



مصطفی جعفری

۱ ۳ ۹ ۲

دانشگاه شهید بهشتی

## فهرست

- سخنی با خوانندگان ۱
- مقدمه ۲
- روش های هدایت سنجی ۴
- آزمایش شماره (۱) تیتراسیون اسید کلریدریک توسط محلول سود (سنجش اسیدقوی با باز قوی) ۷
- آزمایش شماره (۲) تیتراسیون اسید کلریدریک و اسید استیک توسط محلول سود (سنجش مخلوط اسید قوی و اسید ضعیف توسط باز قوی) ۸
- آزمایش شماره (۳) اندازه گیری کلرید با نیترات نقره (هدایت سنجیواکنش های رسوبی) ۹
- آزمایش شماره (۱)الکترولیز مس ۲۰
- آزمایش شماره (۲)الکترولیز نقره ۲۲
- کولومتری ۲۶
- کاربرد کولومتری: ۲۹
- آزمایش شماره (۱)تیتراسیون کولومتری اسکوربیک اسید ۳۰
- آزمایش شماره (۲) تعیین غلظت اسید اسکوربیک در قرص جوشان ۳۰
- پتانسیومتری و pH متری ۳۲
- کار با داده های تجربی ۳۵
- آزمایش شماره (۱ و ۲)پتانسیومتری رسوبی: اندازه گیری کلرید و یدید با نقره ۳۷
- آزمایش شماره (۳)اندازه گیری غلظت یون سیانید در واکنش تشکیل کمپلکس ۴۰
- آزمایش شماره (۴)تیتراسیون پتانسیل سنجی مس با EDTA ۴۱
- آزمایش شماره (۵)تیتراسیون پتانسیومتری یدید با پرمنگنات پتاسیم ۴۳
- الکتروdpH متری ۴۷
- آزمایش شماره (۱) اندازه گیری غلظت و ثابت یونیزاسیون اسید استیک ۵۱

آزمایش شماره (۲) سنجش محلول سود توسط اسید کلریدریک ۵۳

آزمایش (۳) اندازه گیری غلظت ثابت یونیزاسیون اسید فسفریک ۵۳

به نام کریم هستی بخش

سخنی با خوانندگان

بنا به یک قاعده‌ی حقوقی در کشور آمریکا، استفاده از منابعی مانند کتابها و مجلات برای استفاده در جزوات دانشجویی - که قطعا این مکتوب نیز از آن جمله است - نیاز به اجازه از مالک اثر ندارد. با این حال وظیفه خویش می‌دانم به تعدادی از مراجع استفاده شده اشاره کنم.

شاکله‌ی بخش بزرگی از نوشته‌ی حاضر حاصل نوشته‌های قبلی همین آزمایشگاه در دانشگاه شهید بهشتی است که آخرین نفرات ویرایش کننده‌ی آن خانمها اردبیلی و نادری بودند. دامنه تغییرات فراتر از ویرایش است و این نوشته مستقل محسوب می‌شود. از نظر علمی منبع اصلی نوشته کتاب مبانی شیمی تجزیه اسکوگ، وست و هولر (جلد دوم) است. بیشتر مطالب بر اساس این کتاب و کتاب اصول الکتروشیمی گلایبی نگاشته شده است. تعدادی از شکلها از اینترنت گرفته شده است. تعدادی از عکسها و بیشتر نمودارها توسط خود نگارنده طراحی شده است.

نوشته حاضر با پرهیز از اصول دقیق نظری - مانند استفاده از فعالیت شیمیایی - تا حد زیادی تلاش در ارائه مسائل نظری آزمایشها نموده است. با این حال پرداخت کامل به مسائل عملی - مانند شرح دقیق استفاده از یک دستگاه هدایت سنج - فاقد اثربخشی دیده شد. بر این اساس، بردن رنج طراحی شکلهای دقیق این مراحل کاری عبث می‌نمود و از آن صرف‌نظر شد.

در پایان از خدای خود سپاسگزارم.

مصطفی جعفری دی‌ماه ۹۱

مقدمه‌ای بر ویرایش دوم

پس از سه ترم حضور در آزمایشگاه شیمی تجزیه ۲، اشکالاتی در نوشته‌های پیشین دیده شد که باید اصلاح میشد. برخی اصلاحات، اصلاحات ادبی هستند اما تعدادی از مطالب علمی نیز اشکال عمده داشتند که تا حدی رفع شد.

مصطفی جعفری شهریورماه ۹۲

## مقدمه

قواعد گزارش کار نویسی در آزمایشگاه شیمی تجزیه ۱، در اینجا نیز صادق است. کلیه پاسخها - جز گراویمتری - باید با ذکر انحراف استاندارد بعنوان خطا باشد. برای این منظور باید حداقل هر آزمایش سه بار تکرار گردد. این تعداد بشرطی که هیچ داده‌ای پرت نباشد، قابل قبول است. کلیه نمودارها باید با نرم افزارهای رایانه‌ای رسم گردد و حداقل نمودارهای مربوط به یکی از تکرارها پیوست گزارش کار گردد. نتایج گونه‌های مانند یدید و کلرید بصورت گرم بر لیتر و اسیدها و بازها بصورت مولار گزارش شود.

رعایت قواعد ارقام با معنا الزامی است. کلیه یکاها باید ذکر شود و برای دریافت نمره‌ی کامل مربوط به نگارش گزارش کار، باید همه این مسائل رعایت گردد. گزارش کار باید در برگه‌ی مخصوص نوشته شود و در جلسه بعد تحویل گردد. نتایج هیچ آزمایشی تا زمان تایید کامل گزارش کار نباید دور انداخته شود. هر گروه برای هر آزمایش نیاز به ارائه تنها یک گزارش کار دارد.

در ابتدای هر آزمایش از آن آزمایش امتحان کوتاهی گرفته می‌شود. نمره این آزمون بخشی از نمره‌ی پایانی را تشکیل می‌دهد. بخش دیگری از نمره را گزارش کارها تشکیل می‌دهند. هر گزارش کار ۱۰۰ نمره شامل ۲۵ نمره برای انجام آزمایش، ۲۵ نمره برای نگارش درست گزارش کار، ۲۵ نمره برای صحت (بر اساس Z) و ۲۵ نمره برای دقت (بر اساس RSD) می‌باشد. مسائل انضباطی نیز در نمره تاثیر دارد. یک جلسه غیبت کسر نمره‌ی آن آزمایش (گزارش کار و امتحان) را در پی دارد. تاخیر از ۵ دقیقه تا نیم ساعت سبب کسر ۰/۲۵ نمره یا محرومیت از امتحان و بالای نیم ساعت کسر ۰/۵ و محرومیت از امتحان را جزا دارد. غیبت دو جلسه غیر موجه منجر به حذف درس (صفر) می‌شود. امکان جابجایی و یا تکرار بدلیل گروهی بودن آزمایشگاه فراهم نیست.

پاسخ دستگاههای این آزمایشگاه در زمان کوتاه دارای تغییرات هست. برای استفاده از این پاسخها ۳ راه موجود است: ۱- بردباری تا رسیدن پاسخ به ثبات ۲- خواندن نخستین عدد ۳- خواندن عدد پس از یک زمان معین مثلا ۵ ثانیه پس از هر افزایش واکنشگر به محلول.

مطالعه‌ی نکات ایمنی هر آزمایش توسط شما الزامی است، هرچند رافع مسئولیت ما نیست.

# هدایت سنجه



## روش های هدایت سنجی

هدایت الکتریکی یا رسانایی هر محلول را جابه جاییونها می‌وجود در آن به وجود می‌آورد و برای آگاهی از این رسانایی، کافی است حجمی از محلول را میان دو الکتروود شناور در آن گذارند و عبور جریان ناشی از اعمال اختلاف پتانسیل میان دو الکتروود را مورد بررسی قرار دهند. اندازه «هدایت یا رسانایی محلولها»، تابع تعداد ذرات باردار یا یونها می‌باشد که در محلول است و مقدار آن از روی شدت جریان حاصل از اعمال  $\Delta E$  (اختلاف پتانسیل)، قابل ارزیابی است. میزان مشارکت یونها در ایجاد هدایت الکتریکی نیز، تابع ۱- غلظت، ۲- بار و ۳- میزان تحرک آنهاست.

اگر در ظرفی حاوی یک محلول الکتروولیت، دو الکتروود قرار دهند و پتانسیل مناسبی میان آنها برقرار کنند، گونه های مثبت به طرف کاتد و گونه های منفی به طرف آند حرکت و در نتیجه محلول جریان الکتریکی را هدایت میکند، در این حالت ملاحظه میشود که قوانین اهم در مورد آن به خوبی صادق است.

هدایت الکتریکی یک محلول برابر با عکس مقاومت آن محلول یعنی  $C=1/R$  است. هدایت الکتریکی مخصوص برای حجم قرار گرفته میان دو الکتروود بصورت  $\chi = C(l/A)$  تعریف می‌شود.  $l$  فاصله دو الکتروود و  $A$  مساحت سطح هریک از الکتروودهاست. ثابت دیگر  $\Lambda$  (لاندا) است که معیاری از هدایت گونه‌های مختلف است.<sup>۱</sup>

یکای هدایت الکتریکی  $S$  (زیمنس) است. و اجزایی از زیمنس که دستگاه هدایت سنج بر حسب آنها درجه بندی شده است عبارتند از:

$$mS \text{ میلی زیمنس } (10^{-3}S)$$

$$\mu S \text{ میکرو زیمنس } (10^{-6}S)$$

هدایت الکتریکی یک متغیر شدتی است، یعنی هدایت کل برابر مجموع هدایتهاست. در مورد الکتروولیت  $AB$  می

$$\Lambda = \Lambda_A + \Lambda_B \text{ توان نوشت}$$

## دستگاه هدایت سنج

دستگاه هدایت سنج دارای مدارهای الکتریکی، نمایشگر و یک الکتروود هدایت سنج است. این الکتروود مجموعه ای است از دو صفحه مسطح از جنس «سیاه پلاتین» که به منظور ثابت بودن فاصله آنها روی سطوح شیشه ای یا پلیمری ثابت شده اند. در نتیجه ثابت بودن دو صفحه، حجم خاصی از محلول در میان آنها قرار می‌گیرد و جریان الکتریکی را هدایت می‌کند. در این دستگاه بصورت دستی یا خودکار یکای هدایت از میلی به میکرو یا برعکس عوض می‌شود.

<sup>۱</sup> تعریف دقیق آن در کتابهای مرجع است.

## هدایت محلول

محلولیکه شامل یونهای فعال می باشد، جریان الکتریکی را به خوبی هدایت می نماید در صورتیکه محلولی که دارای یون های با فعالیت کم باشد جریان را به مقدار بسیار کم هدایت میکند. هدایت محلول ها به تغییر تعداد و اندازه و بار یونها و همچنین به مشخصات حلال از جمله ویسکوزیته آن بستگی دارد. چنانچه یک واکنش شیمیایی یک یون با یون دیگری که از نظر اندازه و بار الکتریکی با آن تفاوت دارد تعویض گردد در هدایت الکتریکی محلول تفاوت قابل ملاحظه ای دیده خواهد شد. چنانچه هدایت یک محلول را با  $C$  نمایش دهیم می توان آن را توسط معادله زیر مشخص نمود:  $C = B \sum C_i \cdot Z_i \cdot \Lambda_i$ . در این رابطه  $B$  ثابتی برای وضع هندسی و اندازه یون به شمار می رود و  $C$  غلظت هر کدام از یونها به طور جداگانه  $\Lambda$  و هدایت معادل هر کدام از یونها و  $Z_i$  بار الکتریکی یونها می باشد

تعقیب نمودن هدایت محلولها در طی آزمونهای مشخصات تغییرات در ترکیب محلول ها و از آنجا تعیین نقطه پایانی را ممکن می سازد.

جدول زیر هدایت معادل را برای یونهای مختلف نشان داده که تا حدی ارتباط بین اندازه یونها و بار الکتریکی آنها را مشخص می کند.

نام یون	هدایت معادل در $25^{\circ}\text{C}$
$\text{H}^+$	۳۴۹/۸
$\text{K}^+$	۷۲/۵
$\text{NH}_4^+$	۷۳/۴
$\text{Na}^+$	۵۰/۱
$\text{OH}^-$	۱۹۶
$\text{Cl}^-$	۷۶/۳
$\text{SO}_4^{2-}$	۷۹/۸
$\text{NO}_3^-$	۷۱/۴
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	۴۰/۹
$\text{Ag}^+$	۶۱/۹



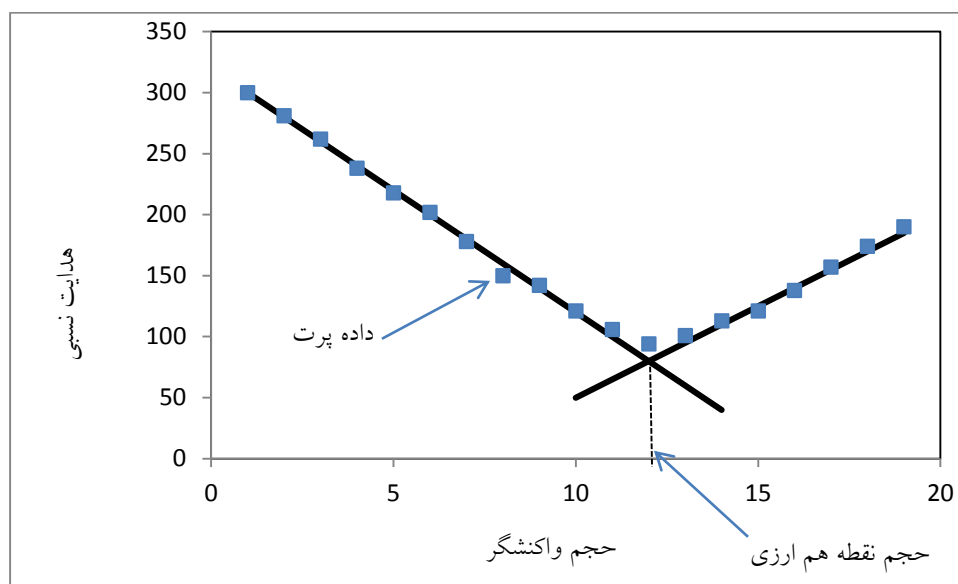
### تیتراسیونهای هدایت‌سنجی

تیتراسیون هدایت‌سنجی، زمانی عملی خواهد بود که در واکنشی که در محلول صورت می‌گیرد قبل از نقطه انتهایی و بعد از آن دو یون با فعالیت‌های مختلف جانشین هم بشوند. باین ترتیب می‌توان اسیدها را با بازها و یانمکهای اسیدهای ضعیف را با اسیدهای قوی تیترا نمود. همچنین واکنشهای رسوبی را هم می‌توان توسط تیتراسیون هدایت‌سنجی انجام داد.

### شیوه تعیین نقطه پایانی در تیتراسیونهای هدایت‌سنجی

تیتراسیونهای هدایت‌سنجی شامل چند منطقه خطی هستند. محل اتصال این مناطق دارای انحناست. برای تعیین دقیق نقطه پایانی، با استفاده از نقاط قسمت‌های خطی، دو خط رسم می‌گردد. محل تقاطع دو خط، نقطه پایانی است. در این روش نقاط نزدیک به نقطه‌ی هم‌ارزی ارزش چندانی ندارد.

با توجه به وابستگی هدایت به غلظت، برای رسم دقیق منحنی باید هدایت را نسبت به تغییر حجم تصحیح کرد. یعنی هدایت خوانده شده برای هر نقطه در حجم کنونی ضرب و بر حجم اولیه تقسیم می‌شود. داده‌های مردود حذف می‌شوند.



شکل ۱ منحنی هدایت‌سنجی اسید قوی با باز ضعیف

آزمایش شماره (۱) سنجش اسیدکلریدریک توسط محلول سود (سنجش اسیدقوی با باز قوی)

هدف از آزمایش:

در این آزمایش سود (واکنشگر یا تیتранت) در بورت و اسید کلریدریک (مجهول اسید قوی) در بشر است. با افزایش باز یونهای  $H^+$  با  $OH^-$  خنثی میشوند و هدایت کاهش می‌یابد. پس از نقطه هم‌ارزی تنها افزایش سود سبب افزایش هدایت محلول می‌شود. در جدول یونهای جایگزین شونده در مراحل مختلف تیتراسیون آورده شده است.

