

فهرست مطالب:

.....مقدمه:

..... فصل اول: روش‌های وزنی تجزیه

..... فصل دوم: روش‌های تیتراسیون؛ تیتراسیون رسوبی

..... فصل سوم: حلالیت رسوب‌ها و تیتراسیون‌های رسوبی

..... فصل چهارم: اسیدها و بازها

..... فصل پنجم: کمپلکس‌ها و تیتراسیون‌های کمپلکسومتری

www.nokhbegaan.com

فصل اول: روش‌های وزنی تجزیه

مقدمه

روش‌های تجزیه‌ای مبتنی بر اندازه‌گیری جرم:

۱- وزن سنجی رسوبی: آنالیت از محلول نمونه به صورت رسوب جدا می‌شود و به ترکیب شناخته‌شده‌ای تبدیل می‌شود که قابل وزن کردن باشد.

۲- وزن سنجی تبخیری: آنالیت با تبدیل شدن به یک گاز که ترکیب معلومی دارد، از دیگر اجزای نمونه جدا می‌شود. سپس وزن این گاز به عنوان معیاری از غلظت آنالیت به کار می‌رود.

۳- وزن سنجی الکتریکی: آنالیت به کمک جریان الکتریسیته روی یک الکتروود ته نشین می‌شود. سپس از جرم این محصول برای اندازه‌گیری غلظت آنالیت به کار می‌رود.

۴- تیتراسیون وزن سنجی: جرم واکنش‌دهنده با غلظت معلوم که برای واکنش کامل با آنالیت به کار می‌رود، برای تعیین غلظت آنالیت مورد نیاز است.

۵- طیف‌سنجی جرم اتمی: یک طیف‌سنج جرمی را برای جدا کردن یون‌های گازی تشکیل‌دهنده از عناصر تشکیل‌دهنده نمونه به کار می‌برد. سپس غلظت یون‌های حاصله با اندازه‌گیری جریان الکتریکی تولیدشده بر سطح یک آشکارساز یونی تعیین می‌شود.

وزن سنجی رسوبی: در وزن سنجی، آنالیت به یک رسوب کم محلول تبدیل می‌شود. سپس این رسوب صاف شده و از ناخالصی‌های شسته می‌شود و با اعمال یک گرمای مناسب به یک ترکیب معلوم تبدیل و در نهایت، توزین می‌شود.

خواص رسوب‌های واکنش گرهای رسوب‌دهنده

عامل رسوب‌دهنده در روش وزنی به دو حالت وجود دارد: ۱- واکنش گر ویژه که فقط با یک گونه خاص واکنش می‌دهد (حالت ایده آل) ۲- واکنش گر پذیر که عمومیت بیش تری دارد. و با تعداد محدودی از گونه‌ها واکنش می‌دهد. واکنش گر رسوب‌دهنده ایده آل علاوه بر ویژه بودن و گزینش پذیری باید به آنالیت محصولی بدهد که: ۱- به راحتی صاف شده و از ناخالصی‌ها شسته شود.

کلید منابع ارائه شده توسط مرکز نخبگان دارای شابک، فیپا و مجوز وزارت ارشاد می‌باشد و هرگونه برداشت و کپی برداری از مطالب پیگرد قانونی دارد

۲- انحلال پذیری پایین داشته باشد (خصوصاً حین صاف کردن و شست و شو)

۳- با ترکیبات هوا واکنش ندهد.

۴- پس از خشک کردن یا اشتعال به ترکیب شیمیایی معلومی تبدیل شود.

نکته: اندازه ذرات رسوب بسیار متغیر است، اما هر چه ذرات رسوب درشت تر باشد، با سهولت بیش تری شسته و صاف می‌شوند.

رسوب‌های بلوری

رسوب‌های بلوری راحت تر از کلوئیدای لخته شده، صاف و خالص‌سازی می‌شوند. همچنین اندازه ذرات بلوری منفرد و در نتیجه قابلیت صاف شدن آن‌ها تا حدی قابل کنترل است.

رسوب‌های کلوئید

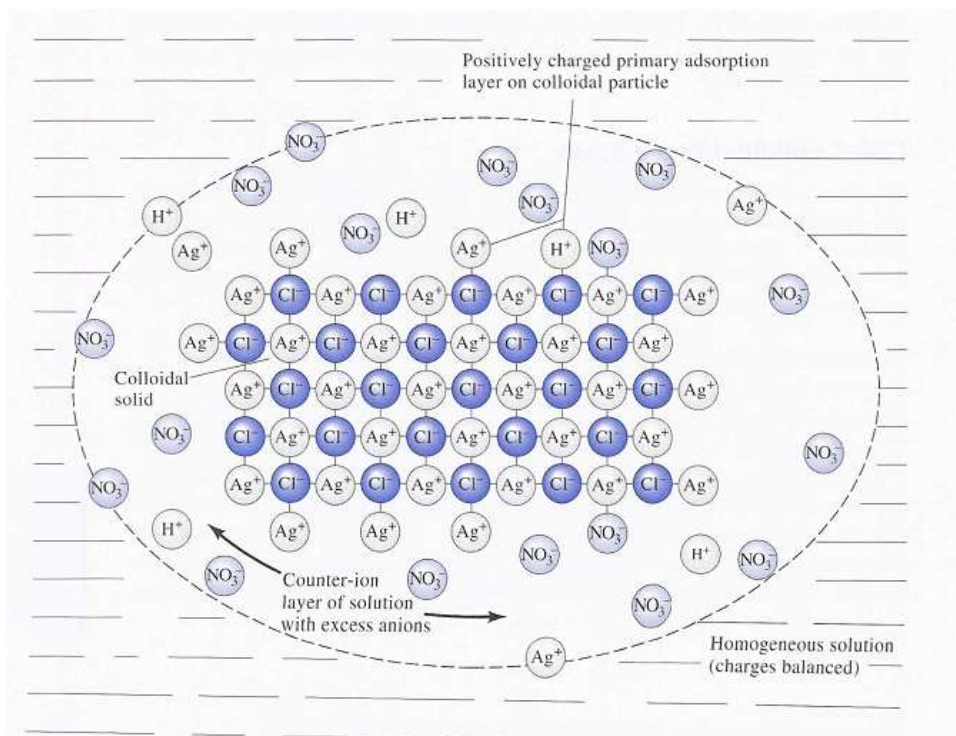
ذرات منفرد کلوئیدی آن قدر کوچک‌اند (10^{-6} - 10^{-3} میلی‌متر) که با صافی‌های معمولی صاف نمی‌شوند. همچنین حرکات براونی از رسوب کردن آن‌ها (در اثر گرانش) جلوگیری می‌کند. اما با لخته شدن یا انباشتگی می‌توان ذرات منفرد کلوئیدها را صاف نمود و به توده‌ای به شکل و غیر بلورین تبدیل کرد تا از محلول به صورت رسوب جدا شود.

نکته: یک کلوئید در واقع توسط جذب یون‌های موجود در محلول بر روی سطح ذره تشکیل می‌شود. بر اثر جذب سطحی یون‌ها ذرات باردار شده و بار مشابه روی سایر ذرات را دفع می‌کند (ذرات هم بار). لذا از به هم پیوستن ذرات جلوگیری می‌شود.

لخته شدن کلوئیدها

لایه‌ای که مستقیماً به رسوب متصل است اولیه جذب سطحی اولیه لایه‌ای از محلول که اطراف ذرات باردار را احاطه می‌کند لایه یون مخالف نامیده می‌شود. این دو لایه، با یکدیگر یک لایه مضاعف الکتریکی تشکیل می‌دهند که ذرات کلوئیدی را پایدار می‌کنند و از نزدیک شدن آن‌ها به یکدیگر جلوگیری به عمل می‌آید. افزایش الکترولیت سبب کاهش لایه مضاعف الکتریکی و در نتیجه لخته شدن رسوب می‌شود. گرما دادن ذرات کلوئیدی نیز سبب کاهش یون‌های جذب سطحی شده، کاهش لایه مضاعف الکتریکی و در نتیجه لخته شدن رسوب می‌گردد.

نکته: لخته شدن را می‌توان با گرما دادن، هم زدن و افزایش یک الکترولیت به محیط تسریع کرد.



