

به منظور استفاده بهینه از آزمایشگاه و برقراری نظم، لطفاً به نکات زیر توجه داشته باشید:

- ۱- پیش از شروع اولین کلاس نسبت به تهیه دستور کار اقدام نمایید.
- ۲- مطالعه دقیق دستور کار و تئوری درس ضروری است. عدم مطالعه دستور کار قبل از ورود به آزمایشگاه موجب اتلاف وقت و احیاناً از دست دادن نمره کوئیز می‌گردد.
- ۳- رأس زمان مقرر در آزمایشگاه حضور داشته باشید.
- ۴- تکرار آزمایش به هیچ وجه امکان‌پذیر نبوده و در صورت غیبت غیر موجه نمره آزمایش صفر در نظر گرفته شده و غیبت بیش از یک جلسه منجر به ممانعت از حضور در آزمایشگاه می‌شود.
- ۵- استفاده از روپوش در آزمایشگاه الزامی است.
- ۶- برای حفظ سلامت خود و دیگران رعایت اصول ایمنی در آزمایشگاه الزامی است.
- ۷- دفترچه کوچکی جهت ثبت اعداد، ارقام و داده‌های آزمایش همراه داشته باشید.
- ۸- هیچ‌گاه مواد شیمیایی استفاده شده را به ظرف اصلی برنگردانید.
- ۹- در پایان آزمایش و قبل از ترک آزمایشگاه میز کار خود را تمیز، وسایل آزمایش را شسته در جای خود قرار دهید.
- ۱۰- هر جلسه آزمایشگاه شامل 12 نمره است. 5 نمره از آن مربوط به گزارش مجهول، 3 نمره کوئیز یا سوالات شفاهی، 3 نمره گزارش کار و 1 نمره مربوط به نحوه انجام آزمایش و انضباط در آزمایشگاه می‌باشد.
- ۱۱- ظرف یک هفته پس از انجام هر آزمایش، گزارش کار آزمایش را مطابق فرمت ارائه شده تحویل نمایید.

موفق باشید

مختاری

بهمن ماه ۱۳۹۰

صفحه اول

بسم ا... الرحمن الرحيم

آزمایش هفته:

شماره گروه:

عنوان آزمایش:

نام و نام خانوادگی: (اول نویسنده گزارش سپس همکاران)

مقدار مجهول بر حسب واحد خواسته شده:

سایر صفحات شامل عناوین زیر:

- ۱- هدف (یا همان عنوان آزمایش)
- ۲- تئوری با ذکر منبع در انتهای تئوری
- ۳- اصول روش در یک پاراگراف کوتاه
- ۴- محاسبات (بطور کامل با ذکر کلیه حجمها و مشخص نمودن کلیه مراحل و تنها از طریق استوکیومتری)
- ۵- منابع خطا و نحوه مرتفع نمودن آنها
- ۶- پاسخ به پرسشهای دستور کار و سوالات مطرح شده در آزمایشگاه
- ۷- نمودارها (در صورت وجود، پرینت شده از Excel)

آشنایی با اصول تجزیه حجمی: تیتراسیون اسید-باز

اصطلاح تجزیه حجمی به آن دسته از تجزیه‌های شیمیایی کمی اشاره دارد که با اندازه‌گیری حجم محلولی با غلظت دقیقاً معلوم (محلول استاندارد)، می‌توان مقدار آنالیت را در محلول دیگر محاسبه نمود. تجزیه حجمی یا تیتراسیون از طریق افزایش تدریجی محلول استاندارد از یک بورت یا هر وسیله حجمی دیگر به محلولی از آنالیت تا کامل شدن واکنش صورت می‌گیرد. حجم مورد نیاز برای کامل شدن تیتراسیون از تفاضل بین حجم ابتدایی و انتهای بورت تعیین می‌شود.

نقطه هم ارزی در تیتراسیون هنگامی فرا می‌رسد که مقدار تیتراکننده افزوده شده به طور شیمیایی هم ارز مقدار آنالیت در نمونه شود. **نقطه هم ارزی** در تیتراسیون یک نقطه نظری است و به طریقتجر بینمیتوان آنرا تعیین کرد. در عوض، فقط می‌توان مشاهده بعضی تغییرات فیزیکی که در موقعیت هم ارزی ایجاد می‌شود نقطه هم ارزی را پیش بینی کرد. این تغییر فیزیکی را **نقطه پایانی** تیتراسیون می‌نامند. تمام تلاش بر این است تا اطمینان حاصل شود که اختلاف بین نقطه هم ارزی و نقطه پایانی کوچک باشد. با اینحال به علت نارسایی در تشخیص تغییرات فیزیکی، معمولاً قدری اختلاف وجود دارد. تفاوت حجم بین نقطه هم ارزی و نقطه پایانی را **خطای تیتراسیون** می‌نامند. برای ایجاد یک تغییر فیزیکی قابل رؤیت (نقطه پایانی)، غالباً یک شناساگر را به محلول آنالیت می‌افزایند.

یکی از عوامل تعیین کننده صحت روش‌های تیتراسیون، صحت روش استاندارد کردن محلول‌های استاندارد است. به همین دلیل، محلول‌های استاندارد باید با دقت زیاد تهیه شوند. ماده‌ای که به عنوان استاندارد اولیه انتخاب می‌گردد تا بوسیله آن بتوان محلول‌های دیگر را استاندارد نمود باید شرایط زیر را داشته باشد:

۱- ماده شیمیایی مورد استفاده باید دارای اجزای متشکله معین بوده و از درجه خلوص بالایی برخوردار باشد و ترجیح داده می‌شود که درجه خلوص آن 100% باشد، اگرچه خلوص کمی پایین‌تر نیز به شرط آنکه دقیقاً معلوم باشد، قابل قبول است.

۲- واکنش آن با آنالیت سریع و کامل باشد تا بتوان از روابط استوکیومتری استفاده نمود

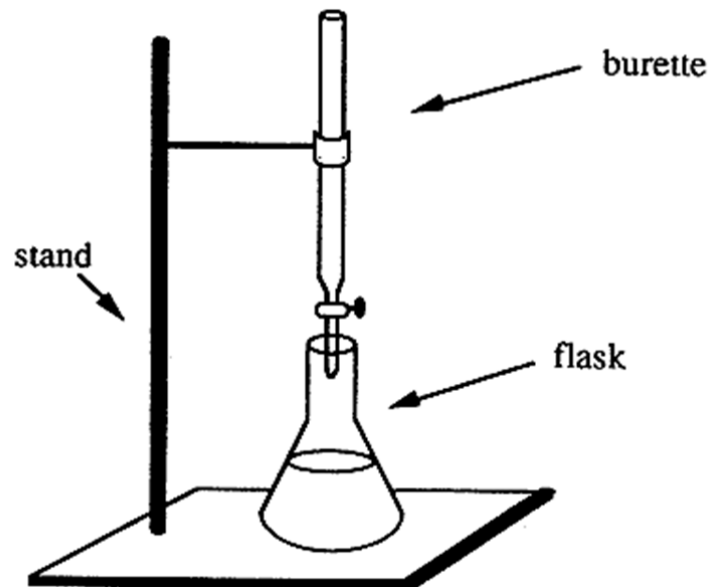
۳- در دمای آزمایشگاه باید پایدار باشد و هنگام خشک کردن در آون (oven) بدون تغییر باقی

بماند

۴- نباید از محیط آب یا دی‌اکسید کربن جذب کند.

۵- دارای وزن فرمولی بالا باشد، زیرا توزین مقدار بیشتری از ماده استاندارد، خطای نسبی حاصل از توزین را در تجزیه به حداقل می‌رساند.

به عنوان مثال برای استاندارد کردن محلول سود از پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) که یک اسید ضعیف است استفاده می‌شود. همچنین برای استاندارد کردن اسید کلریدریک از سدیم کربنات و بوراکس ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) به عنوان استاندارد اولیه استفاده می‌شود. نحوه اتصال ابزار مورد نیاز برای تیتراسیون در شکل زیر نشان داده شده است.



آزمایش (۱)

تعیین درصد اسیداستیک در سرکه با استفاده از سود استاندارد

۱- استاندارد سازی سود با غلظت حدودی 0.15 M

مقدار حدود 0.3000 گرم از KHP را تا چهار رقم اعشار توسط ترازو و به کمک شیشه ساعت یا یک بشر کوچک توزین نموده و به طور کمی به ارلن اضافه نمایید. حدود 15 تا 20 میلی لیتر روی آن آب مقطر ریخته و تکان دهید تا کاملاً حل شود. دو قطره شناساگر فنل فتالئین به ارلن اضافه نموده و توسط محلول سود که در اختیار شما قرار داده شده است تیتراژ نمایید. توسط روابط هم ارزی غلظت مولار دقیق سود را محاسبه نمایید. این کار را دوبار تکرار نموده و از نتایج در صورتی که اختلاف زیادی ندارند، میانگین بگیرید.

۲- آماده سازی نمونه مجهول

10 میلی لیتر از نمونه سرکه را با استفاده از یک پیپت حبابدار و پوآر با داخل یک بالن 100 میلی لیتری منتقل نموده و به حجم برسانید. محلول را خوب تکان داده تا کاملاً یکنواخت شود.

۳- تعیین مقدار مجهول

20 میلی لیتر از محلول مجهول را با استفاده از پیپت حبابدار به ارلن مایرانتقال داده، دو قطره شناساگر فنل فتالئین اضافه نموده و تیتراسیون را آغاز نمایید. (محلول سود استاندارد شده در مرحله قبل، داخل بورت باشد) حجمی که در آن شناساگر به رنگ ارغوانی تغییر رنگ می دهد را به عنوان نقطه اکی والان در نظر بگیرید. تیتراسیون را یک بار دیگر برای 20 میلی لیتر دیگر از محلول مجهول انجام دهید و از نتایج میانگین بگیرید.

نکته: محاسبات را ضمن مشخص نمودن کلیه متغیرها، به طور کامل بنویسید. به عنوان مثال جهت استاندارد سازی سود کلیه متغیرهای زیر باید در گزارش کار مشخص باشند.

- مقدار KHP وزن شده:

- حجم سود مصرف شده:

- محاسبه غلظت سود بصورت استوکیومتری:

الف- از روی حجم مصرفی سود در نقطه هم‌ارزی مقدار اسید استیک را در کل بالن 100 میلی‌لیتری بر حسب mg گزارش نمایید. (در این قسمت باید موارد زیر در محاسبات گزارش شوند)

- حجم نمونه مجهول:
- حجم سود مصرفی:
- محاسبه غلظت اسید استیک در نمونه 100 میلی‌لیتری
- محاسبه مقدار اسید استیک بر حسب mg در بالن 100 میلی‌لیتری (از طریق استوکیومتری)

ب- با استفاده از نتایج فوق، مقدار اسید استیک را بر حسب درصد وزنی-حجمی در نمونه سرکه اولیه محاسبه نمایید. (یعنی چند گرم اسید استیک در 100 میلی‌لیتر سرکه وجود دارد). این عدد را در صفحه اول گزارش کار گزارش نمایید.

ج- اصول آزمایش را در ۲ تا ۴ خط بنویسید (منظور از اصول آزمایش این است که این آزمایش در یک نگاه کاملاً کلی چگونه به شما کمک می‌کند تا مقدار مجهول را تعیین نمایید).

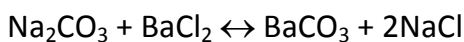
پرسش

۱. شناساگر فنل فتالئین در چه pHی تغییر رنگ می‌دهد؟
۲. دو شناساگر دیگر را که می‌توانید بجای فنل فتالئین استفاده کنید نام ببرید. و ناحیه pH تغییر رنگ هر یک را مشخص نمایید.
۳. pH خنثی شدن اسید استیک با سود بزرگتر از 7 است. چرا؟
۴. منابع خطا در این آزمایش که ناشی از ابزار، شخص و روش هستند نام برده و نحوه مرتفع نمودن آنها را شرح دهید.

آزمایش (۲)

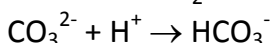
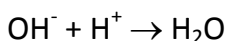
تعیین مقدار همزمان سود و کربنات سدیم در مخلوط آنها

دو روش را می‌توان برای این آنالیز بکاربرد. در روش اول، قلیائیت کل (کربنات+هیدروکسید) از طریق انجام تیتراسیون با اسید استاندارد و بهره‌گیری از شناساگر نارنجی متیل یا بروموفنل آبی تعیین مقدار نمود. در ادامه، محلول دیگر با حجم یکسان، آزمایش انجام می‌شود به این ترتیب که کربنات موجود در آن با اندک مازاد محلول باریم کلرید رسوب داده شده و بدون صاف کردن رسوب، محلول با اسید استاندارد و بکارگیری شناساگر تیمول آبی یا فنل فتالئین اندازه‌گیری می‌شود. تیتراسیون اخیر محتوی هیدروکسید را بدست می‌دهد و با کسر کردن این حجم اسید از حجم اسید در تیتراسیون اول، حجم اسید مورد نیاز برای کربنات بدست می‌آید.



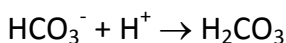
در روش دوم از دو شناساگر استفاده می‌شود. می‌دانیم که pH مربوط به لحظه خنثی شدن ظرفیت اول سدیم کربنات، یعنی زمانی که تمام کربنات (CO_3^{2-}) به بیکربنات (HCO_3^-) تبدیل شده است، حدود 8.3 است ولی تغییرات pH در حوالی نقطه هم‌ارزی نسبتاً کند می‌باشد. در نتیجه تغییر رنگ شناساگر فنل فتالئین (گستره pH از 8.3 تا 10.0) یا تیمول آبی (گستره pH از 8.0 تا 9.6) چندان تیز نیست. این مشکل را می‌توان با استفاده از شناساگر مخلوط مرکب از ۶ قسمت تیمول آبی و ۱ قسمت کرزول قرمز برطرف نمود. این مخلوط در pH=8.4 بنفش در pH=8.3 آبی و در pH=8.2 صورتی است. با این شناساگر، مخلوط حاصله در محلول قلیایی دارای رنگ بنفش بوده و در مجاورت نقطه هم‌ارزی به رنگ آبی تغییر می‌کند.

اگر تیتراسیون در ابتدا با استفاده از شناساگر فنل فتالئین و با استفاده از HCl انجام شود، اسید تدریجاً، تا هنگامی افزوده می‌شود که محلول از رنگ صورتی به بیرنگ درآید. در این مرحله تمام هیدروکسید و یک ظرفیت کربنات خنثی گردیده و کربنات به هیدروژن کربنات تبدیل شده است.



با توجه به اینکه محدوده تغییر رنگ شناساگرهای قرمز متیل (متیل رد) و نارنجی متیل (متیل اورانژ) در ناحیه pH نزدیک به 4 است و در این pH تمام بیکربنات نیز به اسید کربنیک تبدیل شده

است، می‌توان بعد از بیرنگ شدن محلول به آن ۲ تا ۳ قطره شناساگر قرمز متیل یا نارنجی متیل اضافه نمود و تیتراسیون را ادامه داد تا ظرفیت دوم کربنات نیز توسط HCl خنثی شود.

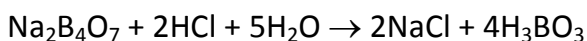


حجم مصرفی در مرحله اول تیتراسیون که با شناساگر فنل فتالئین انجام شده است مربوط به مقدار مول کربنات بعلاوه مول هیدروکسید است و حجم اسید مصرفی در مرحله دوم تنها مربوط به مول کربنات است.

روش کار

۱- استاندارد سازی محلول HCl با غلظت حدود 0.1 M

یک محلول اسید کلریدریک با غلظت حدود 0.1M در اختیار شما قرار داده شده است به روش زیر آنرا با استفاده از بوراکس استاندارد نمایید. بوراکس ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) به صورت یک باز دو ظرفیتی با وزن فرمولی 381.44 گرم بر مول می‌باشد. بنابراین برای خنثی شدن کامل یک مول بوراکس در حضور شناساگر متیل رد نیاز به دو مول اسید کلریدریک است.



مقدار حدود 0.5 گرم بوراکس خالص را با استفاده از یک شیشه ساعت یا یک بشر کوچک با دقت وزن نموده و به طور کمی به داخل ارلن مایر منتقل نمایید. حدود 20 میلی‌لیتر آب مقطر و 3 تا 5 قطره شناساگر متیل رد به ارلن اضافه نموده و به آرامی تکان دهید تا کاملاً حل شود. بورت را پس از شستوشو با آب مقطر و کر دادن با چند میلی‌لیتر محلول اسید کلریدریک، از اسید کلریدریک پر کنید و تیتراسیون را تا نمایان شدن رنگ قرمز ادامه دهید. این آزمایش را دوبار تکرار نموده و از غلظت بدست آمده برای اسید میانگین‌گیری کنید.

۲- آماده سازی نمونه مجهول

در یک بالن 100 میلی‌لیتری مخلوطی از سدیم هیدروکسید و سدیم کربنات در اختیار شما قرار داده شده است. مطابق معمول آنرا تا خط نشانه به حجم برسانید و تکان دهید تا کاملاً مخلوط شود.

۳- تعیین مقدار نمونه مجهول

مقدار 20 میلی‌لیتر از محلول مجهول آماده شده در مرحله قبل را توسط پیپت حبابدار به یک ارلن مایر منتقل کنید. حدود 20 میلی‌لیتر به آن آب مقطر اضافه نموده و پس از اضافه نمودن 2 تا 3 قطره معرف فنل فتالین، با HCl که در مرحله قبل استاندارد نموده‌اید تیترا کنید (در نقطه پایان تیتراسیون، محلول از صورتی به بیرنگ تبدیل می‌گردد). در این مرحله حجم اسید مصرفی را یادداشت نموده، 2 قطره شناساگر متیل رد به همان محلول اضافه کنید و مجدداً افزایش HCl استاندارد را ادامه دهید تا محلول به رنگ قرمز تغییر رنگ دهد. حجم مصرفی کل را تا نقطه هم ارزی دوم از روی بورت خوانده و یادداشت نمایید. تیتراسیون را یکبار دیگر برای 20 میلی‌لیتر دیگر از محلول مجهول انجام دهید و از حجم‌ها میانگین بگیرید.

