

فهرست مطالب:

..... مقدمه:

..... فصل اول: روش های آنالیز وزنی تجزیه و تیتراسیون رسوبی

..... فصل دوم: اسیدها و بازها

..... فصل سوم: کمپلکس ها و تیتراسیون های کمپلکسومتری

..... فصل چهارم: الکتروشیمی تجزیه ای

www.nokhbegaan.com

مقدمه

باتوجه به اهمیت درس شیمی تجزیه در کنکور کارشناسی ارشد رشته‌های شیمی دارویی و کنترل مواد خوراکی و آشامیدنی و کنکور دکتری کنترل دارو و از طرفی حجم بالای مطالب رفرنس اصلی بر آن شدیم تا با نگارش مجموعه‌ای منسجم، فشرده و در عین کامل بودن با همراه کردن مثال‌های مناسب راه مطالعه این درس را بر داوطلبان این آزمون‌ها هموار سازیم. نویسندگان سعی کرده با اقتباس از تجربه سال‌ها تدریس خویش مجموعه‌ای روان و سهل آموز را جمع اوری سازد تا دغدغه دشواری‌های این درس کم تر برای داوطلبان ملموس باشد.

جزوه حاضر تحت عنوان جزوه طلایی شیمی تجزیه جهت استفاده متقاضیان ادامه تحصیل در رشته‌های علوم پزشکی و همینطور شیمی دارویی، طراحی شده تا بتواند به طور دقیق تر و با ارائه روش‌ها و ذکر مثال‌های مناسب، نقشه راه مناسبی برای دانشجویان متقاضی ادامه تحصیل در مقاطع بالاتر، در آزمونهای کنکور سراسری فراهم سازد.

منابع اصلی مورد استفاده در تهیه این جزوه کتاب شیمی تجزیه اسکوگ، وست و هالر (انتشارات مرکز نشر دانشگاهی) و کتاب شیمی تجزیه کریستین (انتشارات دانشگاه گیلان) می باشند. در تهیه این جزوه سعی شده است که مطالب به صورت ساده و کاربردی بیان شود و در بخش‌هایی از فصول جزوه که نیاز بوده است، پس از بیان موضوع اصلی جهت درک بهتر مطلب، نمونه سئوالاتی نیز طرح شده است. از طرفی در پایان هر فصل سئوالاتی به همراه جواب ارائه شده است که مهارت و توانایی دانشجویان در حل مسأله را افزایش می دهد. در این جزوه سعی شده است مطالب به صورت کاملاً مختصر و در عین حال جامع و مفید بیان شود تا دانشجویان با صرف زمان کافی و مناسب خود را آماده آزمون نهایی نمایند.

اساس کار با جزوه طلایی شیمی تجزیه به نحوی باشد که ابتدا تئوری مطالب را به دقت مطالعه نموده و سپس با استفاده از فرمول‌های ارائه شده نسبت به حل مسائل ارائه شده در متن و همینطور پایان فصل اقدام گردد. مطالعه دقیق متن جزوه و همین طور فرمول‌ها و تکنیک‌های ارائه شده در متن به فرد کمک می کند تا با خواندن دقیق صورت مسأله اقدام به حل صحیح سئوال مربوطه نماید و سپس جواب بدست آمده را با جواب ارائه شده در جزوه مقایسه نماید. این کار به دانشجویان کمک می کند که علاوه بر بدست آوردن هنر حل مسأله، خود را در شرایط آزمون قرار دهد و همین طور سرعت عمل خود برای حل مسأله را نیز افزایش دهد.

دانشجویان عزیز باید سعی کنند تمام فصول ارائه شده در جزوه را بطور کامل مطالعه نمایند تا نتیجه خوبی در آزمون حاصل شود اگرچه فصول ۱ و ۲ دارای درجه اهمیت بیشتری بوده و تعداد سئوالات طرح شده در کنکور سالهای گذشته از این فصول دارای تکرار بیشتری بوده است. البته برای حصول نتایج بهتر و فهم بیشتر جزوه باید دانشجویان تسلط خوبی به شیمی عمومی داشته باشند تا علاوه بر حفظ پیوستگی مطالب، از نکات ارائه شده در جزوه شیمی عمومی جهت حل مسائل شیمی تجزیه بهره گرفته شود.

من الله توفیق

فصل اول: روش های آنالیز وزنی تجزیه و تیتراسیون رسوبی

مقدمه ای بر شیمی تجزیه

شیمی تجزیه علم جداسازی، شناسائی و تعیین مقدار نسبی اجزای سازنده یک نمونه از ماده می باشد. شیمی تجزیه بطور کلی به دو صورت کمی و کیفی تقسیم بندی می شود که قبل از مرحله کمی باید آنالیز کیفی صورت پذیرد. در آنالیز کمی معمولا پارامترهایی مانند وزن یا حجم نمونه اندازه گیری می شوند یا اینکه کمیتی که با یکی از این دو ویژگی ماده در ارتباط است اندازه گیری می شود. مراحل اصلی تجزیه کمی عبارت است از :

۱- انتخاب روش تجزیه ای: یکی از موارد مهم در انتخاب روش، میزان صحت مورد نظر در نتایج می باشد. علاوه بر این مقرون به صرفه بودن از نظر اقتصادی و تعداد نمونه و پیچیدگی نمونه نیز باید مورد توجه قرار گیرند.

