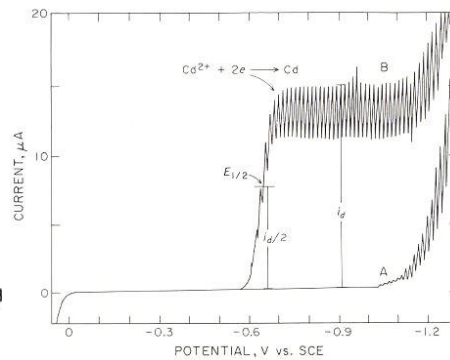
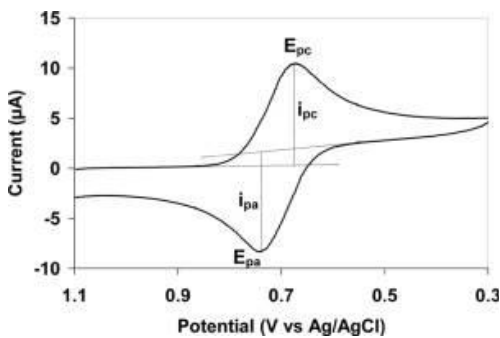
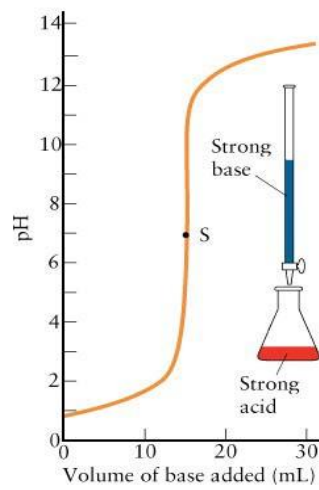
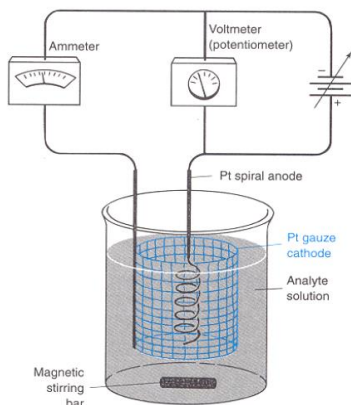


دستور کار آزمایشگاه شیمی تجزیه ۲



تهیه و تنظیم: دکتر ابوالفضل کیانی

تابستان ۱۳۸۸

ویرایش اول: مریم شیروانی

شهریور ۱۳۹۱

ویرایش دوم: مریم شیروانی

شهریور ۱۴۰۲

فهرست عناوین دستورکار آزمایشگاه:

آزمایش شماره ۱: تهیه محلول سود ۰/۲ مولار از محلول سود ۱۴ مولار و استاندارد کردن آن

آزمایش شماره ۲: تیتراسیون PHمتری یک اسید ضعیف و یک اسید قوی

آزمایش شماره ۳: تیتراسیون PHمتری مخلوط اسید قوی و ضعیف

آزمایش شماره ۴: تیتراسیون PHمتری یک اسید چند عاملی

آزمایش شماره ۵: تیتراسیون پتانسیومتری آهن و سرب

آزمایش شماره ۶: تیتراسیون پتانسیومتری مخلوط کلرید و یدید

آزمایش شماره ۷: تیتراسیون هدایت سنجی یک اسید قوی و یک اسید ضعیف

آزمایش شماره ۸: تیتراسیون هدایت سنجی مخلوط استیک اسید و آمونیم کلرید

آزمایش شماره ۹: الکتروگرامتری (تعیین غلظت محلول مس)

آزمایش شماره ۱۰: کولومتری (تعیین غلظت آسکوربیک اسید)

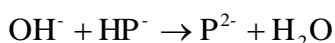
آزمایش شماره ۱: تهیه و استاندارد کردن NaOH

هدف:

در این آزمایش با استفاده از تیتراسیون اسید - باز و با بکارگیری یک استاندارد اولیه، محلول تهیه شده سدیم هیدروکسید، که از آن در آزمایش های بعدی استفاده خواهد شد، استاندارد می گردد. هم چنین با تکرار تیتراسیون، از مفاهیم آماری برای ارزیابی نتایج بدست آمده استفاده می گردد.

نظریه آزمایش:

پتاسیم هیدروژن فتالات ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ یا به اختصار KHP) یکی از متداول ترین استانداردهای اولیه به عنوان تیترا کننده برای سدیم هیدروکسید می باشد. این ترکیب نمک پتاسیم اسید فتالیک بوده که هر مولکول آن دارای یک پروتون اسیدی می باشد. پتاسیم هیدروژن فتالات با سدیم هیدروکسید طبق معادله زیر واکنش می دهند:



در اثر این واکنش یون فتالات تولید می شود که باعث قلیایی شدن محلول در نقطه اکیوالان می گردد. در این تیتراسیون از فنل فتالئین به عنوان شناساگر استفاده می شود.

وسایل و محلول های مورد نیاز:

ارلن ۲۵۰ml، مزور، بورت و ظرف پلی اتیلنی

سدیم هیدروکسید اشباع (غلظت تقریبی ۱۳ M)، پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) و

فنل فتالئین

نکات ایمنی:

سدیم هیدروکسید سمی و فورنده است. در صورت خوردن می تواند کشنده باشد. در صورت تماس با پوست باعث سوختن می شود. در صورت تماس سدیم هیدروکسید با پوست بدن، با استفاده از مقادیر زیاد آب پوست را شستشو دهید. تماس پتاسیم هیدروژن فتالات با پوست می تواند باعث سوزش و قرمزی پوست شود.

تذکره: نظر به اینکه در تعدادی از آزمایش های بعدی از همین محلول سدیم هیدروکسید به عنوان تیترا کننده استفاده می کنید، هر گونه عدم دقت در این آزمایش نتایج سایر آزمایشهای شما را نیز تحت تاثیر قرار می دهد.

روش انجام آزمایش

۱- حدود ۵۰۰ml آب مقطر را به مدت ۵ دقیقه بجوشانید تا CO_2 آن خارج شود. در ظرف را با شیشه ساعت پوشانده و صبر کنید تا کمی سرد شود. در حالی که دمای آب حدود $40^{\circ}C$ است آن را به یک بطری ۵۰۰ml پلی اتیلنی منتقل کنید و صبر کنید تا دمای محیط سرد شود.

۲- ۵۰۰ml $NaOH$ ۰/۲M تهیه نمایید. بدین منظور حجم مورد نیاز از سدیم هیدروکسید با غلظت تقریبی ۱۶M (محلول اشباع) را مناسبه نمایید و به درون ظرف پلی اتیلنی منتقل نمایید. سپس به آن آب مقطر کافی اضافه نموده، درب ظرف را ببندید و آن را بهم بزنید.

تذکره: محلول اشباع (۱:۱) سدیم هیدروکسید معمولاً در آزمایشگاه موجود است. چنین محلولی با انحلال ۵۰g سدیم هیدروکسید دانه ای در ۵۰ml آب مقطر تهیه و در ظرف پلی اتیلنی نگهداری می شود. محلول باید به مدت چند هفته ای باقی بماند تا سدیم کربنات آن ته نشین شود و از محلول زلال آن که بدون کربنات است استفاده شود.

۳- مناسبه نمایید برای مصرف مدود ۱۵ ml $0.1\% \text{ NaOH}$ به چند گرم KHP نیاز است. سپس مقدار مورد نیاز را با استفاده از روش توزین مضاعف به وسیله ترازوی تجزیه ای با دقت $\pm 0.1 \text{ mg}$ توزین نمایید. KHP را مستقیماً در ارلن ۲۵۰ml وارد نموده و آن را در مد ۵۰ml آب مقطر مل نمایید.

۴- پس از انزال KHP، ۳-۴ قطره شناساگر فنل فتالئین اضافه نمایید.

۵- سدیم هیدروکسید تهیه شده را به بورت منتقل کرده، سپس محلول KHP را تا ظهور صورتی کمرنگ تیترا نمایید.

تذکره: قبل از پر نمودن بورت با محلول سدیم هیدروکسید، آن را با استفاده از چند میلی لیتر از همین محلول بشویید.

۶- تیتراسیون را چند بار دیگر (مراصل ۳ تا ۵) تکرار نمایید. تکرار آزمایش به منظور بررسی تکرارپذیری نتایج و ارزیابی دقت آزمایش انجام می شود.

۷- مولاریته NaOH استاندارد شده را همراه با انمراف استاندارد مناسبه نموده و آن را بر روی ظرف پلی اتیلنی برچسب بزنید.

پرسش ها

- ۱- چرا NaOH تهیه شده باید بدون کربنات باشد؟
- ۲- اگر فرمول شیمیایی فنل فتالئین (اسید ضعیف) بطور مختصر HIn باشد، معادله واکنش آن را با NaOH بنویسید مشخص کنید کدام فرم تعادلی شناساگر بیرنگ و کدام فرم آن صورتی رنگ است؟
- ۳- چرا برای نقطه پایان تیتراسیون باید رنگ صورتی شناساگر فنل فتالئین را در نظر گرفت؟
- ۴- عواملی را که سبب می شوند تا غلظت سدیم هیدروکسید بدست آمده با استفاده از تیتراسیون های تکراری دقیقاً با یکدیگر برابر نباشند، ذکر کنید.