محاسبات: موارد ذیل باید گزارش شوند.

- مقدار بوراکس وزن شده:
- حجم HCl مصرف شده:
- محاسبه غلظت HCl بصورت استوکیومتری:

الف- از روی حجم مصرفی HCl در نقطه هم ارزی اول مقدار مول کل هیدروکسید و کربنات را در 20 میلی‌لیتر محاسبه نمایید. (در این قسمت باید موارد زیر در محاسبات گزارش شوند)

- حجم نمونه مجهول:
- حجم HCl مصرفی:
- محاسبه مول کل هیدروکسید و کربنات در نمونه 20 میلی‌لیتری

ب- با استفاده از اختلاف حجم بین نقطه اکی والان اول و دوم، مول کربنات را در نمونه 20 میلی‌لیتری محاسبه نموده و با استفاده از نتایج قسمت الف و ب، مقدار مول هیدروکسید را نیز در نمونه 20 میلی‌لیتری محاسبه نمایید.

ج- مقدار کربنات سدیم (106 گرم بر مول) و هیدروکسید سدیم (40 گرم بر مول) را در حجم 100 میلی‌لیتر برحسب mg بطور جداگانه محاسبه نموده و در صفحه اول گزارش کار، گزارش نمایید.

د- اصول آزمایش را در ۲ تا ۴ خط بنویسید.

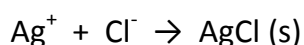
پرسش

- ۱- چرا نباید محلول سدیم هیدروکسید در مجاورت هوا قرار گیرد؟ چه واکنشی رخ می‌دهد؟
- ۲- سدیم کربنات می‌تواند بجای بوراکس به عنوان استاندارد اولیه مورد استفاده قرار گیرد. چرا نباید برای خشک کردن این ترکیب از دماهای خیلی بالا (بالتر از 270 درجه سانتی گراد) استفاده نمود؟
- ۳- در مورد نقاط پایانی زود رس و دیر رس توضیح دهید.
- ۴- چرا هیچ شناساگری در pH خاص تغییر رنگ نمی‌دهد بلکه تغییر رنگ در دامنه‌ای از pH انجام می‌شود؟
- ۵- منابع خطا در این آزمایش که ناشی از ابزار، شخص و روش هستند نام برده و نحوه مرتفع نمودن آنها را شرح دهید.

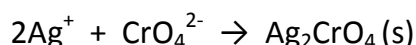
آزمایش سوم

اندازه گیری یون کلرید به روش مور (Mohr)

روش مور برای اندازه گیری یون کلرید و برمید متجاوز از صد سال منتشر شده و هنوز هم مورد استفاده قرار می گیرد. در این روش یون کلرید با نیترات نقره استاندارد در حضور شناساگر محلول کرومات (CrO_4^{2-}) تیترا می گردد. هنگامی که رسوب یون کلرید به صورت AgCl کامل شود، اولین مقدار اضافی یون Ag^+ با کرومات واکنش داده و رسوب قرمز آجری نقره کرومات (Ag_2CrO_4) تشکیل می گردد.



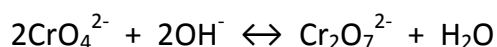
واکنش تیتراسیون



واکنش نقطه پایان

تیتراکننده اضافه شده در نزدیکی نقطه پایان، در همان نقطه ای که وارد محلول می گردد، سبب پیدا شدن رنگ قرمز می شود. ولی نقطه پایان صحیح، پیدا شدن تیرگی دائم در رنگ زرد کرومات می باشد. نقطه پایان آن طور که باید واضح نیست و برای اینکه بتوان رنگ کرومات را در مخلوط رسوب سفید و سنگین AgCl و محلول زرد کرومات مشاهده نمود، باید مقداری اضافی از نیترات نقره افزوده شود. این موضوع ما را وادار می کند که مقدار مصرفی نیترات نقره برای محلول شاهد را تعیین کرده و از نیترات نقره مصرفی در تیتراسیون نمونه کسر نمود. در این تیتراسیون غلظت شناساگر کرومات عامل مهمی می باشد. اگر مقدار خیلی زیادی کرومات اضافه شود، نقطه پایانی قبل از نقطه اکی والان واقع می شود و در صورتی که مقدار آن کافی نباشد نقطه پایانی دیر رس خواهد بود.

در روش مور، قدرت اسیدی محلول نیز مهم می باشد. در محلول های اسیدی به جای CrO_4^{2-} قسمتی از شناساگر به صورت HCrO_4^- وجود دارد. بنابراین برای تشکیل رسوب نقره کرومات مقدار بیشتری از شناساگر نیاز می باشد زیرا غلظت یون کرومات تقلیل پیدا کرده و ممکن است از حاصل ضرب حلالیت نقره کرومات تجاوز ننماید که در این حالت رسوب نقره کرومات نیز تشکیل نمی شود و نتیجتاً تغییر رنگ شناساگر در نقطه پایانی به مقدار بیشتری از نقره نیاز دارد لذا نقطه پایان دیر رس خواهیم داشت. pH حدود 8 برای این تیتراسیون بسیار مناسب است. اشباع نمودن محلول از سدیم هیدروژن کربنات جامد، محلول را در اطراف این pH بافر می کند. همچنین در محیط اسیدی یون کرومات به یون دی کرومات ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) نیز تبدیل می شود و چون نقره دی کرومات بسیار محلول تر از نقره کرومات است خاتمه عمل دقیق نمی باشد.



در محلول‌های قلیایی نیز خطر تشکیل مقدراری رسوب هیدروکسید نقره وجود دارد. حاصل ضرب حلالیت نقره کرومات با افزایش دما افزایش می‌یابد. از این رو لازم است که تیتراسیون در دمای آزمایشگاه انجام شود. نکته دیگری که باید در این تیتراسیون مد نظر قرار گیرد آن است که اندک مازاد نقره نیترات باید افزوده شود تا چشم قادر به آشکارسازی تغییر رنگ در محلول شود و در نتیجه باعث بوجود آمدن خطا خواهد شد. این مشکل با استفاده از انجام تیتراسیون محلول شاهد برطرف می‌شود.

روش کار

۱- استاندارد کردن محلول نیترات نقره توسط NaCl

محلول استاندارد نیترات نقره را می‌توان با وزن کردن دقیق ماده شیمیایی خیلی خالص آن تهیه کرد. ولی وقتی این محلول برای مدتی نگهداری می‌شود، غلظت آن تغییر می‌کند و برای استفاده از آن در تیتراسیون‌های نقره سنجی باید مجدداً توسط محلول NaCl بسیار خالص استاندارد گردد. از طرف دیگر ممکن است نیترات نقره بسیار خالص در آزمایشگاه وجود نداشته باشد و یا به علت گران بودن نیترات نقره خیلی خالص، بخواهیم از نیترات نقره معمولی، محلول استاندارد تهیه کنیم. برای این کار ابتدا محلولی با مولاریته تقریبی از نیترات نقره تهیه می‌شود، سپس این محلول با استفاده از محلول NaCl با غلظت دقیقاً معلوم استاندارد می‌گردد.

الف- حدود 0.58 تا 0.59 گرم از NaCl بسیار خالص که حدود 2 ساعت در آون خشک شده و در دسیکاتور سرد شده است، با ترازوی تجزیه‌ای با دقت 0.1 میلی گرم وزن نمایید. این مقدار را به طور کمی به درون یک بالن ژوژه 100 میلی‌لیتری منتقل کرده و با آب مقطر حل کنید و در نهایت تا خط نشانه به حجم برسانید. با توجه به وزن دقیق NaCl (58.44 g/mol) که برداشته‌اید، مولاریته این محلول را حساب نمایید

ب- بورت را از محلول نیترات نقره که در اختیار شما گذاشته شده است پر نمایید. 20 میلی‌لیتر از محلول استاندارد NaCl را با استفاده از یک پیپت حبابدار بعلاوه 30 میلی‌لیتر آب مقطر با استفاده از یک استوانه مدرج، همچنین 2 میلی‌لیتر (40 قطره) محلول 5% پتاسیم کرومات به عنوان شناساگر و یک نوک اسپاتول NaHCO_3 به ارلن اضافه کرده و صبر کنید تا خروج گاز متوقف شود. درحالی که ارلن را می‌چرخانید، از بورت قطره قطره محلول نیترات نقره به آن اضافه کنید. رسوب در ابتدا بصورت بسیار ریز و کلوئیدی است اما در نزدیکی نقطه هم ارزی رسوب AgCl از حالت کلوئیدی خارج می‌شود. در این لحظه تیتراسیون را با آهستگی و تکان دادن مداوم ادامه دهید تا با یک قطره

تغییر رنگ ثابتی مانند قرمز آجری ایجاد شود. تیتراسیون را یک بار دیگر انجام دهید. در ادامه و برای محاسبه غلظت میانگین نیترات نقره آزمایش بر روی محلول شاهد را نیز انجام دهید.

ج- به منظور تصحیح حجم نیترات نقره مصرفی برای محلول شاهد، به 50 میلی‌لیتر آب مقطر یک نوک اسپاتول NaHCO_3 و سپس حدود یک گرم CaCO_3 عاری از یون کلرید اضافه کنید. (در این مرحله نقش کلسیم کربنات شبیه سازی یک محلول شیری رنگ مانند محلول کلرید نقره است ضمن اینکه در تنظیم pH نیز نقش دارد) آنگاه 2 میلی‌لیتر محلول 5% وزنی پتاسیم کرومات افزوده و تا ظهور رسوب قرمز رنگ (مانند مرحله قبل)، با نیترات نقره تیتراسیون کنید.

حجم نیترات نقره مصرفی در مرحله ج را از حجم مصرف شده در مرحله ب تفریق کرده و سپس آنرا در محاسبه مولاریته دقیق نیترات نقره استفاده کنید

۲- آماده سازی و تعیین مقدار نمونه مجهول

مجهول را در بالن 100 میلی‌لیتری تحویل گرفته، به حجم برسانید و یکنواخت کنید. 20 میلی‌لیتر از این نمونه را با استفاده از یک پیپت جابدار به ارلن مایر منتقل نموده و مشابه مراحل ب و ج ادامه دهید. این عمل را یک بار دیگر انجام داده و میانگین حجم مصرفی نیترات نقره را بدست آورید.

همانند دو آزمایش اول دستور کار، کلیه پارامترها را در محاسبات مشخص نموده و از طریق استوکیومتری مقدار NaCl را در 100 میلی‌لیتر نمونه مجهول گزارش نمایید. این مقدار را در صفحه اول گزارش کار قید نمایید.

اصول روش را بطور خلاصه بنویسید.

پرسش‌ها

- ۱- چرا غلظت محلول Ag^+ به مرور زمان تغییر می‌کند؟
- ۲- توضیح دهید که اگر مقدار پتاسیم کرومات کمتر یا زیادتر از مقدار مورد نیاز، مصرف شود، چه خطایی به دنبال خواهد داشت؟
- ۳- CaCO_3 برای چه منظوری به شاهد استفاده می‌شود؟
- ۴- در صورتی که تصحیح حجم برای نیترات نقره انجام نشود، چه خطایی در تعیین مقدار یون کلرید بوجود خواهد آمد؟ مثبت یا منفی توضیح دهید.

آزمایش چهارم

تیتراسیون‌های تشکیل کمپلکس (تعیین سختی آب شهر)

روش های تیترا سنجی مبتنی بر تشکیل کمپلکس که گاهی روش‌های کمپلکس سنجی نامیده می‌شوند بیش از یک قرن است که به کار می‌روند. اکثر یون های فلزی با گروه‌هایی که دارای زوج الکترون هستند، واکنش می‌دهند تا ترکیبات کئوردیناسیون یا کمپلکس تشکیل دهند. تعداد پیوندهای کوالانسی را که یک کاتیون تمایل دارد با الکترون دهنده‌ها تشکیل دهد عدد کئوردیناسیون آن می‌نامند. مقادیر نوعی برای اعداد کئوردیناسیون دو، چهار و شش است لذا گونه‌های تشکیل دهنده آن در نتیجه‌ی کئوردیناسیون می‌توانند از نظر الکتریکی مثبت خنثی و منفی باشند.

گروهی را که الکترون خود را به‌طور یک جانبه در اختیار یون فلز قرار می‌دهد، لیگاند گویند. لیگاند باید حداقل یک زوج الکترون غیر مشترک مفید برای تشکیل پیوند داشته باشد. آب آمونیاک و یون های هالید و سیانید لیگاندهای معدنی یک دندان‌ه متداول هستند. گروه‌های اتیلن دی آمین و گلیسین که از دو مکان خود کئوردینه می‌شوند، لیگاند دو دندان‌ه هستند. اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA) یک لیگاند شش دندان‌ه است و می‌تواند با یون‌های فلزی کمپلکس‌های شش کئوردینه هشت وجهی شکل، ایجاد نماید. ترکیب EDTA در شیمی تجزیه کمی بسیار اهمیت دارد. تقریباً می‌توان تمام فلزات موجود در جدول تناوبی را به طریقه مستقیم یا غیر مستقیم به وسیله این ترکیب تعیین مقدار نمود. لیگاندهای چند دندان‌ه‌ای به ویژه آنهایی که چهار یا شش گروه دهنده دارند دو مزیت نسبت به لیگاندهای یک دندان‌ه‌ای به عنوان تیترا کننده دارند. اولاً لیگاندهای چند دندان‌ه‌ای واکنش کاملتری با کاتیون‌ها می‌دهند و در نتیجه نقاط پایانی تیزتری به وجود می‌آورند. ثانیاً واکنش آنها با یون‌های فلزی به طور معمول در یک فرایند یک مرحله‌ای انجام می‌شود در حالی که تشکیل کمپلکس با لیگاندهای یک دندان‌ه‌ای معمولاً با تشکیل دو یا چند گونه واسط همراه است.

سختی آب

سختی عبارت است از مجموع املاح کلسیم و منیزیم موجود در آب، خواه این املاح به صورت سولفات یا کلرید باشد و خواه به صورت کربنات و بی‌کربنات یا املاح دیگر باشد. درجه سختی آب بر حسب ppm کلسیم کربنات نشان داده می‌شود.

سختی آب شاخص کلیه عناصر تشکل دهنده املاح محلول در آب نبوده و فقط به برخی از آنیون‌ها و کاتیون‌های آب ارتباط دارد، سختی آب در درجه اول ترکیبات کلسیم و منیزیم و به میزان کمتری به سایر یون‌های فلزی با ظرفیت بالا مانند سرب، استرنسیم، باریم و غیره مربوط است. آب‌ها را از نظر سختی بر حسب میلی گرم در لیتر کربنات کلسیم به ترتیب زیر طبقه‌بندی کرده‌اند.

آب‌های سبک	۰-۶۰ میلی گرم در لیتر
آب‌های با سختی متوسط	۶۰-۱۲۰ میلی گرم در لیتر
آب‌های سخت	۱۲۰-۱۸۰ میلی گرم در لیتر
آب‌های خیلی سخت	بیشتر از ۱۸۰ میلی گرم در لیتر

ترکیبات کلسیم، عملاً به میزان کمی در آب حل می‌شوند ولی حضور گاز کربنیک در آب باعث افزایش حلالیت آنها می‌شود. علاوه بر مصرف آب، مصرف بیشتر مواد غذایی، باعث ورود مقادیر قابل توجهی عوامل کلسیم و منیزیم به بدن می‌شود. روزانه تا ۱۰۰۰ میلی گرم کلسیم و ۲۰۰ تا ۴۰۰ میلی گرم منیزیم جذب بدن هر انسان بالغ می‌شود. محصولات لبنی، غنی از کلسیم و منیزیم بوده و مواد گوشتی نیز یکی از مهمترین مواد غذایی دارای کلسیم و منیزیم هستند.

سختی آب خود به دو دسته تقسیم می‌شوند:

۱- سختی موقت (Temporary Hardner) را سختی کربناتی (Carbonate Hardner) نیز می‌نامند. این سختی، به خاطر بی‌کربنات‌های کلسیم و منیزیم است که عمدتاً به کمک حرارت و یا ازدیاد pH کاهش می‌یابد.

۲- سختی دائم (Permanent Hardner) را سختی غیرکربناتی (Noncarbonate Hardner) نیز می‌نامند. این سختی، با حرارت دادن قابل حذف نیست.

مضرات آب سخت:

سختی بیش از حد آب برای بدن انسان مضراتی دارد که مهم‌ترین آن تشدید پدیده تولید سنگ کلیه به دلیل رسوب یون‌های معلق در کلیه است. آب سخت برای رختشویی و مصرف در کارخانجات مناسب نیست. آب سخت موجب از دست دادن طعم و مزه خوب چایی و قهوه می‌شود. پخته نشدن حبوبات با آب سخت، ضرر رساندن به جداره دیگهای بخار و ایجاد قشر

آهکی بر روی جداره دیگ، خوب کف نکردن صابون که موجب افزایش مصرف صابون می‌شود، از دیگر مضرات آب سخت هستند.

فواید آب سخت:

آب سخت برای انسان در بعضی از مواقع مفید نیز هست و معمولاً شکستگی استخوانهای آنهايي که آب سخت می‌آشامند زودتر بهبودی حاصل می‌کند و بیماری راشیتسم کمتر در این اشخاص دیده می‌شود. از مهم‌ترین اثرات مطلوب مصرف آب های با سختی قابل توجه نسب به آب‌های سبک تر، رابطه سختی و امراض قلبی و عروقی است. مطالعات اخیر نشان داده است که در نقاطی که آب سخت مصرف می‌شود امراض قلبی کمتر از نقاطی است که ساکنین آنها آب‌های سبک تر مصرف می‌کنند. به علاوه بروز سکنه‌های قلبی در نقاط با آب‌های سخت‌تر به مراتب کمتر از نقاط با آب های سبک‌تر است. باید اضافه کرد که منیزیم نیز همانند کلسیم در جلوگیری از مرگ و میرهای ناشی از امراض قلبی و عروقی موثر است. در نقاطی که از آب‌های نرم تر استفاده می‌کنند حتی به فشار خون، وجود چربی و کلسترل در خون برخورده‌اند که هر دوی این عوامل می‌تواند در مرگ‌های ناگهانی بسیار مؤثر باشد.