۲- نمونه برداری: نمونه ای که برای انجام آزمایش انتخاب می شود باید معرف کل نمونه باشد.

۳- تهیه نمونه آزمایشگاهی: برای تهیه نمونه آزمایشگاهی باید ابتدا کارهایی بر روی نمونه صورت پذیرد از قبیل آسیاب کردن نمونه برای همگن تر شدن نمونه و یا اندازه گیری رطوبت نمونه و در صورت امکان خشک کردن نمونه نیز انجام شود.

۴- استفاده از نمونه های همتا: نمونه های همتا قسمت هایی از ماده هستند که از نظر مقدار تقریبا با هم برابرند و همزمان و بر اساس یک روش یکسان تجزیه می شوند. اکثر آزمونها بر روی چند نمونه همتا که وزن یا حجم دقیق آنها تعیین شده است، صورت می پذیرد. همتا سازی سبب افزایش سطح اطمینان نتایج می شود.

۵- تهیه محلول نمونه، معمولا اکثر آنالیزها بر روی محلول نمونه انجام می شود. در اینجا لازم است که حلال مناسبی برای حل کردن سریع کل نمونه (نه فقط آنالیت که جزء مورد نظر در آنالیز یک نمونه می باشد) انتخاب گردد.

۶- حذف عوامل مزاحم: در نمونه ممکن است گونه ای غیر از آنالیت وجود داشته باشد که جواب آنالیز را تحت تأثیر منفی قرار دهد و خطا در نتایج ایجاد کند. این گونه ها، عوامل مزاحم یا تداخل کننده می باشند. البته روش هایی هستند که برای یک یون خاص بصورت ویژه عمل می کنند. برخی روش ها هم برای تعداد کمی آنالیت جوابگو هستند که گزینش پذیر نامیده می شوند.

۷- کالیبراسیون و اندازه گیری: در روشهای تجزیه ای مختلف، پارامتر خاصی (x) اندازه گیری می شود که با غلظت آنالیت در ارتباط قرار دارد. این خاصیت باید معین باشد و تکرارپذیری خوبی نیز داشته باشد. معمولاً رابطه غلظت (C) با پارامتر به صورت $x=kC$ می باشد و k در آن عدد ثابتی است. K معمولاً با ترکیبات استاندارد و بصورت تجربی تعیین می شود. فرآیند تعیین k به کالیبراسیون (درجه بندی) معروف می باشد.

۸- محاسبه نتایج: در این مرحله محاسبه غلظت آنالیت به کمک داده های خام آزمون و با استفاده از استوکیومتری واکنش شیمیائی انجام می شود.

۹- ارزیابی نتایج و برآورد میزان اطمینان نتایج: معمولاً از روشهای آماری برای تعیین عدم قطعیت نتایج بدست آمده استفاده می شود.

سؤال: مراحل انجام آنالیز کمی در کدام گزینه به درستی نشان داده شده است؟ (ارشد ۱۴۰۱)

الف) انتخاب آنالیت، انتخاب روش، نمونه برداری، کالیبراسیون، انجام روش و محاسبه نتایج

ب) انتخاب آنالیت، نمونه برداری، انتخاب روش، کالیبراسیون، انجام روش و محاسبه نتایج

ج) نمونه برداری، انتخاب آنالیت، کالیبراسیون، انتخاب روش، انجام روش و محاسبه نتایج

د) انتخاب روش، انتخاب آنالیت، نمونه برداری، کالیبراسیون، انجام روش و محاسبه نتایج

پاسخ گزینه (الف) /

روش های تجزیه ای مبتنی بر اندازه گیری جرم:

۱- **وزن سنجی رسوبی:** آنالیت از محلول نمونه به صورت رسوب جدا می شود و به ترکیب شناخته شده ای تبدیل می شود که قابل وزن کردن باشد.

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

۳- **وزن سنجی الکتریکی:** آنالیت به کمک جریان الکتریسیته روی یک الکترود ته نشین می شود. سپس از جرم این محصول برای اندازه گیری غلظت آنالیت به کار می رود.

۴- **تیتراسیون وزن سنجی:** جرم واکنش دهنده با غلظت معلوم که برای واکنش کامل با آنالیت به کار می رود، برای تعیین غلظت آنالیت مورد نیاز است.