ذره کلرید نقره کلوئیدی معلق در محلول نقره نیترات

والختی کلوئیدها

هنگامی که ذرات کلوئید شده با آب شسته می‌شوند، به علت خارج شدن الکترولیت از مایع درونی بین ذرات لخته شده، حجم لایه یونی مخالف افزایش پیدا کرده و کلوئیدها دوباره باردار و درون محلول پاشیده می‌شوند. راه حل مناسب برای جلوگیری از این فرایند شست و شوی رسوب با یک محلول الکترولیت فرار، مانند HNO_3 است که در مراحل خشک کردن رسوب با حرارت تبخیر شده و خارج گردد.

۲- تشکیل بلور مخلوط (کریستال مختلط)

در این پدیده، یکی از یون‌ها در شبکه بلور جامد به وسیله یون یک عنصر دیگر جایگزین می‌شود. برای رخ دادن چنین جایگزینی لازم است که دو یون بار مشابه داشته باشند و اختلاف اندازه آن‌ها بیش از ۵٪ نباشد. به علاوه هر دو نمک باید به طبقه بلوری یکسانی متعلق باشند. برای مثال، باریم سولفات از افزایش باریم کلرید به محلول محتوی سولفات به دست می‌آید.

کلیه منابع ارائه شده توسط مرکز نخبگان دارای شابک، فیبا و مجوز وزارت ارشاد می‌باشد و هرگونه برداشت و کپی برداری از مطالب پیگرد قانونی دارد

این پدیده هم در رسوب‌های کلوئیدی و هم در رسوب‌های بلوری رخ می‌دهد. با حذف عامل مزاحم یا با استفاده از یک عامل رسوب دهنده دیگر می‌توان این نوع ناخالصی را حذف کرد و با کاهش غلظت یون مزاحم می‌توان آن را کاهش داد.

۳- احتباس (محبوس)

وقتی یک بلور در طی تشکیل رسوب به سرعت رشد می‌کند، ممکن است یون‌های غریبه در لایه یون مخالف به دام بیفتند یا در خلال تشکیل بلور محبوس شوند. چون فرا سیرشدگی و سرعت رشد یا پیشرفت رسوب‌گذاری کاهش می‌یابد، در محلی که بلور ابتدا تشکیل شده است، مقدار مواد محبوس شده بیش تر است.

۴- گیر اندازی مکانیکی (مندرج)

این رویداد وقتی اتفاق می‌افتد که بلورها در طی رشد به هم نزدیک‌ترند. چند بلور با یکدیگر رشد می‌کنند و در حین این عمل بخشی از محلول در قسمت کوچک به دام می‌افتد. سرعت کم تشکیل رسوب (فوق اشباع نسبی کم)، هضم و رسوب‌گیری مجدد منجر به کاهش این نوع ناخالصی می‌شوند.

خطاهای هم رسوبی

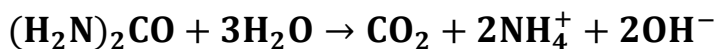
ناخالصی‌های هم رسوبی می‌تواند سبب خطاهای تجزیه‌ای مثبت و منفی شوند، در صورتی که ناخالصی ترکیبی از یون آنالیت نباشد خطا همواره مثبت است، اما در صورتی که ناخالصی شامل یون آنالیت باشد ممکن است خطای مثبت یا منفی ایجاد کند. در صورتی که جرم ناخالصی شامل آنالیت بیش تر از خود آنالیت باشد، خطای مثبت و اگر جرم ترکیب ناخالصی کم تر از ترکیب آنالیت باشد خطای منفی است.

رسوب‌گیری از محلول همگن

اشاره شد که رسوب‌گیری با افزایش محلول عامل رسوب دهنده به محلول حاوی یونی که باید رسوب کند صورت می‌گیرد. حتی باهم زدن سریع نیز در جایی که دو محلول با یکدیگر مخلوط می‌شوند مقدار زیادی فوق اشباع نسبی پدید می‌آید. گاهی می‌توان با تولید عامل رسوب دهنده در درون محلول به جای افزودن آن به محلول فوق اشباع نسبی را تقریباً حذف نمود و در نتیجه ذرات نسبتاً درشت و خالص تهیه کرد. این پدیده رسوب‌گیری از محلول همگن یا رسوب‌گیری همگن نامیده می‌شود.

مثلاً اوره اغلب برای رسوب‌گیری همگن کاتیون‌هایی به کار می‌رود که هیدروکسیدهای کم محلول تشکیل می‌دهند.

کلیه منابع ارائه شده توسط مرکز نخبگان دارای شابک، فیپا و مجوز وزارت ارشاد می‌باشد و هرگونه برداشت و کپی برداری از مطالب پیگرد قانونی دارد



نکته: واکنش گرهای رسوب دهنده آلی که ترکیبات غیر یونی تولید می‌کنند، اغلب دارای زوج الکترون‌های ناپیوندی هستند که آن را با کاتیون‌ها به اشتراک گذاشته و حلقه‌های پنج یا شش عضوی ایجاد می‌کنند. این ترکیبات را عوامل کی لیت ساز می‌نامند. ترکیبات کی لیت معمولاً رنگی هستند، چگالی پایینی داشته و غیر قطبی‌اند، نظیر گلی اکسیم که تنها یون نیکل را از محیط قلیایی ضعیف رسوب می‌دهد. رسوب دهنده‌های آلی که ترکیبات یونی نمکمانندی ایجاد می‌کنند. معمولاً به سهولت صاف می‌شوند مانند سدیم تترافنیل بورات که برای یون‌های سدیم و آمونیوم به کار می‌رود و یک عامل رسوب دهنده تقریباً ویژه است.

محاسبه نتایج وزنی

نتایج یک تجزیه وزنی به طور کلی، از دو اندازه‌گیری تجربی محاسبه می‌شود: جرم نمونه و جرم حاصل از ترکیب معلوم. زمانی که محصول آنالیت باشد، درصد آنالیت توسط معادله زیر داده می‌شود:

$$\text{درصد آنالیت} = \frac{\text{وزن آنالیت}}{\text{وزن نمونه}} \times 100$$

زمانی که محصول آنالیت نباشد، وزن آنالیت با ضرب کردن وزن محصول نهایی در ضریبی به نام فاکتور گراویمتری (GF) به دست می‌آید.

$$\text{GF} = \frac{\text{وزن مولکولی آنالیت} \times a}{\text{وزن مولکولی محصول نهایی} \times b}$$

a و b ضرایب استوکیومتری بین آنالیت و محصول می‌باشند و وزن فرمولی در صورت و مخرج را از نظر شیمیایی هم ارز می‌کنند. در این صورت درصد آنالیت از معادله زیر به دست می‌آید:

$$\text{درصد آنالیت} = \frac{\text{وزن محصول} \times \text{GF}}{\text{وزن نمونه}} \times 100$$

مثال: کلسیم موجود در ۲۰۰/۰ ml از یک نمونه آب طبیعی با رسوب دادن کاتیون به صورت CaC_2O_4 اندازه‌گیری شد. رسوب صاف و شسته شد و در یک کروزه خالی به جرم $26/6002 \text{ g}$ سوزانده شد. جرم کروزه به علاوه CaO ($56/077 \text{ g/mol}$) برابر $26/7134 \text{ g}$ بود. غلظت کلسیم ($40/078 \text{ g/mol}$) در آب را بر حسب واحد گرم در $100/0 \text{ ml}$ آب محاسبه کنید.

$$\text{جرم CaO} : 26/7134 \text{ g} - 26/6002 = 0/1132 \text{ g}$$

کلیه منابع ارائه شده توسط مرکز خبگان دارای شابک، فیبا و مجوز وزارت ارشاد می‌باشد و هرگونه برداشت و کپی برداری از مطالب پیگرد قانونی دارد

$$\text{درصد کلسیم} = \frac{0/1132g \times \frac{40/078}{56/077g}}{200 \text{ ml}} \times 100 \text{ ml} = \frac{0}{04045} g/100 \text{ ml}$$

نکته: والختی فرایندی است که در آن کلوئیدهای تجمع یافته مجدداً به وضعیت واپاشیده خود بر می‌گردند.

هضم

گرم کردن کلوئیدها به ملایمت همراه هم زدن سبب می‌گردد بدون دست زدن به ساختار، پیوندهای ضعیف آب ذرات کلوئیدی از میان برود. حاصل توده‌ای متراکم تر است که به آسانی صاف می‌شود. به این فرایند هضم گفته می‌شود.

نکته: هضم فرایندی است که طی آن رسوب به مدت یک ساعت یا بیش تر در محلولی که از آن تشکیل شده گرما می‌بیند.