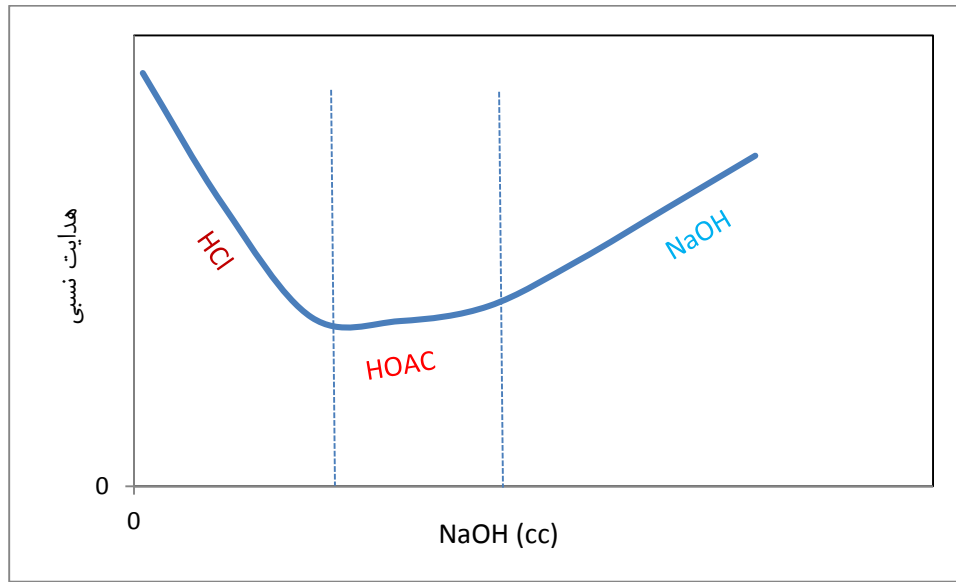
تغییر هدایت	هدایت حاصل	یونهای حاصل	هدایت یونها	یونهای موجود	
-۲۷۴	۷۶ + ۵۰	$Na^+ Cl^-$	۷۶ + ۳۵۰	$H^+ Cl^-$	قبل نقطه هم‌ارزی
+۲۴۶	۳۷۲	$OH^- Na^+ Cl^-$	۷۶ + ۵۰	$Na^+ Cl^-$	پس از نقطه هم‌ارزی

روش کار:

- محلولهای زیر را تهیه کنید:
  - ۱۰۰ cc ۰/۱ M KHPM
  - ۲۵۰ cc ۰/۱ M سود
- نمونه مجهول را به حجم برسانید.
- بورت تمیز و کرداده را از سود پر کنید.
- دستگاه هدایت سنج را متصل کنید و به یک بشر مناسب، مگنت و ۱۵۰-۱۰۰ cc آب مقطر (حجم را یادداشت کنید) بیفزایید. سرعت چرخش مگنت را تنظیم نمایید.
- ۱۰ cc از محلول KHP را با پیپت ژوژه به بشر منتقل کنید. آن را با افزایش ۱ cc، ۱ cc و یادداشت هدایت تیترا کنید.
- مراحل را برای ۱۰ cc از مجهول تکرار کنید. یک شکست باید دیده شود.
- منحنی‌های حاصل (اصلاح شده نسبت به حجم) را در نرم افزار Excel رسم نمایید. از منحنیهای مربوط به تیتراسیون سود غلظت آن و انحراف استاندارد آن و از منحنی تیتراسیون اسید، غلظت اسید را بدست آورید. پاسخ را بصورت مولار گزارش نمایید.

آزمایش شماره (۲) تیتراسیون اسید کلریدریک و اسید استیک توسط محلول سود (سنجش مخلوط اسید قوی و اسید ضعیف توسط باز قوی)

چنانچه مخلوط دو اسید قوی و ضعیف مانند اسید کلریدریک و اسید استیک توسط باز قوی تیترا گردد، منحنی بصورت زیر در خواهد آمد:



شکل ۲ منحنی هدایت سنجی مخلوط اسید ضعیف و قوی با باز قوی

چون تفکیک HCl زیاد است ابتدا یون های  $H^+$  موجود در محیط با NaOH تیترا می گردند و هدایت محلول پائین می آید. پس از خنثی شدن تمام HCl موجود در نمونه، سود افزوده شده با اسید استیک ترکیب و یون های استات تشکیل می شود و هدایت افزایش می یابد، تا هنگامیکه تمام  $CH_3COOH$  خنثی شود. پس از دومین نقطه انتهائی منحنی هدایت بعلاوه اضافه ماندن یون های  $OH^-$  حاصل از NaOH اضافی بالا می رود.

تغییر هدایت	هدایت حاصل	یونهای حاصل	هدایت یونها	یونهای موجود	
-۲۷۴	۷۶ + ۵۰	$Na^+Cl^-$	۷۶ + ۳۵۰	$H^+ Cl^-$	قبل از نقطه هم‌ارزی ۱
+۹۱	۲۱۷	$2Na^+Cl^-$ $AcO^-$	۷۶ + ۵۰ جزئی	$Na^+Cl^-$ $AcO^-$ (جزئی)	پس از نقطه هم‌ارزی ۱
+۵۰	۲۶۷	$AcO^- 2Na^+ Cl^-$	۲۱۷	$AcO^- 2Na^+ Cl^-$	پس از نقطه هم‌ارزی ۲

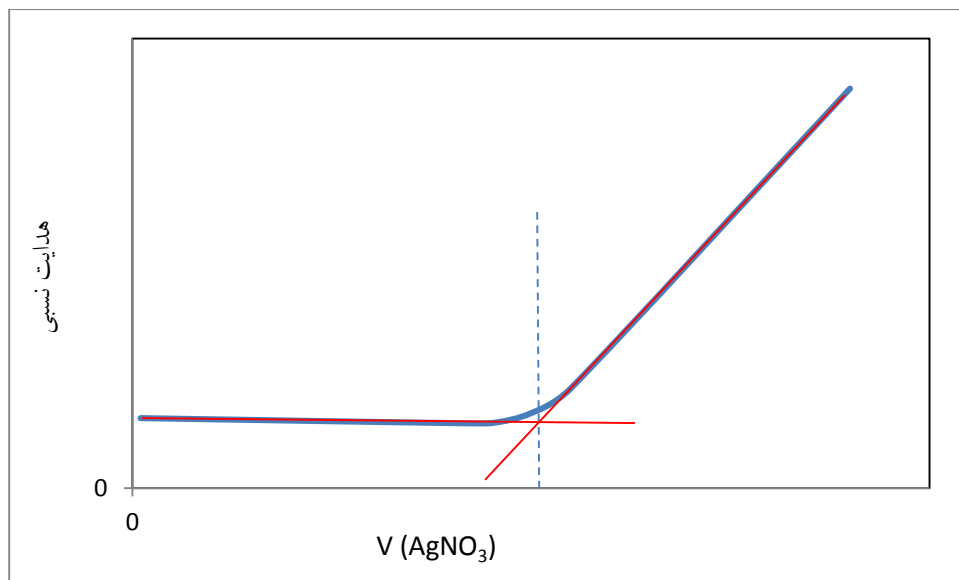
روش کار:

۱. محلولهای زیر را تهیه کنید:
  - a. ۱۰۰ cc ۰/۱ KHPM
  - b. ۲۵۰ cc ۰/۱ M سود
۲. نمونه مجهول را به حجم برسانید.
۳. بورت تمیز و کر داده را از سود پر کنید.
۴. دستگاه هدایت سنج را متصل کنید و به یک بشر مناسب، مگنت و ۱۰۰-۱۵۰ cc آب مقطر (حجم را یادداشت کنید) بیفزایید. سرعت چرخش مگنت را تنظیم نمایید.
۵. ۱۰ cc از محلول KHP را با پیپت ژوژه به بشر منتقل کنید. آن را با افزایش ۱ cc، ۱ cc و یادداشت هدایت تیترا کنید. غلظت سود را بدست آورید.
۶. مراحل را برای ۱۰ cc از مجهول تکرار کنید. ۲ شکست باید دیده شود.
۷. منحنی‌های حاصل (اصلاح شده نسبت به حجم) را در نرم افزار Excel رسم نمایید. از منحنیهای مربوط به تیتراسیون سود غلظت آن و انحراف استاندارد آن و از منحنی تیتراسیون اسید، غلظت اسید را بدست آورید. پاسخ را بصورت مولار گزارش نمایید.

#### آزمایش شماره (۳) اندازه‌گیری کلرید با نیترات نقره (هدایت سنجی واکنش‌های رسوبی)

اگر محلول کلرید سدیم توسط نیترات نقره تیترا گردد، هدایت محلول بر حسب مقدار نیترات نقره مصرف شده به صورت زیر تغییر خواهد کرد.

در ابتدای تیتراسیون که محلول نیترات نقره به کلرید سدیم افزوده می‌شود یون‌های نیترات جایگزین یون‌های کلرید می‌شوند و چون یون‌های نیترات تحرک کمتری دارند بنابراین هدایت، کمی پایین می‌آید، پس از کامل شدن واکنش، مقدار هدایت سریعاً بالا می‌رود که مربوط به هدایت نیترات نقره می‌باشد. این افزایش در همه تیتراسیونهای رسوبی صادق است. شیب قسمت اول در موارد دیگر ممکن است به طرف بالا و یا پایین باشد. و این موضوع بستگی به هدایت یون‌های اولیه و نیز یون‌هایی که جایگزین آنها می‌شود دارد.



شکل ۳ منحنی تیتراسیون هدایت سنجی رسوبی (کلرید با نیترات نقره)

تغییر هدایت	هدایت حاصل	یونهای حاصل	هدایت یونها	یونهای موجود	
-۴	۷۱ + ۵۰	$\text{Na}^+ \text{NO}_3^-$	۷۶ + ۵۰	$\text{Na}^+ \text{Cl}^-$	قبل نقطه هم‌ارزی
+۱۲۲	۲۳۳	$\text{NO}_3^- \ 2\text{Na}^+$ $\text{Ag}^+$	۷۱ + ۵۰	$\text{Na}^+ \text{NO}_3^-$	پس از نقطه هم‌ارزی

### روش کار:

۱. محلول زیر را تهیه کنید:  
۱۰۰ cc نیترات نقره ۰/۱ M
۲. نمونه مجهول کلرید سدیم را به حجم برسانید.
۳. بورت تمیز و کر داده را از نیترات نقره پر کنید.
۴. دستگاه هدایت سنج را متصل کنید و به یک بشر مناسب، مگنت و ۱۰۰-۱۵۰ آب مقطر (حجم را یادداشت کنید) بیفزایید. سرعت چرخش مگنت را تنظیم نمایید.
۵. ۱۰ cc مجهول را با پیپت ژوزه به بشر منتقل کنید.
۶. نیترات نقره را ۱ cc، ۱ cc به بشر بیفزایید و هدایت را یادداشت نمایید.

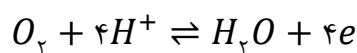
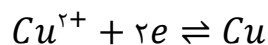
۷. منحنی حاصل را در نرم افزار Excel رسم نمایید از نقطه پایانی غلظت ماده مجهول را به دست آورید.  
پاسخ را بصورت g/L گزارش نمایید.

# وزن سنجے با جریان برق



## الکتروگراویمتری

اگر دو الکتروود را در محلولی قرار دهیم و آنها را به یک منبع نیروی الکتریسیته با ولتاژ مستقیم وصل نماییم، یون های مثبت به سمت کاتد (قطب منفی) و یون های منفی به سمت آند (قطب مثبت) کشیده می شوند. چون محلی برای ذخیره این یونها در الکتروودها و حوالی آن به طور نامحدود وجود ندارد، جریان الکتریکی فقط در صورت مصرف یون های وارد شده به صورت واکنش های الکتروود شیمیایی در سطح دو الکتروود قادر به ادامه خواهند بود. به عنوان مثال محلولی از سولفات مس که دو الکتروود پلاتین در آن قرار دارد در هنگام الکترولیز واکنش های زیر را انجام می دهد.



به این ترتیب یون مس دو ظرفیتی به صورت فلز مس در کاتد رسوب می کند. اگر به همین روش کلیه یون های مس موجود در محلول کاتد رسوب نمایند، می توان مقدار مس را در محلول با وزن کردن بعد از الکترولیز تعیین نمود. همانطور که در واکنشهای بالا مشاهده می شود در آند اکسیژن آزاد می شود و این محصول اغلب محلول های آبی می باشد.

اغلب اعمال الکتروشیمیایی در کاتد همراه با کاهش کاتیونها به فلز مربوطه می باشد. مثلاً مس و نقره را می توان باین صورت در روی کاتد به صورت آزاد و فلزی رسوب داد. ولی بعضی از فلزات دیگر در آند اکسید شده و بصورت آزاد و فلزی رسوب داده می شوند. بعضی از فلزات دیگر در آند اکسید و به صورت جسم نامحلول رسوب میکنند مانند یون سرب دو ظرفیتی که به چهار ظرفیتی اکسید می شود و در آند به صورت دی اکسید سرب نامحلول  $PbO_2$  رسوب می کند.

**سل الکتروشیمیایی:** یک سل الکتروشیمیایی از یک جفت الکتروود تشکیل شده است که معمولاً فلزی یا کربنیاست و هر یک در الکتروولیت مربوط فرورفته اند. یکی از این سلها برای تسهیل فرآیند رسوبگذاری دارای سطح زیاد است. پتانسیل تئوری یک سل الکتروشیمیایی از تفاضل آند از کاتد مشخص می شود.

**ارتباط ولتاژ – جریان:** اگر به دو الکتروود پلاتین که در محلولی قرار دارند ولتاژی اعمال شود، تا زمانی که ولتاژ به مقدار حداقلی نرسد جریانی مشاهده نخواهد شود. بصورت تئوری، ولتاژ لازم جهت آغاز، برابر با پتانسیل الکتروشیمیایی سل موجود است. این ولتاژ همان اختلاف پتانسیل دو سر الکتروود است و در سیستم های برگشت پذیر می توان آنرا توسط معادله نرنست (Nernst) محاسبه نمود با این حال معمولاً به ولتاژی بیش از این میزان برای برقراری جریان نیاز است.

## مثال ۱:

در اثر الکترولیز محلولی از یدیدروی توسط الکتروودهای پلاتینی، فلز روی در کاتد و ید بصورت آزاد در آند ایجاد شده است. اگر فرض کنیم غلظت محلول یدید روی یک مولار باشد، پتانسیل لازم تئوری را محاسبه کنید.



واکنشی که در کاتد انجام می شود عبارتست از:  $Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$

$$E_{Cath(V SHE)} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 - \frac{0.0592}{2} PZn^{2+} = -0.76 - 0 = -0.76V_{SHE}$$

واکنشی که در آند انجام می شود عبارتست از:  $2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e$

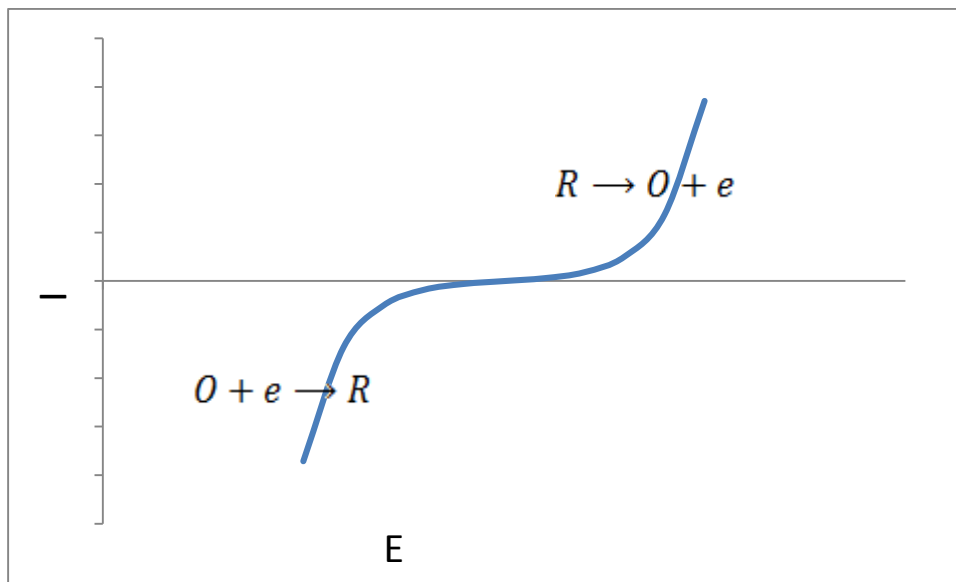
$$E_{An(V SHE)} = E_{I_2/I^-}^0 + 0.0592 PI^- = 0.52 - 0 = 0.52V_{SHE}$$

$$\Delta E = E_{Cath(V)} - E_{An(V)} = -1.28 V$$

### تحلیل فرآیند الکتروشیمیایی

منظور از این تحلیل در اینجا بررسی تغییرات حاصل از نظر الکتروشیمیایی با تغییر پتانسیل است. برای یک فرآیند

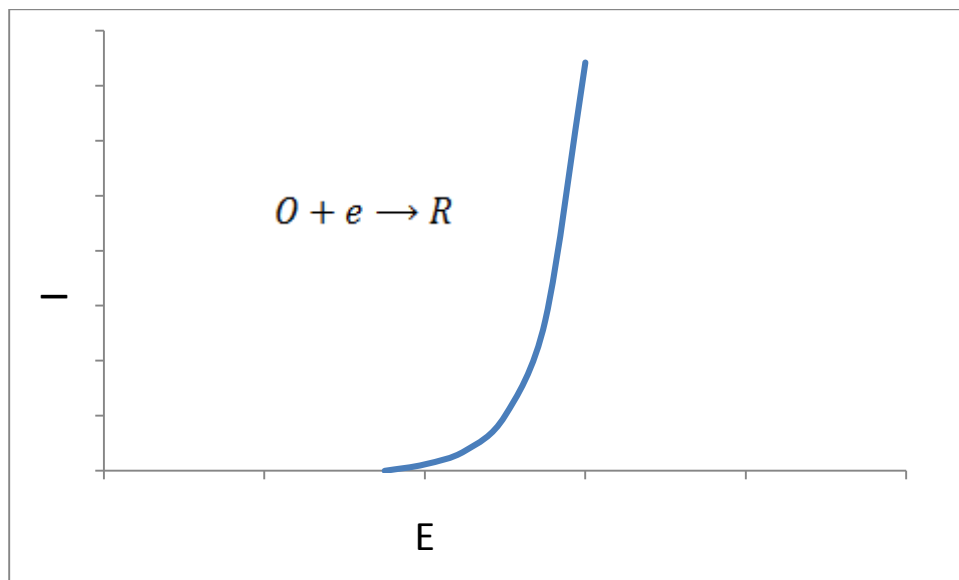
ساده مانند  $O + e \rightleftharpoons R$  نمودار جریان پتانسیل مشابه شکل زیر است:



شکل ۴ منحنی جریان - پتانسیل یک زوج برگشت پذیر

مشاهده می شود که با کاهش پتانسیل فرآیند کاهش اتفاق می افتد و جریان کاتدی تولید می شود. با کاهش بیشتر جریان، جریان کاتدی افزایش می یابد. مشابه این اتفاق برای جریان آندی نیز اتفاق می افتد. این نمودار مربوط به واکنشهای برگشت پذیر بود. فرآیند اکسایش اکسیژن را در نظر بگیرید. در این حالت بدلیل آنکه محصول گاز است و از

محلول خارج می شود فرآیند برگشت (کاهش اکسیژن) دیده نمی شود. پس نمودار جریان - پتانسیل آن بصورت زیر می شود:



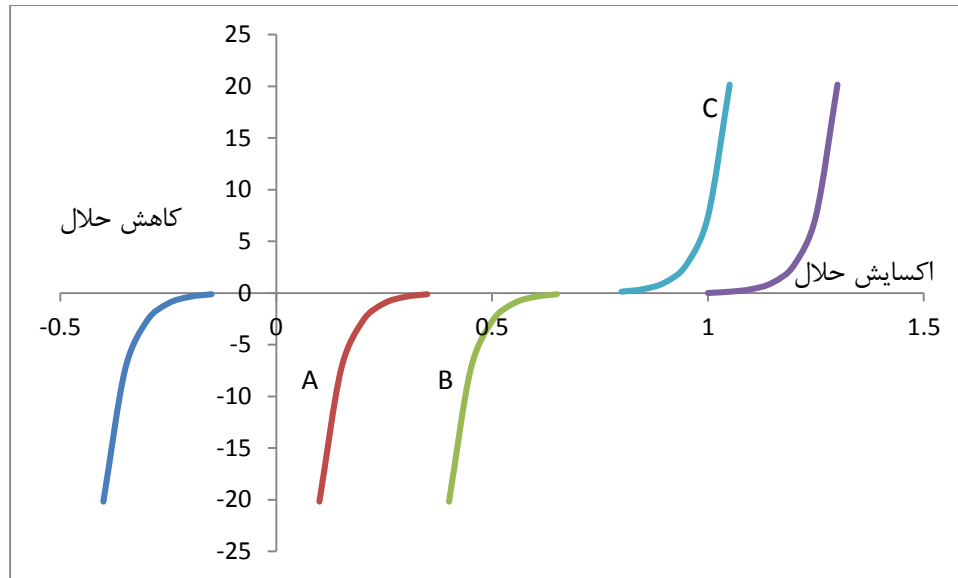
شکل ۵ منحنی جریان - پتانسیل یک زوج برگشت ناپذیر

اما این اتفاق بتنهایی نمی افتد. برای یک واکنش الکتروشیمیایی باید یک واکنش آندی و یک واکنش کاتدی داشته باشیم.