۵- **طیف سنجی جرم اتمی:** یک طیف سنج جرمی را برای جدا کردن یون های گازی تشکیل دهنده از عناصر تشکیل دهنده نمونه به کار می برد. سپس غلظت یون های حاصله با اندازه گیری جریان الکتریکی تولید شده بر سطح یک آشکارساز یونی تعیین می شود.

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

خواص رسوب های واکنش گرهای رسوب دهنده

عامل رسوب دهنده در روش وزنی به دو حالت وجود دارد: ۱- واکنش گر ویژه که فقط با یک گونه خاص واکنش می دهد (حالت ایده آل) ۲- واکنش گر پذیر که عمومیت بیش تری دارد. و با تعداد محدودی از گونه ها واکنش می دهد. واکنش گر رسوب دهنده ایده آل علاوه بر ویژه بودن و گزینش پذیری باید به آنالیت محصولی بدهد که:

۱- به راحتی صاف شده و از ناخالصی ها شسته شود.

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

۳- با ترکیبات هوا واکنش ندهد.

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

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

نکته: ویژگیهای یک رسوب خوب: انحلال پذیری کم - سهولت صاف پذیری و شستشوی راحت - عدم واکنش پذیری - دارا بودن ترکیب معلوم پس از خشک کردن

رسوب های بلوری

رسوب های بلوری راحت تر از کلوئیدای لخته شده، صاف و خالص سازی می شوند. همچنین اندازه ذرات بلوری منفرد و در نتیجه قابلیت صاف شدن آنها تا حدی قابل کنترل است.

رسوب های کلوئید

ذرات منفرد کلوئیدی آن قدر کوچک اند (10^{-6} - 10^{-3} میلی متر) که با صافی های معمولی صاف نمی شوند. همچنین حرکات براونی از رسوب کردن آنها (در اثر گرانش) جلوگیری می کند. اما با لخته شدن یا انباشتگی می توان ذرات منفرد کلوئیدها را صاف نمود و به توده ای به شکل و غیر بلورین تبدیل کرد تا از محلول به صورت رسوب جدا شود.

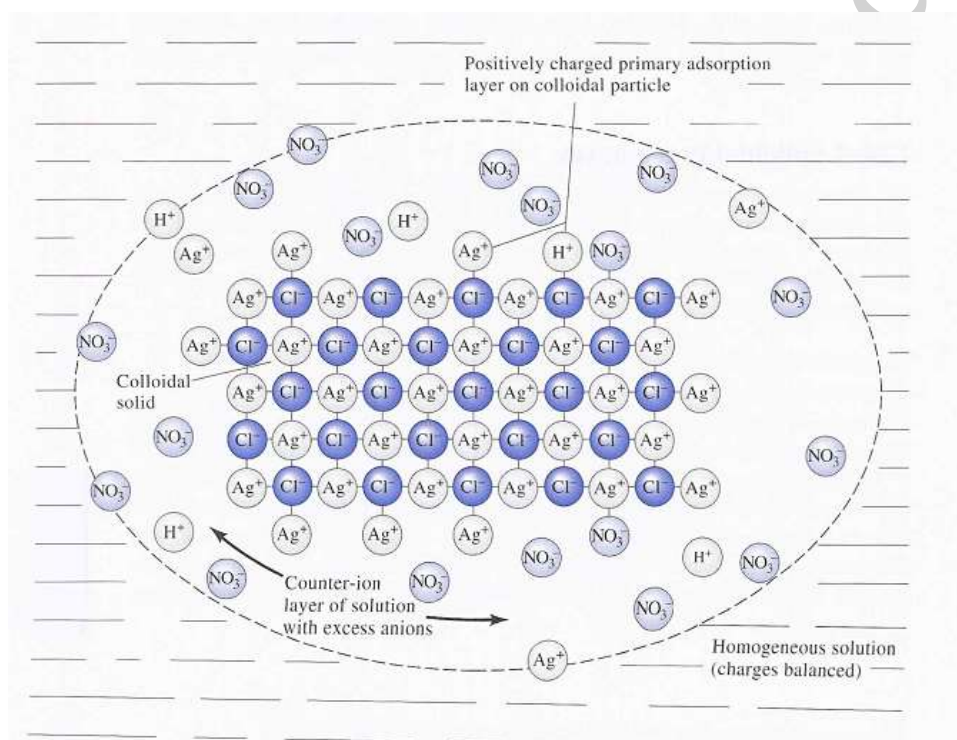
نکته: یک کلوئید در واقع توسط جذب یون های موجود در محلول بر روی سطح ذره تشکیل می شود. بر اثر جذب سطحی یون ها ذرات باردار شده و بار مشابه روی سایر ذرات را دفع می کند (ذرات هم بار). لذا از به هم پیوستن ذرات جلوگیری می شود. اکثر سولفیدها و اکسیدهای آبدار از نوع رسوب های کلوئیدی می باشند.