از طرفی آب‌های نرم و با pH پایین‌تر تمایل زیادتری در انحلال املاح و فلزات موجود در شبکه های توزیع آب دارند، به همین دلیل در این گونه آب‌ها همواره فلزاتی نظیر سرب، کادمیوم، روی و مس دیده می‌شود که مصرف مداوم آنها هر کدام با اثرات فیزیولوژیک خاصی در مصرف کننده همراه است. تجربه نشان داده است که وجود کلسیم در آب‌های آشامیدنی در غلظت بالا (یعنی آب سخت) مانع جذب این فلزات در بدن می‌شود.

رفع سختی آب:

در تجارت تعداد زیادی مواد شیمیایی برای رفع سختی آب به فروش می‌رسد که دارای کربنات سدیم هستند. این مواد را قبل از ورود آب در دیگ‌ها به آب افزوده و سختی آنرا می‌گیرند و یا در دیگ بر اثر افزودن این مواد آهک و گچ را رسوب می‌دهند و دیگر این رسوب محکم به جدار دیگ نمی‌چسبد بطوری که می‌توان آنرا به آسانی پاک نمود.

برای برطرف کردن سختی آب، با جوشاندن کربنات‌های هیدروژنی محلول به کلسیم نامحلول تبدیل شده و تشکیل رسوب می‌دهند. این رسوب در مناطق دارای آب سخت درون کتری‌ها دیده می‌شود.

یکی از اجسام گیرنده سختی آب تری ناتریم فسفات می‌باشد که با اسم آلبرت تری بکار می‌رود. یون کلسیم موجود در آب بر اثر ناتریم فسفات تبدیل به «تری فسفات کلسیم» می‌گردد و رسوب می‌نماید.

اخیراً به مقدار زیاد از صمغ‌های مصنوعی که قادرند تعویض یون کنند، برای رفع سختی آب استفاده می‌کنند. صمغ لوایتیت در آلمان و آمبرلیت و دووکس در آمریکا استعمال می‌گردد. در صنعت از ستون‌های تبادل یونی برای کاهش سختی استفاده می‌شود (ستونهای رزینی - آنیونی - کاتیونی)

در پیشرفته‌ترین تکنولوژی از فرآیند اسمز معکوس (Reverse Osmosis) برای کاهش سختی، کاهش EC (هدایت الکتریکی یا شوری) و کاهش TDS (کل جامدات محلول) آب استفاده می‌شود که فواید بسیاری از جمله مطمئن بودن آن و هزینه‌های جاری بسیار پایین دارد. این فرآیند در ایران به دلیل اینکه اولین بار برای کاهش EC (شوری) آب استفاده شد به آب شیرین کن معروف است.

درجه سختی آب:

درجه سختی آب را از روی مقدار کلسیم و منیزیم موجود در آن تعیین می‌کنند. در آلمان اگر آبی ده میلی گرم CaO در یک لیتر داشته باشد می‌گویند درجه سختی آب یک است. در فرانسه اگر آبی در یک لیتر ده میلی گرم کربنات کلسیم یا همسنگ آن کربنات منیزیم داشته باشد می‌گویند که یک درجه سختی دارد. در انگلستان اگر آبی ده میلی گرم کربنات کلسیم و یا همسنگ آن کربنات منیزیم در ۰.۷ لیتر داشته باشد یک درجه سختی دارد.

تعیین مقدار کلسیم و منیزیم در آب شرب:

کلسیم و منیزیم را می‌توان به راحتی در صورتی که جداگانه در محلول باشند، در حضور معرف اریوکرم بلاک تی (ECBT) به طور مستقیم با محلول EDTA استاندارد، اندازه‌گیری نمود. ولی در صورتی که با هم باشند ابتدا در حجم معینی از محلول شامل کلسیم و منیزیم در حضور معرف اریوکرم بلاک تی مجموعه کلسیم و منیزیم اندازه‌گیری می‌شوند. سپس در حجم معینی دیگری از همان محلول، در محیط قلیایی شدید که باعث رسوب دادن یون منیزیم به صورت منیزیم هیدروکسید می‌گردد، یون کلسیم را در حضور معرف موراکساید اندازه‌گیری می‌کنند و با محاسبه، مقدار منیزیم نیز بدست می‌آید.

شرح آزمایش:

۱- تهیه محلول کلسیم کربنات استاندارد

مقدار ۰/۲۵ گرم کلسیم کربنات خشک را وزن کرده و داخل یک بشر کوچک بریزید. سپس به آن مقدار ۵ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه نموده و قطره قطره HCl به آن اضافه کنید تا کلسیم کربنات حل و محلول شفاف بدست آید. بشر را حرارت دهید تا CO₂ آن خارج شود. محلول را سرد نموده و به طور کمی به یک بالن حجم سنجی ۱۰۰ میلی‌لیتر منتقل نمایید. در محاسبات درصد خلوص کلسیم کربنات را ۹۹ درصد و جرم فرمولی آنرا ۱۰۰/۱ گرم بر مول در نظر بگیرید.

۲- استاندارد کردن محلول EDTA

محلول EDTA که در اختیار شما قرار داده شده است، دارای غلظت تقریبی ۰/۰۰۵ مولار می‌باشد. برای استاندارد نمودن آن، ۵ میلی‌لیتر از محلول کلسیم کربنات استاندارد را در یک ارلن مایر تمیز ریخته و توسط استوانه مدرج حدود ۵ میلی‌لیتر محلول تامپون با pH=10 و ۷ تا ۱۰ قطره معرف اریو کرم بلاک تی به آن اضافه کنید. در این حالت رنگ محلول قرمز می‌شود. سپس از بورت قطره قطره به آن محلول EDTA اضافه کنید تا رنگ محلول در نقطه پایان به طور سریع و ناگهانی از قرمز به آبی تبدیل گردد.

۳- تعیین سختی آب توسط تیتراسیون های تشکیل کمپلکس:

25cc از آب شهر را توسط پیپت حسابدار برداشته و آن را درون ارلن منتقل نمایید. ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر را به آن اضافه نموده و مقداری به آن حرارت دهید تا دمای آن به ۵۰ تا ۶۰ درجه سانتی گراد برسد. در ادامه انجام آزمایش 5cc تامپون با pH=10 اضافه و به محلول تهیه شده ۷ تا ۱۰ قطره اریو کروم بلاک تی اضافه نمایید و تیتراسیون را توسط EDTA آغاز نمایید تا تغییر رنگ از قرمز به آبی ایجاد شود. در این قسمت مجموعه کلسیم و منیزیم تیترا شده است.

در ادامه ۲۵ میلی‌لیتر دیگر از آب شهر را در درون ارلن میریزیم و این بار ۵ میلی‌لیتر سود ۳ مولار به آن اضافه نمایید. بعد از آنکه حجم محلول را توسط آب مقطر به ۵۰ میلی‌لیتر رساندید، ۷ تا ۱۰ قطره معرف موروکساید را به آن اضافه کنید و تیتراسیون را توسط EDTA آغاز کنید تا تغییر رنگ از قرمز به بنفش را در پایان آزمایش مشاهده کنید. در این قسمت فقط یون کلسیم تیترا می‌شود و اگر حجم مصرفی EDTA را که در این قسمت بدست آمده است، از حجم مصرفی EDTA در حالت اول کم کنیم، مقدار EDTA برای اندازه‌گیری یون منیزیم بدست می‌آید.

آزمایش پنجم

اندازه‌گیری نیکل به روش تیتراسیون برگشتی

بسیاری از یونهای فلزی را می‌توان به روش تیتراسیون توسط معرفی که با آنها در محلول کمپلکس تشکیل می‌دهد، تعیین مقدار نمود. محلول مورد تیتراسیون را در pH مناسبی بافر نموده، شناساگر افزوده، و یون فلزی توسط محلول استاندارد و عامل کمپلکس دهنده تیتراسیون می‌شود. معمولاً تغییر رنگ محسوس نشانگر نقطه پایانی تیتراسیون می‌باشد. تیتراسیونهای از این نوع راحت و صحیح بوده و در بسیاری موارد جایگزین روشهای وزنی که احتیاج به صرف وقت زیاد دارند، گردیده است.

در هر واکنش تشکیل کمپلکس که در تیتراسیون مورد استفاده قرار می‌گیرد باید شرایط زیر در نظر گرفته شود.

- ۱- پایداری فعل و انفعالات بر مراحل استوکیومتری استوار باشد تا بتوان محاسبات مربوطه را انجام داد. در مورد EDTA مناسب بودن این استوکیومتری بررسی شد.
 - ۲- کمپلکس حاصله به قدر کافی پایدار باشد و بی‌نهایت جزئی یونیزه گردد.
 - ۳- سرعت واکنش زیاد باشد یا بهتر است گفته شود که واکنش آنی باشد.
 - ۴- واکنش تشکیل کمپلکس حتی الامکان دارای مراحل کمتری باشد (هرچه مراحل تشکیل کمپلکس کمتر باشد، کمپلکس پایدارتر است).
 - ۵- خاتمه عمل به سادگی و به روشنی (معمولاً توسط یک شناساگر) تشخیص داده شود.
 - ۶- ضمن ایجاد ترکیب کمپلکس هیچگونه رسوبی به وجود نیاید، تا پدیده‌هایی نظیر جذب سطحی و غیره در ضمن تیتراسیون ایجاد مزاحمت نکند.
- معمولاً در تیتراسیونهای تشکیل کمپلکس یونهای فلزی با EDTA کلیه شرایط فوق برقرار می‌باشد. مهمترین روشهایی که مورد استفاده واقع می‌شوند عبارت اند از:

- ۱- تیتراسیونهای مستقیم^۱
- ۲- تیتراسیونهای برگشتی^۲
- ۳- تیتراسیونهای جانشینی^۳
- ۴- تیتراسیونهای قلیایی سنجی^۴
- ۵- تیتراسیون متفرقه^۵

تیتراسیون مستقیم

روش تیتراسیون مستقیم به اندازه زیادی توسط ولچر^۶ و همکارانش مورد تحقیق قرار گرفته است. این روش به آن دسته از واکنشهایی محدود می شود که راهی برای تهیه نقطه پایانی آنها وجود دارد و همچنین به آن گروه از یونهای فلزی محدود می شود که با EDTA سریعاً واکنش می کنند.

در این نوع تیتراسیون، به محلول یون فلزی که هدف اندازه گیری آن می باشد، مطابق دستورکار به اندازه لازم محلول تامپون اضافه می شود تا pH محلول به مقدار مناسب برسد (برای مثال به $pH = 10$ برسد). سپس محلول EDTA استاندارد شده از طریق بورت

قطره قطره به آن اضافه شده و محلول تیترا می گردد. بعضی از یونهای فلزی ممکن است در pH های قلیایی تشکیل رسوب هیدروکسید داده و ایجاد اشکال نمایند، بنابراین، می توان قبل از شروع تیتراسیون مقداری از یک ماده کمپلکس کننده فرعی^۷ به محلول اضافه نمود. از جمله این کمپلکس کننده های فرعی می توان یون تارتارات، سیترات و یا تری اتانول امین را نام برد. در نقطه اکیوالان غلظت یون فلزی به طور ناگهانی کاهش می یابد و این موضوع توسط تغییر رنگ شناساگری که به کار برده شده است، قابل تشخیص است.

تیتراسیون برگشتی

بسیاری از یونهای فلزی را به دلایل مختلف نمی توان مستقیماً با معرف کمپلکس کننده تیترا کرد. مثلاً ممکن است در pH مناسب برای تیتراسیون، رسوب ایجاد شود و یا معرف به کندی تولید کمپلکس نماید و یا شناساگر مناسبی برای یون فلزی موجود نباشد.

در این موارد به مقدار بیش از حد لزوم محلول EDTA استاندارد شده به محلول مورد اندازه گیری اضافه می شود. سپس به آن به اندازه لازم محلول تامپون اضافه می شود تا pH محلول به مقدار مناسب برسد. سپس مازاد EDTA در حضور شناساگرهای اریوکرم بلاک تی^۱ یا کالماگیت^۲ توسط محلول استاندارد یک یون فلزی مناسب تیترا می شود.

از محلولهای استاندارد که برای تیتراسیون برگشتی استفاده می‌شوند، می‌توان محلول روی کلرید، روی سولفات، منیزیم کلرید و یا منیزیم سولفات را نام برد.

تیتراسیون جانشینی

در تیتراسیونهای جانشینی، محلولی از EDTA را به صورت کمپلکس منیزیم (یا روی) به مقدار اضافی به محیط می‌افزایند. اگر یون فلزی، تشکیل کمپلکس پایدارتری نسبت به کمپلکس منیزیم (یا روی) بدهد، در آن صورت واکنش زیر حاصل می‌شود.



سپس منیزیم آزاد شده با یک محلول استاندارد EDTA تیتراسیون می‌شود. این روش هنگامی مفید است که شناساگر مناسبی برای یون فلزی مورد اندازه‌گیری موجود نباشد.

تیتراسیون قلیایی سنجی

در این تیتراسیونها مقداری اضافی از محلول $\text{Na}_p\text{H}_p\text{Y}$ استاندارد به محلول خنثی یون فلزی

افزوده می‌شود، واکنش زیر اتفاق می‌افتد.



سپس یون هیدروژن آزاد شده با یک محلول استاندارد قلیا تیتراسیون می‌گردد.

روش کار

۱- تهیه محلول استاندارد کلسیم کربنات

۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۵ مولار کلسیم کربنات با وزن فرمولی ۱۰۰/۱ گرم بر مول و درصد خلوص ۹۹ درصد تهیه نمایید. برای این منظور مقدار ۰/۵ گرم کلسیم کربنات کاملاً خشک را با ترازوی تجزیه‌ای وزن نموده و آنرا به یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل نمایید. روی آن ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۲ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۱:۱ اضافه کنید (اسید را قطره قطره اضافه کنید تا تمامی کلسیم کربنات حل شود). سپس محلول را به آرامی بجوشانید تا کربن دی‌اکسید آن خارج شود. محلول را سرد کرده و آنرا به یک بالن ژوژه ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل کنید و بشر را چندین بار با آب

مقطر شسته و هر بار محلول شستوشو را به بالن منتقل کنید و در نهایت بالن را به حجم برسانید. این محلول برای مدت طولانی به صورت استاندارد اولیه باقی خواهد ماند.

۲- استاندارد نمودن EDTA با غلظت حدودی ۰/۰۵ مولار با استفاده از کلسیم کربنات استاندارد
برای این منظور توسط پیپت حبابدار مقدار ۲۰ میلی لیتر محلول کلسیم کربنات استاندارد را در یک ارلن مایر تمیز ریخته و توسط استوانه مدرج حدود ۵ میلی لیتر محلول با $\text{pH}=10$ و ۷ تا ۱۰ قطره معرف اریوکریم بلاک تی به آن اضافه کنید. در این حالت رنگ محلول قرمز می شود. سپس از بورت قطره قطره به آن محلول EDTA اضافه کنید تا رنگ محلول در نقطه پایان به طور سریع و ناگهانی از قرمز به آبی تبدیل گردد. با توجه به حجم مصرفی محلول EDTA و حجم و غلظت دقیق محلول کلسیم کربنات، غلظت دقیق EDTA را تعیین نمایید.

۳- تهیه و استاندارد نمودن محلول منیزیم سولفات
ابتدا ۱۰۰ میلی لیتر محلول منیزیم سولفات ۰/۰۵ مولار با وزن فرمولی ۲۴۶/۴۸ گرم بر مول و خلوص ۹۹/۵ درصد تهیه نمایید. بورت را از محلول EDTA استاندارد شده در مرحله قبل، پر نموده و حجم ۲۰ میلی لیتر از محلول منیزیم سولفات را توسط پیپت حبابدار با ارلن اضافه نمایید، ۵ میلی لیتر محلول بافر با $\text{pH}=10$ به آن اضافه کنید، ۷ تا ۱۰ قطره شناساگر اریوکریم بلاک تی نیز به ارلن اضافه نموده و با محلول EDTA تیترا کنید تا تغییر رنگ از قرمز به آبی رخ دهد. حجم EDTA مصرفی را یادداشت نموده و غلظت منیزیم سولفات را محاسبه نمایید.

۴- تعیین مقدار نیکل در نمونه مجهول
مجهول که یک نمک نترات نیکل (جرم فرمولی، ترکیب شیمیایی و درصد خلوص آنرا از مسئول آزمایشگاه سوال کنید) است، در بالن مربوطه تحویل گرفته و آنرا به حجم برسانید (حجم بالن را یادداشت نمایید). ۱۰ میلی لیتر از این محلول را توسط پیپت حبابدار به یک ارلن اضافه نمایید. محلول ارلن را تا حدود ۵۰ میلی لیتر با آب مقطر رقیق نموده، ۵ میلی لیتر بافر با $\text{pH}=5$ و ۷ تا ۸ قطره نیز شناساگر اریوکریم بلاک تی به آن اضافه کنید. سپس دقیقاً ۲۰ میلی لیتر EDTA از بورت به آن

اضافه کنید. اضافه EDTA موجود در بورت را به یک بشر تمیز منتقل کنید و پس از شستوشوی بورت آنرا از محلول منیزیم سولفات پر کنید. مقدار EDTA اضافه شده به ارلن بیشتر از مقدار مورد نیاز برای واکنش با یون‌های نیکل است. زیادی EDTA موجود در ارلن را بوسیله منیزیم سولفات تیترا نمایید.

پرسش‌ها:

به نظر شما برای انجام پذیر بودن این آزمایش، باید کمپلکس نیکل با EDTA قوی‌تر باشد یا کمپلکس منیزیم با EDTA؟ توضیح دهید.