در محلول گونه های مختلفی وجود دارد که هر کدام ممکن است اکسید یا کاهش شوند. اما با اعمال یک پتانسیل کدام گونه ها اکسید و کدام گونه ها کاهش میشوند؟

فرض کنید گونه های زیر در محلولی آبی حضور دارند:

اعمال اختلاف پتانسیل  $V$  ۰/۲ ، ۰/۵ ، ۰/۷۵ ، ۱ و ۲ سبب چه اتفاقی میشود؟ (بحث در کلاس)



شکل ۶ منحنی جریان - پتانسیل چند گونه در محلولی فرضی

### قطبش الکتروود

خیلی وقتها پتانسیل لازم برای یکالکترولیز باید از مقدار نظری پیش بینی شده بیشتر باشد یک دلیل آن افت اهمی است دلیل دیگر آن به پدیده ای برمیگردد که اصطلاحاً آن را قطبی شدن الکتروود و این ولتاژ را ولتاژ اضافی (Over Potential) می نامند.

از نظر ریاضی می توان پتانسیل لازم عملی را به صورت رابطه زیر بیان نمود:

$$E_{dec} = (E_C - E_A) + w$$

که  $w$  ولتاژ اضافی کل مربوط به دو الکتروود می باشد. اگر پتانسیل بکار رفته کمتر از مقدار فوق باشد عملاً جریانی از محلول عبور نخواهد کرد. ولی هرچه پتانسیل بکار رفته بیشتر از مقدار فوق باشد باعث افزایش بیشتر جریان عبور کرده از محلول می شود

### اثر پلاریزاسیون

به طور کلی پلاریزاسیون به شرایطی گفته می شود که طی آن پتانسیل الکتروود و یا پیل هنگام عبور جریان افزایشی نشان می دهد. این افزایش نسبت به پتانسیل محاسبه شده از پتانسیل استاندارد و افت IR می باشد. بنابراین یک پیل الکتروودی قطبی شده احتیاج به پتانسیلی بزرگتر از مقدار محاسبه شده از تئوری دارد. در بعضی شرایط عمل پلاریزاسیون بسیار زیاد است و جریان مستقل از ولتاژ پیل می شود که در این حالت پلاریزاسیون کامل است.

پدیده قطبش از دو عامل می‌تواند ناشی شود ۱- غلظت ۲- سنتیک. در بررسی این دو عامل صرفاً واکنش کاتدی را بررسی می‌کنیم. شرایط مشابهی برای واکنش آندی قابل توصیف است.

### پلاریزاسیون غلظت

فرض کنید در سطح الکتروود، الکترون کافی برای گونه‌ها موجود است تا کاهش یابند اما تعداد گونه‌های موجود در سطح الکتروود کافی نباشند. در اینصورت امکان استفاده از حداکثر پتانسیل اعمالی جهت کاهش گونه در سطح الکتروود نیست و جریان کمتر از مقدار پیش بینی شده است.

در میانه یک آزمایش الکتروشیمیایی، تعدادی گونه در سطح الکتروود کاهش می‌یابند. این گونه‌ها باید از سطح الکتروود دور شوند و گونه‌های جدیدی به سطح الکتروود برسند تا کاهش بیابند. وقتی سرعت این دو اتفاق کم باشد؛ پلاریزاسیون غلظتی اتفاق می‌افتد و اصطلاحاً جریان تحت کنترل نفوذ است.

گونه را می‌توان توسط عملیات مکانیکی بطرف الکتروود آورد. بنابراین عمل همزن و تکان دادن محلول از پلاریزاسیون غلظت جلوگیری می‌کند.

عوامل زیر بطور تجربی بر پلاریزاسیون غلظت موثرند:

(۱) غلظت ماده ترکیب شونده (۲) غلظت کلی الکتروولیت (۳) همزدن مکانیکی (۴) اندازه الکتروودها

هرچه سطحی که ماده ترکیب شونده به آن منتقل شود بزرگتر باشد، اثر پلاریزاسیون کمتر می‌شود.

### پلاریزاسیون سینتیکی

گاهی غلظت گونه در سطح الکتروود بالا می‌باشد اما باز هم جریان کمتر از مقدار پیش بینی شده توسط رابطه نرست و ... است. در این حالت سرعت فرآیند کاهش (جذب الکترون) گونه کم است. گونه‌های زیادی وجود دارند که واکنش الکتروودی آنها کند یا برگشت ناپذیر است. مثال این مورد کاهش  $H^+$  بر روی سطح الکتروود جیوه است. گرما به کاهش این عامل کمک می‌کند.

### خواص فیزیکی رسوبها یا الکتروولیزی

رسوب ذخیره شده بر روی الکتروود باید چسبنده، متراکم و نرم باشد تا اعمال شستشو و خشک کردن و توزین بدون از بین رفتن آن براحتی انجام شوند. در ضمن رسوب نباید با هوا واکنش داشته باشد و ناخالص باشد. عوامل اصلی که بر مشخصات فیزیکی رسوبات موثر می‌باشند شامل چگالی جریان، حرارت، سرعت هم زدن و وجود مواد کمپلکس کننده است.

### چگالی جریان

وقتی سرعت تشکیل رسوب هابسیار زیاد باشد، رسوبها کلوخه‌ای خواهند. چگالی جریان بالا ایجاد رسوبهای غیرعادی با قدرت فیزیکی کم می نماید که در این صورت رسوبمانند درخت از چندین نقطه الکتروود تشکیل می گردد. از سوی دیگر چگالی جریان پایین مشکلاتی از قبیل افزایش زمان رادر پی دارد. معمولاً چگالی جریان بین  $0.1 \text{ A/cm}^2$  تا  $1 \text{ A/cm}^2$  جهت کارهای الکترولیز مناسب می باشد.

پرسش: آیا قطبش الکتروود خوب است یا بد؟

#### دما

اگرچه دمای بالا نقش مهمی در تعیین کیفیت رسوب به عهده دارد ولی پیش بینی اثر آن همیشه ممکن نیست، بهترین درجه حرارت برای یک الکترولیز فقط از طریق تجربه به دست می آید.

#### همزدن محلول

با عمل هم زدن نیز قطبش غلظتی کم می شود، ولی سرعت هم زدن باید به گونه ای باشد که ایجاد حباب نکند.

#### یونهای کمپلکس کننده

هنگامیکه الکترولیز در داخل محلولهایی که فلز مربوطه به حالت کمپلکس در آنها وجود دارد انجام می شود، رسوب

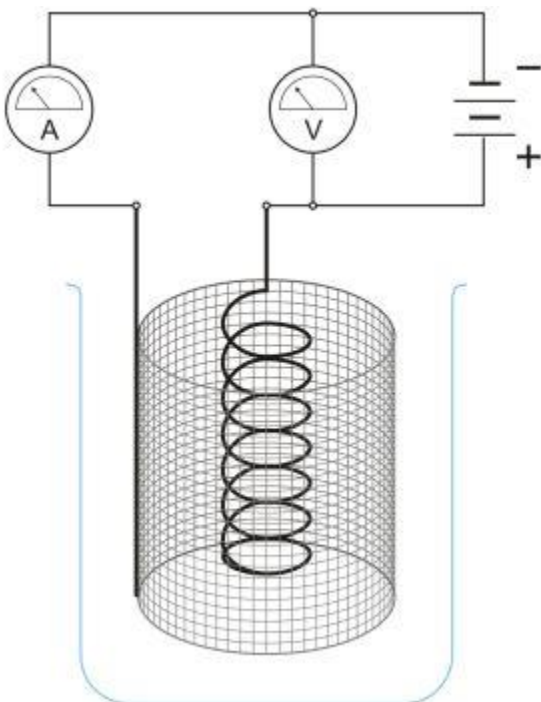
مربوطه نرمتر و بصورت ورقه چسبنده تشکیل می شود. کمپلکس های سیانید و آمونیاک سطوح فلزی بهتری ایجاد می کند.

#### اثر عوامل شیمیایی در الکترولیز

موفقیت در رسوبگیری به طریقه الکترولیز بستگی به شرایط شیمیایی محلول مربوطه دارد. مهمترین این عوامل pH، حد واسط و وجود مواد کمپلکس کننده است.

#### اثر pH

رسوبگیری کامل یک فلز بر سطح کاتد بستگی زیادی به pH محلول دارد. محلولهای مس و نقره را می توان در pH های اسیدی بر روی کاتد کاملاً رسوب داد، ولی فلزاتی را که به آسانی کاهش نمی یابند را نمی توان از محلولهای



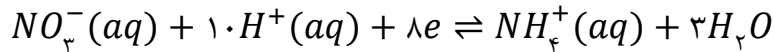
اسیدی جدا نمود و این موضوع به دلیل خروج همزمان هیدروژن است بنابراین جدا نمودن نیکل و یا کادمیم باید در محیط قلیایی و یا خنثی صورت گیرد.

### انواع الکترولیز:

الکترولیز به دو صورت جریان ثابت و ولتاژ ثابت صورت میگیرد. در روش اول دستگاه با توجه به جریان تنظیمی، خود پتانسیل را تغییر میدهد تا جریان تامین گردد. این روش گزینش پذیر نیست و با تغییر غلظت گونه، پتانسیل منفی تر میشود و ممکن است سایر گونه ها هم وارد فرآیند الکترودی شوند. در روش دوم با اعمال یک ولتاژ، جریان بدست میآید. این جریان به مرور زمان کم می شود. بازده این روش بیشتر است و اگر مزاحمتها مشخص باشند می توان تا حدی آنها را حذف کرد. با این حال زمان اجرای آن ممکن است طولانیتر باشد.

### آزمایش شماره (۱) الکترولیز مس

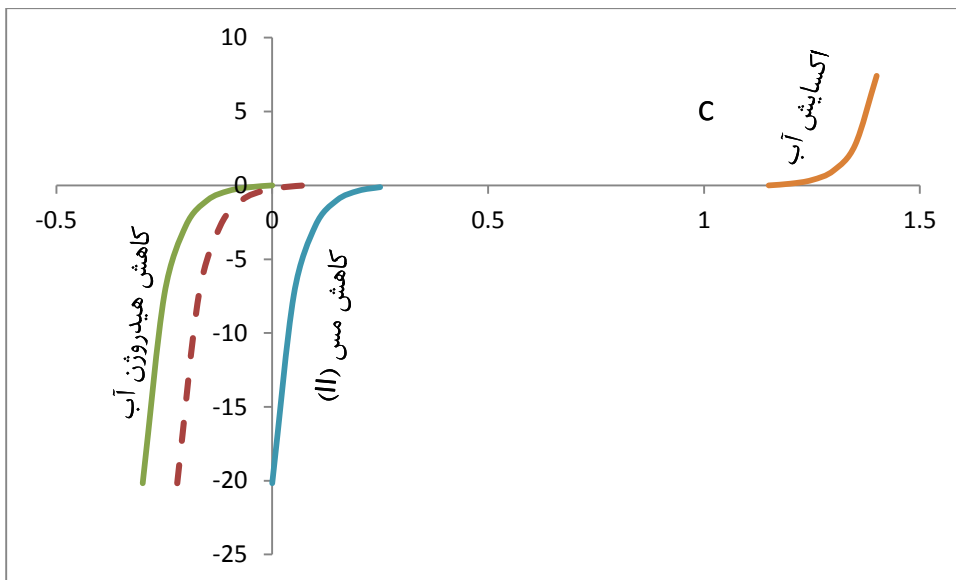
یکی از روشها برای تعیین مقدار مس وقتی غلظت آن بالا باشد، الکترولیز آن از محلول های اسیدی مس می باشد. در محیط شدیداً اسیدی جهت الکترولیز مس از محلول سولفات مس، میتوان از مخلوط اسید نیتریک و اسید سولفوریک استفاده نمود که مخلوط این دو اسید در الکترولیز مس نتایج مطلوبی خواهد داشت. مخلوط این دو اسید از خروج گاز هیدروژن بهنگام الکترولیز جلوگیری می نماید زیرا که واکنش زیر بوقوع می پیوندد:



و این نتیجه بشرطی مطلوب خواهد بود که غلظت اسید نیتریک خیلی زیاد بالا نباشد.

فرض کنید محلول آبی  $2 \times 10^{-3} M Cu^{2+}$  الکترولیز شود. نمودار جریان پتانسیل آن و نیم پتانسیل آغازین آن بصورت زیر است:

$$E_{Ca} = 1/23 + \frac{0.0592}{2} \log ([Cu^{2+}] = 5 \times 10^{-3}) = 0.266V/SHE$$



در نمودار بالا دیده می شود که اعمال یک پتانسیل  $V \frac{1}{2}$  (با صرف نظر کردن از افت اهمی و ...) سبب ایجاد یک جریان کاتدی مربوط به مس میشود. با پیشرفت واکنش و کاهش غلظت مس (II) پتانسیل بیشتری نیاز است. نمودار خط چین به کاهش مس (II) وقتی که  $99/9\%$  از مقدار مفروض مصرف شده است می باشد. دیده میشود که این نمودار به نمودار کاهش آب نزدیک شده است و امکان کاهش هر دو گونه و آزادسازی هیدروژن هست. از طرف دیگر امکان

مداخله دیگر گونه ها نیز هست. برای همین از جوهر شوره استفاده میشود که طبق واکنش صفحه قبل جلوی تولید هیدروژن را از یک سو و کاهش پتانسیل را از سوی دیگر می گیرد. به این ماده ضدقسطبی (ضد پلاریزور) کننده میگویند.

ضد قسطبی کننده کاتدی باید دارای دو خصوصیت زیر باشد:

الف) پس از آنالیت و قبل از گونه مزاحم در الکتروود واکنش کند.

ب) بر اثر واکنش در الکتروود، گونه گازی یا رسوبی ایجاد نکند.

بهترین ترکیب ضد پلاریزه کننده کاتدی یون نیترات است که می توان غلظت آن را با افزایش اسید نیتریک به محلول تأمین کرد. یون نیترات در سطح کاند هیچگونه ترکیب گازی ایجاد نمی کند.

توجه: واکنشهای آندی و کاتدی را باید بدانید.

پرسش: از پایان این الکتروولیز چگونه میتوانیم مطمئن شد؟

### روش کار

تحت هیچ شرایط محلولهای سیانید را با دهان نکشید. حتما از پوآر یا وسایل مشابه استفاده کنید.

۱. محلول سولفات مس مورد تجزیه که بایستی عاری از یون کلر باشد را در یک بشر ۴۰۰CC تحویل بگیرید و به

آن ۲ CC اسید سولفوریک غلیظ و نیز ۲ CC محلول جوشیده و خنک شده اسید نیتریک ۶M بیافزائید. (میتوانید

به جای ۲ CC اسید M ۶ از ۱ CC اسید غلیظ استفاده کنید)

۲. الکتروودها را با دقت و بدون دخالت دست توزین کنید.

۳. بشر محتوی نمونه مس را که قبلاً آماده کرده‌اید در جای مخصوص در دستگاه قرار دهید.

۴. کاتد را به قطب منفی و آند را به قطب مثبت دستگاه سوار کنید.

a. اخطار: اگر برای نخستین بار این کار انجام می دهید، تحت نظارت یک فرد با تجربه اجرا کنید.

۵. به بشر محتوی محلول مس آب مقطر اضافه کنید تا حدی که چند میلیمتر از ارتفاع کاتد خارج از محلول قرار گیرد.