نکته: کلرید نقره ($AgCl$) علیرغم اینکه دارای انحلال پذیری مولی در حد سولفات باریم (رسوب دانه درشت) است و انتظار می رود که رسوب بلوری باشد ولی جزو رسوب های کلوئیدی به شمار می آید.

لخته شدن کلوئیدها

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

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



ذره کلرید نقره کلوئیدی معلق در محلول نقره نیترات

افزودن الکترولیت در برخی موارد تأثیر منفی بر تشکیل رسوب نیز دارد و می‌تواند سبب انحلال بیشتر رسوب گردد مگر مواردی که دارای یون مشترک با رسوب باشد می‌تواند از انحلال رسوب جلوگیری کند.

والختی کلوئیدها

هنگامی که ذرات کلوئید شده با آب شسته می‌شوند، به علت خارج شدن الکترولیت از مایع درونی بین ذرات لخته شده، حجم لایه یونی مخالف افزایش پیدا کرده و کلوئیدها دوباره باردار و درون محلول پاشیده می‌شوند.

راه حل مناسب برای جلوگیری از این فرایند شست و شوی رسوب با یک محلول الکترولیت فرار، مانند HNO_3 است که در مراحل خشک کردن رسوب با حرارت تبخیر شده و خارج گردد.

۱- جذب سطحی: این پدیده بیش تر روی رسوب‌های کلوئید اثر می‌گذارد (درحالی‌که در رسوب‌های بلوری اثر قابل توجهی ندارد) و سبب ته نشین شدن ترکیب حل شونده به صورت ناخالصی سطحی می‌شود. در حقیقت این نوع هم‌رسوبی در مورد رسوب‌های کلوئیدی لخته شده که مساحت سطح ویژه بالایی دارند رخ می‌دهد و در اثر فرآیند جذب سطحی ذرات روی سطح رسوب اتفاق می‌افتد.

نظیر آلودگی رسوب نقره کلرید به نقره نیترات. جذب سطحی را می‌توان توسط فرایندهای هضم، شستشوی رسوب و رسوب‌گیری مجدد کاهش داد.

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

۲- تشکیل بلور مخلوط (کریستال مختلط)

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

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

۳- احتباس (محبوس)

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

۴- گیر اندازی مکانیکی (مندرج)

این رویداد وقتی اتفاق می افتد که بلورها در طی رشد به هم نزدیک ترند. چند بلور با یکدیگر رشد می کنند و در حین این عمل بخشی از محلول در قسمت کوچک به دام می افتد. سرعت کم تشکیل رسوب (فوق اشباع نسبی کم)، هضم و رسوب گیری مجدد منجر به کاهش این نوع ناخالصی می شوند.

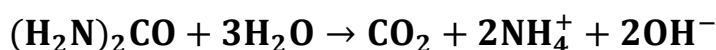
خطاهای هم رسوبی

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

رسوب گیری از محلول همگن

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

مثلاً اوره اغلب برای رسوب گیری همگن کاتیون هایی به کار می رود که هیدروکسیدهای کم محلول تشکیل می دهند.



نکته: واکنش گرهای رسوب دهنده آلی که ترکیبات غیر یونی تولید می کنند، اغلب دارای زوج الکترون های ناپیوندی هستند که آن را با کاتیون ها به اشتراک گذاشته و حلقه های پنج یا شش عضوی ایجاد می کنند. این ترکیبات را عوامل کی لیت ساز می نامند. ترکیبات کی لیت معمولاً رنگی هستند، چگالی پایینی داشته و غیر قطبی اند، نظیر گلی اکسیم که تنها یون نیکل را از محیط قلیایی ضعیف رسوب می دهد. رسوب دهنده های آلی که ترکیبات یونی نمکمانندی ایجاد می کنند. معمولاً به سهولت صاف می شوند مانند سدیم تترافیل بورات که برای یون های سدیم و آمونیوم به کار می رود و یک عامل رسوب دهنده تقریباً ویژه است.

جدول روش های تولید همگن عامل رسوب دهنده:

عناصر رسوب داده شده	واکنشگر	عامل رسوب دهنده
آلومینیوم، گالیم، بیسموت، آهن و قلع	اوره	OH^- (یون هیدروکسید)
زیرکونیوم، هافیم	تری متیل فسفات	PO_4^{3-} (یون فسفات)
منیزیم، کلسیم	اتیل اکسالات	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (یون اکسالات)
باریم، کلسیم، استرانسیم، سرب	دی متیل سولفات	SO_4^{2-} (یون فسفات)
لانتانیم و باریم	تری کلرواستیک اسید	CO_3^{2-} (یون کربنات)
کادمیم، مس، مولیبدن	تیواستامید	H_2S
نیکل	بی استیل + هیدروکسید آمین	DMG (دی متیل گلی اکسیم)
آلومینیوم، منیزیم، روی		HOQ (۸-هیدروکسی کینولین)

سؤال: کدامیک از ترکیبات زیر معمولاً جهت اندازه گیری یون نیکل در روش گراویمتریک به کار می رود؟ (ارشد ۱۴۰۲)

الف) کربنات (ب) ۸-هیدروکسی کینولین (ج) دی متیل گلی اکسیم (د) استات

جواب: گزینه (ج) صحیح است.