فرایند(سازوکار) تشکیل رسوب

دانشمندان تشکیل رسوب را از سال‌های بسیار دو مطالعه کرده‌اند، ولی سازوکار فرایند هنوز کاملاً شناخته شده نیست. اما این مشخص است که اندازه ذرات رسوب شونده تحت تأثیر متغیرهای تجربی مانند انحلال پذیری رسوب، دما، غلظت واکنش گرما و آهنگ مخلوط شدن واکنش گر قرار دارد. اثر این متغیرها را می‌توان از نظر کیفی، با این فرض بررسی کرد که اندازه ذرات فقط به خاصیت فراسیرشدگی نسبی سیستم بستگی دارد. به این ترتیب

$$\frac{Q-S}{S} = \text{فراسیرشدگی نسبی}$$

در معادله، Q غلظت حل شونده در هر لحظه و S انحلال پذیری تعادلی آن است.

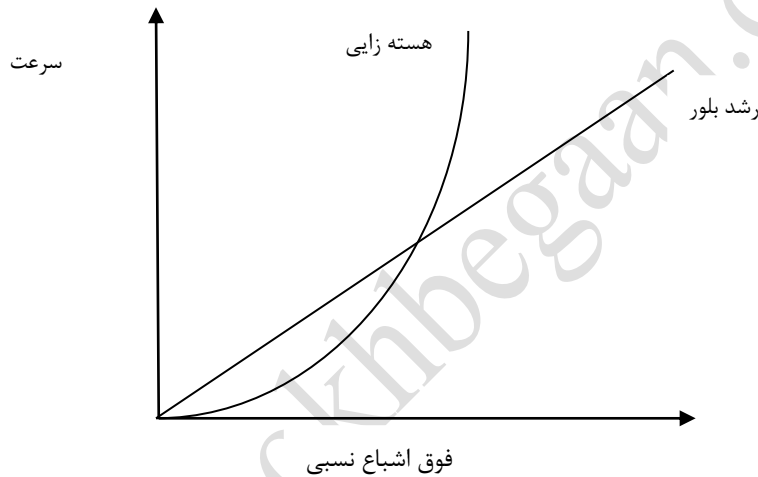
واکنش‌های رسوبی عموماً کند هستند، لذا حتی هنگامی که یک واکنش گر رسوب دهنده قطره قطره به محلول آنالیت افزوده می‌شود، احتمال فراسیرشدگی وجود دارد. بررسی‌های تجربی نشان می‌دهد که در مدت زمانی که واکنش گر به محلول اضافه می‌شود اندازه ذرات رسوب به طور معکوس با متوسط فراسیرشدگی نسبی تغییر می‌کند. لذا، هنگامی که $(Q-S)/S$ بزرگ است، رسوب تمایل به کلوئیدی بودن دارد و هنگامی که $(Q-S)/S$ کوچک است احتمال تشکیل جامد بلوری بیشتری دارد.

به فاصله زمانی بین مخلوط شدن واکنش گرما و تشکیل اولین ذره رسوب زمان القاء می‌گویند. رسوب‌ها از دو راه تشکیل می‌شوند. سازوکار هسته زایی و سازوکار رشد هسته، وقتی واکنش گر رسوب دهنده به محیط اضافه می‌شود، در ابتدای افزایش گونه‌های یونی به هم می‌پیوندند و ذرات میکروسکوپی ترکیب خنثی را تشکیل می‌دهند که به

کلید منابع ارائه شده توسط مرکز نخبگان دارای شابک، فیپا و مجوز وزارت ارشاد می‌باشد و هرگونه برداشت و کپی برداری از مطالب پیگرد قانونی دارد

آن‌ها هسته می‌گویند. آن هسته‌ها روی ذرات ناخالصی و گرد و غبار نیز تشکیل می‌گردند. پس از آن رسوب‌گیری شامل رقابت بین هسته زایی مجدد یا رشد روی هسته‌های موجود خواهد بود. بر حسب این که ذره تشکیل شده کدام یک از دو سازوکار را در پیش بگیرد رسوب‌های کلوئیدی یا بلوری تشکیل می‌شود.

نکته: طبق شکل زیر هسته زایی به طور نمایی با افزایش فوق اشباع نسبی افزایش می‌یابد $K = \left(\frac{Q-S}{S}\right)^n$ سرعت هسته زایی). پس وقتی فوق اشباع نسبی زیاد است، سازوکار غالب هسته زایی است و مقدار بسیار زیادی رسوب ریز و کلوئیدی تشکیل می‌شود. اما زمانی که فوق اشباع نسبی کوچک باشد، رشد ذره سازوکار غالب بوده و رسوب بلوری با دانه‌های درشت تشکیل می‌شود ($K = \left(\frac{Q-S}{S}\right)$ سرعت رشد بلور)



نکته: اندازه ذرات جامد بلوری با حداقل شدن Q یا حداکثر شدن S (یا هر دو) افزایش می‌یابد. به طور کلی حداقل شدن Q با استفاده از محلول‌های رقیق و افزایش عامل رسوب دهنده با آرام و خوب مخلوط شدن تحقق می‌یابد. همچنین، S با رسوب‌گیری از محلول‌های داغ یا با تنظیم pH محیط رسوب‌گیری افزایش می‌یابد.

هم رسوبی: Co-precipitation پدیده‌ای است که در آن ترکیبات محلول در زمان تشکیل رسوب به همراه آن‌ها خارج می‌شوند. آلوده شدن یک رسوب به ماده ثانویه‌ای که حاصل ضرب انحلال‌پذیری بیش‌تری دارد، باعث هم رسوبی نمی‌شود.

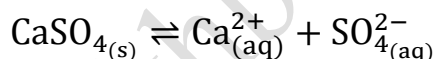
چهار نوع هم رسوبی وجود دارد: جذب سطحی، تشکیل بلور مخلوط‌ها، احتباس و به دام افتادگی مکانیکی. جذب سطحی و تشکیل بلور مخلوط فرایندهای تعادلی هستند اما احتباس و به دام افتادگی مکانیکی از سینتیک رشد بلور سرچشمه می‌گیرد.

۱- **جذب سطحی**: این پدیده بیش تر روی رسوب‌های کلوئید اثر می‌گذارد (درحالی‌که در رسوب‌های بلوری اثر قابل توجهی ندارد) و سبب ته نشین شدن ترکیب حل شونده به صورت ناخالصی سطحی می‌شود. نظیر آلودگی رسوب نقره کلرید به نقره نیترات. جذب سطحی را می‌توان توسط فرایندهای هضم، شستشوی رسوب و رسوب‌گیری مجدد کاهش داد.

در رسوب‌گیری مجدد، رسول اولیه پس از صاف و جدا شدن، دوباره حل و رسوب‌گیری می‌شود. طبیعتاً مقدار ناخالصی ثانویه کم تر از محلول‌های اولیه است و در نتیجه غلظت آن در رسوب‌گیری مجدد کاهش می‌یابد.

حاصل ضرب حلالیت رسوب

بیش تر رسوبات زمانی که در محلول قرار می‌گیرند به مقدار کم حل شدن و یون‌های حاصل از آن‌ها محلول را اشباع می‌کند. فرایند تفکیک کلسیم سولفات را در نظر بگیرید.



ثابت تعادل واکنش به صورت زیر است:

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CaSO}_4]}$$

مخرج کسر نشان‌دهنده غلظت CaSO_4 در فاز جامد است. از آن جایی که غلظت در فاز جامد ثابت است. معادله را می‌توان به صورت زیر بازنویسی کرد.

$$K[\text{CaSO}_4] = K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

این ثابت را به نام ثابت حاصل ضرب انحلال‌پذیری می‌نامند.

مثال: اگر ۴۰ ml محلول CaCl_2 با غلظت ۰/۰۱ M از کلسیم کلراید را با ۱۰ ml محلول ۰/۱ M محلول

Na_2SO_4 ۰/۱ M مخلوط کنیم آیا رسوب سولفات تشکیل خواهند شد؟

$$(K_{sp} = 9/1 \times 10^{-6})$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{40 \times 0/01}{50} = 8 \times 10^{-3}$$

کلید منابع ارائه شده توسط مرکز نخبگان دارای شابک، فیپا و مجوز وزارت ارشاد می‌باشد و هرگونه برداشت و کپی برداری از مطالب پیگرد قانونی دارد

$$[\text{So}_4^{2-}] = \frac{10 \times 0/1}{50} = 2 \times 10^{-2}$$

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{So}_4^{2-}] = (8 \times 10^{-3}) \times (2 \times 10^{-2}) = 1/6 \times 10^{-4}$$

چون حاصل ضرب حاصل از انحلال پذیری کلسیم سولفات کمتر است رسوب تشکیل نمی‌شود.