تئوری روش‌های پتانسیومتری

۱-۱- روش‌های پتانسیومتری

پتانسیل یک الکتروود تحت تاثیر فعالیت یک یا چند جزء از اجزاء محلولی که در آن غوطه‌ور است قرار می‌گیرد، بنابراین با اندازه‌گیری پتانسیل محلولها می‌توان اطلاعاتی درباره ترکیب آنها کسب نمود. اندازه‌گیری اختلاف پتانسیل بین دو الکتروود شناور در یک محلول را پتانسیومتری می‌نامند. از پتانسیومتری در شیمی تجزیه برای دو هدف مشخص استفاده می‌شود.

۱- اندازه‌گیری فعالیت گونه شیمیایی حاضر در محلول آزمایش به صورت مستقیم که به پتانسیومتری مستقیم معروف است.

۲- پتانسیومتری غیر مستقیم که بر اساس تغییر ناگهانی پتانسیل الکتروود در نقطه تعادل، پایان اندازه‌گیری مشخص می‌شود. این پتانسیومتری به تیتراسیون پتانسیل‌سنجی هم معروف است.

به منظور دستیابی به اهداف بالا از سلول الکتروشیمیایی در اندازه‌گیریها استفاده می‌شود. سلول الکتروشیمیایی مورد استفاده شامل دو نیم سلول می‌باشد. هر نیم سلول حاوی یک الکتروود است. بنابراین در اندازه‌گیریهای الکتروشیمیایی از دو الکتروود استفاده می‌شود. در اغلب موارد یکی از الکتروودها شناساگر و دیگری شاهد می‌باشد. پتانسیل سلول الکتروشیمیایی که شامل الکتروودها و محلول مورد نظر است، توسط رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_{\text{jct}}$$

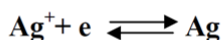
E_{cell} : پتانسیل سلول الکتروشیمیایی

E_{ind} : پتانسیل الکتروود شناساگر

E_{ref} : پتانسیل الکتروود مرجع

E_{jct} : پتانسیل اتصال (که در فصل مشترک دو الکتروود به وجود می‌آید)

پتانسیلهای نیمه سلول اکثر الکتروودهای شناساگر به تغییر فعالیت گونه‌های مورد اندازه‌گیری مطابق رابطه نرنست پاسخ نشان می‌دهد. به عنوان مثال وقتی یک سیم نقره‌ای در داخل محلول حاوی یون Ag^+ فرو رفته باشد واکنش الکتروود عبارت است:



در رابطه نرنست:

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.0591/n \log \text{Ag}^+$$

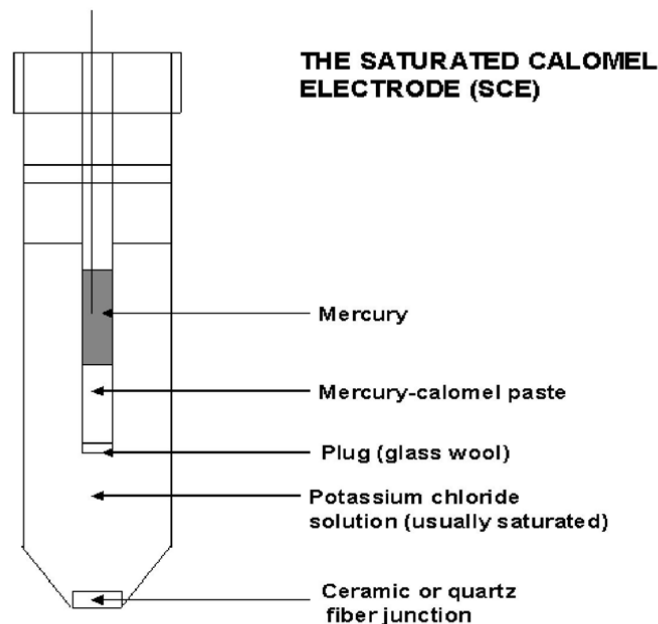
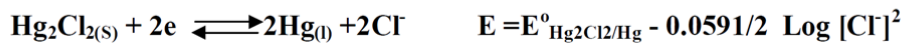
۲-۱- انواع الکتروودها

الکتروودهای مورد استفاده در الکتروشیمی براساس نوع عملکرد و ساختارشان به انواع مختلف، (الکتروودهای شناساگر و الکتروودهای مرجع) تقسیم می‌شوند.

۱-۲-۱- الکترودهای مرجع

الکترودهای مرجع دارای پتانسیل نیمه واکنش ثابتی است. مقدار عددی این پتانسیل، مستقل از خواص محلولی است که در داخل آن فرو می‌رود. متداولترین الکترودهای مرجع مورد استفاده عبارتند از الکتروده کالومل و الکتروده نقره - نقره کلرید هستند.

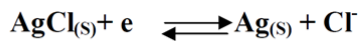
الف- الکتروده کالومل: ساختار یک نوع از الکتروده کالومل اشباع در شکل (۱-۱) دیده می‌شود. این الکتروده از دو محفظه (داخلی و خارجی) تشکیل شده است. این دو محفظه توسط پشم شیشه از هم جدا شده‌اند. سیمی از جنس پلاتین یا نقره در داخل محفظه داخلی و در تماس با مایع جیوه قرار دارد. مایع جیوه توسط چسب جیوه و از طریق پشم شیشه با محفظه خارجی ارتباط دارد. در داخل محفظه خارجی محلول اشباع پتاسیم کلرید قرار دارد. این محلول از طریق فیبر سرامیکی یا کوارتزی با محلول بیرون ارتباط برقرار می‌کند. واکنش نیمه سلول و رابطه نرنست برای این الکتروده عبارت است از:



<http://www.argentumsolutions.com/images/tutorials/refelectrode/Calomel.gif>

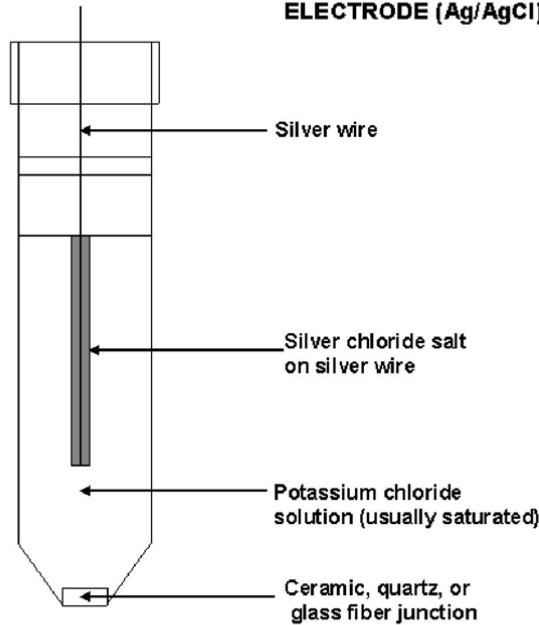
شکل (۱-۱)

ب- الکتروده نقره- نقره کلرید: الکتروده مرجع نقره - نقره کلرید (شکل ۱-۲) از یک محفظه تشکیل شده و در داخل این محفظه سیمی از جنس نقره قرار دارد که با نمک AgCl انتهایی آن پوشانده شده‌است. این مجموعه در داخل محلول حاوی یون کلرید (معمولاً پتاسیم کلرید اشباع) به اضافه چند قطره نقره نیترات 1M قرار گرفته است. واکنش نیمه سلول و رابطه نرنست برای این الکتروده عبارت است از:



$$E = E^{\circ}_{\text{AgCl/Ag}} - 0.0591/1 \log [\text{Cl}^-]$$

THE SILVER/SILVER CHLORIDE ELECTRODE (Ag/AgCl)



<http://www.argentumsolutions.com/images/tutorials/refelectrode/Silverchloride.gif>

شکل (۲-۱)

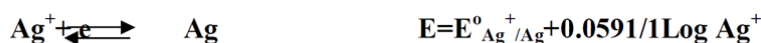
۲-۲-۱- الکترودهای شناساگر

الکترودهایی که پتانسیل آنها نماینده فعالیت یون معینی در محلول هستند، به نام الکترودهای شناساگر نامیده می‌شوند. دو دسته از الکترودهای شناساگر بکار رفته در الکتروشیمی تجزیه، شامل الکترودهای شناساگر فلزی و الکترودهای شناساگر غشایی می‌باشند. این الکترودها متناسب با ساختمان الکترودها، دارای انواع گوناگونی هستند. الکترودهای شناساگر فلزی بسته به جنس فلز بکار رفته در ساختمان الکترودها و مکانیسم کارکرد آن به دو گروه الکترودهای زنگ‌زن و الکترودهای زنگ‌نزن تقسیم می‌شوند.

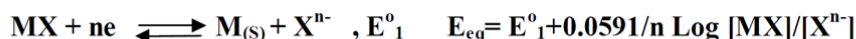
الف- الکترودهای زنگ‌زن:

فلز بکار رفته در ساختمان این دسته از الکترودها خود در فرایند الکتروشیمیایی حاکم بر پتانسیل الکترودها مداخله می‌کند. این نوع از الکترودها به دو نوع مختلف دسته‌بندی می‌شوند.

الف-۱- الکترودهای نوع اول: از الکترودهای نوع اول در شناسایی فعالیت کاتیون‌های از جنس خود الکترودها استفاده می‌شود. مثل فلز نقره فرو برده شده در داخل محلول حاوی کاتیون نقره که بر اساس رابطه نرنست زیر پتانسیل الکترودها نقره متناسب با غلظت گونه کاتیون نقره تغییر می‌کند.



الف- ۲- الکتروود نوع دوم: از الکتروود نوع دوم در شناسایی فعالیت آنیون ها استفاده می شود. برخی از آنیون ها و لیگاندها توانایی ترکیب شدن با برخی از کاتیونهای وابسته به فلزات شناور را دارند. بنابراین پتانسیل الکتروود شناور در این حالت می تواند نماینده فعالیت آنیون یا لیگاند ترکیب شونده شود. بدین صورت پتانسیل الکتروود شناور تابع فعالیت ترکیبی است که در فرایند الکتروودی مستقیماً وارد نمی شود ولی بر روی آن اثر می گذارد. بنابراین می توان پذیرفت که تمام الکتروودهای نوع دوم از الکتروودهای نول اول بوجود می آیند. فرایند الکتروودی حاکم بر پتانسیل الکتروودهای نوع دوم به صورت زیر می باشد.

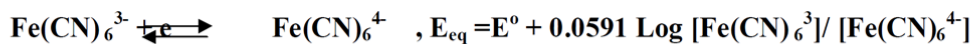
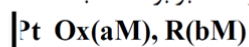


با توجه به ثابت بودن غلظت [MX] در رابطه بالا می توان از روی پتانسیل الکتروود به میزان فعالیت غلظت گونه آنیون پی برد.

ب- الکتروودهای زنگ نزن:

الکتروودهای تشکیل یافته از فلزات نجیب نظیر طلا، پلاتین، پالادیم، رودیم را که به آسانی تحت تاثیر اکسید کننده ها و احیا کننده ها قرار نمی گیرند را الکتروودهای زنگ نزن می نامند. از این نوع الکتروودها برای شناسایی پتانسیل محلولهای حاوی زوج اکسیدکننده ها - احیاکننده ها استفاده می کنند. علاوه بر فلزات نجیب، از فلزاتی نظیر نقره، جیوه و نیز گرافیت در پتانسیل های پایین تر از پتانسیل اکسیداسیون آنها به عنوان الکتروود زنگ نزن استفاده می شود. این نوع الکتروودها دقیقاً همانند عناصر رسانا در انتقال پتانسیل محلول به بیرون عمل می کنند.

نیم پیللی که از شناور ساختن الکتروود زنگ نزن پلاتین در محلول شامل اکسیدکننده و احیاکننده بوجود می آید را به صورت زیر نشان می دهند. بسته به نوع اکسیدکننده و احیاکننده، الکتروود، پتانسیل های متفاوتی را به خود می گیرد. به عنوان مثال محلولی را که دارای زوج برگشت پذیر فروسیانور و فری سیانور است را در نظر می گیریم. الکتروود پلاتین شناور در این محلول پتانسیلی به خود می گیرد که برابر است با:



۱-۲-۳- الکتروودهای شناساگر غشایی:

در ساختار این دسته از الکتروودها از غشایی با ترکیب مخصوص استفاده شده است. فعالیت الکتروودهای غشایی از رفتار ویژه غشاء در قبال یون های مختلف نشأت می گیرد و بر پیدایش اختلاف پتانسیل بین دو محلول قرار گرفته در دو سوی غشاء استوار است، در حالیکه هر دو محلول دارای یون معین ولی با غلظت های متفاوت می باشند. با توجه به ماهیت متفاوت غشاهای بکار رفته در ساختمان الکتروود، این دسته از الکتروودها به انواع مختلف دسته بندی شده است.

۱- الکتروود با غشاء شیشه‌ای

۲- الکتروود با غشاء مبادله کننده مایع یا الکتروودهای با غشاء مایع

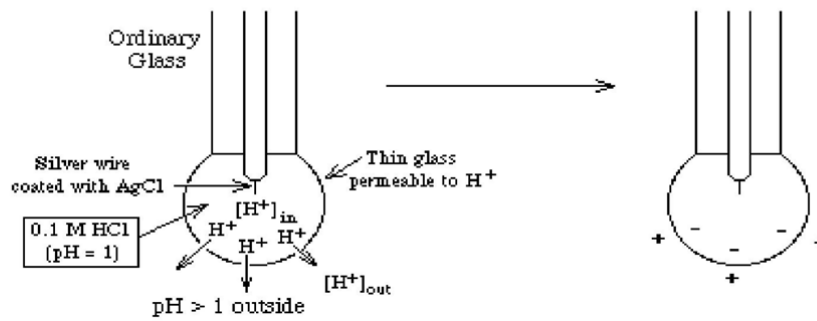
۳- الکتروودهای با غشاء متشکل از رسوب ها یا الکتروودهای با غشاء حالت جامد

۴- الکتروودهای با غشاء حساس به گازها

۵- الکتروودهای آنزیمی

بدلیل کاربرد الکتروود غشاء شیشه‌ای در آزمایشگاه تنها به توضیح مختصر این نوع الکتروود اکتفا می‌شود. جهت کسب اطلاعات بیشتر در خصوص الکتروودهای غشاء به مراجع آخر جزوه رجوع شود.

قسمت اساسی الکتروودهای با غشاء شیشه را لایه نازکی از شیشه با ساختمان مخصوص تشکیل می‌دهد که به عنوان جزء حساس الکتروود در دماغه آن قرار می‌گیرد. این لایه نازک با داشتن گروههای آنیونی ثابت (سیلیکات) و کاتیون های متحرک قابل تعویض (کاتیونهای قلیایی) نقش غشاء مبادله کننده را ایفا می‌کند. به دلیل همین رفتار وقتی چنین غشایی بین دو محلول حاوی کاتیون M^+ (که غشاء به آن حساس است) قرار گیرد، اختلاف پتانسیل بین هر یک از دو سوی غشاء و محلول مجاور آن ظاهر می‌شود که به اختلاف نفوذ یا توزیع یون M^+ در درون غشاء و محلول مجاور آن مربوط می‌گردد. شکل (۱-۳) تمام مطالب بالا را در قالب یک طرح نسبتاً ساده نشان می‌دهد. در این طرح فرض شده است که غشاء شیشه نسبت به یون پروتونیم (H_3O^+) حساس می‌باشد.

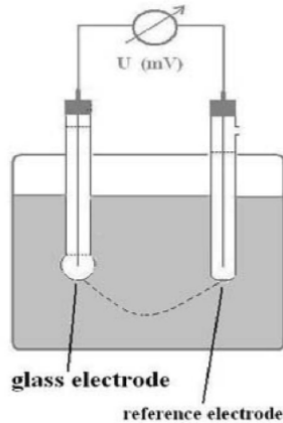


<http://www.sci.sdsu.edu/TFrey/Bio750/Electr24.gif>

شکل (۱-۳)

می‌توان وجود چنین اختلاف پتانسیلی را با قرار دادن یک الکتروود شاهد در هر یک از دو محلول قرار گرفته در دو

سوی غشاء و با اندازه‌گیری اختلاف پتانسیل بین این دو الکتروود نشان داد. شکل (۱-۴).

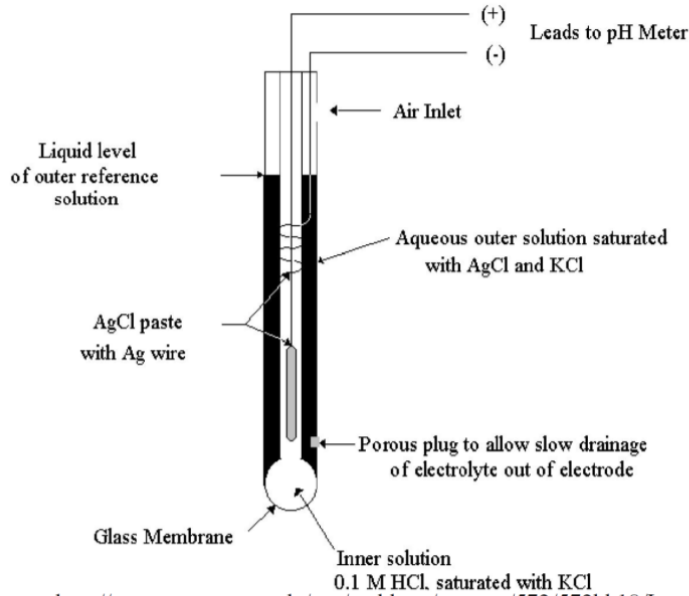


<http://www.all-about-ph.com/images/ph-glass-electrode.jpg>

شکل (۴-۱)

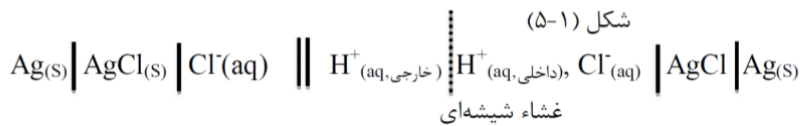
در حال حاضر از الکترودهای شیشه‌ای ترکیبی برای اندازه‌گیری pH استفاده می‌شود. الکترودی که در این آزمایشگاه از آن استفاده می‌شود از نوع ترکیبی می‌باشد. بنابراین در ادامه به معرفی ساختمان این نوع الکتروود پرداخته می‌شود.