آزمایش شماره ۲: تیتراسیون pH متری دو اسید استیک اسید و کلریدریک اسید

هدف:

در این آزمایش با استفاده از تیتراسیون اسید و باز استیک اسید ، HCl آنالیز می گردند.

نظریه آزمایش:

تغییرات pH مملول در مین تیتراسیون با دستگاه pH متر ثبت شده و سپس با رسم منحنی تیتراسیون pH متری غلظت هر یک از گونه های فوق تعیین می گردد. در این آزمایش علاوه بر تعیین مقدار دو اسید ضعیف و قوی تفاوت در شکل ظاهری تیتراسیون استیک اسید و تیتراسیون HCl مورد توجه قرار می گیرد.

در اندازه گیری pH مملول ها با استفاده از pH متر باید نکات مهم زیر را مورد توجه قرار داد:

- ۱- در مملول های بازی، در صورتی که به اندازه گیری دقیق pH نیاز باشد، اندازه گیری باید در غیاب CO_2 موجود در هوا انجام گرفته و مملول مورد اندازه گیری برای حداقل زمان ممکن در معرض هوا قرار گیرد.
- ۲- برای مملول های بازی با pH حدود ۱۱ به بالا به منظور اجتناب از فضای کلیایی نوع بخصوصی از الکتروود شیشه مورد نیاز است.
- ۳- در pH های کمتر از ۱ فضای منفی مشاهده می گردد که به فضای اسیدی معروف است. در چنین مواردی pH اندازه گیری شده بیشتر از pH واقعی مملول خواهد بود.

۴- محلول های بافر مورد استفاده برای تنظیم کردن pH متر باید کاملاً مطمئن باشند. هر نوع خطا در تهیه بافرهای و یا عوض شدن ترکیب محلول در اثر نگهداری به مدت طولانی، مستقیماً در pH اندازه گیری شده اثر فواید گذاشت.

۵- از آن جا که مقاومت الکتروود شیشه زیاد است، لذا از تقویت کننده استفاده می شود. این تقویت کننده ها نسبت به شدت جریان مساسیت فوق العاده نشان می دهند، بدین منظور سیم رابط الکتروودها باید دارای پوشش باشد. قطع اتصال این پوشش ها باعث عدم پایداری الکتروود می گردد.

۶- از آن جا که الکتروودها فیلی ظریف و مساس می باشند، از دست زدن به انتهای آن ها فوایداری کرده و برای فنشک کردن آن ها از یک دستمال کاغذی نرم استفاده گردد (از وارد آوردن فشار زیاد و یا مالش با دستمال کاغذی فوایداری شود). حتی الامکان از محافظ برای الکتروود شیشه استفاده گردد.

۷- قبل از بیرون آوردن الکتروودها از محلول pH متر را روی حالت فنئی (Stand BY) قرار دهید.

وسایل و محلول های مورد نیاز:

pH متر همراه با الکتروود شیشه و مرجع، میله و همزن مغناطیسی، بشر ۲۵۰ml تمیزوفشک، استوانه مدرج، بالن حجمی ۱۰۰ و ۲۵۰ml، بورت و پی پت حجمی ۲۵ml.

تذکره: الکتروود شیشه مورد استفاده در این آزمایشگاه از نوع ترکیبی (Combined) است، بنابراین نیازی به الکتروود مرجع مجزا نیست.

محلول بافر، محلول استاندارد ۰/۰۵۰۰M NaOH این محلول را از محلول سدیم هیدروکسید تهیه و استاندارد شده در آزمایش ا تهیه نمایید و خوب بهم بزنید.

روش انجام آزمایش

- ۱- pH متر را با استفاده مملول های بافر کالیبره کنید. معمولاً از دو مملول بافر با pH متفاوت برای کالیبره کردن دستگاه pH متر استفاده می شود. قبل از وارد کردن الکترودها در مملول بافر، آن ها را با آب مقطر شستشو داده و سپس به آرامی قطرات آب مقطر باقیمانده را به کمک دستمال کاغذی خشک نمایید. الکترودها نباید بیشتر از چند دقیقه در هوا نگهداری شوند.
- ۲- مملول مجهول واجد کلریدریک اسید را از کارشناس آزمایشگاه تمویل گرفته و در بالن حجمی ۱۰۰ ml به حجم برسانید.
- ۳- ۲۵/۰۰ ml از مملول فوق را به یک بشر ۲۵۰ ml منتقل نمایید.
- ۴- الکترودها را شسته، خشک کنید و در بشر حاوی مجهول قرار دهید. مواظب باشید که الکترودها به یکدیگر، به جدار بشر و یا به ته بشر تماس نداشته باشند. به مقدار ۷۵/۰۰ml آب مقطر اضافه نمایید تا الکترودها در داخل مملول شناور گردند. همچنین دقت نمایید در مین بهم خوردن مملول میله مغناطیسی با الکترودها برخورد نداشته باشد. سرعت بهم زدن را طوری تنظیم کنید که در مملول مفره ایجاد نشود.
- ۵- تیترا مقدماتی: pH مملول را قبل از شروع تیتراسیون یادداشت نمایید. سپس افزودن تیتراکننده را شروع نمایید و پس از افزودن هر ۰/۵ml از تیتراکننده pH مملول را یادداشت نمایید.
- ۶- با استفاده از داده های بدست آمده، محدوده تخییرات شدید pH را مشخص نمایید.
- ۷- تیترا دقیق: با توجه به داده های بدست آمده از تیترا مقدماتی، تیتراسیون را تکرار کنید با این تفاوت که در نزدیکی نقطه های اکیوالان پس از افزودن هر ۰/۱ ml pH را یادداشت نمایید.

- ۸- منمنی تیتراسیون pH متری را با استفاده از نرم افزارهای رسم نمودار از قبیل EXCEL رسم نمایید. هم چنین منمنی های مشتق اول و دوم را رسم نموده و با استفاده از آنها نقاط پایانی تیتراسیون را بدست آورید.
- ۹- مراحل ۲ تا ۵ را برای نمونه مجهول واجد استیک اسید تکرار نمایید.
- ۱۰- با استفاده از نقاط پایانی بدست آمده، غلظت استیک اسید و کلیدریک اسید را در هر یک از مملول های اولیه بر حسب مولاریته و ppm مناسبه نمایید.

پرسش ها

- ۱- درباره متفاوت بودن شکل ظاهری منمنی های تیتراسیون استیک اسید و HCl اظهار نظر نمایید.
- ۲- درباره اثر ثابت اسیدی اسید ضعیف و غلظت اسید قوی بر روی شکل منمنی تیتراسیون نمونه مفلوط بحث نمایید.

آزمایش شماره ۳: تیتراسیون pH متری مخلوط دو اسید ضعیف و قوی (استیک اسید و کلریدریک اسید)

هدف:

مشاهده منحنی تیتراسیون مخلوط دو اسید ضعیف و قوی و تعیین مقدار آنها در مخلوط
در این آزمایش نشان داده می شود، در صورتی که قدرت اسیدی دو اسید به اندازه کافی با یکدیگر متفاوت باشد، می توان با تیتراسیون pH متری آنها را در مضمون یکدیگر اندازه گیری نمود.

وسایل و محلول های مورد نیاز:

pH متر همراه با الکتروود شیشه و مرجع، میله و همزن مغناطیسی، بشر ۲۵۰ml
تمیزوفشک، استوانه مدرج، بالن حجمی ۱۰۰ و ۲۵۰ml، بورت و پی پت حجمی ۲۵ml.

تذکره: الکتروود شیشه مورد استفاده در این آزمایشگاه از نوع ترکیبی (Combined) است، بنابراین نیازی به الکتروود مرجع مجزا نیست.

محلول بافر، محلول استاندارد ۰/۰۵۰۰M NaOH این محلول را از محلول سدیم هیدروکسید تهیه و استاندارد شده در آزمایش ا تهیه نمایید و خوب بهم بزنید.

روش انجام آزمایش

۱-pH متر را با استفاده محلول های بافر کالیبره کنید. معمولاً از دو محلول بافر با pH متفاوت برای کالیبره کردن دستگاه pH متر استفاده می شود. قبل از وارد کردن الکتروودها در محلول بافر، آن ها را با آب مقطر شستشو داده و سپس به آرامی

- قطرات آب مقطر باقیمانده را به کمک دستمال کاغذی خشک نمایید. الکترودها نباید بیشتر از چند دقیقه در هوا نگهداری شوند.
- ۲- محلول مجهول مخلوط دو اسید را از کارشناس آزمایشگاه تمویل گرفته و در بالن حجمی ۱۰۰ ml به حجم برسانید.
- ۳- ۲۵/۰۰ ml از محلول فوق را به یک بشر ۲۵۰ ml منتقل نمایید.
- ۴- الکترودها را شسته، خشک کنید و در بشر حاوی مجهول قرار دهید. مواظب باشید که الکترودها به یکدیگر، به جدار بشر و یا به ته بشر تماس نداشته باشند. به مقدار ۷۵/۰۰ ml آب مقطر اضافه نمایید تا الکترودها در داخل محلول شناور گردند. همچنین دقت نمایید در مین بهم خوردن محلول میله مغناطیسی با الکترودها برافورد نداشته باشد. سرعت بهم زدن را طوری تنظیم کنید که در محلول مفره ایجاد نشود.
- ۵- تیترا مقدماتی: pH محلول را قبل از شروع تیتراسیون یادداشت نمایید. سپس افزودن تیتراکننده را شروع نمایید و پس از افزودن هر ۰/۵ ml از تیتراکننده pH محلول را یادداشت نمایید.
- ۶- با استفاده از داده های بدست آمده، ممدوده تغییرات شدید pH را مشخص نمایید.
- ۷- تیترا دقیق: با توجه به داده های بدست آمده از تیترا مقدماتی، تیتراسیون را تکرار کنید با این تفاوت که در نزدیکی نقطه های اکیوالان پس از افزودن هر ۰/۱ ml pH را یادداشت نمایید.
- ۸- منمنی تیتراسیون pH متری را با استفاده از نرم افزارهای رسم نمودار از قبیل EXCEL رسم نمایید. هم چنین منمنی های مشتق اول و دوم را رسم نموده و با استفاده از آنها نقاط پایانی تیتراسیون را بدست آورید.
- ۹- با استفاده از نقاط پایانی بدست آمده، غلظت استیک اسید و HCl را در هر یک از محلول های اولیه بر حسب مولاریته و ppm محاسبه نمایید.