محاسبه نتایج وزنی

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

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

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

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

a و b ضرایب استوکیومتری بین آنالیت و محصول می باشند و وزن فرمولی در صورت و مخرج را از نظر شیمیایی هم ارز می کنند. در این صورت درصد آنالیت از معادله زیر به دست می آید:

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

مثال: کلسیم موجود در ۲۰۰/۰ ml از یک نمونه آب طبیعی با رسوب دادن کاتیون به صورت CaC_2O_4 اندازه گیری شد. رسوب صاف و شسته شد و در یک کروزه خالی به جرم $26/6002 \text{ g}$ سوزانده شد.

جرم کروزه به علاوه CaO ($56/077 \text{ g/mol}$) برابر $26/7134 \text{ g}$ بود. غلظت کلسیم ($40/078 \text{ g/mol}$) در آب را بر حسب واحد گرم در $100/0 \text{ ml}$ آب محاسبه کنید.

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

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

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

مثال: مولالیته NaCl در محلول آبی این نمک به غلظت $4/2 \text{ M}$ چقدر خواهد بود؟ (دانسیته محلول $1.05 \times 10^3 \text{ g/L}$ ، جرم مولکولی $58/44$)

ابتدا باید جرم نمک را در کل محلول و سپس جرم آب محاسبه شوند تا طبق فرمول مولالیته (m_i)، نسبت مول نمک به جرم حلال (آب) بدست آید:

$$4.2 \text{ mole NaCl} \times \frac{58.44 \text{ g NaCl}}{1 \text{ mole NaCl}} = 245 \text{ g NaCl}$$

براساس دانسیته محلول، جرم یک لیتر آب، معادل 1050 گرم می باشد.

$$\text{جرم } H_2O = 1050 \text{ g محلول} \times 245 \text{ g NaCl} = 805 \text{ g } H_2O$$

$$m_i = \frac{4.2 \text{ mole NaCl}}{0.805 \text{ kg } H_2O} = 5.03 \text{ molal}$$

سوال: پودر تجاری کلرید کلسیم دارای 72% $CaCl_2$ و 10% درصد آب است. پس از مدتی بر اثر جذب رطوبت مقدار آب آن تا 20% درصد افزایش می یابد. درصد $CaCl_2$ در پودر نهایی کدام یک از گزینه های زیر است؟ (ارشد ۹۳)

الف) 57% درصد ب) 64% درصد ج) 68% درصد د) 72% درصد

پاسخ گزینه ب / می توانیم چنین فرض کنیم که پودر اولیه دارای $72\text{g } CaCl_2$ و 10g آب و 18g ناخالص است در پودر دومی جرم $CaCl_2$ و ناخالصی تغییر نکرده ولی جرم آب از 10g به 20g افزایش یافته است. مجموع جرم در پودر دوم برابر خواهد بود با:

$$72 + 18 + 20 = 110\text{g}$$

حال برای محاسبه درصد $CaCl_2$ باید مقدار آن را در 100 گرم پودر تعیین کرد

$$\%CaCl_2 = 72\text{g } CaCl_2 \times \frac{100\text{g}}{110\text{g}} = 64$$

هضم

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

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

فرآیند (سازوکار) تشکیل رسوب

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

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

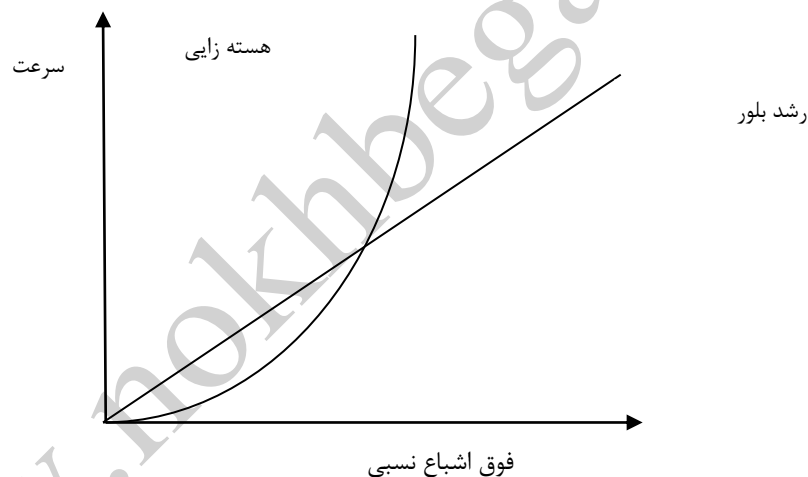
در معادله، Q غلظت حل شونده در هر لحظه و S انحلال پذیری تعادلی آن است.