سوال: از میان عبارات زیر کدام صحیح تر می‌باشد؟

الف) والختی (peptization) فرایندی است که طی آن یک کلوئید لخته شده به حالت پاشیده اولیه خود بازمی‌گردد.

ب) با شستن کلوئید لخته شده با یک محلول الکترولیت به جای آب خالص، می‌توان موجب والختی آن شد.

ج) واکنشگر گزینشی تحت یک مجموعه شرایط معین با یک آنالیت منفرد واکنش می‌دهد.

د) هم رسوبی همواره سبب ایجاد خطای مثبت در اندازه‌گیری‌های وزنی خواهد شد.

پاسخ گزینه الف /

طی فرایند والختی، کلوئید لخته شده به حالت اولیه خود واپاشیده می‌شود. این حالت معمولاً وقتی رخ می‌دهد که کلوئید لخته شده توسط یک محلول غیرالکترولیت نظیر آب شسته شود که در این حالت الکترولیت‌هایی که موجب لخته شدن کلوئید شده‌اند، از بین کلوئید خارج شده و نیروهای دامنه بین ذرات کلوئید، مجدداً ظاهر می‌شوند. (علت حذف گزینه ۲) واکنشگر گزینشی با چند آنالیت منفرد واکنش می‌دهد (علت حذف گزینه ۳). بسته به جرم مولکولی و نوع رسوب و نوع و جرم مولکولی گونه مزاحم، هم رسوبی ممکن است منجر به خطای منفی یا مثبت گردد.

سوال: کدام یک از مواد زیر به عنوان کاتالیست در روش کجدال استفاده می‌شود؟ (ارشد ۹۳)

الف) اکسید جیوه ب) سولفات مس ج) سلنیوم د) می‌توان از هر سه ماده استفاده کرد.

پاسخ گزینه د / بسیاری از مواد تجزیه ترکیبات آلی با سولفوریک اسید را در این روش کاتالیز می‌کنند. مس،

جیوه و سلنیوم چه در حالت ترکیب و چه به صورت عنصری مؤثرند. در صورت حضور جیوه (II) باید آن را به خاطر

جلوگیری از باقی ماندن آمونیاک به صورت کمپلکس جیوه II آمین، پیش از تقطیر با هیدروژی سولفید رسوب داد.

سوال: در فرایند رسوبگیری، اندازه ذرات تحت تاثیر کدام یک از متغیرهای تجربی زیر قرار می‌گیرد؟

(ارشد ۹۳)

الف) دما و غلظت واکنش دهنده‌ها

کلیه منابع ارائه شده توسط مرکز نخبگان دارای شابک، فیبا و مجوز وزارت ارشاد می‌باشد و هرگونه برداشت و کپی برداری از مطالب پیگرد قانونی دارد

ب) حلالیت رسوب در محیطی که رسوب گیری در آن انجام می‌شود

ج) سرعت مخلوط کردن واکنش دهنده‌ها

د) هر سه مورد صحیح می‌باشند

پاسخ گزینه د / اندازه ذرات (کلوئیدی یا بلوری بودن) تحت تأثیر هر سه عامل مطرح شده است

سوال: هم رسوبی Coprecipitation چیست؟ (ارشد ۹۳)

الف) محلول حاوی سایر گونه‌ها را حجم رسوبی می‌گویند

ب) فرآیندی که در آن یک رسوب توسط گونه‌های دیگر موجود در Mother liquor آلوده شود.

ج) رسوب اصلی جسم مورد تجزیه

د) فرآیندی که در آن یک رسوب به ذرات ریز تبدیل شود

پاسخ گزینه ب / یکی از مسایل مهم در رسوب‌گیری خلوص بالای آن است. ناخالصی‌های موجود در رسوب از

حلال و اجسام خارجی است که معمولاً در شرایط رسوب‌گیری محلول وجود دارند. علاوه بر حلال ممکن است از

ترکیبات حل شده در محلول به عنوان ناخالصی همراه رسوب ته نشین شوند هم رسوبی فقط شامل حلال و

ناخالصی‌هایی است که از محلول غیراشباع خود به وسیله رسوب حمل و ته نشین می‌گردد.

سوال: کدام یک از موارد زیر به عنوان کاتالیست در روش کجدال استفاده می‌شود؟ (ارشد ۹۴)

الف) سولفات آهن ب) سولفات سدیم ج) سولفات آمونیوم د) سولفات مس

پاسخ گزینه د / بسیاری از مواد، تجزیه ترکیبات آلی با سولفوریک اسید را در این روش کاتالیز می‌کنند مس،

جیوه و سلنیم چه در حالت ترکیب و چه به صورت عنصری مؤثرند. در صورت حضور جیوه II باید آن را به خاطر

جلوگیری از باقی ماندن آمونیاک به صورت کمپلکس جیوه II آمین، پیش از تقطیر با هیدروژن سولفید رسوب داد.

سوال: نیتروژن شیر خشک پس از اکسیداسیون به وسیله اسید سولفوریک گرم و غلیظ در روش

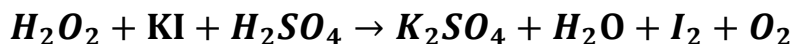
کجدال به کدام یک از مواد زیر تبدیل می‌شود؟ (ارشد ۹۴)

الف) هیدروکسید آمونیوم ب) سولفات آمونیوم

ج) نترات آمونیوم د) هیدروکسید آمونیوم + سولفات آمونیوم

پاسخ گزینه ب / در روش کج‌دال برای تبدیل نیتروژن پیوندی به یون آمونیوم (آمونیم سولفات)، نمونه در اسید سولفوریک داغ و غلیظ دچار فروپاشی میشود. سپس محلول، سرد و رقیق و بازی می‌شود. آمونیاک آزاد شده، تقطیر و سپس در یک محلول اسیدی جمع آوری می‌شود.

سوال: وزن اکی والان آب اکسیژنه ($H_2O_2 = 34$) در واکنش زیر کدام یک از گزینه های زیر است؟ (ارشد ۹۴)



(الف) ۱۷ (ب) ۳۴ (ج) ۵۱ (د) ۶۴

پاسخ گزینه الف / طی این واکنش آب اکسیژنه دچار دو واحد تغییر عدد اکسایش شده است.

$$\frac{34}{2} = 17 \text{ g/mol}$$

سوال: برای خنثی کردن ۵۰۰ میلی لیتر محلول اسید کلردریک ۰/۲ نرمال توسط KOH ($MW=56$) چند گرم هیدروکسید پتاسیم لازم است؟ (ارشد ۹۴)

(الف) ۲/۸ گرم (ب) ۵/۶ گرم (ج) ۲۸ گرم (د) ۵۶ گرم

پاسخ گزینه ب /

$$M_1V_1 = M_2V_2$$

$$\frac{500ml}{100ml} \times 0/2 = 0/10mol \text{ KoH}$$

$$? gkoH = 0/1mol \times \frac{59g}{1mol} + 5/6g$$

سوال: برای تبدیل شدن واحد ppm به واحد مولاریته یک ماده در یک محلول کدامیک از روابط ذیل برقرار است؟ (ارشد ۹۴)

M=molarity

ppm=parts permillion

MW=molecular weight

$$M = ppm \div 100 \times mw \text{ (ب)}$$

$$M = ppm \div 10 \times mw \text{ (الف)}$$

$$M = ppm \times mw \div 1000 \text{ (د)}$$

$$M = ppm \div 1000 \times mw \text{ (ج)}$$

پاسخ گزینه ج /

کلیه منابع ارائه شده توسط مرکز نخبگان دارای شابک، فیبا و مجوز وزارت ارشاد می باشد و هرگونه برداشت و کپی برداری از مطالب بیگرد قانونی دارد

$$M = \frac{mol}{L} = \frac{mg \text{ حل شونده}}{L \text{ محلول}} \times \frac{mol \text{ حل شونده}}{g \text{ حل شونده}} \times 1000$$

www.nokhbegaan.com

www.nokhbegaan.com

کلیه منابع ارائه شده توسط مرکز نخبگان دارای شابک، فیپا و مجوز وزارت ارشاد می باشد و هرگونه برداشت و کپی برداری از مطالب پیگرد قانونی دارد

www.nokhbegaan.com

۰۲۱-۶۶۹۰۲۰۶۱-۶۶۹۰۲۰۳۸-۰۹۳۷۲۲۳۷۵۶

فصل دوم: روش‌های تیتراسیون؛ تیتراسیون رسوبی

تیتراسیون روشی است که در آن تجزیه آنالیت به وسیله افزودن محلولی با غلظت معلوم از یک ماده دیگر که به طور کمی با آنالیت واکنش می‌دهد، انجام می‌شود، لذا در هر تیتراسیون دو محلول به کار می‌رود. یکی تیتراکننده یا واکنش‌گر (محلولی استاندارد با غلظت معین که به تدریج از بورت به محلول مورد آزمایش اضافه می‌شود) و دیگری تیتراشونده (که غلظت آن را با استفاده از تیتراکننده و از روی حجم مصرفی آن اندازه می‌گیرند).