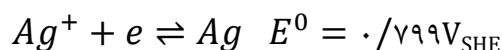
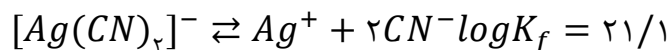
۶. همزن را روشن کنید سپس پتانسیل را آنقدر بالا ببرید تا جریان ۲ A آمپر از محلول عبور کند (حدود ۴۵ دقیقه)



۷. مقداری آب مقطر اضافه کنید تا سطح بیشتری از کاتد پوشیده شود و سپس شدت جریان را تا  $A$  ۱ کاهش دهید. (نیم ساعت)
۸. پس از پایان این مدت همزن مکانیکی را ببندید. بدون قطع جریان و بشر را به آرامی پایین بیاورید و در این عمل دقت نمایید که الکترودها با هم تماس حاصل ننمایند. دستگاه را خاموش کنید.
- اخطار: اگر برای نخستین بار این کار انجام می‌دهید، تحت نظارت یک فرد با تجربه اجرا کنید.
۹. الکترودها را با آب مقطر بشویید. در اون  $70^{\circ}C$  برای ۵ دقیقه و سپس دسیکاتور ۵ دقیقه خشک و سپس با ترازوی ۴ رقمی وزن کنید.
۱۰. الکترودها را در محلول اسید نیتریک  $6M$  و سپس با آب مقطر بشویید و پس از خشک کردن، آنها را تحویل دهید.
۱۱. وزن ابتدایی، نهایی کاتد و وزن مس نشسته را گزارش کنید.

### آزمایش شماره (۲) الکترولیز نقره

نقره را میتوان بطریق الکترولیز از محلول های نیترات و یا آمونیاکی و یا سیانیدی بدست آورد. در محلولهای سیانیدی، نقره بصورت کمپلکس وجود دارد.



سنتیک واکنش الکترودی دوم (مربوط به نقره آزاد) سریع است که منجر به رسوبگذاری سریع و در نتیجه تهیه رسوب بدون پایداری فیزیکی می‌شود. سیانید جلوی این فرآیند را می‌گیرد. (چگونه؟)

پرسش: سیانید چقدر سمی و خطرناک است؟

پرسش: نمودار جریان - پتانسیل این الکترولیز چگونه است؟

پرسش: گاهی محلول این الکترولیز زرد می‌شود. چرا؟

توجه: واکنشهای آندی و کاتدی را باید بدانید.

## روش کار

توجه: به پرسشهای قبل مراجعه شود:

۱. ۵۰ CC سیانید پتاسیم آبی در بشر تهیه کنید.
۲. الکترودها را با دقت و بدون دخالت دست توزین کنید.
۳. بشر ۴۰۰ CC محتوی نمونه نقره را که قبلاً آماده کرده‌اید، در جای مخصوص در دستگاه قرار دهید.
۴. کاتد را به قطب منفی و آند را به قطب مثبت دستگاه سوار کنید.
  - a. اخطار: اگر برای نخستین بار این کار انجام می‌دهید، تحت نظارت یک فرد با تجربه اجرا کنید.
۵. به محلول نترات نقره تحویل گرفته در بشر ۴۰۰CC حدود ۵۰CC محلول سیانید پتاسیم  $0.174\text{ M}$  و کمی آب مقطر اضافه و به تمام فعل و انفعالات بوجود آمده دقت کنید.
۶. همزن را روشن کنید سپس پتانسیل را آنقدر بالا ببرید تا جریان  $1\text{ A}$  آمپر از محلول عبور کند (حدود ۴۵ دقیقه)
  - a. شدت جریان را تا  $0.5\text{ A}$  کاهش دهید. (نیم ساعت)
۸. پس از پایان این مدت همزن مکانیکی را ببندید. بدون قطع جریان و بشر را به آرامی پایین بیاورید و در این عمل دقت نمایید که الکترودها با هم تماس حاصل ننمایند. دستگاه را خاموش کنید.
  - a. اخطار: اگر برای نخستین بار این کار انجام می‌دهید، تحت نظارت یک فرد با تجربه اجرا کنید.
۹. الکترودها را با آب مقطر بشویید. در اون  $70^{\circ}\text{C}$  برای ۵ دقیقه و سپس دسیکاتور ۵ دقیقه خشک و سپس با ترازوی ۴ رقمی وزن کنید.
۱۰. الکترودها را در محلول اسید نیتریک  $6\text{ M}$  و سپس با آب مقطر بشویید و پس از خشک کردن، آنها را تحویل دهید.
۱۱. وزن ابتدایی، نهایی کاتد و وزن نقره نشسته را گزارش کنید.

# کولون سنجے



## کولومتری

دسته دوم از روشهای الکترولیز توده، کولومتری است. در روشهای الکترولیز توده، کلیه یا بخش اعظم گونه های الکتروفعال(؟) اکسید یا احیا میشوند. با عضو نخست این خانواده (الکتروگراویمتری) قبلا آشنا شدید.

کولومتری شامل روشهایی است که در آنها با اندازه گیری دقیق مقدار الکتروسته عبوری از یک پیل، میزان و غلظت گونه آنالیت تعیین می شود:

اگر گونه Ox طی واکنش روبرو به R تبدیل شود:  $Ox + ne \rightarrow R$

$$Q = nFC, Q = It \Rightarrow C = \frac{Q}{nF} = \frac{It}{nF}, M = \frac{C}{V}$$

در اینصورت

ثابت فارادی  $F = 96485 \text{ A/mol}$ ،  $Q$  بار (I.t)،  $n$  تعداد الکترون مبادله شده،  $C$  تعداد مول آنالیت (در اینجا)،  $V$  حجم و  $M$  مولاریته گونه است.

اگر بار کل مصرفی برای این واکنش مشخص باشد، میتوان غلظت گونه Ox را تعیین کرد. برای اینکار دو شرط باید لحاظ گردد:

- تمام الکتریسته باید صرف گونه آنالیت شود. برای این منظور از متغییر بنام بازده جریان (بار) استفاده می شود که نسبت جریان (بار) صرف شده برای واکنش اصلی به کل جریان (بار) صرف شده می باشد. هر چه این عدد بزرگتر و به یک نزدیک باشد بهتر است.
- استوکویمتری واکنش مشخص باشد.

علاوه بر این دو شرط، تشخیص نقطه پایانی در این روش هم دارای اهمیت است که در الکتروگراویمتری انقدر مهم نبود.

کولومتری را می توان با یکی از روش های زیر انجام داد:

## کولومتری با شدت جریان ثابت یا تیتراسیون های کولومتری:

در این روش یک شدت جریان ثابت با صحت بالا را به پیل اعمال می شود.

$$M = \frac{It}{nF}$$

اگر  $t$  زمان رسیدن به نقطه پایانی باشد:

که  $M$  تعداد مول گونه واکنش داده می باشد.

مثال: در اندازه گیری  $Fe^{+2}$  در یک محلول آبی به روش تیتراسیون کولومتری

با عبور جریان از پیل،  $Fe^{+2}$  به  $Fe^{+3}$  تبدیل خواهد شد.

$$E_{An(V SHE)} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0.0592 \log \frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}$$

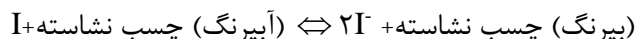
چنانکه دیده می‌شود با کاهش غلظت  $Fe^{2+}$  و افزایش غلظت  $Fe^{3+}$ ، پتانسیل آند بتدریج مثبت تر می‌شود. بنابراین گونه مزاحم بعدی یعنی آب اقدام به مصرف الکتریسته میکند و موجب خطای مثبت در اندازه گیری می‌شود. پس روش کولومتری با شدت جریان ثابت یک روش گزینش پذیر نیست و جز با برخی ترفندها مناسب برای آنالیز نمونه های مخلوط و یا نمونه های شامل گونه های نزدیک به هم در جدول اکسایش/کاهش نمی باشد.

در کولومتری مانند الکتروگراویمتری، الکترودی که بر روی آن واکنش اصلی صورت می‌گیرد را با سطح بزرگ بر می‌گزینند و در محلی قرار میدهند که رسیدن گونه به آن ساده باشد. همچنین برای رسیدن بهتر گونه به سطح الکتروود از همزن و همرفت استفاده میشود.

### روشهای تشخیص نقطه پایانی در کولومتری

استفاده از شناساگرهای شیمیایی: می توان با افزایش یک شناساگر شیمیایی مناسب به محلول کولومتری و از روی تغییر رنگ آن در نقطه پایانی ، نقطه اکی والان کولومتری را تعیین کرد:

برای مثال :



شناساگرهایی شیمی فیزیکی یا دستگاهی: مثل pH متر ، پتانسیومترهدایت سنج و ...

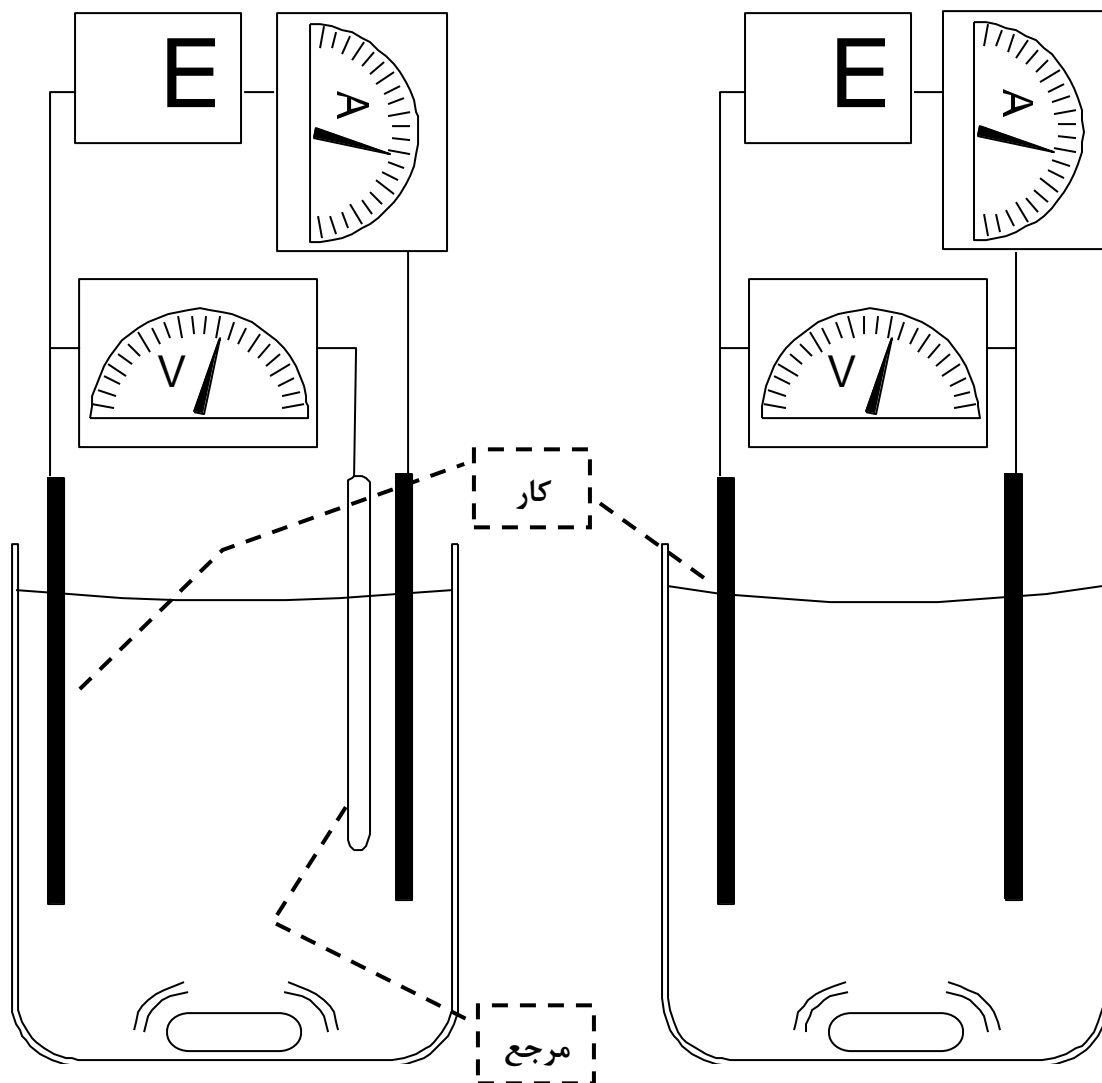
### کولومتری با جریان تنظیم شده (ثابت):

در این روش جریان گذرا از کاتد و آن توسط یک آمپرسنج اندازه گرفته می‌شود. دستگاه بصورت خودکار با توجه به جریان گذرا، پتانسیلی اعمال میکند که این جریان حفظ شود. یعنی اگر جریان کم شود پتانسیل را افزایش میدهد و برعکس.

بدیهی است با کاهش غلظت آنالیت، پتانسیل لازم برای تامین جریان افزایش می‌یابد که می‌تواند سبب واکنشهای ناخواسته شود.

### کولومتری با پتانسیل تنظیم شده:

در این روشها برای حل مشکل قبل از پتانسیل تنظیم شده (معمولا ثابت) به جای جریان ثابت استفاده میکنند. در اینصورت با تنظیم پتانسیل میتوان از تداخل گونه های دیگر تا حدی جلوگیری کرد. در این روش یک پتانسیل ثابت به آند و کاتد اعمال میشود و تغییرات جریان وابسته به آن در طی واکنش ثبت میشود. در این روش محاسبه بار مصرفی بصورت دستی سخت است.



شکل ۷ سمت راست کولومتربا دو الکترود - چپ کولومتربا الکترود مرجع (الکترود پیرنگ، الکترود مرجع و الکترودهای سیاه، الکترودهای کار و کمکی است)

### کاربرد کولومتري:

بوسیله کولومتري می توان انواع واکنشها و انواع تیتراسیون های جسمی را از قبیل تیتراسیون های اسیدها، بازها، رسوبی، کمپلکومتري و حتی تیتراسیون های خاص را که در آنها واکنشگری ناپایدار است و نمی توان از آن محلول استاندارد تهیه کرد، انجام داد. در این روش واکنشگر به محض تولید، مصرف میشود و خطایی در اندازه گیری ایجاد نمی کند. در تیتراسیون های یدومتري نیز میتوان چسب نشاسته را از ابتدا اضافه نمود. این نوع از تیتراسیونها، کولومتري غیر مستقیم هستند که در آن آنالیت مستقیم وارد واکنش الکترودی نمی شود.

### استفاده از برگشت خطی در کولومتري

دیدید که کولون مصرفی با مقدار (مول) آنالیت رابطه‌ی خطی دارد  $M=C/(nf)$ ، راه جایگزینی برای تعیین  $M$  وجود دارد که بر مبنای ارتباط خطی  $M$  و  $C$  بنا نهاده شده است:  $M=a.C+b$ . اگر ضرایب  $a$  و  $b$  تعیین گردند، آنگاه برای هر کولون بدست آمده، مقدار آنالیت بسادگی قابل حساب است.

برای انجام این کار باید:

۱. در چند  $M$  (حداقل ۴  $M$ )، کولون مصرفی را حساب کرد.
۲. یا بصورت دستی یا با ماشین حساب یا با نرم افزارهای موجود معادله خط میان  $M$  و  $C$  را بدست آورد. خط موصوف و نقاط رسم میشوند.
۳. کولون نمونه مجهول در معادله حاصل گذاشته میشود و  $M$  بدست می‌آید.
۴. با استفاده از آمار بصورت دستی یا با ماشین حساب یا با نرم‌افزار انحراف استاندارد  $M$  یعنی  $S_c$  بدست می‌آید. در اینجا خلاصه‌ای روابط مربوط را از کتاب اسکوگ ویرایش ۹ام میبینید.

$$y = mx + b$$

$$SS_{\text{resid}} = \sum_{i=1}^N [y_i - (b + mx_i)]^2$$

$$S_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}$$

$$S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N}$$

$$S_{xy} = \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{N}$$

$$m = \frac{S_{xy}}{S_{xx}}$$

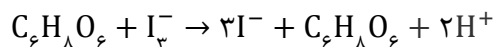
$$b = \bar{y} - m\bar{x}$$

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N - 2}}$$

$$s_c = \frac{s_r}{m} \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y}_c - \bar{y})^2}{m^2 S_{xx}}}$$

## آزمایش شماره (۱) تیتراسیون کولومتری اسکوربیک اسید

اسکوربیک اسید یا ویتامین ث، یک اسید آلی است که بسادگی اکسید می‌شود. اکسایش این اسید توسط ید یک واکنش اکسایش - کاهش دو الکترونی است.



. در این تیتراسیون ید لازم برای اکسایش اسید، توسط واکنش الکترودی تهیه می‌گردد و بلافاصله مصرف می‌گردد. بهمین خاطر چسب نشاسته را از همان ابتدا می‌توان افزود.

## روش کار

۱. یک قرص ویتامین C را تحویل بگیرید و طبق توضیحات شفاهی، حل و به حجم ۱۰۰CC برسانید.
  ۲. ۵ CC از محلول را به بشر ۴۰۰ CC منتقل و مقدار مناسبی آب مقطر و ۲۰ CC اسید سولفوریک ۰/۳ M به آن بیفزایید.
  ۳. یک گرم پتاسیم یدید و چسب نشاسته بیفزایید.
  ۴. دستگاه را مطابق توضیحات ببندید. سپس اختلاف پتانسیلی حدود ۳ V به آن اعمال نمایید.
  ۵. رنگ بنفش در محلول تشکیل و مصرف می‌شود. هر زمان رنگ بنفش باقی ماند پایان آزمایش است. کولن را یادداشت و دستگاه را خاموش کنید.
  ۶. مراحل ۲-۵ را برای حجمهای ۱۰، ۱۵ و ۲۰ تکرار نمایید.
  ۷. محلول، پیت آن و بشر خود را تحویل دهید تا برای شما مجهول ریخته شود.
  ۸. برای مجهول مراحل ۳-۵ را اجرا کنید.
  ۹. از روی کولن مصرفی مصرفی، طبق توضیحات، گرم اسکوربیک اسید مجهول را گزارش کنید.
- محاسبه کنید که در هر قسمت چند (میلی) گرم اسکوربیک اسید در بشر موجود بوده است. سپس مقدار مجهول را بدست آورید.