در شکل (۵-۱) نموداری از یک الکتروود ترکیبی، حاوی هر دو الکتروود شیشه و مرجع در یک جسم دیده می‌شود. نمودار خطی این سلول به صورت زیر نوشته می‌شود.

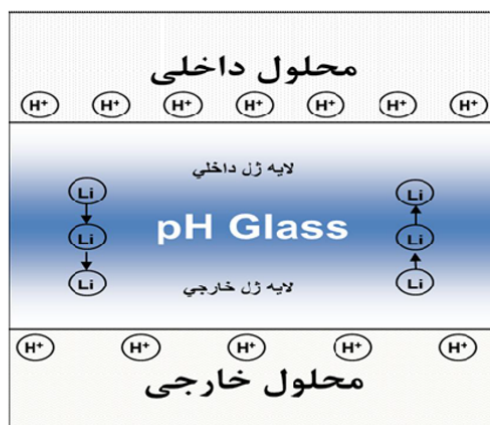


<http://www.ecs.umass.edu/cee/reckhow/courses/572/572bk18/Image160.gif>

شکل (۵-۱)



جزء حساس به pH الکتروود، از غشاء شیشه‌ای نازک مخصوص ساخته شده که در ته الکتروود وجود دارد. شکل زیر ساختمان شبکه سیلیکاتی را نشان می‌دهد که شیشه از آن ساخته می‌شود. شبکه غیر منظم سیلیکات حاوی اتمهای اکسیژن باردار شده منفی است. که برای کئوردیناسیون در دسترس کاتیونهای فلزی با اندازه مناسب قرار می‌گیرد. کاتیونهای تک ظرفیتی، مخصوصاً Na^+ تا اندازه‌ای قادرند در سراسر شبکه سیلیکاتی حرکت کنند. شمایی از یک برش عرضی غشاء شیشه‌ای الکتروود pH در شکل زیر دیده می‌شود. سطح شیشه در معرض محلول آبی قرار گرفته، قدری آب جذب کرده و متورم می‌شود. اکثر کاتیونهای فلزی موجود در این ناحیه ژل هیدراته غشاء به طرف خارج شیشه (به داخل محلول) نفوذ می‌کنند. به همراه آن، H^+ می‌تواند از محلول به داخل شبکه سیلیکات متورم نفوذ کرده و بعضی از مکانهای اتصال کاتیونی را اشغال کند. تعادلی را که در آن H^+ جانشین کاتیونهای فلزی موجود در شیشه می‌شود به صورت یک تعادل تعویض یون در نظر گرفته می‌شود. تعادل تعویض یون H^+ به طور شمایی در شکل نمایش داده شده است.



شکل (۱-۶)

بر طبق مطالعات ردیابی با استفاده از تریتیوم و ایزوتوپ رادیواکتیو H اظهار شده است که یون هیدروژن از غشاء شیشه‌ای الکتروود pH عبور نمی‌کند. غشاء با H^+ بر روی سطح در تعادل قرار دارد و یونهای Na^+ ، بار را در عرض غشاء به طریقی انتقال می‌دهند که هنوز هم یک طرف، طرف دیگر را حس می‌کند. مکانیسم انتقال شبیه الکترودهای یون گزین می‌باشد. با این تفاوت که گونه‌ای که از عرض غشاء مهاجرت می‌کند مشابه همان گونه‌ای نیست که به طور گزینشی در هر سطح غشاء جذب شده باشد.

مقاومت غشاء شیشه به طور نمونه 10^8 اهم است، از این رو جریان خیلی کم از عرض آن جاری می‌شود. اختلاف پتانسیل بین الکتروود داخلی و الکتروود خارجی نقره - نقره کلرید در شکل بر اساس معادله:

$$E = \text{ثابت} - \beta(0.0591) \text{Log } \frac{\text{H}^+(\text{داخلی})}{\text{H}^+(\text{خارجی})}$$

با اختلاف فعالیت یونهای H_3O^+ در دو محلول درونی و بیرونی متناسب است. در این معادله، علامت β ، بازده الکتروموتوری، نزدیک به $1/0.0$ است. این پارامتر با هر نوع شیشه و با هر الکتروود منفرد تغییر می‌کند. همچنین جمله ثابت، بنام پتانسیل نامتقارن برابر صفر خواهد بود مشروط به اینکه هر دو طرف شیشه یکسان باشند. به این معنی که

اگر فعالیت‌های یون H_3O^+ در داخل و خارج به یک اندازه بود و غشاء نیز ایده‌ال باشد، هیچگونه ولتاژی مشاهده نخواهد شد. لیکن از آنجا که هیچ شیئی واقعی دارای دو طرف یکسان نیست و حتی اگر فعالیت یون H_3O^+ در هر دو طرف غشاء یکی باشد ولتاژ کوچکی موجود است. این پتانسیل نامتقارن را توسط درجه‌بندی الکتروود در محلولهایی با pH معلوم تصحیح می‌کنند، به علت آنکه پتانسیل نامتقارن با زمان، شرایط دما، غلظتها و حالت ماده تغییر می‌کند، باید الکتروودها را زود به زود درجه‌بندی نمود.

نکات مهم در اندازه‌گیری pH

با وجود اینکه pH متر وسیله‌ای بسیار ساده است ولیکن جهت حصول به نتایج مطمئن بایستی نکات مهم زیر را مورد توجه قرار داد

۱- در محلولهای بازی، چنانچه به اندازه‌گیری دقیق pH نیاز باشد، اندازه‌گیری را باید در غیاب CO_2 موجود در هوا انجام داد. به هر صورت اندازه‌گیری باید سریعاً انجام گرفته و محلول آنالیت برای حداقل زمان در معرض هوا قرار گیرد.

۲- برای محلولهای بازی با pH حدود ۱۱ و بالاتر باید از الکتروود شیشه‌ای خاص استفاده کرد تا از مزاحمت یونهای نظیر Na^+ ، K^+ و غیره جلوگیری نماید. در الکتروودهای معمولی که Na_2O در ساختمان آنها به کار رفته است، به علت کم بودن غلظت یون H^+ در pHهای بالاتر از ۹، یونهای دیگر موجود در محلول مانند K^+ ، Na^+ و غیره مزاحمت ایجاد نموده و H^+ بیشتری (pH کمتری) نشان می‌دهند. این پدیده خطای قلیایی نامیده می‌شود. بمنظور رفع این مشکل باید از الکتروودی استفاده کرد که در ساختمان آن بجای Na_2O از Li_2O استفاده شده است. در این صورت خطاهای مربوط به Na^+ و K^+ تا حدود زیادی کاهش می‌یابد. خطای قلیایی در pHهای کمتر از ۹ قابل اغماض بوده و در pH ما بین ۹-۱۱ در صورتیکه مقدار Na^+ موجود در محلول معین باشد با استفاده از جدولهای موجود در دستوالعمل pH مترها میتوان تصحیح لازم را انجام داد.

- ۳- چنانچه pH محلول کمتر از ۱ باشد خطای منفی مشاهده می‌شود که به خطای اسیدی معروف است. در چنین مواردی، H^+ کمتر (pH بیشتر) نشان داده می‌شود.
- ۴- الکتروده شیشه‌ای بر اثر استفاده زیاد بمرور تخریب شده بطوریکه نسبت به pH حساسیت خطی نشان نمی‌دهد. اگر چنین موردی مشاهده شد باید الکتروده را بمدت کوتاه در محلول رقیق HF قرار داد. برای اینکه از عملکرد صحیح یک الکتروده شیشه‌ای مطمئن شویم باید الکتروده را توسط دو محلول بافر با pHهای معین ولی مختلف استاندارد نماییم (مثلاً با pH=4 و pH=9). اگر الکتروده نسبت به pH تابعیت خطی داشته باشد در اینصورت پس از تنظیم کردن با یک بافر، pH نشان داده شده با بافر دوم نبایستی بیش از 0.05 واحد pH با pH محلول بافر دوم اختلاف داشته باشد.
- ۵- محلول بافر که در تنظیم pH مورد استفاده قرار می‌گیرند بایستی کاملاً مطمئن باشند. هرگونه خطا در تهیه این محلولها و یا تغییر ترکیب محلول در اثر نگهداری بمدت زیاد، مستقیماً در pH اندازه‌گیری شده اثر خواهد گذاشت. نکته‌ای که باید توجه داشته باشیم آنست که pH متر را باید با بافری تنظیم کرد که pH مورد اندازه‌گیری نزدیک باشد.
- ۶- الکتروده شیشه‌ای مورد استفاده برای اندازه‌گیری pH را باید حداقل یک روز قبل از آزمایش در محلول HCl 0.1 نگهداری کرد. موقعی که از الکتروده استفاده نمی‌کنید آنرا در محلول KCl 0.1 نگهداری کنید.
- ۷- برای اندازه‌گیری pH محلولهای اسیدی و یا بازی خیلی رقیق، غالباً لازم است که با افزایش یک الکترولیت بی‌اثر، هدایت الکتریکی محلول را به حد کافی افزایش داد تا pH متر بطور پایدار عمل کند.
- ۸- چون مقاومت ظاهری الکتروده شیشه‌ای فوق‌العاده زیاد است لذا از تقویت‌کننده استفاده می‌شود. تقویت‌کننده، نسبت به شدت جریان حساسیت فوق‌العاده نشان داده و از اینرو لازم است که سیم رابط الکترودها دارای پوشش باشند. قطع اتصال این پوشش باعث عدم پایداری الکتروده می‌گردد.
- ۹- از آنجا که الکترودها خیلی ظریف هستند بهمین جهت از دست‌زدن به انتهای آنها باید اکیداً خودداری کرد. برای خشک کردن الکترودها، آنها را با یک تکه دستمال کاغذی نرم تماس دهید. و حتی‌الامکان از محافظ برای الکتروده شیشه‌ای استفاده کنید.
- ۱۰- در حالیکه عقربه pH متر در مدار است الکترودها را از محلول خارج نکنید. قبل از خارج کردن الکترودها از محلول، pH متر را خاموش کنید.

روش کلی تیتراسیون‌های پتانسیومتری

تیتراسیون‌های پتانسیومتری شامل چهار آزمایش می‌باشد. به منظور انجام این آزمایشها از وسایل نامبرده در زیر استفاده می‌شود.

وسایل اصلی تیتراسیون: یک عدد الکتروده شیشه‌ای از نوع ترکیبی (الکتروده pH متر) جهت اندازه‌گیری pH در آزمایش‌های pH متری، یک عدد الکتروده کالومل اشباع (SCE) و الکتروده پلاتین براق جهت انجام آزمایش سوم، الکترودهای نقره و کالومل جهت انجام آزمایش چهارم و دستگاه پتانسیومتر، همزن مغناطیسی، مگنت، بورت مناسب،

بشر ۳۰۰ mL ، پایه و گیره‌های لازم برای نصب الکتروود و بورت (به شکل مراجعه نمایید) که برای همه آزمایش‌های پتانسیومتری استفاده می‌شود.

توجه: قبل از استفاده از هر دستگاه پتانسیومتر با طرز کار آن آشنا شوید و تیتراسیون پتانسیومتری را طبق مراحل زیر انجام دهید.

- ۱- چند دقیقه قبل از شروع تیتراسیون دستگاه را روشن کنید تا گرم شود.
- ۲- معمولاً برای تیتراسیون‌های پتانسیومتری دستگاه پتانسیومتر و الکتروودها نیاز به درجه‌بندی ندارند. در صورت لزوم در دستور کار آزمایشگاه نوشته می‌شود.
- ۳- حجم مورد نیاز از محلول تیتراشونده را با پیت حجمی اندازه‌گیری و در بشر تیتراسیون بریزید.
- ۴- مگنت را شسته و آن را به آرامی در بشر بیندازید.
- ۵- بشر را روی همزن مغناطیسی قرار دهید و الکتروودها را در آن قرار دهید. بطوری که انتهای الکتروودها حدود ۲ سانتیمتر با کف بشر فاصله داشته باشند و مگنت به هنگام چرخش با الکتروودها برخورد نکند. همچنین سرعت هم‌زدن محلول را طوری تنظیم نمایید که از ایجاد حفره جلوگیری کند.
- ۶- بورت را نیز روی ظرف تیتراسیون سوار کنید.
- ۷- دستگاه پتانسیومتر را روی مد دلخواه (pH یا mV) قرار دهید. همزن را روشن کنید و pH یا پتانسیل اولیه را بخوانید.
- ۸- تیتراسیون را با افزایش حجم‌های معینی از تیتراکننده و خواندن پتانسیل یا pH ادامه دهید. تیتراکننده را در ابتدای تیتراسیون یعنی زمانی که از نقطه هم‌ارزی فاصله زیادی دارید، به مقدار زیاد بین ۰/۵ تا ۱ میلی‌لیتر و در نزدیک نقطه هم‌ارزی یعنی از هنگامی که پتانسیل یا pH رو به افزایش یا کاهش می‌گذارد تا زمانی که تقریباً ثابت شود، به مقادیر بسیار کم در حدود ۰/۱ میلی‌لیتر اضافه کنید.
- توجه: سعی کنید افزایش حجم‌ها در حوالی نقطه هم‌ارزی مساوی باشد تا محاسبات آسان‌تر شود.
- ۹- تیتراسیون را تا ۵ میلی‌لیتر پس از نقطه پایانی هم ادامه دهید.
- ۱۰- پس از پایان هر تیتراسیون الکتروودها را بشوئید و به مدت ۱۰ دقیقه در آب مقطر بگذارید تا برای تیتراسیون بعدی آماده شود.
- ۱۱- پس از پایان آزمایش الکتروودها را در آب مقطر بگذارید و دستگاه را خاموش کنید.

آزمایش ششم - پتانسیومتری اسید و باز (pH متری)

اندازه گیری pH در حین تیتراسیون برای مخلوط اسید کلریدریک و اسید استیک

مواد شیمیایی مورد نیاز	وسایل مورد نیاز
۱- پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP)	۱- پتانسیومتر
۲- شناساگر فنل فتالئین	۲- الکتروود شیشه‌ای ترکیبی
۳- سدیم هیدروکسید	۳- مگنت
	۴- همزن مغناطیسی
	۵- بشر 300 میلی لیتری
	۶- بالن حجمی 250 میلی لیتری
	۷- بورت 50 میلی لیتری
	۸- پی پت حبابدار 50 میلی لیتری
	۹- ارلن 250 میلی لیتری

۱- استاندارد سازی سود با غلظت حدودی 0.15 M

مقدار حدود 0.35 گرم از KHP را تا چهار رقم اعشار توسط ترازو و به کمک شیشه ساعت یا یک بشر کوچک توزین نموده و به طور کمی به ارلن اضافه نمایید. حدود 15 تا 20 میلی لیتر روی آن آب مقطر ریخته و تکان دهید تا کاملاً حل شود. دو قطره شناساگر فنل فتالئین به ارلن اضافه نموده و توسط محلول سود که در اختیار شما قرار داده شده است تیترا نمایید. توسط روابط هم ارزی غلظت دقیق سود را محاسبه نمایید. آزمایش را دوبار تکرار نموده و از نتایج در صورتی که اختلاف زیادی ندارند، میانگین بگیرید.

۲- آماده سازی نمونه مجهول

نمونه مجهول را در بالن 250 میلی لیتری تحویل گرفته و با دقت به حجم برسانید. محلول را خوب تکان داده تا کاملاً یکنواخت شود.

۳- تعیین مقدار مجهول

50 میلی لیتر از محلول مجهول را با استفاده از پیپت حبابدار به بشر تیترسنجی انتقال داده و تیتراسیون را انجام دهید.

به منظور دستیابی به نتایج بهتر ابتدا یکبار تیتراسیون مقدماتی انجام دهید. هدف از انجام این تیتراسیون آن است که حدود نقطه هم‌ارزی مشخص شود. در این نوع تیتراسیون حجم‌های بیشتری از تیترانت (حدود 1 میلی لیتر) در هر بار به داخل بشر اضافه می‌شود. پس از ثابت شدن عدد پتانسیومتر، آنرا یادداشت نمایید. حجمی که در آن تغییرات pH شدید است را به عنوان نقطه اکی‌والان در نظر بگیرید. توجه داشته باشید که در این آزمایش دو نقطه هم‌ارزی یکی برای اسید کلریدریک و دیگری برای اسید استیک بدست خواهد آمد. برای هر چه دقیقتر پیدا کردن نقاط هم‌ارزی، یک بار دیگر تیتراسیون اصلی را با دقت بیشتر و مصرف کمتر از محلول تیترانت در حوالی نقاط هم‌ارزی انجام دهید.

الف- نمودار pH را برحسب حجم مصرفی سود رسم نمایید و از روی حجم مصرفی سود در نقطه هم‌ارزی مقدار کل اسید کلریدریک و اسید استیک را در 250 میلی‌لیتر نمونه مجهول بر حسب mg گزارش نمایید.

ب- mg اسید کلریدریک و اسید استیک را از طریق رسم منحنی مشتق اول ($\Delta pH/\Delta mL$) نسبت به میانگین حجم‌های مصرفی سود و همچنین رسم منحنی مشتق دوم ($\Delta^2 pH/\Delta^2 mL$) نسبت به میانگین حجم‌های بدست آمده در رسم منحنی مشتق اول مجدداً محاسبه نموده و گزارش نمایید.

ج- اصول آزمایش را در ۲ تا ۴ خط بنویسید (منظور از اصول آزمایش این است که این آزمایش در یک نگاه کاملاً کلی چگونه به شما کمک می‌کند تا مقدار مجهول را تعیین نمایید).

نکته: کلیه نمودارها در نرم افزار Excel رسم شوند و پرینت آنها به گزارش کار پیوست شود.