نقاط هم‌ارزی و نقاط پایانی

نقطه هم‌ارزی در یک تیتراسیون از لحاظ نظری نقطه‌ای است که مقدار تیترانت افزوده‌شده از نظر شیمیایی هم‌ارز مقدار آنالیت در نمونه باشد. به عبارتی نقطه هم‌ارزی زمانی فرا می‌رسد که مقدار تیتراکننده افزوده‌شده به طور شیمیایی هم‌ارز مقدار آنالیت می‌شود.

نقطه هم‌ارزی یک نقطه نظری است. نقطه پایانی در یک تیتراسیون عبارت است از یک تغییر فیزیکی پدیده آمده مرتبط با نقطه هم‌ارزی را نمی‌توان به طور تجربی به دست آورد و فقط می‌توان آن را با استفاده از نقطه پایانی برآورد نمود. تمام کوشش‌ها بر این مبناست که اختلاف بین حجم یا جرم در نقطه هم‌ارزی و نقطه پایانی کوچک باشد وجود چنین تفاوت‌هایی، ناشی از نقایص فیزیکی و ناتوانی ما در مشاهده آن‌هاست. تفاوت در حجم یا جرم بین نقطه هم‌ارزی و نقطه پایانی، خطای تیتراسیون نام دارد.

تعیین نقطه پایانی تیتراسیون به دو روش مهم:

- ۱- مشاهده تغییر رنگ یک شناساگر شیمیایی که قبل از شروع تیتراسیون به تیتراشونده اضافه می‌شود.
- ۲- با مشاهده تغییر پاسخ دستگاه‌های مختلفی که برای آشکارسازی نقطه پایانی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

استانداردهای اولیه (نوع اول)

استاندارد نوع اول ترکیب بسیار خالصی است که به عنوان یک ماده مرجع در روش‌های تیتراسیون ولتاسنجی و جرمی به کار می‌رود.

شرایط مهم استانداردهای اولیه عبارت‌اند از:

۱- خلوص بالا

۲- سمیت پایین

۳- قیمت مناسب در محیط تیتراسیون

۵- وزن هم ارز بالا داشته باشند تا خطای توزین به حداقل کاهش یابد.

۶- پایداری جوی بالا

ترکیبات اندکی و برای این شرایط هستند و فقط تعداد محدودی استاندارد نوع اول تجاری در دسترس است. در نتیجه، گاهی ناگزیر از به‌کارگیری ترکیباتی با خلوص کم تر به جای استانداردهای نوع اول هستیم. خلوص این استانداردهای نوع دوم (ثانویه) باید با تجزیه دقیق تعیین شود.

محلول‌های استاندارد

یک محلول استاندارد ایده آل برای تیتراسیون باید:

۱- پایدار باشد و غلظت آن با گذشت زمان تغییر نکند.

۲- سرعت واکنش آن با آنالیت بالا باشد.

۳- واکنش آن با آنالیت کامل باشد.

۴- واکنش آن با آنالیت گزینشی باشد.

تعداد واکنش‌گرهائی که همه این خصوصیات را داشته باشد، بسیار محدود است. اما از آن جایی که صحت یک روش تیتراسیون هیچ‌گاه بهتر از صحت غلظت محلول استاندارد به‌کاربرده شده نیست. غلظت محلول‌های استاندارد باید به طور دقیق مشخص می‌شود. برای تعیین غلظت محلول‌های استاندارد دو روش به کار می‌رود:

۱- روش مستقیم: برای تهیه محلول‌های استاندارد اولیه مورد استفاده قرار می‌گیرد و در آن وزن دقیقی از استاندارد اولیه را پس از توزین در بالن حجم سنجی به حجم می‌رسانند.

کلیه منابع ارائه شده توسط مرکز نخبگان دارای شابک، فیپا و مجوز وزارت ارشاد می‌باشد و هرگونه برداشت و کپی برداری از مطالب پیگرد قانونی دارد

۲- روش غیرمستقیم: این روش برای تهیه محلول‌های استاندارد ثانویه به کار می‌رود ابتدا یک محلول استاندارد ثانویه با غلظت معین تهیه شده، سپس غلظت آن به طور دقیق توسط یکی از سه روش زیر تعیین می‌شود:

آ- با مقدار توزین شده‌ای از استاندارد اولیه

ب- با مقدار توزین شده‌ای از یک استاندارد ثانویه

پ- با حجم اندازه‌گیری شده‌ای از یک محلول شناساگر

تیتراسیون‌های وزنی (وزن سنجی)

در این تیتراسیون‌ها به جای حجم، وزن تیتراکننده را اندازه‌گیری می‌کنند. بنابراین در تیتراسیون‌های وزنی به جای بورت نیاز به یک ترازو و وسیله‌ای برای محلول به صورت توزین پذیر است. گرچه قدمت تیتراسیون وزنی بیش از تیتراسیون‌های حجمی است اما از آن جایی که نیاز به دستگاه‌های پیچیده‌تر داشته است و به دلیل عرضه بورت‌های مطمئن، تیتراسیون‌های حجمی جایگزین آن شده است. گرچه امروزه به دلیل وجود ترازوهای بسیار دقیق تیتراسیون‌های وزنی از تیتراسیون‌های حجمی هم ساده‌تر شده‌اند.

مزایای تیتراسیون‌های وزنی

تیتراسیون‌های وزنی علاوه بر سرعت زیاد و راحتی، مزایای دیگری نیز نسبت به روش‌های حجمی دارند:

۱- کارهای کسل‌کننده‌ای نظیر درجه‌بندی ظروف و تمیز نمودن ظروف برای حصول اطمینان از خشک بودن ظروف، کاملاً حذف شده‌اند.

۲- تصحیح دمایی لازم نیست، چون مولاریته وزنی برخلاف مولاریته حجمی با دما تغییر نمی‌کند.

این مزیت خصوصاً در تیتراسیون‌های غیر آبی به دلیل ضریب انبساط بالای اغلب مایعات آلی مهم است.

۳- اندازه‌گیری وزنی با صحت و دقت بیش تری نسبت به اندازه‌گیری حجمی صورت می‌گیرد. این حساسیت بالا این امر را ممکن می‌سازد که انتخاب اندازه‌های نمونه منجر به مصرف کمتری از واکنش‌گرهای استاندارد شود.

۴- تیتراسیون‌های وزنی نسبت به تیتراسیون‌های حجمی راحت‌تر خودکار می‌شوند.