## آزمایش شماره (۲) تعیین غلظت اسید اسکوربیک در قرص جوشان

یک قرص جوشان را در آب مقطر حل و در بالن حجم سنجی به حجم ۱۰۰ CC برسانید. در صورت نیاز صاف کنید. سپس مطابق آزمایش قبل اندازه‌گیری کنید.



# پتانسیو سنج



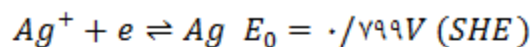
نخستین pH سنج تجاری (دهه ۱۳۱۰)



## پتانسیومتری و pH متری

پتانسیومتری یا پتانسیل سنجی، روشی است که مقدار یک گونه را در محلول به روش مستقیم یا غیر مستقیم از اندازه گیری اختلاف پتانسیل میان دو الکترود وارد شده در محلول تعیین می کند. با پتانسیومتری تعدادی از متغیرهای شیمی-فیزیکی را نیز می توان بدست آورد. یکی از این الکترود، شناساگر است یعنی پتانسیل این الکترود با تغییر غلظت یک گونه (مثلا نقره (I)) عوض می شود. الکترود دوم که معمولاً نقش آند را دارد، پتانسیل ثابتی دارد و در هیچ واکنش الکتروشیمیایی مربوط به محلول شرکت نمی کند.

مثال: پتانسیل الکترود شناساگری که طبق رابطه ی زیر به غلظت یون نقره پاسخ می دهد را در غلظتهای داده شده از یون نقره بدست آورید (دمای  $25^{\circ}\text{C}$  و شرایط استاندارد).



$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.0592 \text{ Log}[\text{Ag}^+]$$

0.621 V(SHE)	$1/0.0 \times 10^{-2} \text{M}$
0.740 V(SHE)	$1/0.0 \times 10^{-1} \text{M}$
0.799 V(SHE)	1/0.0 M

## انواع الکترودهای شناساگر:

**الکترود نوع اول:** الکترودی که پتانسیل آن به غلظت یک یون فلزی وابسته است. مثلاً پتانسیل یک سیم نقره یا حتی پلاتین در محلول نقره (I) طبق مثال به غلظت این یون بستگی دارد.

$$E = P - 0.0592pM$$

از این الکترود در اندازه گیری غلظت یون فلزی می توان استفاده کرد.

**الکترود نوع دوم:** آنیونها نیز بصورت غیر مستقیم می توانند پاسخ الکترود کاتد را تحت تاثیر قرار دهند. در این صورت الکترود نوع دوم خواهیم داشت.

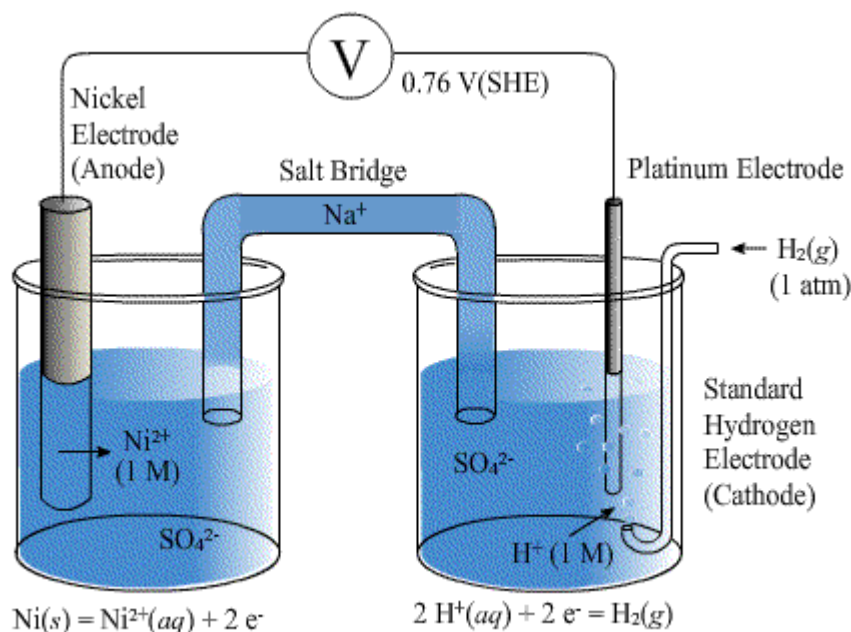
$$E = P + 0.0592pA$$

مثال: پتانسیل الکترود شناساگری که طبق رابطه ی زیر به غلظت یون نقره پاسخ می دهد را در غلظتهای داده شده از یون کلرید بدست آورید (دمای  $25^{\circ}\text{C}$  و شرایط استاندارد).

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.0592 \text{ Log}[\text{Ag}^+] K_{sp \text{ AgCl}} = 1/82 \times 10^{-1} \text{V}$$

$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0.0592 \text{ Log}[Ag^+]$	400 mV(SHE)	$1/100 \times 10^{-2} \text{ M}$
$[Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} \Rightarrow E = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0.0592 \text{ Log} \frac{K_{sp}}{[Cl^-]}$	282 mV(SHE)	$1/100 \times 10^{-1} \text{ M}$
$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0.0592 \text{ Log} k_{sp} - 0.0592 \text{ Log}[Cl^-]$	222 mV(SHE)	$1/100 \text{ M}$

پیل پایین شامل دو بشر می باشد که در یکی محلولی از یون نیکل و در دیگری محلولی با pH (ریخته شده است. در بشر حاوی یونیکل یک میله از جنس نیک فرو رفته است. دو بشر توسط یک پل نمکی بهم ارتباط دارند. (پل نمکی لوله‌ای U شکل است که درون آن محلولی از کلرید پتاسیم قرار دارد که برای خارج نشدن این محلول در دو طرف لوله U شکل مقداری ژلاتین قرار می دهند. وظیفه این پل هدایت و انتقال یونها از یک بشر به بشر دیگر می باشد.) با این



پیل می توان پتانسیل استاندارد کاهش یون نیکل را اندازه گرفت.

### الکتروود مرجع

چون امکان استفاده از سل هیدورژن برای اندازه گیری پتانسیل در همه آزمایشها نیست، از الکترودهای مرجع دیگری استفاده می شود. الکتروود مرجع الکتروودی است که از محلول مورد اندازه گیری دور نگاه داشته می شود و در واکنشهای آن حضور ندارد. این الکتروود شامل یک نیم پیل جدا شده از محلول اصلی است. پتانسیل این الکتروود وابسته به ترکیب و درصد اجزا محلول و در دمای ثابت، ثابت است. پتانسیلی که دستگاه نشان می دهد حاصل تفاضل این پتانسیل از پتانسیل شناساگر است.

چند نوع الکتروود شناساگر موجود است که معروفترین آنها کالومل (جیوه) و نقره است. هر کدام از این الکتروودها با چند درصد ترکیب مختلف ساخته می‌شوند که اندکی تفاوت پتانسیل دارند.

برای فعال ماندن اتصال مایع، باید این ناحیه همیشه مرطوب (با آب مقطر یا KCl) نگه داشته شود. در اینصورت بعید است تا بشکنند، از کار بیفتند.

### الکتروکالومل

این الکتروود شامل مقداری جیوه فلزی که همراه با کلرید جیوه ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{کالومل}$ ) در تماس و در حالت تعادل با محلول کلرید پتاسیم می‌باشد.

غلظت کلرید پتاسیم مصرفی در الکتروود کالومل معمولاً دارای غلظتهای مختلف  $0.1 \text{ M}$  و اشباع می‌باشد الکتروود کالومل برای کلیه اندازه گیری ها مناسب است به استثناء آنهایی که یون کلرید، یک مقدار متغیر باشد.

### الکتروود نقره

نوع دیگری از الکتروود شاهد، الکتروود نقره-کلرید نقره می‌باشد. این الکتروود شبیه الکتروود کالومل است فقط بجای جیوه از نقره و بجای کلرید جیوه از کلرید نقره استفاده شده است.

در شکل (سمت چپ) مدل آموزشی از این الکتروود را می‌بینید. یک قطعه پلاتین در محلولی از یونهای نقره که با KCl اشباع شده (انواع غیر اشباع هم موجود است) است، غوطه ور است. چون غلظت کلرید ثابت است و در اینجا پلاتین مانند یک الکتروود نوع دوم عمل می‌کند، پتانسیل الکتروود در دمای ثابت مقدار ثابتی می‌شود. در شکل سمت راست طرح کلی یک الکتروود تجاری دیده می‌شود.

### جدول پتانسیل الکتروودهای مرجع<sup>۲</sup>

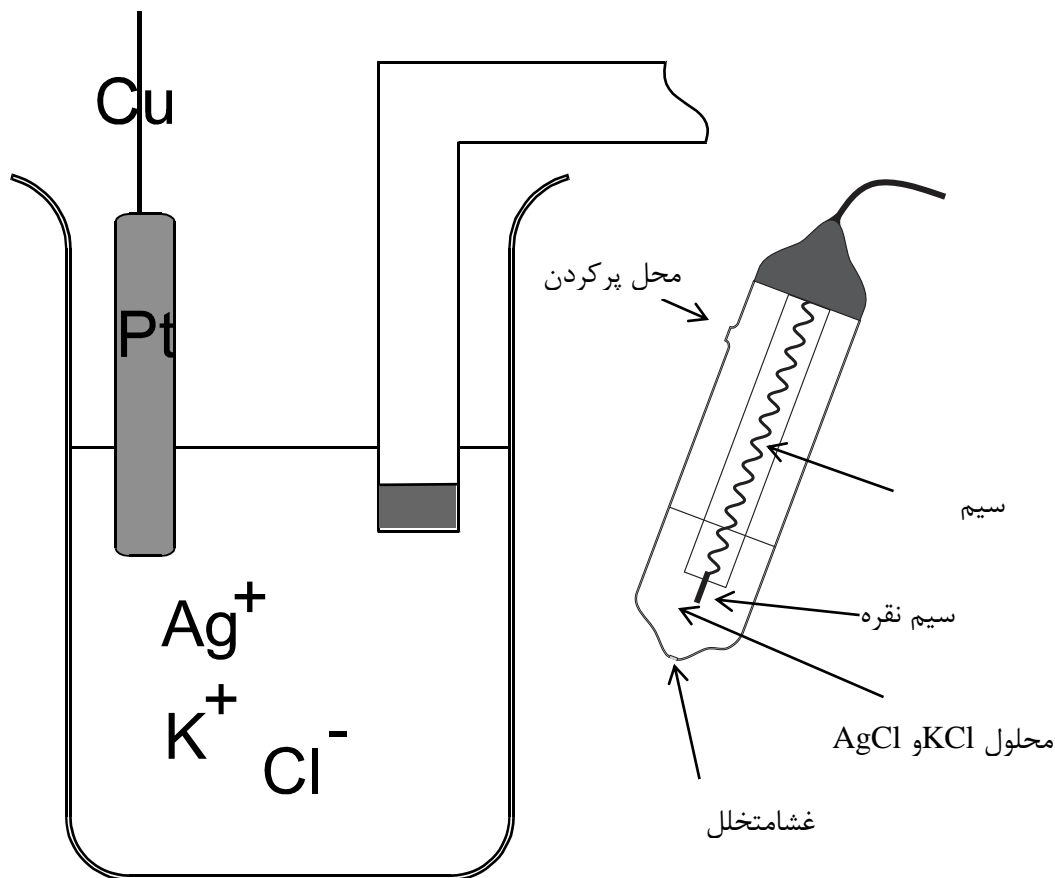
پتانسیل (SHE) V	غلظت M	الکتروود
۰/۲۰۵	۳/۵	نقره
۰/۱۹۹	اشباع	
۰/۳۳۵۶	۰/۱	کالومل
۰/۲۴۴۴	اشباع	

الکتروودهای مرجع دارای این ویژگی هستند که نیازی به کالیبراسیون ندارند. تنها باید غلظت محلول داخلی آنها کنترل شود و همچنین غشای متخلخل آنها را مرطوب نگه داشت.

<sup>۲</sup>مرجع اصلی جدول در کتاب مبانی شیمی تجزیه اسکوگوستهولر چاپ ۷ام موجود است.

## تیتراسیونهای پتانسیومتری

در این تیتراسیونها، الکتروود شناساگر برای پیگیری و مشخص کردن نقطه‌ی پایانی یک تیتراسیون بکار می‌رود. درباره‌ی این تیتراسیونها در توضیحات هر آزمایش صحبت خواهد شد.



شکل ۸ سمت راست الکتروود مرجع نقره تجاری - سمت چپ طرح الکتروود مرجع نقره

## کار با داده‌های تجربی

با داده‌های پتانسیومتری یا pHمتری می‌توان منحنی تیتراسیون یک اسید با یک باز یا یک پتانسیومتری را رسم کرد. شیوه‌های مختلفی برای تعیین نقطه‌ی پایانی این تیتراسیونها موجود است. در ساده‌ترین روش با رسم این منحنی و رسم خطوط موازی می‌توان نقطه‌ی پایانی را یافت. در روشی پیشرفته‌تر (روش این درس) منحنی مشتق اول رسم

می‌گردد. در جاییکه منحنی مشتق بیشینه (یا کمینه) باشد، نقطه‌ی هم‌ارزی است. همچنین میتوان از مشتق دوم نیز استفاده کرد که در نقطه‌ی هم‌ارزی صفر می‌شود.

برای این منظور نرم افزار Excel جدولی مطابق شکل زیر تهیه میشود. مقادیر پتانسیل پیل در یک ستون و حجم نیترا ت نقره مصرفی را در ستونی دیگر وارد میشود. سپس منحنی نمایش تغییرات  $E$  بر حسب  $V$  با استفاده از Chart (XY) رسم می‌گردد.

برای رسم منحنی مشتق اول در یک ستون میانگین دو حجم کنار هم، و در ستون دوم نسبت تغییر پتانسیل همان دو حجم به تغییر حجمشان وارد می‌شود. این نمودار نیز مانند نمودار قبل رسم می‌شود. برای مشتق دوم همین عملیات بر روی داده‌های جدید صورت می‌گیرد.

X	Y	X'	Y'	X''	Y''
$V_1$	$E_1$	$(V_2 - V_1)/2$	$E_2 - E_1 / V_2 - V_1$	$(X'_2 - X'_1)/2$	$\frac{Y'_2 - Y'_1}{X'_2 - X'_1}$
$V_2$	$E_2$	$(V_3 - V_2)/2$	$E_3 - E_2 / V_3 - V_2$	$(X'_3 - X'_2)/2$	$\frac{Y'_3 - Y'_2}{X'_3 - X'_2}$
$V_3$	$E_3$	$(V_4 - V_3)/2$	$E_4 - E_3 / V_4 - V_3$	$(X'_4 - X'_3)/2$	$\frac{Y'_4 - Y'_3}{X'_4 - X'_3}$
$V_4$	$E_4$	$(V_5 - V_4)/2$	$E_5 - E_4 / V_5 - V_4$	$(X'_5 - X'_4)/2$	$\frac{Y'_5 - Y'_4}{X'_5 - X'_4}$

آزمایش شماره (۱ و ۲) پتانسیومتری رسوبی: اندازه‌گیری کلرید و یدید با نقره

### تئوری:

تیتراسیونهای رسوبی در آزمایشگاه شیمی تجزیه ۱ مورد بررسی قرار گرفت. در اینجا بدون استفاده از شناساگر، با سنجش پتانسیل در تیتراسیون به تعیین نقطه‌ی پایانی می‌پردازیم.

بهنگام سنجش یک محلول محتوی یک هالید (باستثنای فلورید) بوسیله محلول نیترات نقره رسوب هالید نقره تشکیل می‌گردد. در این تیتراسیونها سه ناحیه قبل، بعد و خود هم‌ارزی مورد بررسی قرار می‌گیرند. در قبل از نقطه‌ی هم‌ارزی پتانسیل الکتروود شناساگر (سیم پلاتین پوشیده شده از کلرید نقره) از رابطه‌ی

$$E = P + \frac{0.0592}{n} pA = P + \frac{0.0592}{n} p(A^* - V_{Ag} \times M_{Ag})/V$$

و بعد از نقطه‌ی هم‌ارزی از رابطه‌ی

$$E = P' - \frac{0.0592}{n} pM = P' - \frac{0.0592}{n} p(V_{Ag} \times M_{Ag} - A^*)/V$$

بدست می‌آید. برابر این معادلات شکل منحنی پله‌ای خواهد بود. پتانسیل نقطه‌ی هم‌ارزی از برابر قرار دادن این دو معادله یا بصورت مستقیم بدست می‌آید. در حالت اخیر حل به این صورت است:

$$K_{sp AgCl} = [Ag^+][Cl^-], \quad [Ag^+] = [Cl^-] \therefore [Ag^+] = \sqrt{K_{sp AgCl}}$$

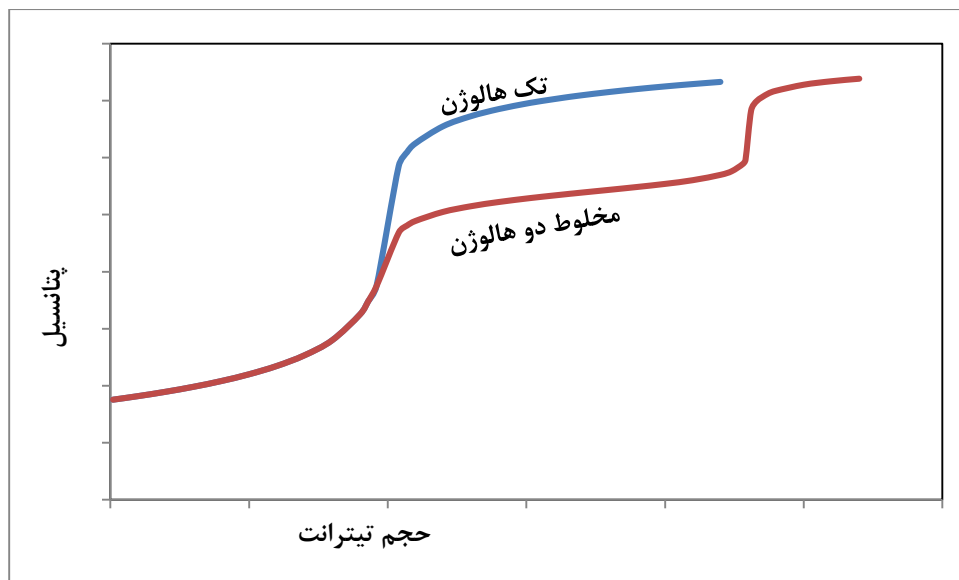
$$E_{V SHE} = E_{Ag^+/Ag}^0 - \frac{0.0592}{n} pAg^+$$

$$\therefore K_{sp AgCl} = EXP[\gamma(E_{Ag^+/Ag}^0 - E_{V SHE}) \cdot \frac{0.0592}{n}]$$

با توجه به این معادله با داشتن پتانسیل نقطه‌ی هم‌ارزی نسبت به الکتروود استاندارد میتوان حاصلضرب حلالیت نمک را حساب کرد.