پرسش

- ۱- در صورتی که مخلوطی از استیک اسید و آمونیوم کلرید داشته باشیم، آیا با تیتراسیون اسید و باز می توان غلظت هر یک از آنها را تعیین کرد؟ چرا؟
- ۲- در چه صورت می توان دواسید را بصورت مخلوط و به روش pHمتری تعیین مقدار نمود؟
- ۳- آیا کالیبره بوده دستگاه pHمتر در این آزمایش الزامی می باشد؟ چرا؟

آزمایش شماره ۴: تیتراسیون pH متری H_3PO_4 به وسیله $NaOH$

هدف

در این آزمایش H_3PO_4 به وسیله محلول سدیم هیدروکسید استاندارد تیتر شده و pH محلول پس از افزایش هر مرحله از عامل تیتر کننده اندازه گیری می شود. با استفاده از نتایج بدست آمده منحنی تیتراسیون مربوطه رسم شده و غلظت و ثابت های اسیدی اسید فسفریک محاسبه می گردد.

نظریه آزمایش

هر مولکول فسفریک اسید دارای سه هیدروژن اسیدی است. در صورت اضافه نمودن باز به آن و ثبت تغییرات pH محلول می توان منحنی تیتراسیون مربوطه را رسم نمود. در منحنی حاصل دو نقطه اکیوالان اول کاملاً مشخص و قابل تشخیص می باشد. در صورتی که نقطه اکیوالان سوم را نمی توان مشاهده نمود.

تذکره: در شرایطی نقطه اکیوالان سوم به صورت جهشی بسیار کوچک در pH بر روی منحنی تیتراسیون ظاهر می شود.

در این آزمایش با استفاده از یک الکتروود شیشه بعنوان الکتروود محاسب به غلظت H^+ تغییرات pH محیط در اثر افزودن تیتر کننده (سدیم هیدروکسید) ثبت می گردد.

تذکره: در صورتی که هدف نهایی از اندازه گیری pH در طی این تیتراسیون فقط تعیین مقدار فسفریک اسید باشد، نیازی به کالیبره کردن دستگاه pH متر نیست. اما اگر هدف محاسبه ثابت های تفکیکی اسیدی فسفریک اسید باشد کالیبره نمودن دستگاه pH متر ضروری است. برای کالیبره کردن pH متر از محلول های بافر با pH مشخص استفاده می شود.

وسایل و محلول های مورد نیاز:

pH متر همراه با الکترودهای شیشه و مرجع، میله و همزن مغناطیسی، بشر ۲۵۰ml تمیز و فنتک، استوانه مدرج، بالن مجمی ۱۰۰ ml، بورت و پی پت مجمی ۲۵ml.

تذکر: در صورتی که از الکترودهای شیشه ترکیبی (Combined glass electrode) استفاده شود، نیازی به الکترودهای مرجع نیست.

محلول بافر، محلول استاندارد $0.0500M$ NaOH این محلول را از محلول سدیم هیدروکسید تهیه و استاندارد شده در آزمایش ۱ تهیه نمایید و خوب بهم بزنید.

روش انجام آزمایش

۱- pH متر را با استفاده از محلول های بافر کالیبره کنید. معمولاً از دو محلول بافر با pH متفاوت برای کالیبره کردن دستگاه pH متر استفاده می شود. قبل از وارد کردن الکترودها در محلول بافر، آن ها را با آب مقطر شستشو داده و سپس به آرامی قطرات آب مقطر باقیمانده را به کمک دستمال کاغذی فنتک نمایید. الکترودها نباید بیشتر از چند دقیقه در هوا نگهداری شوند.

۲- محلول فسفریک اسید با غلظت مجهول را از کارشناس آزمایشگاه تمویل گرفته و در بالن مجمی ۱۰۰ ml به حجم برسانید.

۳- ۲۵/۰۰ ml از محلول فوق را به یک بشر ۱۰۰ ml منتقل نمایید.

۴- الکترودها را شسته، فنتک کنید و در بشر حاوی مجهول قرار دهید. مواظب باشید که الکترودها به یکدیگر، به جدار بشر و یا به ته بشر تماس نداشته باشند. به مقدار ۷۵/۰۰ ml آب مقطر اضافه نمایید تا الکترودها در داخل محلول شناور گردند. همچنین دقت نمایید در مین بهم خوردن محلول میله مغناطیسی با الکترودها برافورد نداشته باشد. سرعت بهم زدن را طوری تنظیم کنید که در محلول مفره ایجاد نشود.

- ۴- تیترا مقدماتی: pH مملول را قبل از شروع تیتراسیون یادداشت نمایید. سپس افزودن تیتراکننده را شروع نمایید و پس از افزودن هر ۰/۵ml از تیتراکننده pH مملول را یادداشت نمایید.
- ۵- با استفاده از داده های بدست آمده، نامیه با تخییرات شدید pH (نقطه اکیوالان) را مشخص کنید .
- ۴- تیترا دقیق: با توجه به نمودار حاصل، تیتراسیون را تکرار کنید با این تفاوت که در نزدیکی نقطه های اکیوالان پس از افزودن هر ۰/۱ ml pH را یادداشت نمایید.
- ۵- منمنی تیتراسیون pH متری را با استفاده از نرم افزارهای رسم نمودار از قبیل EXCEL رسم نمایید. هم چنین منمنی های مشتق اول و دوم را رسم نموده و با استفاده از آنها نقاط پایانی تیتراسیون را بدست آورید.
- ۶- با استفاده از نقاط پایانی بدست آمده، غلظت فسفریک اسید را در مملول مجهول اولیه بر مسب مولاریته و ppm مناسبه نمایید.
- ۷- ثابت های تفکیک H_3PO_4 را مناسبه کنید.

پرسش ها

- ۱- در مناسبه مقدار K برای یک اسید (HA) یک ظرفیتی ۰/۰۱M در چه دامنه ای از pH از یونیزاسیون HA و هیدرولیز A^- می توان صرفنظر نمود؟
- ۲- با توجه به مقادیر بدست آمده K_3, K_2, K_1 ، منمنی توزیع گونه های مختلف فسفریک اسید را نسبت به pH بر روی یک نمودار رسم کرده و قسمت های مختلف آن را نامگذاری و تشریح کنید (برای رسم منمنی ها، باید مقادیر $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ و α_4 را در pH های ۱ تا ۱۳ مناسبه کنید).
- ۳- در صورتی که هدف از انجام تیتراسیون اسید-باز، فقط تعیین مقدار آنالیت باشد، نیازی به کالیبره نمودن دستگاه pH متر نیست چرا؟
- ۴- علت عدم دسترسی به نقطه اکیوالان سوم در تیتراسیون فسفریک اسید را بیان نمایید.

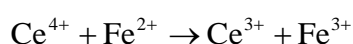
آزمایش شماره ۵ : تیتراسیون پتانسیومتری

هدف

اندازه گیری غلظت یون Fe^{2+} با استفاده از تیتراسیون پتانسیومتری و استفاده از Ce^{4+} به عنوان تیترا کننده. با ترسیم منحنی تغییرات پتانسیل بر حسب حجم تیترا کننده، نقطه اکیوالان مشخص و مقدار گونه تیترا شونده مناسبه می گردد.

نظریه آزمایش

در این آزمایش از مملول استاندارد Ce^{4+} برای تیترا کردن مملول (Fe^{2+}) استفاده می شود.



با پیشرفت واکنش غلظت Fe^{2+} کاهش یافته و غلظت گونه های Fe^{3+} و Ce^{3+} افزایش می یابد. تغییر در غلظت گونه های دخیل در واکنش بالا باعث تغییر در پتانسیل مرز مشترک مملول و الکتروود می گردد. بنابراین با اندازه گیری پتانسیل الکتروود نسبت به یک پتانسیل مرجع می توان پیشرفت واکنش بالا را ردیابی نمود. در این روش اندازه گیری مقدار واقعی پتانسیل ضروری نیست و صرفاً کافی است تا تغییرات پتانسیل با دقت اندازه گیری شود.

برای مطالعه بیشتر در مورد این واکنش و روابط هاکم بر پتانسیل الکتروود به کتاب زیر مراجعه نمایید.