تیتراسیون رسوبی

اگر یک واکنش رسوبی با سرعت و به طور کمی صورت گیرد می‌توان این واکنش را برای تیتراسیون به کاربرد. معروف‌ترین و مهم‌ترین واکنشگر استاندارد که برای این نوع تیتراسیون‌ها به کار می‌رود نقره نترات است که برای

کلید منابع ارائه شده توسط مرکز نخبگان دارای شابک، فیپا و مجوز وزارت ارشاد می‌باشد و هرگونه برداشت و کپی برداری از مطالب پیگرد قانونی دارد

اندازه‌گیری هالیدها یا آنیون‌هایی مشابه هالیدها (CNO^- , CN^- , SCN^-)، مرکابتان‌ها، اسیدهای چرب و دیگر آنیون‌های معدنی دو و سه ظرفیتی استفاده می‌شود. گاهی اوقات روش‌های تیتراسیون که بر پایه نقره نیترات است را روش‌های نقره سنجی یا نقره سنجی می‌نامند. در ادامه به بررسی تیتراسیون‌های رسوبی به روش نقره سنجی می‌پردازیم:

منحنی‌های تیتراسیون نقره سنجی و عوامل موثر بر آن‌ها

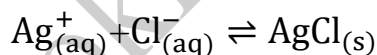
متداول‌ترین روش اندازه‌گیری غلظت یون هالید محلول‌های آبی، تیتراسیون با محلول نقره نیترات است. محصول واکنش، نقره هالید جامد است. منحنی تیتراسیون این روش معمولاً نمودار Ag بر حسب حجم نقره نیترات افزوده شده است. برای رسم این منحنی به سه نوع محاسبه نیاز داریم:

۱- اندازه‌گیری غلظت Ag^+ پیش از نقطه هم‌ارزی

۲- اندازه‌گیری غلظت Ag^+ در نقطه هم‌ارزی

۳- اندازه‌گیری غلظت Ag^+ پس از نقطه هم‌ارزی

مثال: محاسبات مربوط به منحنی تیتراسیون $50/00 \text{ ml}$ از $0/0500 \text{ M}$ ، NaCl با $0/100 \text{ M}$ AgNO_3 را بنویسید ($K_{sp} = 1/82 \times 10^{-10}$)



۱- داده‌های پیش از نقطه هم‌ارزی

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{\text{تعداد میلی مول‌های } \text{AgNO}_3 \text{ اضافه شده} - \text{تعداد میلی مول‌های اولیه NaCl}}{\text{حجم کل محلول}}$$

$$\text{NaCl} = 50/00 \text{ ml} \times 0/0500 \frac{\text{mmol NaCl}}{\text{ml}} = 2/500$$

$$\text{AgNO}_3 \text{ اضافه شده} = 10/00 \text{ ml} \times 0/1000 \frac{\text{mmol AgNO}_3}{\text{ml}} = 1/000$$

$$\text{NaCl} = 1/500 \text{ تعداد میلی مول‌های باقی مانده}$$

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{1/500 \text{ mmol NaCl}}{(50/00 + 10/00) \text{ ml}} = 0/02500 \frac{\text{mmol NaCl}}{\text{ml}} = 0/2500 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0/02500 \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1/82 \times 10^{-10}}{0/02500} = 7/28 \times 10^{-9} \text{ M}$$

کلیه منابع ارائه شده توسط مرکز خبگان دارای شابک، فیبا و مجوز وزارت ارشاد می‌باشد و هرگونه برداشت و کپی برداری از مطالب پیگرد قانونی دارد

$$pAg - \log(7/28 \times 10^{-9}) 8/14$$

۲- نقطه هم ارزی pAg

$$[Ag^+] = [Cl^-] , [Ag^+] = [Cl^-] = 1/82 \times 10^{-10} = [Ag^+]^2$$

$$[Ag^+] = 1/349 \times 10^{-5} \text{ M} , pAg = -\log(1/349 \times 10^{-5}) = 4/87$$

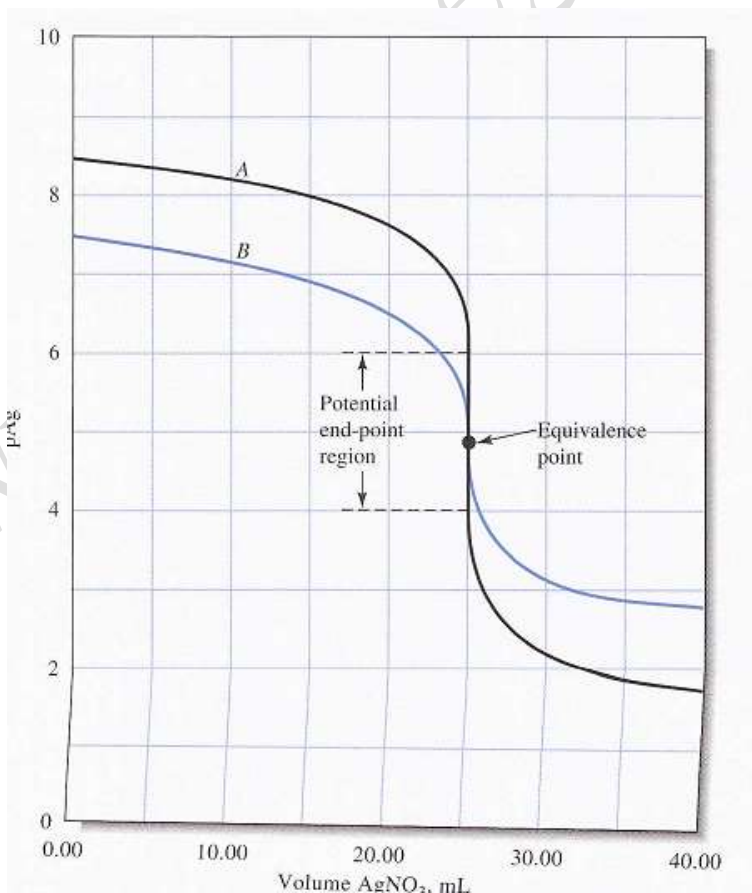
۳- داده‌های پس از نقطه هم ارزی

$$[Ag^+] = C_{AgCl_s} = \frac{26/00 \times 0/100}{50/00 - 26/00} = 1/316 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$pAg - \log(1/316 \times 10^{-3}) 2/88$$

اثر غلظت بر منحنی تیتراسیون

اثر غلظت بر منحنی A که غلظت واکنش گر و تیترا شونده هر دو برابر غلظت واکنش گر و تیترا شونده در منحنی B هستند، تغییرات pAg در نقطه هم ارزی زیاد است. به همین دلیل شناساگرها با خطای کم ری قادر به تشخیص نقطه هم ارزی خواهند بود. اما برای منحنی B تغییرات در نقطه هم ارزی کم است و شناساگر تا حدی دچار خطا خواهد شد.



کلیه منابع ارائه شده توسط مرکز نخبگان دارای شابک، فیپا و مجوز وزارت ارشاد می باشد و هرگونه برداشت و کپی برداری از مطالب پیگرد قانونی دارد

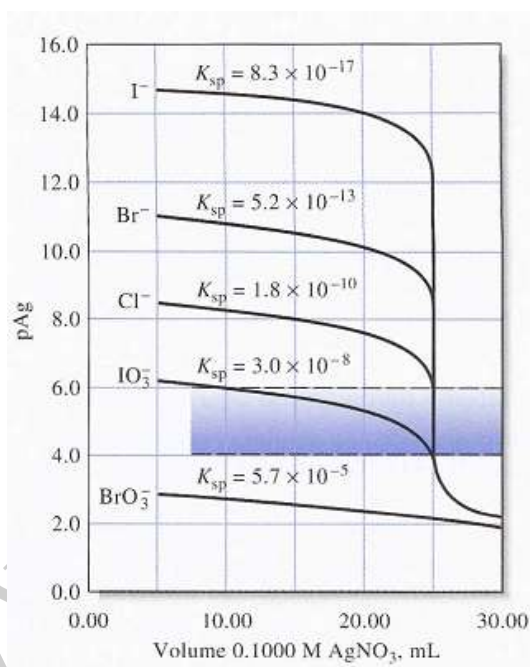
A: تیتراسیون ۵۰ ml از Cl^- با غلظت 0.05M توسط نقره نیترات 0.1M

B: تیتراسیون ۵۰ ml از Cl^- ، غلظت 0.05M توسط نقره نیترات 0.1M

اثر کامل بودن واکنش بر منحنی تیتراسیون

هر چه واکنش بین واکنش گر و تیترا شونده کامل تر باشد تغییرات در اطراف نقطه هم ارزی بیش تر خواهد بود. به عبارت دیگر هر چه K_{sp} یک رسوب کوچک تر باشد واکنش تشکیل رسوب کامل تر بوده و تغییرات در حوالی نقطه هم ارزی بیش تر است، بنابراین می توان از شناساگرها به خوبی در این محدوده استفاده نمود.

طبق شکل K_{sp} رسوب یون I^- با Ag^+ از همه کم تر است و به همین دلیل یک منحنی تیترا حوالی نقطه هم ارزی دارد.



تاثیر کامل بودن واکنش بر منحنی های تیتراسیون. برای هر منحنی، 50.00 mL محلول 0.0500M از هر آنیون با محلول 0.1000M مولار AgNO_3 تیترا شده است.