با توجه به همین معادله در صورتی که حاصلضرب حلالیت دو هالوژن به حد کافی از هم فرق داشته باشد، می‌توان غلظت آنها را هم‌زمان تعیین کرد. (چگونه؟)

در شکل زیر منحنی یک هالید تک و مخلوط دو هالید را می‌بینید.



شکل ۹ منحنی پتانسیومتری تیتراسیون تک هالوزن و دو هالوزن با نیترات نقره

### اندازه‌گیری کلرید به تنهایی و تعیین حاصلضرب حلالیت آن

#### روش کار:

۱. محلول روبرو را تهیه کنید: ۲۵۰ CC نیترات نقره ۰/۰۵ M
۲. نمونه مجهول کلرید سدیم را به حجم برسانید.
۳. بورت تمیز و کر داده را از نیترات نقره پر کنید.
۴. دستگاه پتانسیل سنج را متصل کنید و به یک بشر مناسب، مگنت و ۱۰۰-۱۵۰ آب مقطر و یک گرم نیترات سدیم بیفزایید. سرعت چرخش مگنت را تنظیم نمایید.
۵. ۱۰ CC مجهول را با پیپتروژه به بشر منتقل کنید.
۶. نیترات نقره را ۰/۵CC، ۰/۵CC به بشر بیفزایید و پتانسیل را یادداشت نمایید. وقتی سرعت تغییرات زیاد شد، حجم هر افزایش را کاهش دهید.
۷. تا حداقل ۵ CC پس از کاهش تغییرات پتانسیل، ادامه دهید.



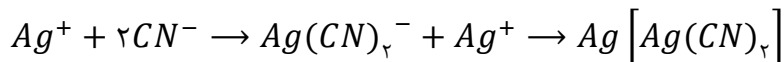
۸. منحنی حاصل، مشتق اول و دوم را در نرم افزار Excel رسم نمایید از نقطه پایانی غلظت کلرید (بصورت g/L) و از پتانسیل آن  $K_{sp}$  را به دست آورید. نیازی نیست منحنیهای هر سه تیتراسیون خود را پیوست گزارش کار نمایید.

### اندازه گیری غلظت مخلوط دو هالوژن

۱. محلول روبرو را تهیه کنید: ۲۵۰ CC نیترات نقره  $0.05 M$
۲. نمونه مجهول کلرید سدیم را به حجم برسانید.
۳. بورت تمیز و کر داده را از نیترات نقره پر کنید.
۴. دستگاه پتانسیل سنج را متصل کنید و به یک بشر مناسب، مگنت و  $100 - 150$  آب مقطر و یک گرم نیترات سدیم بیفزایید. سرعت چرخش مگنت را تنظیم نمایید.
۵.  $10$  CC مجهول را با پیپت ژوژه به بشر منتقل کنید.
۶. نیترات نقره را  $0.5$  CC  $0.5$  CC به بشر بیفزایید و پتانسیل را یادداشت نمایید. وقتی سرعت تغییرات زیاد شد، حجم هر افزایش را کاهش دهید.
۷. پس از کاهش تغییرات پتانسیل، دوباره نیترات نقره را با همان سرعت سابق  $0.5$  CC،  $0.5$  CC به بشر بیفزایید. وقتی سرعت تغییرات زیاد شد، حجم هر افزایش را کاهش دهید. (پله‌ی دوم)
۸. تا حداقل  $5$  CC پس از کاهش تغییرات پتانسیل، ادامه دهید.
۹. منحنی حاصل، مشتق اول و دوم را در نرم افزار Excel رسم نمایید از نقطه‌های پایانی غلظت کلرید و یدید (بصورت g/L) و از پتانسیل آنها  $K_{sp}$ ها را به دست آورید. نیازی نیست منحنیهای هر سه تیتراسیون خود را پیوست گزارش کار نمایید.

آزمایش شماره (۳) اندازه گیری غلظت یون  $CN^-$  در واکنش تشکیل کمپلکس

در این آزمایش یون  $CN^-$  را با محلول استاندارد نیترات نقره مورد بررسی قرار می‌دهیم قبل از نقطه پایانی مطابق فعل و انفعال زیر کمپلکس محلول دی سیانید نقره تولید می‌شود:



پتانسیل الکتروود نوع دوم نسبت به غلظت سیانید (قبل از نقطه‌ی هم‌ارزی)

$$E_{V SHE} = E_{Ag^+/Ag}^0 - \cdot / \cdot 0.592 P A g^+, K_{f Ag} [Ag(CN)_{\nu}] = [Ag^+]^{\nu} [CN^-]^{\nu}$$

$$\therefore E_{V SHE} = E_{Ag^+/Ag}^0 - \cdot / \cdot 0.296 P K_{f Ag} [Ag(CN)_{\nu}] + \cdot / \cdot 0.592 p(CN^-)$$

$$E_{V SHE} = P + \nu \times \cdot / \cdot 0.592 P \frac{A^* - \nu \times V_{Ag^+} \times C_{Ag^+}}{V}$$

پس از نقطه‌ی هم‌ارزی مانند یک الکتروود نوع اول عمل نسبت به نقره عمل میکند

$$E_{V SHE} = P' - \cdot / \cdot 0.592 P \frac{V_{Ag^+} \times C_{Ag^+} - A^* / \nu}{V}$$

ممکن است این رفتار پس از نقطه‌ی هم‌ارزی بدلیل تشکیل نمره نقره کمپلکس مورد نظر دیده نشود و پتانسیل ثابت شود. بهر شکل پتانسیل نقطه‌ی هم‌ارزی از برابر قرار دادن غلظت یون نقره و دو برابر غلظت سیانید بدست می‌آید.

$$K_{f Ag} [Ag(CN)_{\nu}] = [Ag^+]^{\nu} [CN^-]^{\nu} \Rightarrow [Ag^+]_{eq} = \nu \times \sqrt[\nu]{K_{f Ag} [Ag(CN)_{\nu}]}$$

$$E_{V SHE} = E_{Ag^+/Ag}^0 - \cdot / \cdot 0.592 P (\nu \times \sqrt[\nu]{K_{f Ag} [Ag(CN)_{\nu}]})$$

با این روش می‌توان ثابت تشکیل کمپلکس را هم بدست آورد.

پرسش: سیانید چقدر خطرناک و مضر است؟

## روش کار

۱. محلول روبرو را تهیه کنید: ۲۵۰ cc نیترات نقره ۰/۰۵ M

۲. نمونه مجهول سیانید پتاسیم را به حجم برسانید.
۳. بورت تمیز و کر داده را از نیترات نقره پر کنید.
۴. دستگاه پتانسیل سنج را متصل کنید و به یک بشر مناسب، مگنت و CC ۱۰۰-۱۵۰ آب مقطر بیفزایید. سرعت چرخش مگنت را تنظیم نمایید.
۵. CC ۱۰ مجهول را با پیت ژوژه به بشر منتقل کنید.
۶. نیترات نقره را CC ۰/۵ CC ۰/۵ به بشر بیفزایید و پتانسیل را یادداشت نمایید. وقتی سرعت تغییرات زیاد شد، حجم هر افزایش را کاهش دهید.
۷. تا حداقل CC ۵ پس از کاهش تغییرات پتانسیل، ادامه دهید.
۸. منحنی حاصل، مشتق اول و دوم را در نرم افزار Excel رسم نمایید از نقطه پایانی غلظت سیانید (بصورت g/L) و از پتانسیل آن  $K_{sp}$  را به دست آورید انحراف استاندارد تمام اعداد را گزارش نمایید. نیازی نیست منحنیهای هر سه تیتراسیون خود را پیوست گزارش کار نمایید.

#### آزمایش شماره (۴) تیتراسیون پتانسیل سنجی مس با EDTA

در شیمی تجزیه ی ۱ در باره تئوری کمپلکسومتری با ترپلکس III خواندید. یکی از عوامل کی لیت معروف اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA یا تری پلکس III) است. EDTA بعنوان یک استاندارد بصورت یک به یک با انواع کاتیونهای یک تا چهار ظرفیتی کمپلکس تشکیل می دهد این ماده یک لیگاند ۶ دندانه است. ثابت تشکیل این کمپلکسها وابسته به pH است و با افزایش pH بیشتر می شود. پس در تیتراسیون با اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA)، باید در pH ذکر شده صورت پذیرد.

برای تعدادی از یونها مانند  $Co^{++}$  الکتروود نوع اول فلزی وجود ندارد. در این موارد از زوج  $Hg^{++}|Hg$  بعنوان شناساگر استفاده میشود .

معادله ی پاسخ الکتروود به یون جیوه (II) بصورت زیر است. (در معادلات بعدی از حجم محلول صرف نظر شده است)

$$E_{V SHE} = E_{Hg^{++}/Hg}^0 - 0.0592 pHg^{++}, K_{HgY^{2-}} = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{++}][Y^{4-}]}$$

۱- قبل از نقطه ی هم ارزی: تقریبا همه جیوه موجود ( $Hg_0$ ) به شکل کمپلکس شده است. (تحقیق کنید).  $Y^{4-}$  از تفکیک کمپلکس مس بدست می آید (چرا؟). یعنی:

$$[Y^{4-}] = \frac{[CuY^{2-}]}{K_{CuY^{2-}} [Cu^{2+}]}$$

$$[Hg^{2+}] = \frac{[HgY^{2-}]}{K_{HgY^{2-}} [Y^{4-}]} = \frac{Hg_0 \times K_{CuY^{2-}} \times [Cu^{2+}]}{K_{HgY^{2-}} \times [CuY^{2-}]} = P' \frac{[Cu^{2+}]}{[CuY^{2-}]}$$

$$E_{V SHE} = P - . / 0.592P \left( \frac{A^* - V_{EDTA} \times C_{EDTA}}{V_{EDTA} \times C_{EDTA}} \right)$$

$$E_{V SHE} = P - . / 0.592P \left( \frac{1-T}{T} \right) \quad \text{یا اگر } T \text{ معیار پیشرفت واکنش در نظر بگیریم}$$

۲- بعد از نقطه ی هم ارزی:

با توجه به بزرگی pH این آزمایش، عمده ی EDTA آزاد به فرم بازی است. در این حالت یون مس در تعیین پتانسیل الکتروود موثر نیست.

$$E_{V SHE} = E_{Hg^{2+}/Hg}^0 - . / 0.592P \frac{Hg_0}{K_{HgY^{2-}} \times (V_{EDTA} \times C_{EDTA} - A^*)}$$

$$E_{V SHE} = P'' - . / 0.592P(T - 1)$$

۳- نقطه هم ارزی: بر عهده دانشجو است. از ثابت تشکیل کمپلکس مس، غلظت  $Y^{4-}$  را حساب کنید. سپس در معادله مربوط به جیوه بگزارید و غلظت جیوه را بدست آورید. حاصل را در معادله الکتروشیمیایی قرار دهید.

۴- میزان تغییرات در قبل و بعد از نقطه ی هم ارزی:

برای بررسی این موضوع باید نسبت تغییر پتانسیل معادله پاسخ در  $T=1+t$ ,  $T=1-t$  را بدست آورد.

$$E_{V SHE} = P - . / 0.592P \left( \frac{t}{1-t} \right), \quad E_{V SHE} = P'' - . / 0.592P(t)$$

ثابت  $K$  به پتانسیل به ثابت تشکیل کمپلکس مس بستگی دارد.  $\Delta E_V = K + \frac{1}{P} \log \left( \frac{[M]_{\text{free}}}{[M]_{\text{total}}} \right)$  (۱)

پرسش: پتانسیل نقطه‌ی صفر این تیتراسیون را حساب کنید.

### روش کار

(۱) محلولهای زیر را تهیه کنید: (ممکن است دو محلول دوم آماده باشند)

۰/۰۵ M EDTA ۲۵۰ cc

بافراستات: حدود ۷ cc از اسید استیک یخی را تا ۱۰۰ cc رقیق کنید. با یک pH متر، pH را توسط افزودن

NaOH (۶M) به ۴/۶ برسانید. با آب مقطر تا ۱۰۰۰ cc رقیق کنید.

جیوه (II) ۰/۰۵ M: از HgCl<sub>2</sub> در بالن ۵۰ cc (حجم کمتر هم کافی است)

در بشر مخلوطی از محلول جیوه (II) و EDTA بسازید. (محلول معرف)

(۲) نمونه مجهول مس (II) را به حجم برسانید.

(۳) بورت تمیز و کرداده را از نیترات نقره پر کنید.

(۴) دستگاه پتانسیل سنج را متصل کنید و به یک بشر مناسب، مگنت و ۱۰۰ - ۱۵۰ آب مقطر بیفزایید.

سرعت چرخش مگنت را تنظیم نمایید.

(۵) ۱۰ cc مجهول را با پیپت ژوژه به بشر منتقل کنید. ۵ cc بافر و یک قطره محلول معرف بیفزایید.

(۶) EDTA را ۰/۵ cc، ۰/۵ cc به بشر بیفزایید و پتانسیل را یادداشت نمایید. وقتی سرعت تغییرات زیاد شد،

حجم هر افزایش را کاهش دهید.

(۷) تا حداقل ۵ cc پس از کاهش تغییرات پتانسیل، ادامه دهید.

(۸) منحنی حاصل، مشتق اول و دوم را در نرم افزار Excel رسم نمایید از نقطه پایانی غلظت مس (II)

(بصورت  $K_{sp}$  (g/L) را به دست آورید. نیازی نیست منحنیهای هر سه تیتراسیون خود را پیوست

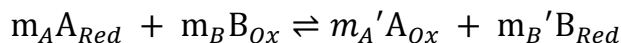
گزارش کار نمایید.

پرسش: آیا میتوان ثابت تشکیل را به این روش بدست آورد؟

### آزمایش شماره (۵) تیتراسیون پتانسیومتری یدید با پرمنگنات پتاسیم

درباره ی تیتراسیونهای پرمنگنات و خواص پرمنگنات در آزمایشگاه شیمی تجزیه ۱ خواندید. پتاسیم پرمنگنات  $KMnO_4$  یک اکسنده نسبتاً قوی با رنگ بنفش شدید است. این اکسنده پر کاربرد استاندارد اولیه نیست و تهیه محلولهای نیمه پایدار از آن نیز به سادگی ممکن نیست. پرمنگنات در محلولهای اسیدی شدید ( $pH < 1$ ) به  $Mn^{2+}$  بی رنگ کاهش می یابد. در pH های بالاتر، درجات بالاتر اکسایش منگنز نیز ظاهر می شود که نسبت استوکیومتری را بهم میزنند. تیتراسیون با پرمنگنات دارای یک مشکل اساسی است و آن کند بودن سرعت واکنش آن است. برای افزایش این سرعت ۲ راهکار ممکن است استفاده از گرما یا  $MnO_2$  (خود کاتالیزگر).

تیتراسیون این آزمایش از نظر تئوری اندکی با آزمایشهای قبلی پتانسیومتری فرق دارد. در این تیتراسیون نیازی به جزء الکتروفعال برای پیگیری آن به روش پتانسیومتری نیست. در این موارد:



$$E_{V SHE} = E_{B_{Ox}/B_{Red}}^0 - \frac{RT}{n_B F} P \frac{B_{Ox}}{B_{Red}}$$

در این حالت برای قبل از نقطه هم‌ارزی

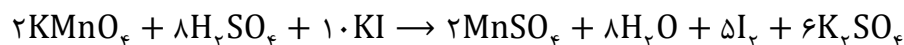
$$E_{V SHE} = E_{A_{Ox}/A_{Red}}^0 - \frac{RT}{n_A F} P \frac{A_{Ox}}{A_{Red}}$$

برای بعد از هم‌ارزی

$$E_{eq} = \frac{n_A E_A^0 + n_B E_B^0}{n_A + n_B}$$

در نقطه ی هم‌ارزی (رابطه را ثابت کنید)

تیتراسیون پرمنگنات با یدید سابقه زیادی دارد. این ماده بعنوان استاندارد اولیه توسط کولتف پیشنهاد شده است.<sup>۳</sup> معادله این واکنش بصورت زیر است:



پرسش: تغییر عدد اکسایش ید و منگنز چند است؟ تعداد الکترون مبادله چند است؟

<sup>۳</sup>Potassium Iodide as a Primary Standard Substance in Permanganometry, I. M. Kolthoff, H. A. Laitinen, J. J.

Lingane, J. Am. Chem. Soc., 1937, 59 (3), pp 429-432

یکی از نکات مثبت این عیارسنجی، عدم تداخل دیگر هالیدهاست. اثر کلرید سدیم و تاثیر ناچیز آن در این آزمایش قبلا توسط تعدادی از دانشجویان آزمایش شده است.