1) Fundamental of Analytical Chemistry, Skoog, West, Holler, 7th edition, pp 342-348

وسایل و مملول های مورد نیاز:

میله و همزن مغناطیسی، بشر ۲۵۰ml تمیز، استوانه مدرج، بالن حجمی ۱۰۰ ml،
بورت و پی پت حجمی ۲۵ml، پتانسیومتر، الکتروده Pt و الکتروده مرجع
مملول استاندارد Ce^{4+}

روش انجام آزمایش

- ۱- الکترودهای Pt و مرجع را به دستگاه پتانسیومتر متصل نمایید و دستگاه را روی میلی ولت قرار دهید.
- ۲- مملول Fe^{2+} با غلظت مجهول را از کارشناس آزمایشگاه تمویل گرفته و در بالن حجمی ۱۰۰ ml به حجم برسانید.
- ۳- ۲۵/۰۰ ml از مملول فوق را به یک بشر ۲۵۰ ml منتقل نمایید.
- ۴- الکترودها را شسته و در بشر حاوی مجهول قرار دهید. به مقدار کافی آب مقطر اضافه نمایید تا الکترودها در داخل مملول شناور گردند. همچنین دقت نمایید در مین بهم خوردن مملول میله مغناطیسی با الکترودها برافورد نداشته باشد. سرعت بهم زدن را طوری تنظیم کنید که در مملول مفره ایجاد نشود.
- ۵- پتانسیل مملول را قبل از شروع تیتراسیون یادداشت نمایید. سپس افزودن تیتراکننده را شروع نمایید و پس از افزودن هر ۰/۵ ml از مملول Ce^{4+} پتانسیل را یادداشت نمایید.
- ۶- با استفاده از داده های بدست آمده، نامیه با تغییرات شدید پتانسیل را مشخص کنید .
- ۷- با توجه به نمودار حاصل، تیتراسیون را تکرار کنید با این تفاوت که در نزدیکی نقطه های اکیوالان پس از افزودن هر ۰/۱ ml پتانسیل را یادداشت نمایید.
- ۸- منحنی تیتراسیون دقیق را بر حسب میلی ولت در مقابل حجم Ce^{4+} ترسیم نمایید.

۹- منحنی های مشتق اول $\Delta E/\Delta V$ و دوم $\Delta^2 E/\Delta V^2$ را برای تیتراسیون ترسیم و نقطه اکیوالان را بطور دقیق تعیین نمایید.

۱۰- غلظت Fe^{2+} را بر حسب مولاریته و ppm گزارش کنید .

تذکر: برای مطالعه چگونگی ترسیم این نوع منحنی به صفحه ۱۴۲۴ کتاب بالا مراجعه نمایید.

پرسش ها

۱) دلیل وجود جهش در پتانسیل در لفظه های ابتدایی تیتراسیون را بیان نمایید.

۲) رابطه بیان کننده پتانسیل را برای زمانی که هنوز Ce^{4+} اضافه نشده است

بنویسید.

۳) با استفاده از منحنی های جریان- پتانسیل منحنی تیتراسیون را رسم نمایید.

۴) با استفاده از مقادیر پتانسیل استاندارد، ثابت تعادل واکنش Ce^{4+} با Fe^{2+} را

بدست آورید.

۵) چرا در این آزمایش اندازه گیری مقدار واقعی پتانسیل ضروری نیست؟

آزمایش شماره ۶: تیتراسیون پتانسیومتری مخلوط کلرید و یدید

هدف

در این آزمایش با استفاده از نیترات نقره به عنوان تیتراکننده، مخلوط دارای یدید و کلرید تیترا می شود. پیشرفت واکنش با استفاده از اندازه گیری پتانسیل بوسیله یک الکتروود شناساگر نقره دنبال می شود. با رسم تغییرات پتانسیل بر حسب حجم تیتراکننده منحنی تیتراسیون رسم شده و با استفاده از آن نقاط اکیوالان تعیین و مقادیر یدید و کلرید تعیین می گردد.

نظریه آزمایش

تیتراسیون پتانسیومتری یکی از روش های تجزیه ای است که منجر به نتایج تجزیه ای با صحت فوپی می گردد. در تیتراسیون های پتانسیومتری موقعیت منحنی بر روی محور حجم تیتراکننده، به اطلاع دقیق از پتانسیل الکتروود شناساگر یا الکتروود مرجع و پتانسیل اتصال مایع بستگی ندارد. هم چنین عدم قطعیت در تعیین نقطه پایانی تیتراسیون که در بکارگیری شناساگرهای رنگی به عنوان وسیله ای برای تشخیص نقطه پایانی وجود دارد، در این روش از بین می رود.

در تیتراسیون پتانسیومتری افتلاف پتانسیل بین یک الکتروود شناساگر مناسب و یک الکتروود مرجع که در ظرف تیتراسیون قرار داده شده است اندازه گیری می شود و سپس بر حسب حجم تیتراکننده اضافه شده رسم می شود.

در این آزمایش از الکتروود نقره به عنوان الکتروود شناساگر یون های کلرید و یدید استفاده می شود. این الکتروود در نقش یک الکتروود نوع دوم عمل می کند و پتانسیل آن وابسته به غلظت یون های کلرید و یدید موجود در مخلوط است. در اثر افزودن نیترات نقره به مخلوط، غلظت این دو یون تغییر کرده و در نتیجه باعث تغییر

پتانسیل این الکتروود می گردد به گونه ای که با ثبت تغییرات پتانسیل می توان تیتراسیون را ردیابی نمود.

تذکره: برای مطالعه بیشتر در مورد الکتروود های شناساگر به کتاب زیر مراجعه نمایید.
مقدمه ای بر الکتروشیمی تجزیه، تالیف سید مهدی گلابی، صفحه های ۱۲۷-۱۳۴

در تیتراسیون های پتانسیومتری اندازه گیری دقیق تغییرات پتانسیل در اطراف نقطه پایانی از اهمیت بر فوردار است (بر خلاف تیتراسیون هدایت سنجی). بنابراین تا زمانی که تغییرات پتانسیل در اثر افزودن تیتراژ کننده چشمگیر نیست، می توان تیتراسیون را با افزایش ۰/۵ تا ۱/۰ میلی لیتر از تیتراژ کننده دنبال نمود. با افزایش تغییرات پتانسیل مچم افزوده شده از تیتراژ کننده را باید به ۰/۰۵ تا ۰/۱ میلی لیتر کاهش داد.

تذکره: برای مطالعه بیشتر در مورد تیتراسیون مفلوط یدید و کلرید به منبع زیر مراجعه نمایید.

Fundamentals of Analytical Chemistry, Skoog, West, Holler, Crouch, 8th edition, p: 356

وسایل و مملول های مورد نیاز:

بالن حجمی ۱۰۰ ml، پی پت حجمی ۲۵ ml، بشر ۲۵۰ ml بلند، بورت، میله و همزن مغناطیسی، دستگاه پتانسیومتر، الکتروود نقره و الکتروود مرجع مملول نیترات نقره ۰/۰۲ مولار و نیترات باریم

روش انجام آزمایش

۱- نمونه مجهول را از کارشناس آزمایشگاه تمویل گرفته و در بالن حجمی ۱۰۰ ml به مچم برسانید و فوب بهم بزنید.

- ۲- ۱۰/۰۰ml از مجهول را به یک بشر ۲۵۰ml بلند منتقل کنید. سپس ۰/۵ گرم نیترات باریم و ۱۲۵ml آب مقطر به آن اضافه کنید. یک میله مغناطیسی را به آرامی داخل بشر قرار داده و بشر را روی بهمزن مغناطیسی قرار دهید.
- ۳- الکتروده های نقره و مرجع را با آب مقطر شستشو داده، داخل محلول قرار دهید. سرعت همزن را طوری تنظیم کنید که به الکترودها و جداره بشر برخورد نداشته باشد. تذکر: پس از افزودن تیتراکننده در هر مرحله، همزن را خاموش نموده و پتانسیل را در حالی که محلول را کد است، بفوانید.
- ۴- دستگاه پتانسیومتر را روشن نمایید.
- ۵- تیترا مقدماتی: پتانسیل اولیه را یادداشت نمایید، سپس هر بار ۰/۵ml محلول $0.02 M AgNO_3$ افزوده، همزن را روشن نموده تا واکنش بین نیترات نقره و هالید انجام شود، سپس همزن را خاموش نموده و پتانسیل را بفوانید. تیتراسیون را تا ۱۰ میلی لیتر پس از مشاهده دومین جهش در پتانسیل ادامه دهید.
- ۶- با استفاده از داده های بدست آمده، نامیه با تخییرات شدید پتاسیل (نقطه اکیوالان) را مشخص کنید.
- ۷- با توجه به نمودار حاصل، تیتراسیون را تکرار کنید با این تفاوت که در نزدیکی نقطه های اکیوالان پس از افزودن هر ۰/۱ ml پتانسیل را یادداشت نمایید.
- ۸- تیترا دقیق: پتانسیل اولیه را یادداشت نمایید، سپس هر بار ۰/۵ml محلول $0.02 M AgNO_3$ افزوده، همزن را روشن نموده تا واکنش بین نیترات نقره و هالید انجام شود، سپس همزن را خاموش نموده و پتانسیل را بفوانید. در نامیه ای که تخییرات پتانسیل شدید است، در هر مرحله ۰/۱ میلی لیتر نیترات نقره اضافه نمایید. تیتراسیون را تا ۱۰ میلی لیتر پس از مشاهده دومین جهش در پتانسیل ادامه دهید.
- ۹- با استفاده از EXCEL منحنی تیتراسیون را همراه با منحنی مشتق اول و دوم رسم نمایید.
- ۱۰- غلظت Cl^- و I^- را بر حسب مولاریته و ppm گزارش کنید.