پرسش

- ۱- چرا در روش‌های تیتراسیون pH متری نیازی به کالیبره کردن pH متر نیست؟
- ۲- در اندازه‌گیری غلظت اسید، pH متر نتایج دقیقتری می‌دهد یا معرف رنگی؟
- ۳- ساختمان الکتروود شیشه‌ای را توضیح دهید
- ۴- چرا الکتروود شیشه را باید در محلول‌های آبی نگهداری کرد؟

آزمایش هفتم - پتانسیومتری رسوبی

اندازه گیری مقدار Cl^- و I^- در نمونه مجهول از طریق پتانسیومتری رسوبی

وسایل مورد نیاز	مواد شیمیایی مورد نیاز
۱- پتانسیومتر	۱- نیترات نقره
۲- الکتروود مرجع کالومل یا نقره-نقره کلرید	۲- پتاسیم کلراید
۳- الکتروود نقره	۳- پتاسیم یداید
۴- همزن مغناطیسی و مگنت	
۵- بشر 300 میلی لیتری	
۶- بالن حجمی 250 میلی لیتری	
۷- بورت 50 میلی لیتری	
۸- پی پت حبابدار 50 میلی لیتری	

روش کار

۱- استانداردسازی محلول نیترات نقره

در این آزمایش ابتدا باید محلول استاندارد نیترات نقره تهیه نمود. برای تهیه این محلول می‌بایست از یک ماده استاندارد اولیه استفاده نمود. ماده استاندارد مورد استفاده در این آزمایش پتاسیم یدید و پتاسیم کلرید می باشد. ابتدا محلول نیترات نقره با غلظت حدود 0.1 مولار به داخل بورت منتقل می‌شود. سپس دو میلی مول از ماده پتاسیم کلراید و دو میلی مول از ترکیب پتاسیم یدید را با دقت وزن نموده و به طور کمی به بشر منتقل نمایید. حدود 100 میلی‌لیتر، آب مقطر را آهسته اضافه نمایید و هر بار بشر را تکان دهید تا نمک‌های مورد نظر کاملاً حل شوند.

الکتروودها را به پتانسیومتر متصل نموده و بر روی مد میلی‌ولت قرار دهید. مگنت را داخل بشر انداخته و همزن را روشن نمایید. توجه به این نکته ضروری است که در این آزمایش همانند آزمایش‌های قبل نیز مواظب باشید که همزن در هنگام چرخش حفره تولید نکند و همچنین به الکتروودها برخورد نکند. اگر به الکتروودها برخورد داشت مقداری آب به داخل محلول قبل از شروع تیتراسیون اضافه نمایید. در ادامه همانند آزمایش‌های قبلی عمل تیتراسیون را چندبار تکرار کنید تا نتایج دقیق تری بدست آورید. از روی نتایج بدست آمده در نقطه هم ارزی می‌توان میزان غلظت دقیق نیترات نقره را محاسبه نمود.

۲- تعیین مقدار مجهول

پس از اینکه محلول نیترات نقره استاندارد شد، محلول مجهول را که شامل هر دو آنیون است را تحویل گرفته آنرا به حجم برسانید. 50 میلی لیتر از محلول مجهول را با استفاده از پیپت حبابدار به بشر تیتراسنجی انتقال داده و تیتراسیون را انجام دهید.

به منظور دستیابی به نتایج بهتر ابتدا یکبار تیتراسیون مقدماتی انجام دهید. هدف از انجام این تیتراسیون آن است که حدود نقطه هم‌ارزی مشخص شود. در این نوع تیتراسیون حجم‌های بیشتری از تیترانانت (حدود 1 میلی لیتر) در هر بار به داخل بشر اضافه می‌شود. پس از ثابت شدن عدد پتانسیومتر، آنرا یادداشت نمایید. حجمی که در آن تغییرات پتانسیل شدید است را به عنوان نقطه اکی‌والان در نظر بگیرید. توجه داشته باشید که در این آزمایش دو نقطه هم‌ارزی یکی برای کلر و دیگری برای ید بدست خواهد آمد. برای هر چه دقیقتر پیدا کردن نقاط هم‌ارزی، یک بار دیگر تیتراسیون اصلی را با دقت بیشتر و مصرف کمتر از محلول تیترانانت در حوالی نقاط هم‌ارزی انجام دهید.

الف- نمودار پتانسیل را برحسب حجم مصرفی نقره نیترات رسم نمایید و از روی حجم مصرفی نقره در نقطه هم‌ارزی مقدار کل پتاسیم یدید و پتاسیم کلرید را در 250 میلی‌لیتر نمونه مجهول بر حسب mg گزارش نمایید.

ب- mg پتاسیم یدید و پتاسیم کلرید را از طریق رسم منحنی مشتق اول ($\Delta E/\Delta mL$) نسبت به میانگین حجم‌های مصرفی نقره و همچنین رسم منحنی مشتق دوم ($\Delta^2 E/\Delta^2 mL$) نسبت به میانگین حجم‌های بدست آمده در رسم منحنی مشتق اول مجدداً محاسبه نموده و گزارش نمایید.

ج- اصول آزمایش را در ۲ تا ۴ خط بنویسید (منظور از اصول آزمایش این است که این آزمایش در یک نگاه کاملاً کلی چگونه به شما کمک می‌کند تا مقدار مجهول را تعیین نمایید).

نکته: کلیه نمودارها در نرم افزار Excel رسم شوند و پرینت آنها به گزارش کار پیوست شود.

پرسش

- 1- حاصلضرب حلالیت نقره یدید، و نقره کلرید را از روی منحنی تیتراسیون پتانسیومتری محاسبه کنید.
- 2- پتانسیل نشان داده شده در پتانسیومتر در نقاط مختلف منحنی تیتراسیون بر اساس چه رابطه‌ای بدست می‌آید؟
- 3- در پتانسیومتری رسوبی هالیدهای ذکر شده در این آزمایش، محاسبه کنید در زمان شروع رسوب هر کدام از آنیونها چه غلظتی از آنیون قبلی در داخل محلول وجود دارد؟

آزمایش هشتم - پتانسیومتری اکسایش و کاهش

تعیین مقدار آهن (II) با استفاده از سریم (IV) استاندارد

وسایل مورد نیاز	مواد شیمیایی مورد نیاز
۱- پتانسیومتر	۱- نمک سریم آمونیوم نیترات
۲- الکتروود مرجع کالومل یا نقره-نقره کلرید	۲- اسید سولفوریک
۳- الکتروود صفحه‌ای پلاتین	۳- نمک آهن (II) سولفات
۴- همزن مغناطیسی و مگنت	
۵- بشر 300 میلی لیتری	
۶- بالن حجمی 250 میلی لیتری	
۷- بورت 50 میلی لیتری	
۸- پی پت حبابدار 50 میلی لیتری	

روش کار

۱- تهیه محلول استاندارد سریم (IV)

در این آزمایش ابتدا محلول استاندارد سریم (IV) را از نمونه جامد آن (نمک سریم آمونیوم نیترات) تهیه نمایید. نمک سریم (IV) مورد استفاده در این آزمایش یک ماده استاندارد اولیه است و لذا می‌توان با توزین مقدار مشخصی از آن، مقدار آهن را در نمونه مجهول تعیین نمود. دقت نمایید محلول سریم باید اسیدی باشد تا خاصیت اکسید کنندگی داشته باشد. به عبارت دیگر خاصیت و قدرت اکسندگی آن و حتی حلالیت آن به میزان اسیدیته محلول بستگی دارد. بنابراین، مقدار لازم جهت تهیه یک محلول 0.05 مولار از این ترکیب را محاسبه نموده و در یک بشر کوچک وزن نمایید. سپس با استفاده از 5 میلی لیتر اسید سولفوریک 1:1، نمک سریم را به یک بالن 50 میلی لیتری منتقل نمایید. جهت اطمینان از انتقال کمی نمک سریم به داخل بالن، بشر را چند مرتبه با حجم‌های حدود 2-3 میلی لیتری از آب مقطر شسته و به بالن اضافه نمایید. نمک مورد نظر باید کاملاً حل شده و از حالت کدر به رنگ زرد شفاف تبدیل شود.

۲- آماده سازی و تعیین مقدار نمونه مجهول

نمونه مجهول را در یک بالن 250 میلی لیتری تحویل گرفته به آن 10 میلی لیتر اسید سولفوریک 1:1

اضافه نموده و با آب مقطر به حجم برسانید و خوب تکان دهید. 50 میلی‌لیتر از نمونه مجهول را با استفاده از یک پپیت حبابدار به یک بشر 300 میلی‌لیتری منتقل نمایید و به آن حدود 50 میلی‌لیتر آب مقطر اضافه کنید (حجم نهایی تا 120 میلی‌لیتر برسد). الکتروود پلاتین و مرجع را به کمک گیره به پایه متصل نموده و پتانسیومتر را بر روی مد میلی‌ولت قرار دهید. مگنت را داخل بشر انداخته و همزن را روشن نمایید. توجه به این نکته ضروری است که در این آزمایش همانند آزمایش‌های قبل نیز مواظب باشید که همزن در هنگام چرخش حفره تولید نکند و همچنین به الکتروودها برخورد نکند. محلول سریم را نیز به داخل بورت منتقل نمایید. در ادامه همانند آزمایش‌های قبلی عمل تیتراسیون را یکبار به صورت سریع (اضافه نمودن حجم‌های 1 میلی‌لیتری و خواندن پتانسیل پس از هر بار افزودن محلول سریم) و یک بار به صورت دقیق (اضافه نمودن حجم‌های 0.2 میلی‌لیتری در نزدیکی نقطه هم‌ارزی) تکرار کنید تا نتایج دقیق تری بدست آورید. از روی نتایج بدست آمده در نقطه هم‌ارزی می‌توان میزان غلظت دقیق آهن (II) را در نمونه مجهول محاسبه نمود.

الف- نمودار پتانسیل را برحسب حجم مصرفی محلول سریم (IV) رسم نمایید و از روی حجم مصرفی آن در نقطه هم‌ارزی، مقدار کل نمک آهن (II) را در 250 میلی‌لیتر نمونه مجهول بر حسب mg گزارش نمایید. (حتماً فرمول، درصد خلوص و وزن فرمولی نمک مورد استفاده را از روی ظرف نمونه آن یادداشت کنید).

ب- mg نمک آهن (II) را از طریق رسم منحنی مشتق اول ($\Delta E/\Delta mL$) نسبت به میانگین حجم‌های مصرفی سریم (IV) و همچنین رسم منحنی مشتق دوم ($\Delta^2 E/\Delta mL^2$) نسبت به میانگین حجم‌های بدست آمده در رسم منحنی مشتق اول مجدداً محاسبه نموده و گزارش نمایید.

ج- اصول آزمایش را در ۲ تا ۴ خط بنویسید (منظور از اصول آزمایش این است که این آزمایش در یک نگاه کاملاً کلی چگونه به شما کمک می‌کند تا مقدار مجهول را تعیین نمایید).

نکته: کلیه نمودارها در نرم افزار Excel رسم شوند و پرینت آنها به گزارش کار پیوست شود.

پرسش

- 1- کلیه یون‌های سریم (IV) را که در محلول اسید سولفوریک می‌توانند تشکیل شوند نام ببرید.
- 2- پتانسیل نقطه اکی والان در تیتراسیون آهن (II) با سریم (IV) چه مقدار است؟

روش‌های هدایت سنجی (رسانایی سنجی)

۲-۱- روش‌های رسانایی سنجی

۲-۲- مقدمه

محلول‌های که حاوی یون‌های متحرک زیاد باشند جریان الکتریکی را به خوبی هدایت می‌کنند و محلول‌هایی که حاوی چند یون نسبتاً نامتحرک باشند جریان الکتریکی را بطور ضعیف هدایت می‌نمایند. در این شیوه کار، رسانایی محلول‌ها روش دیگری در اختیار شیمی‌دان تجزیه قرار می‌دهد که با آن می‌توان تغییرات در اجزاء سازنده محلول را آشکارسازی کرد و در نتیجه روش دیگری برای آشکارسازی نقطه پایانی فراهم می‌شود. رسانایی محلول‌ها با تعداد اندازه و بار یونها و همچنین با بعضی مشخصه‌های حلال مانند گرانش تغییر می‌کند. در نتیجه انتظار می‌رود که یون‌های گونه‌های مختلف مشارکت متفاوتی در رسانایی الکتریکی محلول معین داشته باشند، به طوریکه اگر گونه‌های یونی بر اثر انجام واکنش شیمیایی توسط گونه‌های یونی دیگر با اندازه و بار متفاوت جایگزین شوند، تغییر قابل توجهی در رسانایی الکتریکی محلول نتیجه خواهد شد.

۲-۳- تئوری آزمایش

برای اندازه‌گیری هدایت محلول‌ها از قانون اهم استفاده می‌شود. این قانون رابطه بین جریان عبوری، i (بر حسب آمپر) از یک هادی را که متناسب با پتانسیل اعمال شده، E (بر حسب ولت) و معکوس مقاومت محلول، $1/R$ (بر حسب معکوس اهم، Ω^{-1}) است بیان می‌کند.

$$i = \frac{E}{R} \text{ یا } R = \frac{E}{i}$$

یک سلول شامل دو الکتروود پلاتین قرار داده شده در یک محلول یونی به عنوان یک مدار الکتریکی معادل، جهت بیان مقاومت یا هدایت به کار می‌رود. در یک سیستم هادی متشکل، مقاومت متناسب با فاصله الکتروودها از یکدیگر (l) و متناسب با معکوس مساحت الکتروود (A) است. واحد استاندارد جهت فلزات و الکتروولت‌های هادی را مقاومت ویژه (ρ ، بر حسب اهم*سانتی‌متر) می‌نامند که مقاومت یک سانتی‌متر مکعب از ماده می‌باشد. مقاومت که بر حسب اهم بیان می‌شود عبارت است از:

$$R = \rho \times \frac{l}{A}$$

معکوس معادله بالا هدایت است و $1/\rho$ را معمولاً هدایت ویژه (k) بر حسب $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ می‌نامند. هدایت L ، را می‌توان بصورت رابطه زیر بیان کرد.

$$\frac{1}{R} = L = k \times \frac{A}{l}$$

هدایت ویژه یک محلول الکتروولت به غلظت گونه‌های یونی موجود در آن و نوع یونها بستگی دارد، لذا می‌توان هدایت یک الکتروولت را براساس غلظت بیان نمود. هدایت محلولی که شامل یک اکی‌والان گرم جسم قرار گرفته بین

دو الکتروود موازی به فاصله یک سانتیمتر باشد را هدایت اکی‌والان می‌نامند. در ۱۰۰۰ سانتیمتر مکعب از یک محلول یک نرمال، یک اکی‌والان گرم جسم وجود دارد لذا می‌توان هدایت اکی‌والان (Λ) را بصورت زیر بیان کرد:

$$\Lambda = k \frac{1000}{N} \text{ cm}^2/\text{eq.ohm}$$

هدایت یک محلول الکتروولیت برابر یا مجموع هدایت‌های یونهای موجود در آن محلول است. برای یک نمک حل شده، هدایت اکی‌والان را می‌توان بصورت زیر بیان کرد:

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_-$$

که λ_+ هدایت اکی‌والان کاتیون و λ_- هدایت اکی‌والان آنیون تشکیل دهنده نمک است. برای یک مخلوط، Λ برابر با مجموع λ_+ و λ_- هر کدام از یونها به تنهایی است.

تحرك یونها در درون پیل‌های هدایتی، از چهار نیروی متفاوت متاثر می‌شود.

۱- یکی از این نیروها، نیروی الکتریکی است که نماینده میزان تاثیر پتانسیل الکتروود بر جابجایی یون‌ها به سوی الکتروودها است. با افزایش پتانسیل الکتروود و بار یون، بر مقدار نیروی الکتریکی افزوده می‌شود.

۲- نیروی دوم، نیروی مالشی است که تابع میزان حلال‌پوشی یون‌هاست. با افزایش حلال‌پوشی، نیروی مالشی نیز افزایش یافته، جابجایی یون از لابلای ملکول‌های حلال دشوار می‌شود.

- هدایت الکتریکی محلولهای رقیق عمدتاً از دو نیروی فوق متاثر می‌شود.

- دو نیروی دیگر به نام نیروی الکتروفورزی و نیروی سست‌کنندگی در محلولهای غلیظ ظاهر می‌شوند که موجب کاهش هدایت الکتریکی اکی‌والان، متناسب با افزایش غلظت می‌شوند.

۳- نیروی الکتروفورزی، تاثیر ملکولهای حلال احاطه‌کننده یون‌های با بار مخالف یونهای اصلی بر جابجایی یون اصلی است.

۴- نیروی سست‌کنندگی نیز از تاثیر بار الکتریکی یون‌های با بار مخالف احاطه‌کننده یون اصلی بر جابجایی یون اصلی نشات می‌گیرد.

بنابراین هر اندازه محلول رقیق‌تر می‌شود اتمسفر یونی اطراف یون مورد نظر ضعیف‌تر می‌گردد و لذا تحرك یون افزایش می‌یابد (زیرا تحرك یون به دلیل مزاحمت از طرف یونهای با بار مخالف یا مشابه، کاهش می‌یابد). در یک محلول خیلی رقیق شده، (رقت بینهایت) این اثرات تخریبی دیگر مشاهده نمی‌شود و هدایت اکی‌والان به حداکثر مقدار خود می‌رسد. لذا معادله را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

هدایت اکی‌والان الکتروولیت‌های ضعیف در هر غلظت مشخص، میزانی از درجه تفکیک آن الکتروولیت بوده که با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود

$$\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda^0} \quad \Lambda_c: \text{هدایت الکتریکی در غلظت } C$$

با در دست داشتن درجه تفکیک، می‌توان ثابت یونیزاسیون الکتروولیت‌های ضعیف را از رابطه زیر محاسبه کرد.

$$K = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \quad C: \text{غلظت بر حسب مول بر لیتر}$$

افزایش یک الکترولیت به محلول الکترولیت دیگر در شرایطی که تغییر حجم قابل ملاحظه‌ای وجود نداشته باشد، هدایت محلول را تغییر می‌دهد. اگر مابین محلولهای الکترولیت واکنش صورت نگیرد، مانند افزایش پتاسیم کلرید به محلول سدیم نترات، در این صورت هدایت محلول افزایش می‌یابد. اما در حالتی که واکنشی انجام شود هدایت محلول تغییر کرده لیکن افزایش یا کاهش آن بستگی به نوع الکترولیت‌ها و محصولات واکنش دارد.