تیتراسیون مخلوط آنیون ها

اگر رسوب هایی با انحلال پذیری متفاوت داشته باشیم به شرط آن که تفاوت در انحلال پذیری آن ها به اندازه کافی باشد، می توانیم آنیون های آن ها را به طور همزمان تیترا کنیم. به طور مثال 50 mL از محلولی را در نظر بگیرید که

کلیه منابع ارائه شده توسط مرکز خبگان دارای شابک، فیپا و مجوز وزارت ارشاد می باشد و هرگونه برداشت و کپی برداری از مطالب پیگرد قانونی دارد

حاوی یون یدید و یون کلرید، هر دو به غلظت $0.05M$ باشد و با نقره نیترات $0.1M$ تیترا شود. در مراحل اولیه تیتراسیون، یون یدید شروع به رسوب می‌کند. زیرا بر اساس حاصل ضرب‌های انحلالی برای AgI ، $AgCl$ داریم

$$K_{sp}AgCl = [Ag^+][Cl^-] = 1/8 \times 10^{-10}$$

$$K_{sp}AgI = [Ag^+][I^-] = 8/3 \times 10^{-17}$$

می‌توانیم $[Ag^+]$ لازم برای شروع رسوب دادن I^- و Cl^- را محاسبه کنیم.

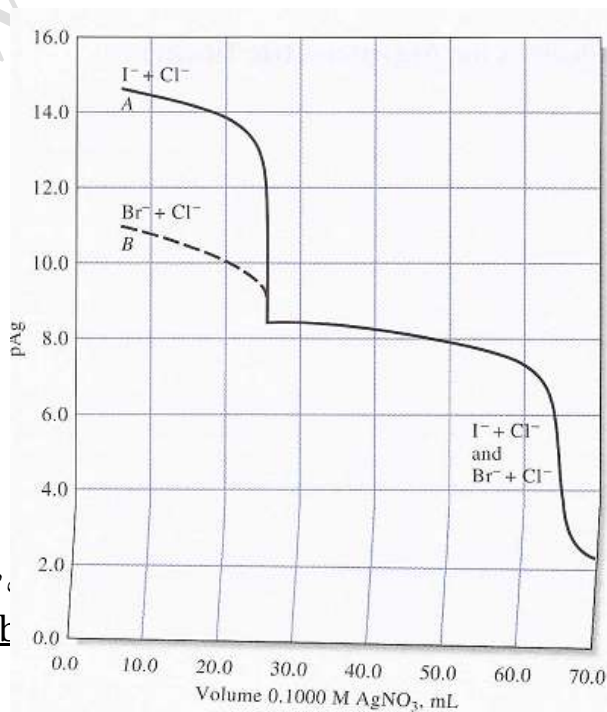
برای رسوب دادن I^-

$$[Ag^+] = \frac{8/3 \times 10^{-17}}{0.0500} = 1/66 \times 10^{-15} M$$

برای رسوب دادن Cl^- :

$$[Ag^+] = \frac{1/8 \times 10^{-10}}{0.0500} = 3/6 \times 10^{-9} M$$

ملاحظه می‌شود. غلظت Ag^+ لازم برای رسوب دادن I^- حدود یک میلیون برابر کم‌تر از Ag^+ لازم برای رسوب دادن Cl^- است پس در شروع تیتراسیون بعد از افزودن $AgNO_3$ ، ابتدا یون I^- شروع به رسوب دادن می‌کند. در نتیجه غلظت آن به تدریج کم می‌شود. به عبارت دیگر غلظت Ag^+ لازم برای رسوب دادن آن به تدریج افزایش می‌یابد. این روند تا جایی پیش می‌رود که غلظت I^- موجود در محلول آن قدر کاهش پیدا می‌کند که غلظت Ag^+ لازم برای رسوب دادن آن با غلظت Ag^+ لازم برای رسوب دادن Cl^- برابر خواهد شد. تا این مرحله منحنی تیتراسیون شبیه منحنی تیتراسیون I^- تنها با Ag^+ است، اما از این مرحله به بعد، روند کاهش pAg متوقف می‌شود. افزایش بیش‌تر یون Ag^+ موجب کاهش یون کلرید شده و منحنی از این به بعد شبیه منحنی تیتراسیون یون کلرید تنها خواهد شد.



برداری از مطالب پیگرد قانونی دارد

www.nokh.com

کلیه منابع ارائه شده توسط مرکز نخ

۱۳۷۲۲۲۳۷۵۶

منحنی های تیتراسیون برای ۵۰/۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۸۰۰ مولار Cl^- و ۰/۰۵۰۰ مولار I^- و Br^-

شناساگرها برای تیتراسیون های نقره سنجی

در تیتراسیون های نقره سنجی نقاط پایانی به سه طریق شناسایی می شوند:

۱- استفاده از شناساگرهای شیمیایی

۲- استفاده از روش پتانسیومتری

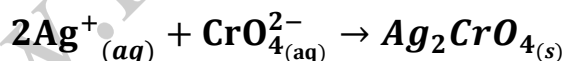
۳- استفاده از روش آمپرومتری

۱- شناساگرهای شیمیایی

برای تشخیص نقاط پایانی در تیتراسیون های رسوبی نقره سنجی به روش شیمیایی از سه شناساگر استفاده می شود:

روش موهر (یون کرومات)

در این روش از یون کرومات به عنوان شناساگر استفاده می شود. پس نقطه هم ارزی بر اثر افزایش Ag^+ اضافی به محلول رسوب قرمز رنگ نقره کرومات توسط واکنش زیر تولید می شود.



pH محلول در این تیتراسیون باید بین ۶/۵ تا ۱۰ باشد، زیرا در pH های کمتر از ۶/۵ یون کرومات به صورت هیدروژن کرومات $HCrO_4^-$ از واکنش خارج شده و در نتیجه غلظت یون کرومات کم تری از حدی می شود که در نقطه هم ارزی تولید رسوب کند. در pH های بالا ۱۰ نیز یون نقره به صورت هیدروکسید رسوب می کند.

در تیتراسیون یون کلرید با یون نقره در نقطه هم ارزی شیمیایی غلظت Ag^+ از رابطه K_{sp} به دست می آید:

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1/82 \times 10^{-10}} = 1/35 \times 10^{-5} \text{ M}$$

غلظت معرف لازم برای تولید رسوب Ag_2CrO_4 و ظهور تغییر رنگ عبارتند از:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K_{sp} Ag_2CrO_4}{[Ag^+]^2} = \frac{1/2 \times 10^{-12}}{(1/35 \times 10^{-5})^2} = 6/6 \times 10^{-2} \text{ M}$$

کلید منابع ارائه شده توسط مرکز نخبگان دارای شابک، فیبا و مجوز وزارت ارشاد می باشد و هرگونه برداشت و کپی برداری از مطالب پیگرد قانونی دارد

این غلظت بالا از یون کرومات از دو جهت سبب ایجاد خطای سیستماتیک مثبت در اندازه‌گیری می‌شود:

۱- محلول کرومات $6/6 \times 10^{-3} \text{ M}$ خود موجب ایجاد رنگ زرد تند در محلول می‌شود و تشخیص رنگ رسوب نقره کرومات را مشکل می‌کند.

۲- باید یک مقدار اضافی از واکنش‌گر پس از نقطه هم‌ارزی استفاده نمود تا با CrO_4^- رسوب قرمز آجری دهد.

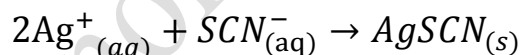
دو روش برای حذف این خطا وجود دارد:

۱- استفاده از یک محلول شاهد: این محلول مشابه محلول نمونه اما فاقد آنالیت است. با تیتراژ کردن محلول شاهد می‌توان خطای مربوط به تشخیص رنگ نقطه پایانی و همچنین اضافه حجم لازم از تیتراژ را برای واکنش با معرف اندازه‌گیری نمود.

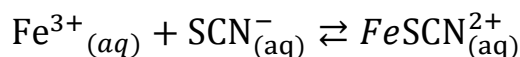
۲- می‌توان محلول نقره نیترات را با محلول سدیم کلرید (از نوع استاندارد اولیه) استاندارد نمود. با این روش هر دو خطا حذف خواهند شد.

روش ولهارد (یون آهن III)

این روش برای اندازه‌گیری نقره با استفاده از محلول استاندارد SCN^- به کار می‌رود و شناساگر آن یون‌های Fe^{3+} می‌باشد.



محیط واکنش در این روش باید خنثی تا کمی اسیدی باشد. زیرا در محیط‌های قلیایی زیاد Ag^+ به صورت هیدروکسید رسوب می‌کند و در محیط‌های اسیدی زیاد نیز SCN^- به HSCN تبدیل شده و سبب کاهش واکنش‌گر و ایجاد خطا خواهد شد. در این روش از یون Fe^{3+} به عنوان شناساگر استفاده می‌شود که پس اتمام واکنش نقره با SCN^- واکنش می‌دهد.