پرسش‌ها

- ۱) آیا استفاده از الکتروود کالومل در این آزمایش باعث ایجاد خطا می‌شود یا خیر؟ در صورت مثبت بودن پاسخ، راه‌حلی برای آن ارائه نمایید.
- ۲) با استفاده از نمودارهای جریان پتانسیل شکل منحنی تیتراسیون پتانسیومتری مفلوط کلرید و یدید را با نیترات نقره رسم نمایید.
- ۳) دلیل افزودن نیترات باریم را بیان نمایید. در صورتی که نیترات باریم افزوده نشود، چه مشکلی در تیتراسیون ایجاد خواهد شد؟

آزمایش شماره ۷: تیتراسیون هدایت سنجی HCl و استیک اسید

هدف

در این آزمایش محلول های کلریدریک و استیک اسید با استفاده از محلول استاندارد سود تیتر می شوند. در طی تیتراسیون هدایت محلول تغییر می نماید. با استفاده از دستگاه هدایت سنج می توان تغییرات هدایت محلول را در طی پیشرفت تیتراسیون اندازه گیری و ثبت نمود. با رسم هدایت محلول بر مسب مچم تیتر کننده منمنی تیتراسیون هدایت سنجی حاصل می شود که با استفاده از آن می توان غلظت هر یک از این ترکیبات را در نمونه مجهول محاسبه نمود.

نظریه آزمایش

با وجود آنکه آب خالص هدایت الکتریکی بسیار ضعیفی دارد، اما مضمور گونه های یونی در آن، هدایت محلول را به مقدار چشمگیری افزایش می دهد. هدایت محلول حاصل به ماهیت، غلظت گونه های موجود در محلول، دما و ساختار وسیله اندازه گیری هدایت بستگی دارد. بنابراین ردیابی تغییرات هدایت در طی یک واکنش می تواند معیار دقیقی از ترکیب درصد محلول در هر لمظه از واکنش و به عبارتی در هر لمظه از تیتراسیون هدایت سنجی باشد.

هدایت محلول واحد n گونه یونی از رابطه زیر بدست می آید:

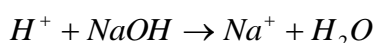
$$R^{-1} = \sum C_i \lambda_i / 1000 \Theta \quad (1)$$

در این رابطه C_i غلظت اکیوالان یون بر مسب اکیوالان بر لیتر (تعداد مول بار) است. به عنوان مثال برای یون های $+2$ و -2 غلظت اکیوالان ۲ برابر غلظت مولی است. λ_i هدایت اکیوالان یک یون بر مسب $\Omega^{-1} cm^2 / equiv$ و Θ ثابت سل (cell constant) است که به ساختار وسیله اندازه گیری هدایت وابسته است.

۱۰۰۰ یک ضریب تبدیل است که واحد اکیوالان بر سانتیمتر مکعب را به اکیوالان بر لیتر تبدیل می کند.

رابطه فوق نشان می دهد که (۱) تمامی یون های موجود در محلول در هدایت محلول سهم دارند. (۲) با افزایش غلظت یون ها هدایت محلول افزایش می یابد. (۳) مقدار سهم هر یون در هدایت محلول به غلظت و تمرک (mobility) آن یون بستگی دارد.

در این آزمایش هر یک از محلول های HCl و استیک اسید با هیدروکسید سدیم تیترا می شوند. محلول HCl را در نظر بگیرید. هدایت چنین محلولی به دلیل حضور یون های H^+ و Cl^- نسبتاً زیاد خواهد بود. در صورتی که به این محلول به صورت تدریجی NaOH اضافه شود واکنش :



انجام شده و به ازای هر مقدار از NaOH مقدار هم ارز آن H^+ مصرف و Na^+ ایجاد می شود. در اثر انجام این واکنش کاتیون های Na^+ با هدایت نسبتاً کم

($50.1 \Omega^{-1} cm^2 / equiv$) جایگزین کاتیون های H^+ با هدایت نسبتاً زیاد

($349.8 \Omega^{-1} cm^2 / equiv$) می گردند و در نتیجه هدایت محلول کاهش می یابد. این

روند کاهش تا زمانی که محلول فقط واجد Na^+ و Cl^- شود ادامه می یابد که به این نقطه نقطه اکیوالان تیتراسیون گفته می شود. افزایش بیشتر NaOH باعث افزایش

غلظت Na^+ و OH^- شده و در نتیجه هدایت محلول افزایش می یابد. بنابراین منمنی

تیتراسیون هدایت سنجمی یعنی منمنی تخییرات هدایت بر مسب مچم تیتراکننده در

نقطه اکیوالان دارای مینیمم خواهد بود. موقعیت این نقطه را می توان از ممل

تقاطع دو خط مستقیم قبل و بعد از نقطه اکیوالان بدست آورد.

تخییرات هدایت در طی یک تیتراسیون با الکتروود هدایت سنجمی اندازه گیری می شود

که \ominus معین و ثابتی دارد. قبل از شروع تیتراسیون غلظت یونهای H^+ و Cl^- با یکدیگر

مساوی و برابر با C می باشد. با استفاده از رابطه (۱) هدایت این محلول برابر است

با:

$$R^{-1} = (C \lambda_{H^+} + C \lambda_{Cl^-}) / 1000 \Theta$$

هنگامی که به محلول فوق V_{NaOH} اضافه شود خواهیم داشت:

$$V_{total} = (V_{HCl} + V_{NaOH})$$

$$[H^+] = (C_{HCl} V_{HCl} - V_{NaOH} C_{NaOH}) / V_{total}$$

$$[Cl^-] = C_{HCl} V_{HCl} / V_{total}$$

$$[Na^+] = V_{NaOH} C_{NaOH} / V_{total}$$

در نقطه اکیوالان رابطه زیر برقرار است.

$$C_{HCl} V_{HCl} = V_{NaOH}^{eq} C_{NaOH}$$

با جایگزینی روابط فوق در رابطه (1) خواهیم داشت:

$$V_{total} R^{-1} = C_{NaOH} [V_{NaOH}^{eq} (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) + V_{NaOH} (\lambda_{Na^+} - \lambda_{H^+})] / 1000 \Theta$$

بر اساس این رابطه از رسم $V_{total} R^{-1}$ بر حسب V_{NaOH} خط راستی با شیب

$$C_{NaOH} (\lambda_{Na^+} - \lambda_{H^+}) / 1000 \Theta \text{ حاصل می شود. چون } \lambda_{H^+} > \lambda_{Na^+} \text{ است بنابراین}$$

شیب خط حاصل بسیار منفی خواهد بود.

به روش مشابهی می توان رابطه تخییرات هدایت را بر حسب حجم $NaOH$ اضافه

شده برای نقاط پس از نقطه اکیوالان بدست آورد.

در این آزمایش تخییرات هدایت الکتریکی در مین تیتراسیون برای هر یک از محلول

های HCl و استیک اسید با استفاده از الکتروود پلاتین پوشانده شده با پلاتین سیاه و

دستگاه هدایت سنج اندازه گیری می شود. نقطه اکیوالان از محل برافورد دو خط

مستقیم که با ترسیم هدایت الکتریکی نقاط قبل و بعد از اکیوالان بر حسب حجم

تیترا کننده بدست می آید مشخص می شود.

تذکرا: در صورتی که واکنش تیتراسیون کمی نباشد، در نزدیکی نقطه پایانی

منحنی تیتراسیون انحنای مشاهده خواهد شد. پیدایش انحنای به دلیل هیدرولیز،

تفکیک شدن محصول، و یا ملالیت رسوب در تیتراسیون رسوبی می باشد.

تذکر ۲: حجم محلول در طول تیتراسیون های قطعی نیابتی تخییر زیادی داشته باشد، به

همین علت معمولاً از تیترا کننده ای که ۲۰ تا ۱۰۰ برابر غلیظ تر از محلول مورد اندازه گیری

است استفاده می شود. به هر حال باید به افزایش حجم در طول تیتراسیون توجه شود. در

صورتی که هدایت اندازه گیری شده تصحیح نشود منحنی تیتراسیون قطعی نخواهد بود. برای تصحیح هدایت، آن را در ضریب $\frac{(V + v)}{V}$ ضرب می کنند. v حجم تیترا کننده اضافه شده و V حجم اولیه محلول می باشد.

تذکر ۳: از آن جا که هدایت محلول با دما افزایش می یابد، بایستی دما را ثابت نگه داشت. استفاده از ترموستات پندان ضروری نبوده و معمولاً فقط کافی است که ظرف حاوی محلول را در یک ظرف بزرگتر ممتوی آب قرار دهیم.