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

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

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

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



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

سوال: کدام یک از روش های زیر به تشکیل رسوب با ذرات درشت کمک می کند؟ (ارشد ۹۶)

الف) کاهش دمای محلول در طی عمل رسوب‌گیری

(ب) والختی رسوب

(ج) کاهش فوق اشباع نسبی (ابر سیری نسبی)

(د) افزایش غلظت محلول رسوب دهنده

پاسخ گزینه ج /

سؤال: کدام جمله در مورد فرآیند رسوب دهی صحیح است؟ (ارشد ۱۴۰۰)

(الف) با افزایش نسبت فوق اشباعی اندازه ذره ای رسوب کاهش می یابد.

(ب) با کاهش انحلال پذیری رسوب نسبت فوق اشباعی کاهش می یابد.

(ج) با کاهش اندازه ذره ای واکنشگر نسبت فوق اشباعی کاهش می یابد.

(د) با گرم کردن محلول، سرعت فرآیند رشد ذره ای رسوب افزایش می یابد.

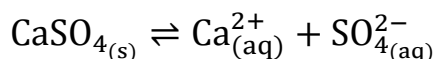
پاسخ گزینه الف /

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

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

حاصل ضرب حلالیت رسوب

بیش تر رسوبات زمانی که در محلول قرار می گیرند به مقدار کم حل شدن و یون های حاصل از آنها محلول را اشباع می کند. فرایند تفکیک کلسیم سولفات را در نظر بگیرید.



ثابت تعادل واکنش به صورت زیر است:

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

مخرج کسر نشان دهنده غلظت CaSO_4 در فاز جامد است. از آن جایی که غلظت در فاز جامد ثابت است. معادله را می توان به صورت زیر بازنویسی کرد.

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

این ثابت را به نام ثابت حاصل ضرب انحلال پذیری می نامند.

مثال: اگر ۴۰ ml محلول CaCl_2 با غلظت 0.1 M از کلسیم کلراید را با ۱۰ ml محلول 0.1 M محلول Na_2SO_4 مخلوط کنیم آیا رسوب سولفات تشکیل خواهند شد؟

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

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{40 \times 0.1}{50} = 8 \times 10^{-3}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{10 \times 0.1}{50} = 2 \times 10^{-2}$$

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

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

سوال: کدام یک از جملات زیر در تیتراسیون بر پایه تشکیل کمپلکس صحیح می باشد؟ (ارشد ۹۶)

الف) ثابت پایداری موثر به pH بستگی دارد

(ب) ثابت پایداری مطلق به نوع حلال بستگی دارد

(ج) اتم مرکزی یک باز لوئیس است

(د) لیگاند یک اسید لوئیس می باشد

پاسخ گزینه الف /

سوال: از میان عبارات زیر کدام صحیح تر می باشد؟

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

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

(ج) واکنشگر گزینشی تحت یک مجموعه شرایط معین با یک آنالیت منفرد واکنش می دهد.

(د) هم رسوبی همواره سبب ایجاد خطای مثبت در اندازه گیری های وزنی خواهد شد.

پاسخ گزینه الف /

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

آنالیز عنصری

یکی از نمونه های آنالیز عنصری، اندازه گیری نیتروژن به روش کج‌دال^۱ (کدال) می باشد. در روش کج‌دال، نمونه در اسید سولفوریک گرم و غلیظ در مجاورت کاتالیزور (ترکیب مس و سلنیوم فلزی به صورت پودری) برای تبدیل

¹ Kejelidal

نیتروژن به یون آمونیوم دچار فرآیند هضم می شود. محلول حاصل خنک شده و رقیق سازی و قلیائی می شود، فرآیندی که یون های آمونیوم را به آمونیاک تبدیل می کند. سپس آمونیاک از محلول بازی تقطیر می شود، در محلول اسیدی جمع آوری می شود و به کمک تیتراسیون خنثی سازی تعیین مقدار می شود (در بین سه مرحله روش کجدال یعنی هضم، تقطیر و تیتراسیون، مرحله هضم زمان بر تر می باشد). مرحله مهم در روش کجدال تجزیه با اسید سولفوریک است که کربن و هیدروژن موجود در نمونه را به دی اکسید کربن و آب اکسید می کند. نیتروژن های آمین و آمید بصورت کمی به یون آمونیوم تبدیل شده و قابل اندازه گیری می باشند. روش کجدال فرآیندی استاندارد برای تعیین محتوای پروتئین غلات، گوشت ها و مواد بیولوژیکی است. از آنجایی که اکثر پروتئین ها دارای درصد تقریباً یکسانی از نیتروژن هستند، ضرب این درصد در یک فاکتور مناسب، (۶/۲۵ برای گوشت ها، ۶/۳۸ برای محصولات لبنی و ۵/۷۰ برای غلات) درصد پروتئین نمونه را حاصل می نماید.