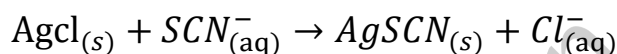


با افزایش SCN^- اضافی، کمپلکس‌های مرحله‌ای Fe^{3+} با SCN^- نیز تشکیل می‌شوند و تا $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ پیش می‌رود.

از روش غیرمستقیم ولهارد نیز می‌توان برای اندازه‌گیری یون هالید بهره گرفت. این روش در واقع یک نوع تیتراسیون معکوس است. به این ترتیب که به محلول حاوی X مقدار اضافی از Ag^+ می‌افزایند. در این صورت تمام هالید با نقره رسوب می‌کند و اضافی Ag^+ به همان روش بالا تیتراسیون می‌شود.

نکته: به دلیل دیگری که این تیتراسیون باید در محیط کمی اسیدی انجام گیرد این است که در محیط‌های قلیایی Fe^{3+} به صورت $Fe(OH)_3$ رسوب می‌کند.

نکته: حین اندازه‌گیری یون کلراید ابتدا باید رسوب نقره کلراید را که در محیط ایجاد شده صاف نمود، سپس محلول باقی‌مانده را به منظور تعیین Ag^+ اضافی تیتراسیون کرد. زیرا رسوب نقره کلراید محلول‌تر از نقره تیوسیانات است. بنابراین اگر رسوب $AgCl$ از محلول جدا شود در نقطه هم ارزی واکنش زیر را خواهیم داشت:



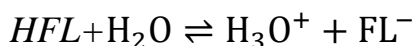
در واقع، SCN^{-} اضافی صرف واکنش با رسوب $AgCl$ خواهد شد. این واکنش سبب محو تدریجی نقطه پایانی می‌گردد و در اندازه‌گیری Ag^+ اضافی ایجاد خطا می‌کند.

روش دیگر حذف این خطا استفاده از موادی چون نیترو بنزن است که جهت پوشش دادن رسوب $AgCl$ به کار می‌رود، چون لایه‌ای بین رسوب و محلول رویی ایجاد می‌کنند. امروزه به دلیل سمیت نیترو بنزن کمتر از آن استفاده می‌شود.

روش فاجانز

در این روش از یک شناساگر جذب سطحی برای تعیین نقطه پایانی تیتراسیون استفاده می‌کنند. یک نمونه از این شناساگرها فلورسین است که به عنوان شناساگر جذب سطحی در تیتراسیون یون کلراید با نقره نیترات به کار می‌رود.

فلورسین یک اسید ضعیف است و برای این که بتواند به صورت شناساگر جذب سطحی در تیتراسیون به کار رود باید به فرم آنیونی تبدیل شود. در محلول‌های آبی قسمتی از فلورسین (HFL) به صورت آنیونی در می‌آید:

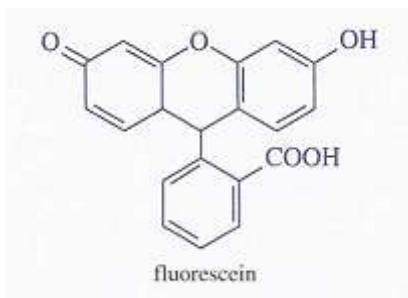


رنگ فلورسین و یون فلورسینات $(FL)^-$ هر دو به رنگ زرد مایل به سبز است. پیش از نقطه هم ارزی با افزایش یون نقره به محلول حاوی کلراید، ذرات کلئیدی نقره کلراید تشکیل می‌شوند که به دلیل جذب سطحی یون‌های کلراید اضافی در محلول‌های دارای بار منفی می‌باشند و یون‌های فلورسینات را دفع می‌کند.

کلیه منابع ارائه شده توسط مرکز نخبگان دارای شابک، فیپا و مجوز وزارت ارشاد می‌باشد و هرگونه برداشت و کپی برداری از مطالب پیگرد قانونی دارد

رسوبات تمایل دارند یون‌های مشابه یون‌های موجود در شبکه خودشان را بسیار شدیدتر از سایر یون‌ها جذب سطحی نمایند.

بنابراین یون فلورسینات در محلول باقی می‌ماند و هم‌چنان رنگ زرد مایل به سبز خود را نشان خواهد داد. پس از نقطه هم‌ارزی، یون‌های نقره اضافی جذب سطحی ذرات کلئیدی نقره کلرید می‌شوند و یک سطح باردار با بار مثبت ایجاد می‌کنند که سبب جذب سطحی آنیون‌های فلورسینات می‌شود و تولید نقره فلورسینات قرمز رنگ می‌کند، بنابراین نقطه پایانی با ظهور رنگ باید توجه داشت که این فرایند جذب سطحی است نه تشکیل رسوب محدودیت استفاده از این روش در آن است که تعداد بسیار کمی از واکنش‌های رسوبی هستند که در آن‌ها رسوب سریع و به صورت کلئیدی تشکیل می‌شوند.



نکته: فرایند جذب سطحی یک فرایند برگشت‌پذیر است و در نتیجه شناساگر در اثر تیتراسیون معکوس با یون کلرید می‌تواند واجذب سطحی شود. برای تیتراسیون Br^- معرف مورد استفاده توزین می‌باشد.

۱- آنالیز هالوژن‌ها به روش مهر در pH بین ۱۰-۶ صورت می‌گیرد، علت کدام است؟ (ارشد ۹۳)

الف) در pH کمتر از ۶ کرومات پتاسیم به دی کرومات پتاسیم می‌شود که خاصیت مصرف ندارد.

ب) در pH بالاتر از ۱۰، یُن به اکسید نقره تبدیل می‌شود.

ج) در pH کمتر از ۶ یُن نقره به هیدروکسید نقره تبدیل می‌شود.

د) الف و ب صحیح‌اند.

۱- پاسخ گزینه د/ یکی از محدودیت‌های روش موهر (Mohr) کنترل pH است. مناسب‌ترین pH برای

تیتراسیون به روش موهر؛ pH های بین ۶ تا ۱۰ است. در محیط‌های قلیایی یون نقره به صورت اکسید نقره رسوب می‌کند. در pH های اسیدی یون کرومات به یون دی کرومات تبدیل می‌شود.

تجزیه یون کرومات به یون دی کرومات باعث کاهش یون‌های کرومات شده و یون نقره زیادی برای مشاهده رنگ قرمز مورد نیاز خواهد بود که خطای زیادی را ایجاد می‌کند.

کلیه منابع ارائه شده توسط مرکز نخبگان دارای شابک، فیپا و مجوز وزارت ارشاد می‌باشد و هرگونه برداشت و کپی برداری از مطالب پیگرد قانونی دارد

سوال: آنالیز کلرور سدیم در حضور کربنات سدیم با کدامیک از روش‌های زیر و بدون تغییر در معرف‌ها اصلی انجام پذیر است؟ (ارشد ۹۳)

الف) روش مهر (ب) روش و ولهارد (ج) روش فاژان (د) الف و ب

پاسخ گزینه ب / مهم ترین کاربرد روش و لهارد در اندازه‌گیری غیرمستقیم یون هالیدهاست. یک مقدار اضافی معین از محلول استاندارد نقره نیترات به نمونه افزوده می‌شود و مازاد یون نقره به روش تیتراسیون معکوس با محلول استاندارد تیوسیانات اندازه‌گیری می‌شود. نیاز به یک محیط به شدت اسیدی کویای ارجحیت بارز روش و لهارد بر سایر روش‌های تجزیه هالید است، زیرا یون‌هایی نظیر کربنات، اکسلات و آرسنات (که در محیط‌های خنثی تولید نمک‌های نقره کم محلول می‌کنند) در چنین محیطی ایجاد مزاحمت نخواهند کرد.

نکته مهم: داوطلبین محترم توجه فرمایید که با تهیه این جزوات دیگر نیاز به خرید هیچ گونه کتاب مرجع دیگری نخواهید داشت. برای اطلاع از نحوه دریافت جزوات کامل با شماره‌های زیر تماس حاصل فرمایید.

۰۲۱-۶۶۹۰۲۰۶۱-۶۶۹۰۲۰۳۸-۰۹۳۷۲۲۲۳۷۵۶

خرید اینترنتی:

Shop.nokhbegaan.ir