تذکر ۴: همانگونه که بیان شد در این تیتراسیون ها، در نزدیکی نقطه اکیوالان در منحنی تیتراسیون انما مشاهده می شود. بدلیل وابستگی قطعی هدایت با حجم تیترا کننده افزوده شده، نقطه اکیوالان را می توان با برون یابی دو خط مربوط به قبل و بعد از نقطه اکیوالان بدست آورد. بنابراین در تیتراسیون های هدایت سنجی، بر خلاف تیتراسیون های پتانسیومتر، اندازه گیری دقیق هدایت در نزدیکی نقطه اکیوالان ضروری نیست.

وسایل و محلول های مورد نیاز:

بالن حجمی ۱۰۰ ml، پی پت حجمی ۲۵ ml، بشر ۲۵۰ml بلند، بورت، میله و همزن مغناطیسی و دستگاه هدایت سنج با الکتروود پلاتین

محلول های ۰/۱ M NaOH (این محلول را از محلول ۰/۲M NaOH در آزمایش ۱ تهیه نمایند)

روش انجام آزمایش

- ۱- محلول مجهول کلریدریک اسید با غلظت مجهول را از کارشناس آزمایشگاه تمویل گرفته و در در بالن حجمی ۱۰۰ ml به حجم برسانید و خوب بهم بزنید.
- ۲- ۲۵/۰۰ml از مجهول ها به یک بشر ۲۵۰ml بلندو فشک منتقل کنید. سپس ۱۲۵/۰۰ml آب مقطر جوشیده سرد به آن اضافه کنید. یک میله مغناطیسی را به آرامی داخل بشر قرار داده و بشر را روی بهمزن مغناطیسی قرار دهید.

۳- الکتروود هدایت سنجی را با آب مقطر شستشو داده‌فشک نموده و داخل مملول قرار دهید. سرعت بهمزن را طوری تنظیم کنید که در آن مفره ایجاد نشود و ضمناً به الکتروود و جداره بشر برفورد نداشته باشد.

۴- دستگاه هدایت سنج را روشن کنید و اجازه دهید به مدت چند دقیقه گرم شود.

۵- هدایت اولیه مملول را یادداشت نمایید، سپس هر بار ۵/۰ ml مملول ۰/۱ M NaOH استاندارد شده افزوده و پس از برقراری تعادل، هدایت را یادداشت نمایید.

تذکر: بدلیل اینکه هدایت یون‌ها متأثر از تمرک (Mobility) آنها نیز می‌باشد، باید توجه داشت که در مین تیتراسیون هدایت سنجی مملول به هم نفورد. با این حال می‌توان از میله مغناطیسی و همزن مغناطیسی جهت به هم زدن مملول استفاده نمود، مشروط بر اینکه سرعت به هم زدن مملول تا پایان تیتراسیون تغییر ننماید.

۶- الکتروود را شستشو داده و نمونه دیگری را به همین روش تیترا نمایید.

۷- مرامل فوق را برای نمونه مجهول استیک اسید تکرار نمایید. با این تفاوت که یک میلی-لیتر اول را ۰/۱-۰/۱ میلی لیتر اضافه کنید .

۸- هدایت مملول (هدایت تصمیغ شده) را برمسب مجم NaOH برای هر یک از نمونه‌های مجهول ترسیم نمایید. (بهترین خط را رسم کنید بطوری که بیشترین تعداد نقاط روی خط قرار بگیرند). هم چنین با استفاده از روش حداقل مربعات معادله فطوط را بدست آورده و با استفاده از معادله دو خط مربوطه، نقطه اکیوالان را برای هر دو تیتراسیون بدست آورید.

۹- مقدار استیک اسید و HCl را در هریک از مملول‌ها بر مسب مولاریته و ppm مناسبه نمایید.

پرسش ها

- ۱- به چه علت محلول هایی از هیدروکلریک اسید و استیک اسید با غلظت های مساوی هدایت متفاوتی دارند.
- ۲- رابطه تخمیرات هدایت محلول بر حسب NaOH را برای نقاط بعد از نقطه اکیوالان بدست آورید.
- ۳- ثابت یونیزاسیون استیک اسید را محاسبه نمائید .

آزمایش شماره ۸: تیتراسیون هدایت سنجی مخلوط استیک اسید و

آمونیم کلرید

هدف

در این آزمایش مخلوط استیک اسید و کلرید آمونیم با استفاده از مخلوط استاندارد سود تیتر می شوند. با استفاده از روش هدایت سنجی تیتراسیون دنبال می گردد و در نهایت با استفاده از منحنی تیتراسیون حاصل غلظت هر یک از ترکیبات استیک اسید و کلرید آمونیم تعیین می گردد.

نظریه آزمایش

همانگونه که در آزمایش تیتراسیون pH متری بیان شد، در صورتی که بخواهیم مخلوطی از دو اسید را با تیتراسیون pH متری تعیین مقدار کنیم، قدرت اسیدی آنها باید به اندازه کافی متفاوت از یکدیگر باشد. در مورد مخلوط استیک اسید و آمونیم کلرید این شرط صادق نیست. بنابراین امکان تعیین غلظت این دو ترکیب در مضمون یکدیگر با استفاده از تیتراسیون pH متری وجود ندارد. با این حال با استفاده از تیتراسیون هدایت سنجی به سهولت می توان به این هدف دست یافت.

وسایل و مملول های مورد نیاز:

بالن حجمی ۱۰۰ ml، پی پت حجمی ۲۵ ml، بشر ۲۵۰ ml بلند، بورت، میله و همزن مغناطیسی و دستگاه هدایت سنج با الکتروود پلاتین
مملول های ۰/۱ M NaOH (این مملول را از مملول ۰/۲M NaOH در آزمایش ۱ تهیه نمایید)

روش انجام آزمایش

- ۱- مجهول را در بالن حجمی ۱۰۰ ml تمویل گرفته، به حجم برسانید و خوب بهم بزنید.
- ۲- ۲۵/۰۰ ml از مجهول را به یک بشر ۲۵۰ ml بلند منتقل کنید. سپس ۱۲۵/۰۰ ml آب مقطر جوشیده سرد به آن اضافه کنید. یک میله مغناطیسی را به آرامی داخل بشر قرار داده و بشر را روی بهمزن مغناطیسی قرار دهید.

۳- الکتروود هدایت سنجی را با آب مقطر شستشو داده، داخل مملول قرار دهید. سرعت بهمزن را طوری تنظیم کنید که در آن مفره ایجاد نشود و ضمناً به الکتروود و مداره بشر برافورد نداشته باشد.

۴- دستگاه هدایت سنج را روشن کنید و اجازه دهید به مدت چند دقیقه گرم شود.

۵- هدایت اولیه مملول را یادداشت نمایید، سپس هر بار ۵ml / ۰ M مملول NaOH استاندارد شده افزوده و پس از برقراری تعادل، هدایت را یادداشت نمایید.

تذکره: بدلیل اینکه هدایت یون ها متأثر از تحرک (Mobility) آنها نیز می باشد، باید توجه داشت که در مین تیتراسیون هدایت سنجی مملول به هم نفوذ. با این حال می توان از میله مغناطیسی و همزن مغناطیسی جهت به هم زدن مملول استفاده نمود، مشروط بر اینکه سرعت به هم زدن مملول تا پایان تیتراسیون تغییر ننماید.

۶- الکتروود را شستشو داده و نمونه دیگری را به همین روش تیترا نمایید.

۷- هدایت مملول (هدایت تصمیع شده) را برمسب مجم NaOH ترسیم نمایید. (بهترین خط را رسم کنید بطوری که بیشترین تعداد نقاط روی خط قرار بگیرند). هم چنین با استفاده از روش مداخل مربعات معادله خطوط را بدست آورده و با استفاده از معادله دو خط، نقطه اکیوالان را بدست آورید.

۸- مقدار کلرید آمونیوم و استیک اسید را بر مسب مولاریته و ppm مناسبه نمایید.

پرسش ها

۱- چرا با استفاده از تیتراسیون هدایت سنجی می توان مخلوط استیک اسید و آمونیوم کلرید را تعیین مقدار نمود اما با استفاده از تیتراسیون pH متری نمی توان؟

آزمایش شماره ۹: الکتروگراویمتری

هدف

در این آزمایش با استفاده از روش الکتروگراویمتری مقدار مس موجود در یک نمونه مجهول تعیین مقدار می گردد.

نظریه آزمایش

الکتروگراویمتری یک روش ساده و دقیق برای تعیین مقدار فلزات مختلف است. در این روش فلز مورد نظر با استفاده از روش الکتروشیمیایی بر روی یک الکتروود از قبل توزین شده رسوب داده می شود و با استفاده از تفاوت وزن الکتروود قبل و بعد از انجام آزمایش مقدار فلز مورد نظر تعیین می شود. جهت نشان دادن فلز بر روی الکتروود عمدتاً از فرایند امیای الکتروشیمیایی استفاده می شود. برخلاف روش های ولتامتری که در آن ها مقدار بسیار ناچیزی از جسم تخییر حالت اکسایش داده و به عبارتی تمت واکنش الکتروشیمیایی قرار می گیرد. در الکتروگراویمتری الزاماً حالت اکسایش تمامی ترکیب مورد نظر تخییر می کند.

تذکره: برای مطالعه بیشتر در مورد الکتروگراویمتری به منبع زیر مراجعه نمایید.