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

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

پاسخ گزینه د / بسیاری از مواد تجزیه ترکیبات آلی با سولفوریک اسید را در این روش کاتالیز می کنند. مس، جیوه و سلنیم چه در حالت ترکیب و چه به صورت عنصری مؤثرند. در صورت حضور جیوه (II) باید آن را به خاطر جلوگیری از باقی ماندن آمونیاک به صورت کمپلکس جیوه II آمین، پیش از تقطیر با هیدروژی سولفید رسوب داد.

سوال: در فرایند رسوبگیری، اندازه ذرات تحت تاثیر کدام یک از متغیرهای تجربی زیر قرار می گیرد؟ (ارشد ۹۳)

الف) دما و غلظت واکنش دهنده ها

ب) حلالیت رسوب در محیطی که رسوب گیری در آن انجام می شود

ج) سرعت مخلوط کردن واکنش دهنده ها

د) هر سه مورد صحیح می باشند

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

سوال: هم رسوبی Coprecipitation چیست؟ (ارشد ۹۳)

الف) محلول حاوی سایر گونه‌ها را حجم رسوبی می‌گویند

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

ج) رسوب اصلی جسم مورد تجزیه

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

پاسخ گزینه ب / یکی از مسایل مهم در رسوب‌گیری خلوص بالای آن است. ناخالصی‌های موجود در رسوب از حلال و اجسام خارجی است که معمولاً در شرایط رسوب‌گیری محلول وجود دارند. علاوه بر حلال ممکن است از ترکیبات حل شده در محلول به عنوان ناخالصی همراه رسوب ته نشین شوند هم رسوبی فقط شامل حلال و ناخالصی‌هایی است که از محلول غیراشباع خود به وسیله رسوب حمل و ته نشین می‌گردد.

سوال: کدام یک از موارد زیر به عنوان کاتالیست در روش کج‌لدال استفاده می‌شود؟ (ارشد ۹۴ و ۹۶)

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

پاسخ گزینه د / بسیاری از مواد، تجزیه ترکیبات آلی با سولفوریک اسید را در این روش کاتالیز می‌کنند مس، جیوه و سلنیم چه در حالت ترکیب و چه به صورت عنصری مؤثرند. در صورت حضور جیوه // باید آن را به خاطر جلوگیری از باقی ماندن آمونیاک به صورت کمپلکس جیوه // آمین، پیش از تقطیر با هیدروژن سولفید رسوب داد.

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

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

الف) هیدروکسید آمونیوم ب) سولفات آمونیوم

ج) نیترات آمونیوم د) هیدروکسید آمونیوم + سولفات آمونیوم

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

سؤال: روش عملی برای اندازه گیری گروههای نیترو و آزو با روش کلدال چگونه است؟ (ارشد ۹۸)

الف) افزایش نقطه جوش محلول با افزودن پتاسیم سولفات

ب) هضم با سولفوریک اسید داغ و غلیظ

ج) پیش کاهش با سالیسیلیک اسید و تیوسولفات و سپس هضم

د) هضم با نیتریک اسید غلیظ

پاسخ گزینه ب /

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

نقاط هم ارزی و نقاط پایانی

نقطه هم ارزی در یک تیتراسیون از لحاظ نظری نقطه‌ای است که مقدار تیتروانت افزوده شده از نظر شیمیایی هم ارز مقدار آنالیت در نمونه باشد. به عبارتی نقطه هم ارزی زمانی فرا می‌رسد که مقدار تیترو کننده افزوده شده به طور شیمیایی هم ارز مقدار آنالیت می‌شود.

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

تفاوت در حجم یا جرم بین نقطه هم ارزی و نقطه پایانی، خطای تیتراسیون نام دارد.

تعیین نقطه پایانی تیتراسیون به دو روش مهم:

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

استانداردهای اولیه (نوع اول)

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

شرایط مهم استانداردهای اولیه عبارت‌اند از:

۱- خلوص بالا

۲- سمیت پایین

۳- قیمت مناسب در محیط تیتراسیون

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

۶- پایداری جوی بالا

ترکیبات اندکی و برای این شرایط هستند و فقط تعداد محدودی استاندارد نوع اول تجاری در دسترس است.

در نتیجه، گاهی ناگزیر از به‌کارگیری ترکیباتی با خلوص کم تر به جای استانداردهای نوع اول هستیم. خلوص این استانداردهای نوع دوم (ثانویه) باید با تجزیه دقیق تعیین شود.

محلول‌های استاندارد

یک محلول استاندارد ایده آل برای تیتراسیون باید:

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

۲- سرعت واکنش آن با آنالیت بالا باشد.

۳- واکنش آن با آنالیت کامل باشد.