### روش کار

۱. محلولهای زیر را تهیه کنید:  
 $250\text{ CC}$  پرمنگنات  $0.02\text{ M}$  (تقریبی)  
 $100\text{ CC}$  یدیدپتاسیم  $0.05\text{ M}$
۲. بورت تمیز و کر داده را از پرمنگنات پر کنید.
۳. دستگاه پتانسیل سنج را متصل کنید و به یک بشر مناسب، مگنت و  $100\text{ - }150\text{ CC}$  آب مقطر بیفزایید. سرعت چرخش مگنت را تنظیم نمایید.
۴.  $10\text{ CC}$  محلول پتاسیم یدید را با پیپت ژوزه به بشر منتقل کنید. به ازای هر  $50\text{ CC}$  حجم محلول حدود  $4\text{ CC}$  اسید سولفوریک غلیظ اضافه کنید.
۵. پرمنگنات را  $0.05\text{ CC}$  به بشر بیفزایید و پتانسیل را یادداشت نمایید. وقتی سرعت تغییرات زیاد شد، حجم هر افزایش را کاهش دهید.
۶. تا حداقل  $5\text{ CC}$  پس از کاهش تغییرات پتانسیل، ادامه دهید.
۷. مجهول را تحویل بگیرید و مشابه این آزمایش را برای آن اجرا کنید.
۸. منحنی حاصل، مشتق اول و دوم را در نرم افزار Excel رسم نمایید از نقطه پایانی مجموعه تیتراسیون اول غلظت پرمنگنات (مولار) و سپس از نقطه پایانی مجموعه تیتراسیون دوم غلظت یدید (بصورت  $\text{g/L}$ ) را به دست آورید انحراف استاندارد تمام اعداد را گزارش نمایید. نیازی نیست منحنیهای هر شش تیتراسیون خود را پیوست گزارش کار نمایید. (یک نمودار برای معلوم و یکی برای مجهول کافی است)

pH سنج



## الکتروود pH متری

الکتروود pH سنجی از دسته الکتروودهای غشایی است. سیم فلزی در این الکتروودها بر خلاف الکتروودهای نوع اول و دوم، هرگز با محلول خارجی تماس ندارد. فلز (رسانا)ی الکتروودهای مرجع نیز با محلول در تماس مستقیم نیست. در الکتروود pH سیم نقره‌ای داخل الکتروود درون محلول داخلی با pH ثابت قرار گرفته است. این سیم نقره از طریق یک سیم معمولی به دستگاه pH متر (پتانسیومتر) متصل است. سیم نقره و محلول پیرامون آن در درون یک حباب شیشه‌ای قرار دارند. در پائین حباب شیشه‌ای غشاء بسیار نازکی وجود دارد که جریان الکتریکی می‌تواند از آن عبور نماید (این لایه نازک خود به سه قسمت داخلی بیرون و میانی تقسیم می‌شود. در هر قسمت یونهای خاصی مسئول برقراری هدایت الکتریکی از سطح مرطوب یا خشک شیشه هستند هنگامیکه الکتروود در محلول مورد اندازه‌گیری فرو رود پتانسیل ایجاد شده بعلاوه اختلاف غلظت یون‌های هیدروژن در دو سطح مرطوب شیشه می‌باشد.

مقدار این پتانسیل بر طبق معادله نرنست عبارتست از:  $E = L - 0.0592 \text{pH}$ . توجه کنید این عبارت تنها از رابطه نرنست کاهش پروتون بدست نیامده است.

مقدار L، به عوامل مختلفی بستگی دارد و همچنین ثابت نیست. باید دستگاه pH متر را قبل از اندازه‌گیری با محلول بافر تنظیم و کالیبره نمود. به دلیل پتانسیل عدم تقارن (منشاء آن دقیقاً شناخته شده نیست) این کالیبراسیون دومازیادی ندارد و در صورتی که نیاز به pH دقیق باشد، باید هر روز (و گاهی روزی دوبار) دستگاه سنجش را کالیبره کرد. در بسیاری از تیتراسیونهای pH سنجی اینکار ضرورتی ندارد. (چرا؟)

### انواع الکتروود شیشه برای سنجش pH

دو چیدمان اصلی برای الکتروود شیشه موجود است. در یک چیدمان دو الکتروود شیشه و مرجع وظیفه اندازه‌گیری اختلاف پتانسیل و در نتیجه pH را بعهدده دارند. در این چیدمان باید تلاش شود این دو الکتروود تا حد ممکن بهم نزدیک باشند. در چیدمان جدیدتری به نام الکتروود ترکیبی pH، هر دو این الکتروودها در کنار هم در یک الکتروود قرار گرفته‌اند.

### عملی

#### اندازه‌گیری pH

چند نکته در اندازه‌گیری pH دارای اهمیت است.

- سنجش pH بدون استفاده از جریان همرفت در محلول دارای خطاست.
- غشای شیشه‌ای الکتروود pH باید همیشه مربوط بماند.
- این غشا به ضربه نیز بسیار حساس است. مواظب باید بود به کف ظرف یا سطح مگنت برخورد نکند.

○ قبل از هر سنجش باید غشا الکتروود با آب مقطر تمیز و سپس با یک دستمال کاغذی تمیز و سفید و خشک شود.

○ برای سنجش عدد دقیق pH باید دستگاه روزانه کالیبره شود.

### شیوه کالیبره کردن دستگاه pH سنج

شیوه کالیبره کردن هر مدل از دستگاه مخصوص خود است و لزوماً حتی با مدل دیگر همان کارخانه یکی نیست. با این حال قواعدی کلی و روشهایی عمومی وجود دارد. اساس همه‌ی روشهای تعریف بافر با pH معین به دستگاه و تنظیم دستگاه با آن می‌باشد. در دستگاههای قدیمیتر صرفاً یک بافر کافی بود. دستگاههای معمول امروزی با دو بافر کالیبر می‌شوند. دستگاههای نیز به ۳ بافر نیاز دارند. در اینجا از اصول تئوری کالیبراسیون صرفنظر میشود.

در روش معمول با روشن کردن دستگاه، وارد تنظیمات مربوط به کالیبره کردن می‌شوند.

۱- طبق دستور کالیبره کردن آن مدل از دستگاه، الکتروود شیشه وارد بافر ۱ (معمولاً ۴) می‌شود. دستگاه pH را می‌خواند و خود را با آن تنظیم می‌کند.

۲- سپس همین کار با بافر ۲ (معمولاً ۷ یا ۹) انجام می‌شود.

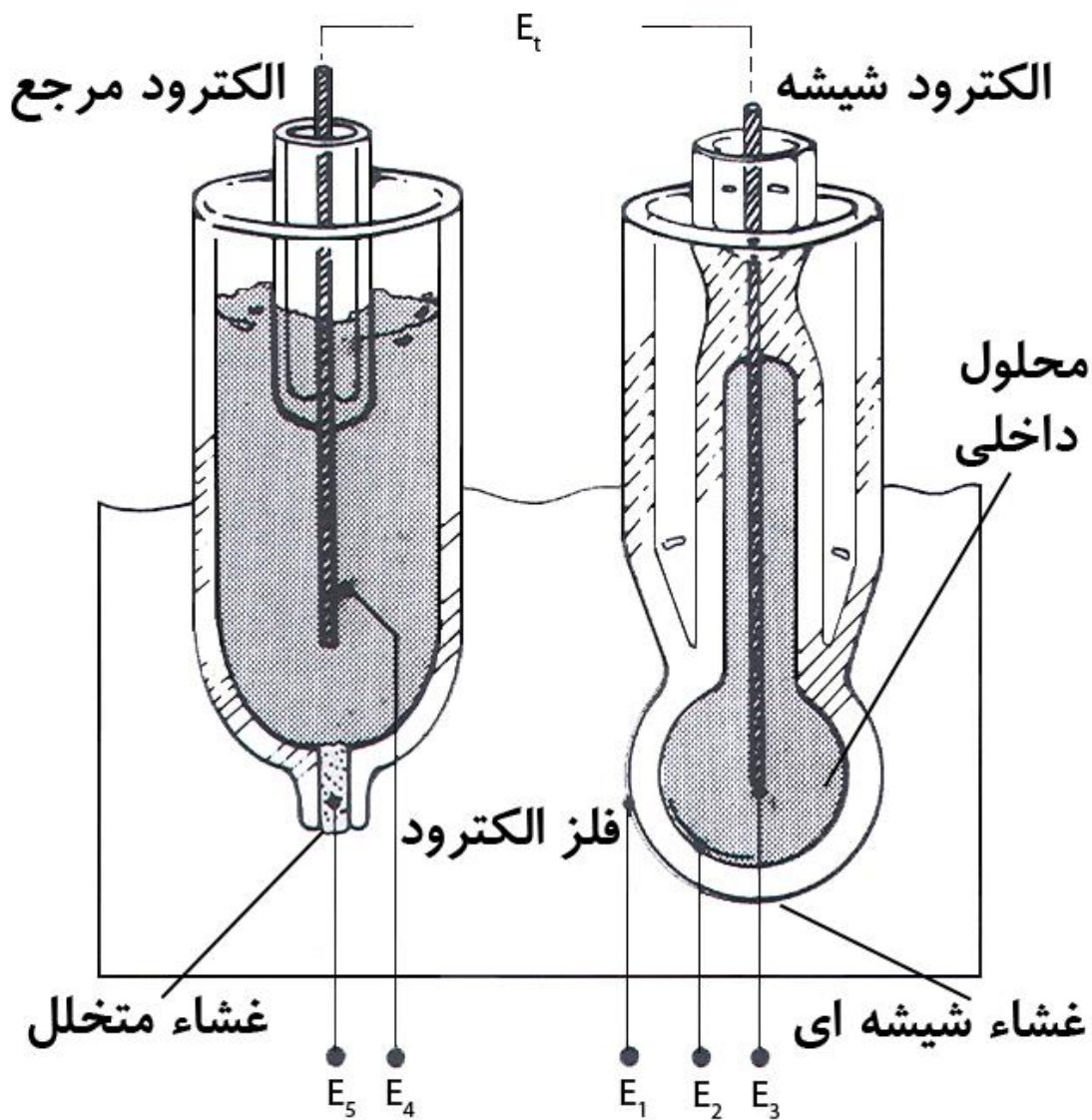
۳- دستگاه بر اساس داده‌های دریافتی عدد pH خود را تصحیح می‌کند.

۴- با توجه به بستگی رابطه‌ی pH با دما، باید نسبت به دما نیز تصحیح شود. این کار در مدل‌های جدیدتر توسط دستگاه انجام می‌شود.

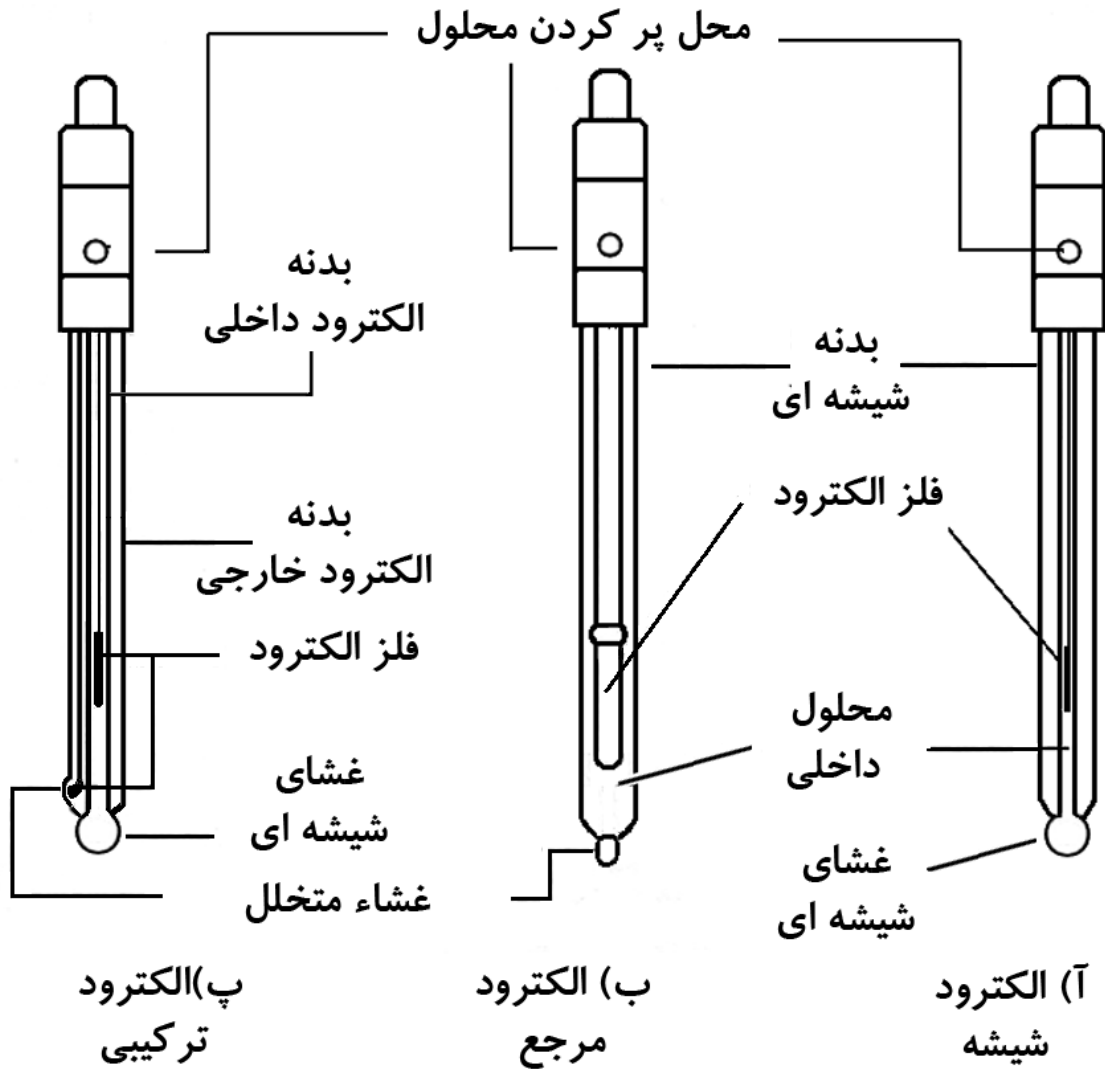
- در مدل‌های قدیمیتر علاوه بر نیاز به وارد نمودن دستی دما، با قرار دادن بافر بالاتر (در اینجا عدد بافر چندان مهم نیست) با پیچ تنظیم شیب pH مورد نظر تصحیح می‌شود. در مرحله‌ی بعد از بافر پایین استفاده می‌شود و اینبار با پیچ تنظیم عرض از مبدا pH تصحیح می‌شود. ممکن است نیاز باشد تا این عملیات یک یا دو بار دیگر برای این مدل‌ها تکرار شود.

- بافرهای مورد استفاده معمولاً در تنظیمات دستگاه‌های جدید قابل تغییر هستند. ترجیح، استفاده از بافرهایی با تفاوت چند درجه pH است.

- گاهی بدلیل تاخیر در کالیبراسیون دستگاه، میزان انحراف دستگاه زیاد می‌شود و دستگاه اعلام خطا میکند (دستگاه کالیبر نمی‌شود). در این موارد به افراد باتجربه باید مراجعه کرد.



شکل ۱۰ نوک الکتروودهای مرجع و شیشه



شکل ۱۱ الکترودهای معمول در سنجش pH

آزمایش شماره (۱) اندازه گیری غلظت و ثابت یونیزاسیون اسید استیک

ثابت یونیزاسیون برای اسید استیک عبارت است از:

$$K_a = \frac{[H^+][OAC^-]}{[HOAC]}$$

با گرفتن لگاریتم از دو طرف (رابطه هندرسون-هایسلباخ):

$$pK_a = pH - \log \frac{[OAC^-]}{[HOAC]}, \quad pH = pK_a + \log \frac{[OAC^-]}{[HOAC]}$$

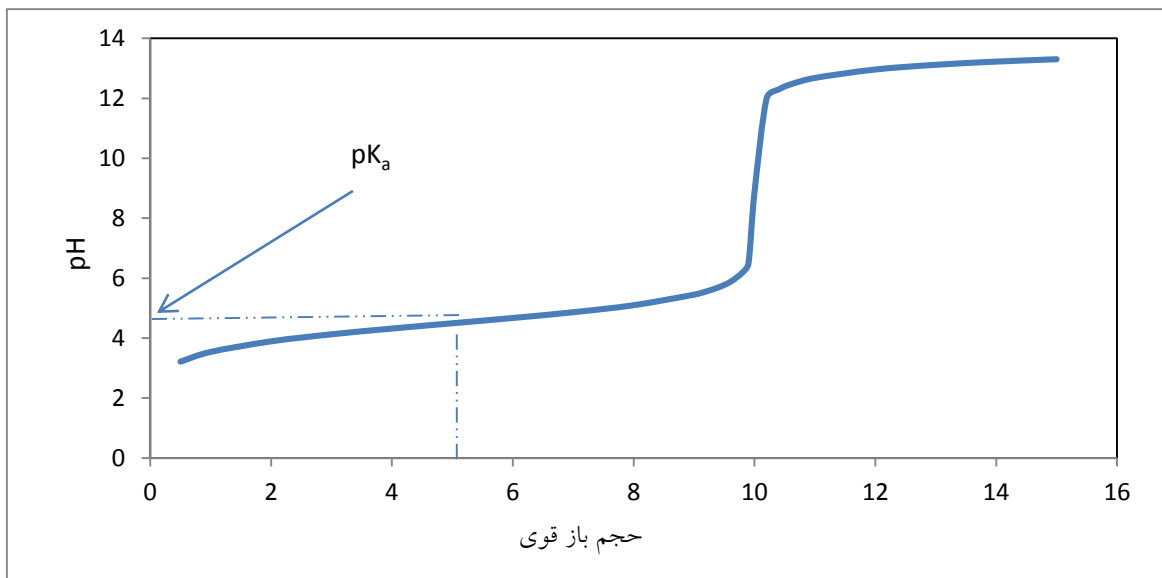
رابطه‌ی زیر؛ تغییرات  $pH$  در طی یک تیتراسیون اسید و باز (ضعیف و قوی مثل سود) را نشان می‌دهد.

$$pH = pK_a + \log \frac{V_{NaOH} * C_{NaOH}}{[HOAC]_T V_0 - V_{NaOH} * C_{NaOH}}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{V_{NaOH}}{V_{eq} - V_{NaOH}} \quad \text{یا}$$

همانگونه که دیده می‌شود در نزدیکی نقطه‌ی هم‌ارزی تغییرات  $pH$  بسیار سریع است. از سوی دیگر وقتی که عبارت

سمت راست صفر شود (یعنی نصف هم‌ارزی)  $pH = pK_a$  و از این نقطه می‌توان ثابت تفکیک اسید را بدست



شکل ۱۲- منحنی  $pH$  متری تیتراسیون اسید ضعیف با باز قوی

آورد. توضیحات مربوط به کار با داده‌های تانسیومتری اینجا هم صادقند.