معکوس نسبت $\frac{A}{l}$ را ثابت سلول، θ می‌نامند. استفاده از الکترودهای بسیار بزرگ پلاتین بنحوی که در فاصله یک سانتی‌متر از یکدیگر، حجمی از محلول حاوی یک اکی‌والان گرم جسم را داشته باشد عملاً غیرممکن است. لذا بهتر است ثابت سلول را با الکترودهای کوچکتر با استفاده از محلولهایی با هدایت ویژه معلوم مشخص نمود. بدین منظور از محلولهای KCl استفاده می‌شود، زیرا هدایت ویژه آن با دقت بالایی اندازه‌گیری شده است. جدول زیر مقادیر k را برای محلولهای مختلفی از KCl نشان می‌دهد.

غلظت محلول KCl	هدایت مخصوص پتاسیم کلرید در دما و غلظت‌های مختلف	
	18C°	25C°
0.1000	0.011167	0.012856
0.01000	0.0012205	0.0014088

ثابت سلول، θ ، با مقاومت اندازه‌گیری شده و هدایت ویژه محلول طبق رابطه زیر در ارتباط می‌باشد،

$$\theta = k.R \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

۴-۲- کاربردهای تیتراسیون هدایت‌سنجی

یکی از کاربردهای هدایت‌سنجی در تیتراسیون کمی است. در تیتراسیون فوق از رسم هدایت محلول واقعی نسبت به حجم تیترانت استفاده می‌شود و منحنی‌های هدایت‌سنجی به دست می‌آید. شکل واقعی منحنی‌های فوق به نمونه تیتراکننده و واکنشی که در طول تیتراسیون اتفاق می‌افتد بستگی دارد. جهت افزایش صحت در تمام کارهای تیتراسیون، تصحیح مقاومت اندازه‌گیری شده به دلیل رقت توسط تیتراکننده را بایستی طبق رابطه زیر اعمال نمود:

$$R_s = \frac{V+v}{V} R_0$$

که در آن R_0 مقاومت اندازه‌گیری شده، R_s مقاومت تصحیح شده محلول، V حجم اصلی محلول و v حجم تیتراکننده اضافه شده به هنگام خواندن R_0 است. بطور معمول، چهار الی شش نقطه قبل از نقطه اکی‌والان را به دست آورده و منحنی را رسم می‌نمایند. از این روش جهت تیتراسیون محلولهای:

۱- اسید-باز قوی

۲- اسیدقوی- بازضعیف و بالعکس

۳- تیتراسیونهای رسوبی

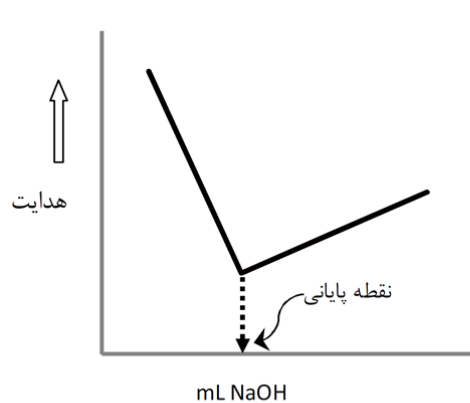
۴- تیتراسیونهای تشکیل کمپلکس

استفاده می‌شود که در زیر بعنوان مثال تیتراسیون اسید-باز قوی مورد بحث قرار گرفته است. به دلیل تحرک زیاد H^+ و OH^- یکی از بهترین نقاط پایان به هنگام تیتراسیون یک اسید قوی با یک باز قوی و بالعکس به دست می‌آید. با توجه به جدول مشاهده می‌شود که تحرک (هدایت اکی‌والان) H^+ در حدود ۵ برابر کاتیونهای دیگر و تحرک OH^- در حدود سه برابر دیگر آنیونها است.

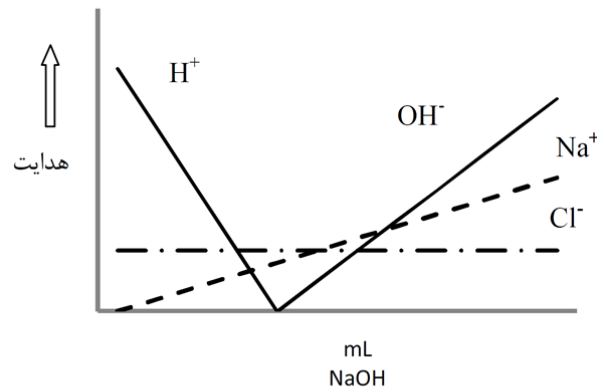
هدایت اکی‌والان تعدادی از یونها در رقت بینهایت

$\lambda^0_{\text{کاتیون}} (25C^\circ)$		$\lambda^0_{\text{آنیون}} (25C^\circ)$	
H^+	349.8	OH^-	198.6
Na^+	50.1	Cl^-	76.4
K^+	73.5	NO_3^-	71.5
NH_4^+	73.5	CH_3COO^-	40.9
Ca^{2+}	59.9	SO_4^{2-}	80.0

در روش تیتراسیون هدایت‌سنجی، هدایت الکریکی محلول در حین تیتراسیون اندازه‌گیری می‌شود. عامل تیتراکننده را به محلول اضافه کرده و در هر مرحله هدایت محلول اندازه‌گیری می‌شود. با رسم هدایت محلول نسبت به حجم تیتراکننده، منحنی تیتراسیون بدست می‌آید که از روی آن می‌توان نقطه پایانی را تعیین کرد. در شکل (۱) منحنی تیتراسیون هیدروکلریک اسید با سدیم هیدروکسید نشان داده شده است. شاخه طرف چپ منحنی نشان‌دهنده هدایت هیدروکلریک اسید بانضمام سدیم کلرید تشکیل شده و شاخه طرف راست نشان‌دهنده هدایت باز اضافی پس از نقطه اکی‌والان بانضمام سدیم کلرید موجود می‌باشد.



شکل (۱)



شکل (۲)

در شکل (۲) سهم هر یک از یونها در هدایت محلول نشان داده شده است. با استفاده از جدول هدایت یونها می توان در مورد نوع منحنی تیتراسیون پیش بینی نمود. در مثال HCl و NaOH می توان پیش بینی کرد که منحنی V شکل خواهد شد. زیرا یون هیدروژن با یون هیدروکسید به صورت آب در آمده و بجای آن یون سدیم که هدایت اکی والان کمتر دارد وارد محلول می گردد. بنابراین هدایت محلول تا نقطه اکی والان به تدریج کاهش یافته و سپس از نقطه اکی والان، افزایش NaOH هدایت محلول را افزایش می دهد.

در صورتیکه واکنش تیتراسیون کمی نباشد، منحنی تیتراسیون در نزدیکی نقطه پایانی انحناء خواهد داشت که به دلیل هیدرولیز، تفکیک شدن محصول و یا حلالیت رسوب در تیتراسیون می باشد. در چنین مواردی کافی است که دو قسمت خطی منحنی را امتداد داده و نقطه پایانی را تعیین نمود.

۲-۵- امتیازات تیتراسیون هدایت سنجی

- ۱- اسیدها یا بازهای بسیار ضعیفی را که با روشهای دیگر از جمله پتانسیومتری نمی توان در محلول آبی تیترا نمود بسهولت قابل تیتراسیون به روش هدایت سنجی هستند. همچنین مخلوط اسیدها را در بسیاری از موارد با روش هدایت سنجی بهتر از پتانسیومتری می توان اندازه گیری نمود.
- ۲- نیتراسیون هدایت سنجی را می توان در مورد محلولهای بسیار رقیق نیز بکار برد. زیرا تغییرات هدایت به مقدار قابل ملاحظه ای می باشد.
- ۳- رنگی بودن محلول هیچگونه مزاحمتی ایجاد نمی کند.
- ۴- برخلاف تیتراسیونهای پتانسیومتری و مشابه با روش آمپرومتری، اندازه گیری نزدیک به نقطه اکی والان اهمیت خاصی نداشته و در حقیقت به دلیل هیدرولیز، تفکیک شدن و یا حلالیت واکنش، این مقادیر بی ارزش هستند. با این وجود نقطه پایانی را می توان بدون در نظر گرفتن این نقاط تعیین کرد.
- ۵- از کاربردهای دیگر هدایت سنجی در محلولها، اندازه گیری هدایت مطلق محلولها به منظورهای مختلف است: تشخیص میزان خلوص آب از وجود یونهای احتمالی، مطالعه واکنشهای کمپلکس شدن و یونهای خارج از میدان کنوردیناسیون، اندازه گیری کل املاح حل شده در آب، تشخیص الکترولیت های قوی از ضعیف، بدست آوردن اطلاعات ترمودینامیکی نظیر درجه یونیزاسیون، ثابت تعادل می باشد.

آزمایش نهم - هدایت سنجی

تیتراسیون هدایت سنجی مخلوط اسیدها با باز قوی

مواد شیمیایی مورد نیاز	وسایل مورد نیاز
۱- پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP)	۱- دستگاه هدایت سنج
۲- سدیم هیدروکسید	۲- الکتروود هدایت سنج
۳- فنل فتالئین	۳- مگنت
	۴- همزن مغناطیسی
	۵- بشر 300 میلی لیتری
	۶- بالن حجمی 250 میلی لیتری
	۷- بورت 50 میلی لیتری
	۸- پی پت حبابدار 50 میلی لیتری
	۹- ارلن 250 میلی لیتری

روش کار

۱- استاندارد سازی سود با غلظت حدودی 0.15 M

مقدار حدود 0.35 گرم از KHP را تا چهار رقم اعشار توسط ترازو و به کمک شیشه ساعت یا یک بشر کوچک توزین نموده و به طور کمی به ارلن اضافه نمایید. حدود 15 تا 20 میلی لیتر روی آن آب مقطر ریخته و تکان دهید تا کاملاً حل شود. دو قطره شناساگر فنل فتالئین به ارلن اضافه نموده و توسط محلول سود که در اختیار شما قرار داده شده است تیترا نمایید. توسط روابط هم ارزی غلظت دقیق سود را محاسبه نمایید. آزمایش را دوبار تکرار نموده و از نتایج در صورتی که اختلاف زیادی ندارند، میانگین بگیرید.

۲- آماده سازی نمونه مجهول

مجهول شامل HOAC (اسید استیک) و HCl می باشد. نمونه مجهول را در بالن 250 میلی لیتری تحویل گرفته و با دقت به حجم برسانید. محلول را خوب تکان داده تا کاملاً یکنواخت شود.

۳- تعیین مقدار مجهول

50 میلی لیتر از محلول مجهول را با استفاده از پیت حبابدار به بشر تیتراسنجی انتقال داده و تیتراسیون را انجام دهید. به منظور دستیابی به نتایج بهتر ابتدا یکبار تیتراسیون مقدماتی انجام دهید. هدف از انجام این تیتراسیون آن است که حدود نقطه هم‌ارزی مشخص شود. در این نوع تیتراسیون حجم‌های بیشتری از تیترانت (حدود 1 میلی لیتر) در هر بار به داخل بشر اضافه می‌شود. پس از ثابت شدن عدد پتانسیومتر، آنرا یادداشت نمایید. حجمی که در آن تغییرات pH شدید است را به عنوان نقطه اکی‌والان در نظر بگیرید. توجه داشته باشید که در این آزمایش دو نقطه هم‌ارزی یکی برای اسید کلریدریک و دیگری برای اسید استیک بدست خواهد آمد. برای هر چه دقیقتر پیدا کردن نقاط هم‌ارزی، یک بار دیگر تیتراسیون اصلی را با دقت بیشتر و مصرف کمتر از محلول تیترانت در حوالی نقاط هم‌ارزی انجام دهید.

50 میلی لیتر از نمونه مجهول را به بشر منتقل نموده و آنرا با 50 میلی لیتر آب مقطر رقیق نمایید. مگنت را داخل آن انداخته و بر روی همزن قرار دهید. الکتروود هدایت سنجی را به پایه وصل کرده و داخل محلول قرار دهید. الکتروود را به هدایت سنج متصل کرده و آنرا روشن نمایید. از روی هدایت سنج، هدایت محلول را پس از اضافه نمودن حجم‌های یک میلی‌لیتری از سود بخوانید و تیتراسیون را ادامه دهی تا هر دو شکست در منحنی تیتراسیون ملاحظه شوند.

الف- نمودار هدایت را برحسب حجم مصرفی سود رسم نمایید و از روی حجم مصرفی سود در نقاط هم‌ارزی مقدار کل اسید کلریدریک و اسید استیک را به طور جداگانه در 250 میلی‌لیتر نمونه مجهول بر حسب mg گزارش نمایید.

ب- اصول آزمایش را در ۲ تا ۴ خط بنویسید (منظور از اصول آزمایش این است که این آزمایش در یک نگاه کاملاً کلی چگونه به شما کمک می‌کند تا مقدار مجهول را تعیین نمایید).

نکته: کلیه نمودارها در نرم افزار Excel رسم شوند و پرینت آنها به گزارش کار پیوست شود.

پرسش

۱- علت تغییرات در هر قسمت از منحنی را شرح دهید.

۲- چرا محلول‌های NaCl و HCl با غلظتهای مساوی، هدایت‌های متفاوتی دارند؟

۳- برای هر یک از تیتراسیون‌های زیر، شکل تقریبی منحنی تیتراسیون را رسم کنید:

الف- اسید سولفوریک با سود ب- اسید کلریدریک با آمونیاک ج- اسید استیک با آمونیاک د- سدیم کلرید با نیترات نقره.

۳-۱- روشهای الکترووونی

۳-۲- مقدمه

تاکنون دیده‌ایم چگونه از واکنش‌های الکتروشیمیایی خودبخود جهت اهداف تجزیه‌ای استفاده می‌شود. از اندازه‌گیری پتانسیومتری با سلولهای گالوانی (که در آنها جریان عبوری قابل چشم‌پوشی است) می‌توان جهت تعیین غلظت گونه‌ها در سلول استفاده کرد. در تیتراسیون‌های اکسایش - کاهش، از واکنش خودبخود بین گونه مورد اندازه‌گیری و تیتراشونده استفاده می‌شود. در این قسمت خواهید دید که چگونه از واکنشهای اکسایشی - کاهش غیر خودبخود که توسط منبع الکتریکی خارجی انجام می‌پذیرد در شیمی تجزیه استفاده می‌شود. مطالب این قسمت در مورد روشهای الکترووونی و کولن‌سنجی می‌باشد. در تجزیه الکترووونی گونه مورد نظر بطور کمی و بصورت جامد روی الکتروود کاتد و یا آند رسوب می‌کند. افزایش جرم الکتروود یک روش مستقیم جهت اندازه‌گیری جریان و زمان مورد نیاز جهت کامل شدن یک واکنش شیمیایی است.

۳-۳- اصول کلی الکتروولیز

الکتروولیز روشی است که در آن یک واکنش در جهت خودبخود با بکارگیری جریان الکتروویسته به پیش برده می‌شود. در این روش هرگاه جریان I برای مدت زمان t از مدار بگذرد، مقدار بار q که از هر نقطه مدار عبور می‌کند برابر است با:

$$Q = I \times t \quad \text{ثانیه: } t \quad \text{آمپر: } I \quad \text{کولمب: } Q$$

$$\text{آمپر} = \frac{\text{کولمب}}{\text{ثانیه}} \quad \text{و} \quad F = 96485 \text{ C/md} \quad \text{و} \quad \text{مول الکترون} = \frac{I \times t}{F}$$

هر گاه یک گونه در یک نیمه‌واکنش کاهش به n الکترون به ازاء هر مولکول نیاز داشته باشد، مولهای گونه فوق که در زمان t واکنش خواهد کرد برابر است با:

$$\text{مولهای واکنش کرده} = \frac{I \times t}{nF}$$

در تجزیه الکترووونی و کولن‌سنجی، ولتاژ سلول الکتروشیمیایی در اثر عبور مقدار قابل توجهی از جریان تغییر می‌کند. زیرا هر گاه جریان در سیستم جاری شود، سه عامل باعث کاهش ولتاژ خروجی یک پیل گالوانی و یا باعث افزایش ولتاژ اعمال شده مورد نیاز جهت الکتروولیز خواهد شد. این عوامل عبارتند از: پتانسیل اهمی، پلاریزاسیون غلظتی و اضافه پتانسیل.

الف- پتانسیل اهمی

هر سلولی دارای مقداری مقاومت الکتریکی است. ولتاژ مورد نیاز جهت عبور جریان (یونها) از درون سلول را پتانسیل اهمی می‌گویند که از قانون اهم به دست می‌آید.

$$E = IR \quad \text{اهمی}$$

که در آن I شدت جریان و R مقاومت پیل می‌باشد. در یک سلول گالوانی در حال تعادل به دلیل اینکه $I=0$ می‌باشد پتانسیل اهمی وجود ندارد. هر گاه از سلول جریان عبور نماید، ولتاژ سلول کاهش می‌یابد زیرا قسمتی از انرژی آزاد که توسط واکنش شیمیایی ایجاد شده است صرف غلبه بر مقاومت خود سلول خواهد شد. ولتاژ به کار

گرفته شده برای یک پیل الکترولیتیک بایستی به اندازه‌ای بزرگ باشد تا انرژی آزاد واکنش شیمیایی را تامین نماید و همچنین بر مقاومت سلول نیز غلبه کند.