Fundamentals of Analytical Chemistry, Skoog, West, Holler, Crouch, 8th edition, p: 633

وسایل و محلول های مورد نیاز:

بالن حجمی ۱۰۰ ml، پی پت حجمی ۲۵ ml، بشر ۲۵۰ml بلند، میله و همزن

مخناطیسی و دستگاه الکترولیز ، الکتروود پلاتینی توری شکل

محلول های سولفوریک اسید و نیتریک اسید

روش انجام آزمایش

- ۱- الکتروده پلاتین توری شکل را به مدت ۳ الی ۴ دقیقه در درمای 110°C خشک نموده و در دسیکاتور سرد نمایید. پس از سرد شدن آن را با دقت $\pm 0.1\text{mg}$ توزین نموده و وزن آن را یادداشت نمایید.
- تذکره: از تماس مستقیم دست با الکتروده اجتناب نمایید.
- ۲- محلول واجد کاتیون مس با غلظت مجهول را از کارشناس آزمایشگاه تمویل گرفته و در بالن حجمی 100ml به حجم برسانید و فوب بهم بزنید.
- ۳- $25/00\text{ml}$ از محلول حاصل را به یک بشر 250ml بلند منتقل کنید.
- ۴- به محلول 2ml سولفوریک اسید غلیظ و 2ml نیتریک اسید $1:2$ و یک اسپاتول اوره اضافه نمایید.
- ۵- الکترودها را به دستگاه متصل کرده بطوری که الکتروده پلاتینی توری شکل (کاتد) قطب منفی و الکتروده دیگر قطب مثبت را تشکیل دهد. دقت کنید که الکترودها با یکدیگر تماس نداشته باشند.
- ۶- الکتروده پلاتینی توری شکل خارج از محلول قرار گیرد بنابراین به مقداری آب اضافه کنید تا حدود $1/5$ سانتیمتر از الکتروده پلاتین خارج از محلول قرار گیرد.
- ۷- هیتر و همزن مغناطیسی را روشن کنید. بشر حاوی مجهول را روی هیتر قرار دهید تا دمای محلول به $70-80$ درجه سانتیگراد برسد.
- ۸- پتانسیل را به دو سر الکترودها اعمال کنید. پتانسیل را آن قدر تخییر دهید تا شدت جریان به حدود 2 آمپر برسد. الکترولیز را با همین شدت جریان به مدت 20 دقیقه ادامه دهید تا محلول کاملاً بیرنگ شود.
- ۹- اطراف بشر را با کمی آب مقطر شستشو دهید، سپس شدت جریان را به حدود 1 آمپر کاهش داده و عمل الکترولیز را به مدت 10 دقیقه دیگر ادامه دهید.
- ۱۰- به محلول آب مقطر اضافه کنید تا حدود نصف قسمتی از الکتروده که خارج از محلول قرار داشت، در محلول قرار گیرد.

۱۱- پس از ۱۰ دقیقه قسمت جدید الکتروود را که اکنون در مملول قرار گرفته کنترل کنید. اگر قرمز نشد، عمل الکترولیز خاتمه یافته، در غیر این صورت الکترولیز را ادامه داده و آزمایش تشخیص خاتمه الکترولیز را با قسمت باقیمانده الکتروود تکرار نمایید.

۱۲- پس از کامل شدن واکنش (پایان الکترولیز)، بهمزن را خاموش کرده، لیکن شدت جریان و یا ولتاژ را قطع نکنید.

۱۳- بشر را به آرامی پایین آورده و در همین وضعیت الکتروود را بطور مداوم با آب مقطر تا حصول اطمینان از شستشوی کامل آن، شستشو دهید. پس از خارج شدن الکتروود از مملول، پتانسیل را قطع کنید. الکتروود را از دستگاه جدا کرده و مجدداً آن را با آب مقطر شستشو دهید و سپس الکتروود را با الکل یا استون بطور کامل شستشو دهید.

۱۴- الکتروود را در دمای 110°C خشک کرده پس از سرد کردن در دسیکاتور، دقیقاً آن را توزین نمایید.

۱۵- الکتروودها را در مملول نیتریک اسید غلیظ فرو برده سپس با آب مقطر و الکل یا استون شستشو داده و مجدداً خشک نموده و در دسیکاتور قرار دهید.

۱۶- با استفاده از تفاوت وزن الکتروود قبل و بعد از انجام آزمایش غلظت مس را بر مسب مولاریته و ppm گزارش نمایید.

پرسش ها

۱- واکنش هایی را که در هر مورد در کاتد و آند انجام می شوند، بنویسید.

۲- در الکترولیز مس، وجود یون نیترات باعث دیپلاریزه شدن کاتد می گردد. این عمل را توضیح داده و علت آن را بیان کنید.

۴- اگر در محل نیکل، آهن و آلومینیم وجود داشته باشد، چه مشکلی در روش

الکترولیز ایجاد کرده و چگونه می توان آن را برطرف نمود؟

۵- ولتاژ مازاد و پلاریزاسیون غلظت را توضیح دهید؟

۶- مدت زمان لازم از نظر تئوری را برای نشان دادن مس با در نظر گرفتن شدت جریان اعمال شده، مناسبه کرده و آن را با زمان صرف شده در آزمایش ها مقایسه و علت عدم تطابق آن ها را بیان نمایید.

۷- چرا نباید قبل از خارج ساختن الکترودها از محلول جریان را قطع نمود؟

۸- علاوه بر یون مس، محلول مورد آزمایش دارای غلظت زیادی از H^+ است. آیا حضور H^+ در آزمایش مشکل ایجاد می نماید یا خیر؟

آزمایش شماره ۱۰: تیتراسیون کولومتری

هدف

در این آزمایش با استفاده از روش تیتراسیون کولومتری (کولومتری با شدت جریان ثابت) مقدار آسکوربیک اسید در نمونه قرص ویتامین ث تعیین می‌گردد. تیتراسیون کننده مورد استفاده در این آزمایش Br_2 است که از الکترولیز یون برمید در سطح الکتروود تولید شده و با آسکوربیک اسید واکنش می‌دهد. مقدار الکتروسیسته مصرفی مستقیماً متناسب با مقدار آسکوربیک اسید می‌باشد.

نظریه آزمایش

کولومتری شامل آن دسته از روش‌های الکتروشیمیایی است که در آن مقدار الکتروسیسته لازم برای تبدیل حالت اکسایش یک گونه به حالت اکسایش دیگر اندازه‌گیری می‌شود. در روش کولومتری با شدت جریان ثابت که تیتراسیون کولومتری نیز نامیده می‌شود شدت جریان ثابت و دقیقاً مشخصی مورد استفاده قرار می‌گیرد. با عبور جریان الکتروسیسته، یک واکنشگر شیمیایی ایجاد گردیده که این واکنشگر با گونه مورد نظر واکنش می‌دهد.

تیتراسیون‌های کولومتری شباهت زیادی به تیتراسیون‌های حجم سنجی داشته، بطوری که در این‌جا نیز واکنش‌ها بایستی سریع، الزاماً کامل، و به دور از واکنش‌های جانبی باشند. در تیتراسیون کولومتری نیز همانند تیتراسیون‌های معمولی، روشی برای تشخیص نقطه اکیوالان مورد نیاز می‌باشد. اکثر روش‌های مورد استفاده در تجزیه‌های حجم سنجی از قبیل تخریب رنگ یک شناساگر، پتانسیومتری، آمپرومتری، و هدایت سنجی را می‌توان برای تشخیص نقطه پایانی تیتراسیون کولومتری مورد استفاده قرار داد.

تذکره: برای مطالعه بیشتر در مورد کولومتری به منبع زیر مراجعه نمایید.

Fundamentals of Analytical Chemistry, Skoog, West, Holler, Crouch, 8th edition, p: 649

به منظور تعیین مقدار آسکوربیک اسید به روش غیر مستقیم، بره طی فرایند الکتروشیمیایی زیر در سطح آند تولید می شود.



تذکره: علاوه بر اکسایش آسکوربیک اسید و یون برومید، واکنش الکتروشیمیایی دیگری نیز می تواند در آند انجام شود که این واکنش اکسایش آب می باشد:



بره حاصل طبق واکنش زیر با آسکوربیک اسید واکنش داده، آن را اکسید و فود به برمید امیا می شود.



در بین گونه های موجود در این آزمایش، آسکوربیک اسید راحت تر از همه اکسید می شود. پس از آن یون های برومید و سپس آب قرار می گیرند. لازم به ذکر است که غلظت برمید در داخل محلول باید نسبتاً زیاد باشد.

برای تشفیص نقطه پایانی در این تیتراسیون از روش بی آمپرومتري استفاده می شود. مدار شناساگر جهت تشفیص نقطه پایانی از دو الکتروود پلاتین مشابه تشکیل شده است. بدین منظور، افتلاف پتانسیلی در مدود ۲۵۰ میلی ولت بین دو الکتروود Pt اعمال می شود و یک میکروآمپرمتتر بطور سری در مدار قرار می گیرد. با افتلاف پتانسیل ۲۵۰ میلی ولتی ما بین الکتروودهای پلاتین در محلول الکتروولیتی (شامل استیک اسید- آب) و یون برومید (Br^-), هیچ گونه شدت جریانی از مدار عبور نمی

کند. افزایش آسکوربیک اسید به این محلول هیچ گونه تغییری در وضعیت مدار شناساگر نداده، لیکن تشکیل برم (Br_2) در محلول حاوی برومید (مالتی که درست پس از نقطه اکیوالان پیش می آید) باعث عبور جریان از مدار می گردد. در این روش لازم است که یک تیتراسیون مقدماتی انجام داده تا در محلول الکترولیت مقدار برم تشکیل و شدت جریانی برابر با ۱۰ میکروآمپر در مدار شناساگر مشاهده گردد. سپس محلول آسکوربیک اسید را وارد نموده و عمل الکترولیز را آن قدر ادامه می دهیم تا شدت جریان مدار شناساگر مجدداً به ۱۰ میکروآمپر برسد. با همان محلول الکترولیت می توان چندین نمونه را مورد آزمایش قرار داد.

