 \right) - \left( 0.763 + \frac{0.05916}{2} \log \left( \frac{20 \times 1 \times 10^{-3} + 100(0.1 - 10^{-5})}{20} \right) \right)$$

$$\log \left( \frac{20 \times 1 \times 10^{-3} + 100(0.1 - 10^{-5})}{20} \right) = 0.97$$

۲ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۳ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$M = \frac{I \cdot t}{nF} \Rightarrow 100 \times 0.01 \times 10^{-3} = \frac{0.1 \times t}{4 \times 96500} \Rightarrow t = 3860 \text{ sec}$$

۴ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$M = \frac{I \cdot t}{nF} \Rightarrow \frac{400}{64} \times 10^{-3} = \frac{4 \times \frac{50}{100} \times t}{2 \times 96500} \Rightarrow t = 603.04 \text{ sec}$$

۵ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$\left. \begin{array}{l} \text{زمان اندازه گیری} \\ \text{کاتد } \text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s) \\ \text{اند } \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \end{array} \right\} \text{حجم گاز حاصل در زمان اضافه} = \frac{0.6 \times 5 \times 60}{2 \times 96500} \times 1.5 \times 22400 = 31.3 \text{ ml}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{وقت اضافه} \\ \text{کاتد } 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(g) \\ \text{اند } \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \end{array} \right\} \Rightarrow (62.5 - 31.3) \times \frac{1}{22400} \times 2 \times 250 = 0.695 = 0.7 \text{ gr}$$

۶- گزینه ۴ صحیح می باشد.

۷- گزینه ۳ صحیح می باشد.

۸- گزینه ۲ صحیح می باشد.

۹- گزینه ۱ صحیح می باشد.

۱۰- گزینه ۲ صحیح می باشد.

۱۱- گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{10.3682 - 10.1376}{63.54} \times 4 = 0.0145 \text{ M}$$

## یادداشت