۴- واکنش آن با آنالیت گزینشی باشد.

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

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

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

آ- با مقدار توزین شده‌ای از استاندارد اولیه

ب- با مقدار توزین شده‌ای از یک استاندارد ثانویه

پ- با حجم اندازه‌گیری شده‌ای از یک محلول شناساگر

سؤال: به فرآیند تعیین غلظت دقیق تیترانت در آنالیز تیتراسیون چه گفته می‌شود؟ (ارشد ۱۴۰۲)

الف) تیتراسیون برگشتی

ب) استاندارد کردن

ج) تیتراسیون شاهد

د) تیتراسیون باقیمانده

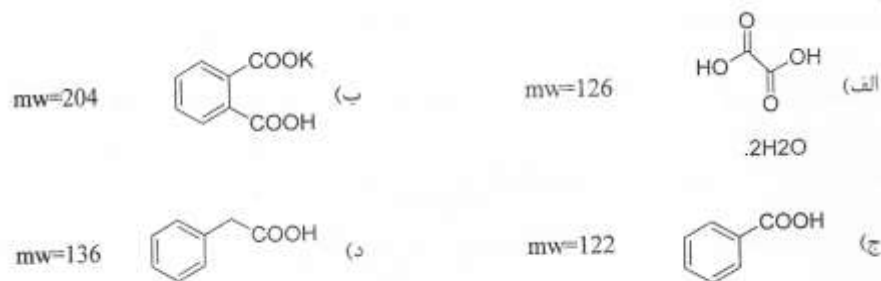
پاسخ گزینه ب/ به عمل تعیین عیار دقیق تیتراکننده در یک واکنش تیتراسیون، استاندارد کردن تیترانت می‌گویند.

روش کار:

برای استفاده کردن سدیم تیوسولفات با پتاسیم یدات ابتدا ۲۰ سی سی پتاسیم یدات را درون ارلن ریخته و ۵۰ سی سی به آن آب اضافه می‌کنیم و ۲ گرم پتاسیم یدید به آن اضافه کرده و ۲ سی سی هم HCl ۶ نرمال اضافه می‌کنیم حال یک بورت آورده و بورت را پر از تیوسولفات سدیم کرده و شروع می‌کنیم به تیترا کردن. همین

طور که تیتراژ کردن ادامه می‌دهیم می‌بینیم که رنگ محلول درون ارلن زرد کم رنگ می‌شود. در این زمان است که به آن چند سی سی شناساگر چسب نشاسته اضافه می‌کنیم و می‌بینیم که رنگ محلول آبی می‌شود که به معنای این است که هنوز ید آزاد نشده و ید درون محلول وجود دارد، پس باید به تیتراژ کردن ادامه داد. تیتراژ کردن را تا جایی ادامه می‌دهیم که محلول بی‌رنگ شود و در این جا است که ید آزاد می‌شود و سدیم تیوسولفات استاندارد شده است.

سوال: استفاده از کدامیک از اسیدهای زیر به عنوان استاندارد اولیه برای تیتراسیون محلول سود مقرون به صرفه می‌باشد؟ (ارشد ۹۳)



پاسخ گزینه الف / زیرا اگزالیک اسید طبق رابطه اکسیدان $(Eq. Nt = mol. \frac{wt}{2})$ گرم کمتری را به خود اختصاص می‌دهد و با گرم کمتری از آن می‌توان محلول سود را تیتراژ کرد.

سوال: کدام یک از معرف‌های زیر به عنوان معرف *pm* شناخته شده است؟ (ارشد ۹۳)

الف) برم کریزول گرین ب) سبز *Malachite* ج) اریوکروم بلاک *T* د) ب و ج

پاسخ گزینه د /

سوال: برای استاندارد کردن محلول تیوسولفات سدیم از کدامیک از مواد زیر به عنوان استاندارد اولیه استفاده می‌شود؟ (ارشد ۹۴)

الف) یدورپتاسیم ب) یدات پتاسیم ج) ید د) چسب نشاسته

پاسخ گزینه ب / برای استاندارد کردن سدیم تیوسولفات از پتاسیم یدات استفاده می‌شود.

سوال: برای استاندارد کردن محلول تیوسولفات سدیم از کدام یک از مواد زیر به عنوان استاندارد اولیه استفاده می‌شود؟ (ارشد ۹۶)

الف) چسب نشاسته ب) یدات پتاسیم ج) ید د) یدور پتاسیم
پاسخ گزینه ج /

**برای اطلاع از نحوه دریافت جزوات کامل با شماره های زیر تماس حاصل فرمایید.

۰۲۱/۶۶۹۰۲۰۶۱-۶۶۹۰۲۰۳۸-۰۹۳۷۲۲۲۳۷۵۶

۰۱۳/۴۲۳۴۲۵۴۳ (لاهیجان)

خرید اینترنتی:

Shop.nokh.ir