ب- پلاریزاسیون غلظتی

این نوع از پلاریزاسیون زمانی به وجود می‌آید که سرعت رسیدن یونها به سطح الکتروود برای انجام واکنش الکتروشیمیایی برابر با سرعت مصرف شدن آنها در سطح الکتروود نیست. اگر غلظت یون در سطح الکتروود با نماد $[X]_s$ و یون در داخل توده محلول با نماد $[X]_0$ نشان داده شود آنگاه وجود پلاریزاسیون غلظتی بدین معنی است که $[X]_s \neq [X]_0$. در یک سلول گالوانی پلاریزاسیون غلظتی ولتاژ را به کمتر از مقدار مورد انتظار در غیاب پلاریزاسیون غلظتی کاهش می‌دهد. و در الکتروود اندازه ولتاژ مورد نیاز جهت الکتروود را افزایش می‌دهد. عواملی که باعث حرکت یونها به سطح الکتروود و یا از سطح الکتروود به سمت توده محلول می‌شوند، عبارتند از: نفوذ، به هم خوردن محلول و جاذبه الکتریکی هستند. افزایش دما باعث افزایش سرعت نفوذ می‌شود و لذا از پلاریزاسیون غلظتی می‌کاهد. بهم زدن مکانیکی عامل موثری در انتقال گونه در درون پیل می‌باشد. افزایش قدرت یونی باعث کاهش نیروهای الکتریکی بین یونها و الکتروود می‌شود. این عوامل همگی می‌توانند درجه پلاریزاسیون را تحت تأثیر قرار دهند. اگر چه، بزرگتر کردن سطح الکتروود می‌تواند باعث عبور جریان بیشتری بدون پلاریزاسیون شود.

ج- اضافه پتانسیل

حتی در غیاب پلاریزاسیون غلظتی و با در نظر گرفتن پتانسیل اهمی، ولتاژ سلولهای الکتروشیمیایی معمولاً مقادیری غیر قابل انتظار بدست می‌دهند. خیلی از الکتروودها نیاز به ولتاژی کمتر از ولتاژ مورد نظر را برای ما تولید می‌کنند. اختلاف بین ولتاژ مورد انتظار (بعد از در نظر گرفتن افت IR و پلاریزاسیون غلظتی) و ولتاژ اعمال شده را اضافه پتانسیل می‌نامند. به همان سرعتی که شما خواهان انجام یک واکنش الکتروودی هستید، اضافه پتانسیل بزرگتری را بایستی اعمال کنید.

اضافه پتانسیل را می‌توان به سطح انرژی فعال‌سازی برای واکنش الکتروودی نسبت داد. انرژی فعال‌سازی برای هر واکنش شیمیایی سدی است که بایستی قبل از تبدیل واکنش‌گرها به محصولات بر آن غلبه کرد. در اثر افزایش دما، مولکولهای بیشتری انرژی کافی خواهند داشت تا بر سد فوق غلبه کنند و واکنش سریعتر جلو رود. اضافه پتانسیل، ولتاژ مورد نیاز جهت ثابت نگه‌داشتن سرعت مناسب برای انتقال الکترون است. اگر سرعت بزرگتری مد نظر باشد، اضافه پتانسیل را بایستی بزرگتر انتخاب کرد. لذا دانسیته جریان (A/m^2) با افزایش اضافه پتانسیل، افزایش می‌یابد. زیرا اضافه پتانسیل یک پدیده سینتیکی است و بهمین دلیل آن را پلاریزاسیون سینتیکی نیز می‌نامند. اضافه پتانسیل به نوع الکتروود نیز بستگی دارد. زیرا انرژی پتانسیل یک الکترون به نوع فلزی که در آن قرار گرفته وابسته می‌باشد. همچنین اضافه پتانسیل به چگونگی برهم‌کنش واکنش‌گر با سطح فلز بستگی دارد. اضافه پتانسیل با افزایش دما کاهش می‌یابد.

۳-۴- تجزیه الکترووونی

در تجزیه الکترووونی، گونه به طریق الکتریکی بصورت جامد روی یک الکتروود رسوب می‌کند. افزایش جرم الکتروود به ما می‌گوید که چه مقدار گونه وجود داشته است. ابزار مورد نیاز جهت تجزیه الکترووونی در شکل زیر داده شده است. از الکتروود فوق به این دلیل استفاده می‌شود که دارای سطح تماس بزرگی می‌باشد و از نظر شیمیایی خنثی است.

اما از کجا باید متوجه شد که یک الکتروولیز به طور کامل انجام گرفته است؟ یک راه، مشاهده ناپدید شدن رنگ محلول به دلیل حذف یون رنگی (نظیر Cu^{2+} و Co^{2+}) است. راه دیگر که اغلب اوقات، نه همیشه، از آن استفاده می‌شود، سطح کاتد قرار گرفته در محلول در طول الکتروولیز است. وقتی که معتقد شدید که واکنش کامل شده است، سطح بشر را بالا آورید یا با اضافه کردن آب، سطح تازه الکتروود را در محلول فرو برید. پس از انجام الکتروولیز اضافی در مدت زمان مشخص (حدود ۱۵ دقیقه) آیا سطح جدیدی از الکتروود که وارد محلول شده دارای رسوب است یا نه. در صورت وجود رسوب، روش کار را دوباره ادامه بدهید. در غیر اینصورت الکتروولیز بطور کامل انجام شده است. روش سوم، گرفتن نمونه کوچکی از محلول و انجام آزمایش کمی بر روی گونه مورد آنالیز است. تجزیه الکتروولیز به هنگام الکتروولیز یک گونه در یک محلول که از دیگر اجزاء جدا شده است، ساده‌تر می‌باشد. در عمل ممکن است اجزاء دیگر الکتروود فعال در محلول وجود داشته باشد که با رسوب کردن همراه گونه مزاحمت ایجاد می‌کنند. حتی خود حلال (آب) الکتروفعال است زیرا در ولتاژ مناسب بالا، به $\text{H}_2 + \text{O}_2$ تجزیه می‌گردد. اگر چه این گازها از محلول خارج می‌شوند، ولی وجود آنها در سطح الکتروود در رسوب‌گیری جامدات مزاحمت ایجاد می‌کند. بدلیل این پیچیدگی‌ها، کنترل پتانسیل الکتروود عامل مهمی در موفقیت آمیز بودن یک تجزیه وزنی می‌باشد.

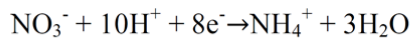
۳-۵- انواع روشهای الکتروولیز بر اساس نوع جریان و ولتاژ اعمالی

الف- الکتروولیز در ولتاژ ثابت

در حال حاضر ما می‌دانیم که ولتاژ محاسبه شده برای یک سلول ساده برگشت‌پذیر بایستی طوری تکمیل شود که شامل مشارکت پتانسیل اهمی و اضافه پتانسیل نیز باشد.

$$E_{\text{اضافه پتانسیل}} = E_{\text{کاتد}} - E_{\text{آند}} - IR$$

فرض کنید که ولتاژ اعمال شده در یک مقدار ثابت نگه داشته شود. به عنوان مثال می‌توان ۰/۱ مولار Cu^{2+} در ۱ مولار HNO_3 را در ۲- ولت الکتروولیز نمود. با رسوب کردن Cu(s) ، غلظت Cu^{2+} در محلول کاهش می‌یابد. نهایتاً مقدار کمی Cu^+ در محلول وجود خواهد داشت و Cu^{2+} نخواهد توانست به سرعت روی کاتد انتقال یابد تا جریان اولیه پیل ثابت بماند. به همین دلیل جریان کاهش می‌یابد، پتانسیل اهمی و اضافه پتانسیل نیز در معادله بالا کاهش می‌یابد. مقدار $E_{\text{آند}}$ به این دلیل که غلظت حلال قابل اکسایش در سطح آند زیاد است، ثابت می‌ماند (به یاد آورید که واکنش اکسایش در آند $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2$ است). حال اگر $E_{\text{اعمال شده}}$ و $E_{\text{آند}}$ ثابت باشند و IR و اضافه پتانسیل از نظر مقدار کاهش یابند، $E_{\text{کاتد}}$ بایستی منفی‌تر شود تا تساوی ریاضی حفظ گردد. مقدار $E_{\text{کاتد}}$ پیوسته کاهش می‌یابد و آنقدر منفی‌تر می‌شود که H^+ به H_2 احیاء می‌شود. تشکیل H_2 در اغلب اوقات، رسوب تشکیل شده در کاتد را خرد کرده و با ایجاد نقص در الکتروود، آنرا سست می‌کند. برای جلوگیری از منفی‌تر شدن پتانسیل کاتدی بحدی که یونهای دیگر کاهش یابند. دی‌پلاریزر کاتدی نظیر NO_3^- به محلول اضافه می‌شود. دی‌پلاریزر کاتدی راحت‌تر از H^+ احیاء می‌شود و محصول بدون ضرری را تولید می‌کند.

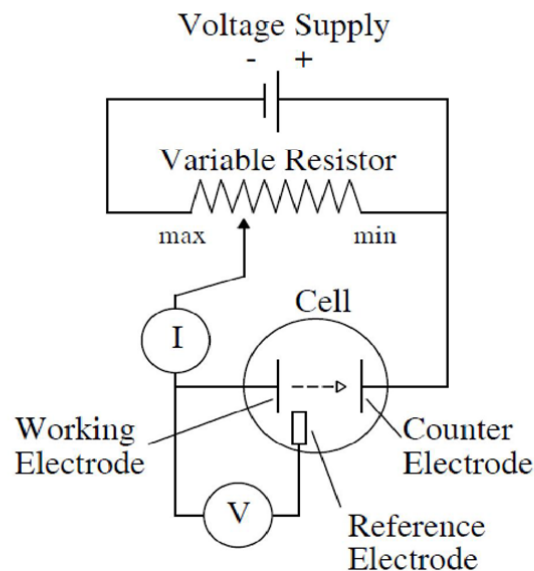


ب- الکترولیز در جریان ثابت

الکترولیز در جریان ثابت، الکترولیزی با کمترین انتخابگری می‌باشد. پلاریزاسیون غلظتی در صورتی که ولتاژ اعمال شده ثابت باشد، جریان را کاهش می‌دهد. جهت ثابت ماندن جریان، مقدار ولتاژ اعمال شده بایستی بطور مداوم افزایش داده شود. پتانسیل کاتد سریعاً خیلی منفی می‌شود تا جاییکه به یک حد ثابت برسد که احیاء H^+ یا دی‌پلاریزر کاتدی صورت پذیرد کاهش گونه مورد نظر نیز همچنان ادامه می‌یابد.

ج- الکترولیز در پتانسیل کنترل شده

مشاهده نمودیم که به هنگام استفاده از الکترولیز در ولتاژ ثابت و یا در جریان ثابت انتخابگری وجود ندارد. در هر دو روش، پتانسیل کاتدی منفی و منفی‌تر می‌شود تا جایی که گونه‌هایی بجز گونه مورد تجزیه، کاهش می‌یابند. به منظور غلبه بر این مشکلات و افزایش انتخابگری از یک سلول سه الکترودی (مطابق شکل) می‌توان جهت ثابت نگه‌داشتن پتانسیل کاتد استفاده نمود.



<http://www.cem.msu.edu/~cem333/Week12.pdf>

الکترودی که واکنش مورد نظر روی آن انجام می‌شود را الکترود کار می‌نامند. از الکترود کالومل بعنوان الکترود مرجع جهت اندازه‌گیری پتانسیل الکترود کارگر استفاده می‌شود. الکترود سوم (پشتیبان کمکی شدت جریان الکترود کارگر) را الکترود کمکی می‌نامند. جریان قابل توجهی بین الکترود کارگر و کمکی به جریان می‌افتد و از جریان عبوری از الکترود مرجع صرف‌نظر می‌شود. در الکترولیز به روش پتانسیل کنترل شده، ولتاژ اعمال شده بین الکترود کارگر و کمکی تغییر می‌کند درحالی که ولتاژ بین الکترودهای کارگر و مرجع ثابت است. لذا پتانسیل کاتد با استفاده از یک وسیله الکتریکی بنام پتانسیواستات در مقدار ثابتی نگه‌داشته می‌شود.

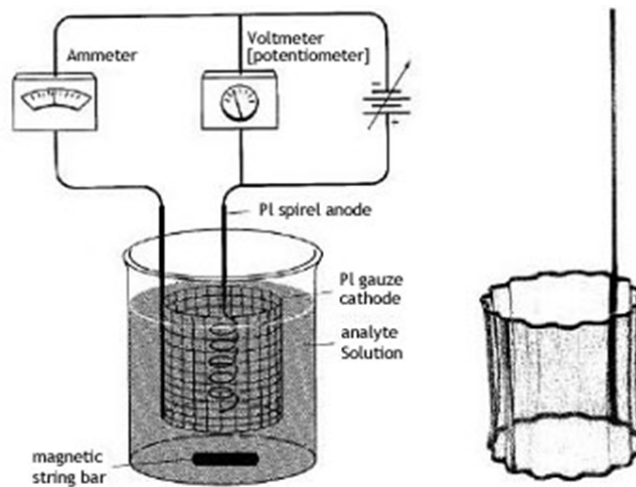
آزمایش دهم - الکتروگراویمتری

اندازه گیری مس به روش الکترو وزنی

مواد شیمیایی مورد نیاز	وسایل مورد نیاز
۱- محلول اسید نیتریک غلیظ	۱- الکتروود توری پلاتین استوانه ای شکل
۲- محلول اسید سولفوریک غلیظ	۲- الکتروود پلاتین ماریچ
۳- استن یا الکل	۳- دستگاه الکتروگراویمتر
	۴- هیتر استیرر و مگنت
	۵- بشرپایه بلند
	۶- پیپت مدرج 10 میلی لیتر
	۷- چراغ بونزن

روش کار:

ابتدا شیشه ساعت خود را شسته و آنرا در داخل آون قرار دهید تا خشک شود. سپس آنرا تحویل مسئول آزمایشگاه داده تا نمونه مجهول را به شما تحویل دهد) توجه داشته باشید نمونه مجهول در این آزمایش به صورت پودر می باشد. نمونه را تحویل گرفته و به داخل بشر انتقال دهید. سپس در زیر هود آزمایشگاه 3 میلی لیتر محلول (1:1) اسید نیتریک : آب به داخل آن اضافه نمایید تا مس در داخل بشر حل شود. اگر در این حالت مقداری مس حل نشده باقی ماند، توسط هیتر کمی آنرا حرارت دهید تا کاملاً مس حل شود. در ادامه 2 میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ به آن اضافه نمایید و شدیداً بجوشانید تا بخارهای قهوه ای آزاد شود. سپس نمونه را تا حدود 75 میلی لیتر رقیق کرده و پس از سرد شدن، به کنار دستگاه الکتروولیز انتقال دهید. الکترودها را تحویل گرفته و مانند شکل و اطلاعات زیر، سل الکتروولیز را آماده سازید.



نحوه استفاده از الکترودها

الکترودهای مورد استفاده در الکترولیز باید عاری از هر گونه چربی باشند در غیر اینصورت نمی‌توان رسوب بهم چسبیده بدست آورد. به همین دلیل، هیچوقت نباید سطح مورد نظر برای رسوب دادن را با انگشتان دست لمس کرد، بلکه همیشه باید با سیم پلاتینی یا یک میله متصل به بدنه اصلی الکتروود جابجا شود. با حرارت دادن الکترودهای پلاتینی روی شعله چراغ بونزن می‌توان آنها را به راحتی عاری از چربی کرد. قبل از بکارگیری الکترودها باید هر گونه رسوب قبلی را از آنها جدا کرد و به دقت تمیز نمود. رسوبهای مس، نقره، کادمیم، حیوه و تعداد زیادی از فلزات دیگر را می‌توان به طریق زیر از بین برد:

الکتروود را در نیتریک اسید (1:1) فرو برده و سپس با آب مقطر آبکشی کنید. بعداً آن را به مدت 5 تا 10 دقیقه در نیتریک اسید (1:1) بجوشانید. در پایان الکتروود را از محلول اسید خارج کرده و با آب شستشو دهید.

کاتد را ابتدا با دقت چهار رقم اعشار وزن نمایید. سپس آند و کاتد را به گیره و پایه متصل نمایید. وقتی کلیدها در موقعیت خاموش باشند، آند را به قطب مثبت الکتروآنالیز متصل کرده و کاتد از قبل توزین شده را به قطب منفی آن وصل کنید. یک میله همزن مغناطیسی به داخل بشر نمونه انداخته و بشر را وضعیتی قرار دهید که الکترودها تا حدود نصف از بالا به درون محلول فرو رفته باشند. مواظب باشید که آنها با میله مغناطیسی برخورد نداشته باشند. الکترولیز را در ولتاژ 3 ولت و جریان 2 آمپر انجام دهید. الکترولیز را تا ناپدید شدن رنگ محلول ادامه دهید و برای اینکه از اتمام الکترولیز مطمئن شوید مقداری آب مقطر به داخل بشر اضافه کرده و 10 دقیقه

دیگر نیز الکترولیز را ادامه دهید. اگر پس از گذشت زمان، مس بیشتری در سطح تازه غوطه ور شده رسوب نکرد، الکترولیز به پایان رسیده و می‌توان آنرا متوقف نمود.

نکته مهم:

قبل از قطع کردن جریان، ابتدا الکترودها را به همراه گیره تدریجاً از محلول خارج نموده، سپس رسوب مس را با آب آبغشان کاملاً شستشو دهید. بعد از اینکه الکترودها از محلول خارج شدند و شستوشو انجام شد، جریان را قطع کنید. کاتد را در داخل بشر حاوی آب مقطر، سپس در استن یا الکل فرو برده و برای 2 تا 3 دقیقه در 110 درجه سانتیگراد خشک کنید). خشک کردن طولانی رسوب مس موجب اکسایش آن خواهد شد. کاتد را سرد کرده و توزین کنید.

پس از اتمام کار، الکترودها را در اسید نیتریک گرم و غلیظ تمیز کرده، با آب و استن آبکشی و سپس خشک کنید.

پس از خشک شدن کاتد آنرا مجدد با دقت وزن کنید. اختلاف وزن مربوط به مس می‌باشد. این عدد را در گزارش کار گزارش نمایید.

پرسش‌ها

- ۱- چرا کاتد یک الکترودها با سطح زیاد و آند یک الکترودها با سطح کم است؟
- ۲- علت اضافه نمودن اسید سولفوریک چیست؟
- ۳- چرا نمی‌توان از الکترودهای مس، روی یا حیوه به جای پلاتین استفاده نمود؟
- ۴- عوامل خطا در این آزمایش کدامند؟
- ۵- کلیه فعل و انفعالات کاتدی و آندی را بنویسید.