## روش کار

۱. محلول‌های زیر را تهیه کنید:  
 $250\text{ cc } 0.1\text{ M سود}$  (حجم و غلظت تقریبی)  
 $100\text{ cc } 0.1\text{ KHPM}$
۲. بورت تمیز و کر داده را از سود پر کنید.
۳. دستگاه pH سنج را متصل کنید و به یک بشر مناسب، مگنت و  $100 - 150$  آب مقطر بیفزایید. سرعت چرخش مگنت را تنظیم نمایید.
۴.  $10\text{ cc}$  از محلول KHP را با پیپت‌ژوژ به بشر منتقل کنید. برای مقایسه می‌توانید یک قطره فنل فتالئین هم بیفزایید.
۵. سود را  $0.5\text{ cc}$  به بشر بیفزایید و pH را یادداشت نمایید. وقتی سرعت تغییرات زیاد شد، حجم هر افزایش را کاهش دهید.
۶. تا حداقل  $5\text{ cc}$  پس از کاهش تغییرات pH، ادامه دهید.
۷. نمونه مجهول استیک اسید را به حجم برسانید.
۸. مطابق قسمت قبل تیترا کنید.
۹. منحنی حاصل، مشتق اول و دوم را در نرم افزار Excel رسم نمایید از نقطه پایانی غلظت استیک اسید (بصورت M) و از pH آن  $K_a$  را به دست آورید. انحراف استاندارد تمام اعداد را گزارش نمایید. نیازی نیست منحنیهای هر سه تیتراسیون خود را پیوست گزارش کار نمایید.

## آزمایش شماره (۲) سنجش محلول سود توسط اسید کلریدریک

در این آزمایش یک باز قوی توسط یک اسید قوی تیتر می‌شود. انتظار می‌رود pH نقطه بهم‌ارزی حدود ۷ باشد. تیتراسیون با اسیدها و بازهای قوی، دقیقتر است.

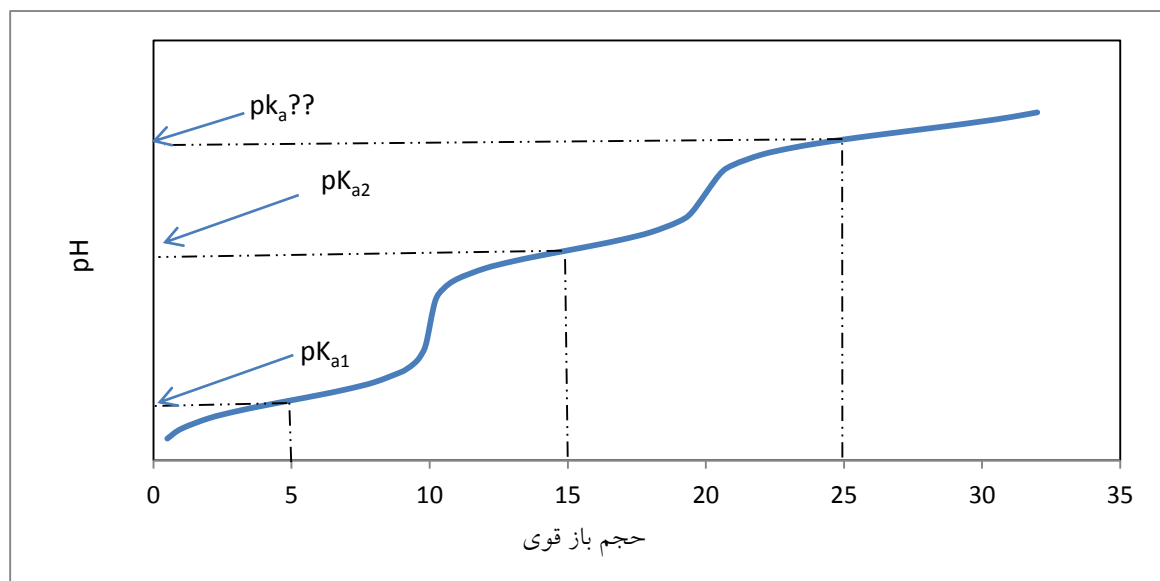
## روش کار

۱. محلول روبرو را تهیه کنید. ۱۰۰ cc کلریدریک اسید ۰/۱ M از اسید استاندارد ۱ M
۲. نمونه مجهول سود را به حجم برسانید.
۳. بورت تمیز و کر داده را از اسید پر کنید.
۴. دستگاه pH سنج را متصل کنید و به یک بشر مناسب، مگنت و ۱۰۰-۱۵۰ آب مقطر بیفزایید. سرعت چرخش مگنت را تنظیم نمایید.
۵. ۱۰ cc از محلول KHP را با پیپتوژبه به بشر منتقل کنید. برای مقایسه می‌توانید یک قطره فنل فتالین هم بیفزایید.
۶. اسید را ۰/۵ cc، ۰/۵ cc به بشر بیفزایید و pH را یادداشت نمایید. وقتی سرعت تغییرات زیاد شد، حجم هر افزایش را کاهش دهید.
۷. تا حداقل ۵ cc پس از کاهش تغییرات pH، ادامه دهید.
۸. منحنی حاصل، مشتق اول و دوم را در نرم افزار Excel رسم نمایید از نقطه پایانی غلظت سود (بصورت M)  $K_a$  را به دست آورید انحراف استاندارد تمام اعداد را گزارش نمایید. نیازی نیست منحنیهای هر سه تیتراسیون خود را پیوست گزارش کار نمایید.

## آزمایش (۳) اندازه گیری غلظت ثابت یونیزاسیون اسید فسفریک

اسیدهای چند عاملی نیز مانند اسیدهای تک عاملی با بازها تیتر می‌شوند. بسته به غلظت و ثابت تفکیک مراحل مختلف آنها، تعداد پله‌های مشاهده شده فرق می‌کند و ممکن است بعضی از پله‌ها دیده نشوند. با اینکه از روی

نقطه یهم‌ارزی اول هم می‌توان غلظت اسید را تعیین کرد، ادامه‌ی کار تا نقاط هم‌ارزی بعدی مزیت تعیین ثابت‌های تفکیک بعدی اسید را فراهم می‌کند. در شکل محل ثابت تفکیک دوم اسید فسفریک دیده می‌شود. این اسید سه عاملی تا دو نقطه یهم‌ارزی قابل تیتراژ است.



شکل ۱۳ منحنی تیتراسیون pH متری اسید سه عاملی با باز قوی

### روش کار:

۱۰. محلولهای زیر را تهیه کنید:

۲۵۰ cc سود ۰/۱ M (حجم و غلظت تقریبی)

۱۰۰ cc ۰/۱ KHPM

۱۱. بورت تمیز و کر داده را از سود پر کنید.

۱۲. دستگاه pH سنج را متصل کنید و به یک بشر مناسب، مگنت و ۱۰۰-۱۵۰ آب مقطر بیفزایید. سرعت

چرخش مگنت را تنظیم نمایید.

۱۳. ۱۰ cc از محلول KHP را با پیپت ژوزه به بشر منتقل کنید. برای مقایسه می‌توانید یک قطره فنل فتالین

هم بیفزایید.



۱۴. سود را  $0.5\text{ CC}$ ،  $0.5\text{ CC}$  به بشر بیفزایید و pH را یادداشت نمایید. وقتی سرعت تغییرات زیاد شد، حجم هر افزایش را کاهش دهید.
۱۵. تا حداقل  $5\text{ CC}$  پس از کاهش تغییرات pH، ادامه دهید.
۱۶. نمونه مجهول فسفریک اسید را به حجم برسانید.
۱۷. مطابق قسمت قبل تیترا کنید. ۲ نقطه‌ی هم‌ارزی ببینید.
۱۸. بعد از نقطه‌ی هم‌ارزی دوم به اندازه‌ی بیشتر از حجم هم‌ارزی، تیتراسیون را ادامه دهید. (این قسمت نیاز به تکرار ندارد.)
۱۹. منحنی حاصل، مشتق اول و دوم را در نرم افزار Excel رسم نمایید از نقطه پایانی غلظت فسفریک اسید (بصورت M) و از pH آن  $K_a$  های را به دست آورید انحراف استاندارد تمام اعداد را گزارش نمایید. نیازی نیست منحنیهای هر سه تیتراسیون خود را پیوست گزارش کار نمایید.
- با استفاده از pH نصف حجم هم‌ارزی محاسباتی سوم، ثابت تفکیک سوم را حدس بزنید. حدس شما چقدر دقیق است و چرا؟

برنامه کلی ترم یک ۹۲-۹۳

گروه ۱	گروه ۲	گروه ۳	گروه ۴	گروه ۵	گروه ۶	گروه ۷	گروه ۸	هفته
کولومتری	pH متری ۱	پتانسیومتری ۱ و ۲	هدایت سنجی ۱	۱				
پتانسیومتری ۱ و ۲	pH متری ۲ و گراویمتری ۱	کولومتری	هدایت سنجی ۲	۲				
pH متری ۱	کولومتری	پتانسیومتری ۳ و ۴	هدایت سنجی ۳ و گراویمتری ۱	۳				
pH متری ۲ و گراویمتری ۱	هدایت سنجی ۱	pH متری ۱	پتانسیومتری ۱ و ۲	۴				
پتانسیومتری ۳ و ۴	هدایت سنجی ۳ و گراویمتری ۲	pH متری ۳	پتانسیومتری ۳ و ۴	۵				
پتانسیومتری ۵	هدایت سنجی ۲	pH متری ۲ و گراویمتری ۱	pH متری ۱	۶				
هدایت سنجی ۱	پتانسیومتری ۱ و ۲	هدایت سنجی ۳ و گراویمتری ۲	pH متری ۳	۷				
هدایت سنجی ۳ و گراویمتری ۲	پتانسیومتری ۳ و ۴	هدایت سنجی ۱	کولومتری	۸				
pH متری ۳	پتانسیومتری ۵	هدایت سنجی ۲	pH متری ۲ و گراویمتری ۲	۹				
هدایت سنجی ۲	pH متری ۳	پتانسیومتری ۵	پتانسیومتری ۵	۱۰				

برای آزمایش کولومتری یک عدد قرص جوشان بیاورید.



دانشکده شیمی

آزمایشگاه شیمی تجزیه

عیارسنجی اسیدکلریدریک با سود به روش هدایت سنجی

آزمایش

روز و ساعت گروه:		تاریخ آزمایش:			
نام اعضای گروه:		شماره گروه:			
آزمایش تعیین غلظت سود					
محاسبات:					
حجم سود مصرفی					
		KHP غلظت		جرم KHP	
±			غلظت محلول سود (مول بر لیتر)		

آزمایش تعیین غلظت اسید کلریدریک					
محاسبات:					
حجم سود مصرفی					
		KHP غلظت		جرم KHP	
±			غلظت محلول اسید مجهول (مول بر لیتر)		





دانشکده شیمی

آزمایشگاه شیمی تجزیه

آزمایش عیارسنجی مخلوط اسیدکلریدریک و اسید استیک با سود به روش هدایت سنجی

روز و ساعت گروه:				تاریخ آزمایش:	
نام اعضای گروه:				شماره گروه:	
آزمایش تعیین غلظت سود					
محاسبات: اسید					
حجم سود مصرفی					
		غلظت KHP		جرم KHP	
±			غلظت محلول سود (مول بر لیتر)		

آزمایش تعیین غلظت اسید کلریدریک و استیک اسید					
محاسبات:					
حجم سود مصرفی تا نقطه هم ارزی اول					
حجم سود مصرفی تا نقطه هم ارزی دوم					
±			غلظت محلول اسید کلریدریک (مول بر لیتر)		
±			غلظت محلول اسید استیک (مول بر لیتر)		











دانشکده شیمی

آزمایشگاه شیمی تجزیه

اندازه گیری غلظت و ثابت یونیزاسیون اسید استیک به روش pH متری

روز و ساعت گروه:		تاریخ آزمایش:			
نام اعضای گروه:		شماره گروه:			
آزمایش تعیین غلظت سود					
محاسبات:					
					حجم سود مصرفی
		غلظت KHP			جرم KHP
±			غلظت محلول سود (مول بر لیتر)		

آزمایش تعیین غلظت اسید کلریدریک					
محاسبات:					
					حجم سود مصرفی
±			ثابت تفکیک اسید استیک		
±			غلظت محلول اسید مجهول (مول بر لیتر)		





دانشکده شیمی

آزمایشگاه شیمی تجزیه

آزمایش عیارسنجی سود با اسید کلریدریک به روش pH متری

روز و ساعت گروه:		تاریخ آزمایش:			
نام اعضای گروه:		شماره گروه:			
محاسبات:					
				حجم اسید مصرفی	
±			غلظت سود (مول بر لیتر)		

آزمایش الکتروگراویمتری

	وزن الکتروود خالی
	وزن الکتروود با فلز
	وزن فلز



دانشکده شیمی

آزمایشگاه شیمی تجزیه

اندازه گیری غلظت و ثابت یونیزاسیون اسید فسفریک به روش pH متری

روز و ساعت گروه:				تاریخ آزمایش:	
نام اعضای گروه:				شماره گروه:	
آزمایش تعیین غلظت سود					
محاسبات:					
					حجم سود مصرفی
		غلظت KHP			جرم KHP
			±	غلظت محلول سود (مول بر لیتر)	

آزمایش تعیین غلظت اسید کلریدریک					
محاسبات:					
					حجم سود مصرفی
			±	ثابت تفکیک یکم اسید فسفریک	
			±	ثابت تفکیک دوم اسید فسفریک	
			±	ثابت تفکیک سوم اسید فسفریک	
			±	غلظت محلول اسید مجهول (مول بر لیتر)	









دانشکده شیمی

آزمایشگاه شیمی تجزیه

آزمایش عبارسنجی مخلوط دو هالید با نیترات نقره و تعیین جاصلضرب ... به روش پتانسیومتری

روز و ساعت گروه:		تاریخ آزمایش:	
نام اعضای گروه:		شماره گروه:	
محاسبات:			
			حجم نیترات مصرفی تا هم ارزی اول
			پتانسیل نیم هم ارزی اول نسبت به SHE
			حجم نیترات مصرفی تا هم ارزی دوم
			پتانسیل نیم هم ارزی اول نسبت به SHE
غلظت $\text{AgNO}_3$		جرم $\text{AgNO}_3$	
±		غلظت کلرید (گرم بر لیتر)	
±		جاصلضرب حلالیت کلرید نقره	
±		غلظت یدید (گرم بر لیتر)	
±		جاصلضرب حلالیت یدید نقره	





دانشکده شیمی  
 آزمایشگاه شیمی تجزیه  
 آزمایش عبارسنجی  $\text{CN}^-$  در واکنش تشکیل کمپلکس



روز و ساعت گروه:		تاریخ آزمایش:	
نام اعضای گروه:		شماره گروه:	
محاسبات:			
			حجم نیترات مصرفی
	غلظت $\text{AgNO}_3$		جرم $\text{AgNO}_3$
$\pm$		غلظت سیانید (گرم بر لیتر)	

آزمایش عبارسنجیتانسیل سنجی مس (II) با EDTA

روز و ساعت گروه:		تاریخ آزمایش:	
نام اعضای گروه:		شماره گروه:	
محاسبات:			
			حجم EDTA مصرفی
	غلظت EDTA		جرم EDTA
$\pm$		غلظت مس (II) (گرم بر لیتر)	



دانشکده شیمی

آزمایشگاه شیمی تجزیه

آزمایش عیارسنجیدید با پرمنگنات پتاسیم تشکیل کمپلکس

روز و ساعت گروه:		تاریخ آزمایش:	
نام اعضای گروه:		شماره گروه:	
آزمایش تعیین غلظت پرمنگنات			
محاسبات:			
حجم پرمنگنات مصرفی			
جرم KI		غلظت KI	
±		غلظت پرمنگنات پتاسیم (مول بر لیتر)	

آزمایش عیارسنجیدید با پرمنگنات پتاسیم تشکیل کمپلکس

روز و ساعت گروه:		تاریخ آزمایش:	
نام اعضای گروه:		شماره گروه:	
آزمایش تعیین غلظت یدید			
محاسبات:			
حجم پرمنگنات مصرفی			
±		غلظت یدید (گرم بر لیتر)	



دانشکده شیمی  
آزمایشگاه شیمی تجزیه  
آزمایش کولومتری اسکورییک اسید



روز و ساعت گروه:			تاریخ آزمایش:	
نام اعضای گروه:			شماره گروه:	
محاسبات:				
				غلظت اسکورییک اسید
				کولون مصرفی
				کولون مصرفی مجهول
±			غلظت اسکورییک اسید (گرم بر لیتر)	