وسایل و محلول های مورد نیاز:

بالن حجمی ۱۰۰ ml، پیپت مبادار ۵ ml، دستگاه کولومتری محلول الکترولیت (M ۰/۱۵ سدیم برمید در محلول استیک اسید- آب ۱:۱)، آسکوربیک اسید، (اتیلن دی آمین تتراستیک اسید)

روش انجام آزمایش

- ۱- یک نوک اسپاتول EDTA به مجهول آسکوربیک اسید اضافه نموده دربالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری به دقت به حجم برسانید .
- ۲- سل مورد استفاده برای تیتراسیون از یک بالن سه دهانه تشکیل شده است. به مقدار لازم محلول الکترولیت به آن منتقل نمائید . زوج الکتروود شناساگر را از طریق یکی از دهانه های جانبی وارد سل نمایید. از لوله جانبی دیگر، الکتروود پلاتینی (آند) با سطح مدود 1cm^2 یا بیشتر (ترجیحاً به وسیله یک لوله شیشه ای محافظت شده است) را وارد سل کنید. از دهانه وسط، الکتروود پلاتین مارپیچی (کاتد) وارد سل می شود که این الکتروود در یک لوله شیشه ای که انتهای آن به وسیله یک صفحه شیشه ای متخلخل (یا پشم شیشه) پوشانده شده است، قرار می گیرد. این الکتروود بطور غیر مستقیم با محلول ارتباط برقرار می نماید.

- ۳- با راهنمایی مسوول آزمایشگاه سیج های مدار شناساگر را به دستگاه متصل کرده و اختلاف پتانسیل مدود ۲۵۰mv بین آن ها برقرار نمایید (مهم نیست که کدام یک از الکترودهای شناساگر به قطب مثبت و کدام یک به قطب منفی وصل شوند).
- ۴- قطب منفی جریان (کاتد) الکترولیز را به الکتروود مارپیچ در لوله وسط و قطب مثبت (آند) را به الکتروود پلاتین صافه ای (لوله جانبی) متصل نمایید. شدت جریانی برابر با $۱۵/۰\text{mA}$ را به دو سر الکترودهای مدار الکترولیز اعمال کنید.
- ۵- مدار الکترولیز را روشن نمایید. با مشاهده $10\mu\text{A}$ شدت جریان در مدار شناساگر، مدار الکترولیز را قطع نموده و زمان سنج را صفر کنید.
- ۶- $۵/۰\text{ml}$ از مملول مجهول را به بالن منتقل نموده و مدار الکترولیز را روشن نمایید.
- ۷- با مشاهده مجدد $10\mu\text{A}$ شدت جریان در مدار شناساگر، الکترولیز را قطع نموده ، زمان را یادداشت کنید.
- ۸- آزمایش را چند بار دیگر بر روی نمونه مجهول به روش بالا تکرار کنید.
- ۹- وزن آسکوربیک اسید را بر ماسب میلی گرم مناسبه کرده میانگین نتایج و انحراف استاندارد نسبی (RSD) را مناسبه کنید.

پرسش ها

- ۱- با استفاده از رابطه $q=it$ معادله ای برای مناسبه وزن آسکوربیک اسید در کل نمونه (۲۵۰ml) بدست آورید.
- ۲- مدار یک دستگاه کولومتر را رسم کرده و قسمت های مختلف آن را نام گذاری کنید.
- ۳- دو کاربرد دیگر روش کولومتری با شدت جریان ثابت را در چند سطر توضیح دهید.
- ۴- در تیتراسیون کولومتری بازده جریان باید ۱۰۰% باشد. دلیل آن را توضیح داده و بیان نمایید به چه روش های می توان این شرط را تمقق بفشید.

آزمایش شماره ۱۱: تیتراسیون بی آمپرومتری

هدف

در این آزمایش، محلول ید در پتاسیم یدید به وسیله سدیم تیوسولفات استاندارد تیترا می شود و تیتراسیون با استفاده از روش بی آمپرومتری (استفاده از دو الکتروود مثلاً) دنبال می گردد. نقطه پایانی با ترسیم منحنی شدت جریان برمسب تیترا کننده به دست می آید.

نظریه آزمایش

در تیتراسیون بی آمپرومتری از دو الکتروود شناسا گر قطبی شده مثلاً الکتروود پلاتین کوچک و یکسان استفاده می گردد. الکتروودها در محلول مورد آزمایش که بطور یکنواخت بهم زده می شود، قرار گرفته و پتانسیل کوچکی (۵۰ تا ۲۰۰ میلی ولت) بین آن ها اعمال می شود. با

اندازه گیری شدت جریان در مین تیتراسیون و ترسیم آن نسبت به حجم تیترا کننده، منحنی تیتراسیون و در نتیجه نقطه پایانی بدست می آید. شرط لازم برای استفاده از این روش این است که حداقل یکی از این واکنش دهندگان به صورت زوج اکسایشی- کاهششی برگشت پذیر عمل نماید.

برای مطالعه بیشتر در زمینه تیتراسیون های آمپرومتری و بی آمپرومتری کتاب زیر را مطالعه نمایید. مقدمه ای بر الکتروشیمی تجزیه، اصول و کاربردها، تالیف دکتر سید مهدی گلایی، صفحه

وسایل و محلول های مورد نیاز:

الکتروود پلاتین سیمی یا صفحه ای (۲ عدد)، همزن و میله مغناطیسی، اهم متر، منبع تغذیه، بالن مجمی ۱۰۰ و ۲۵۰ ml (۲ عدد)، پی پت مجمی ۱۰ و ۲۵ml، ارلن و بشر ۲۵۰ml بورت.

پتاسیم دی کرومات استاندارد، سدیم تیوسولفات ۰/۰۱M، ۶M HCl، پتاسیم یدید، چسب نشاسته

روش انجام آزمایش:

الف- استاندارد کردن تیوسولفات :

برای استاندارد کردن محلول سدیم تیوسولفات می توان از ترکیبات ممتلف مانند پتاسیم یدات، پتاسیم برومات و یا پتاسیم دی کرومات به روش تیتراسیون غیر مستقیم استفاده نمود.

۱- مقدار مورد نیاز از پتاسیم دی کرومات را برای تهیه ۲۵۰ml محلول این ترکیب با غلظت ۰/۰۱ N مناسبه کنید و پس از توزین آن را به بالن مجمی منتقل کرده پس از انمزال و به حجم رساندن، فوب بهم بزنید. نرمالیتیه دقیق دی کرومات را با توجه به وزن برداشت شده مناسبه نمایید.

۲- تهیه سدیم تیوسولفات (FW, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 248/18$) ۰/۰۱N مقدار مورد نیاز برای تهیه ۲۵۰ml محلول را مناسبه و توزین نمایید. پس از انتقال به بالن مجمی و انمزال آن را به حجم رسانده و فوب بهم بزنید.

۳- تیتراسیون مقدماتی ۲۵/۰۰ml از محلول دی کرومات را به یک ارلن ۲۵۰ml منتقل کرده و به آن ۲۵ml آب مقطر اضافه نمایید. سپس به آن ۵ ml محلول ۶ M HCl و ۲ g KI افزوده و بهم بزنید. سپس ید حاصله را با محلول تیوسولفات تا حصول رنگ زرد کم رنگ تیترا نمایید. ۱۰-۸ قطره چسب نشاسته افزوده و تیتراسیون را ادامه دهید تا رنگ آبی محلول از بین برود. حجم مصرفی نقطه پایانی را یادداشت نمایید.

۴- تیتراسیون دقیق. این بار مشابه مرحله ۳ مملول را تهیه نمایید. با توجه به تیتراسیون مقدماتی، تا ۱ml کمتر از حجم نقطه اکیوالان سدیم تیوسولفات افزوده، سپس ۸-۱۰ قطره پاسب نشاسته اضافه نمایید. تیتراسیون را تا از بین رفتن رنگ آبی ادامه دهید.

۵- تیتراسیون دقیق را چند بار تکرار کرده، میانگین نتایج و نرمالیت تیوسولفات را محاسبه نمایید.

ب- تیتراسیون بی آمپرومتری

۱- مجهول را در بالن مجمی ۱۰۰ml تمویل گرفته به حجم برسانید و خوب بهم بزنید.
۲- ۱۰/۰۰ml از مملول مجهول را به یک بشر ۲۵۰ml منتقل کرده و به آن ۷۵ml آب مقطر (بطوری که الکترودها در مملول قرار بگیرند) اضافه نمایید.

۳- الکترودهای Pt را در مملول قرار داده و پتانسیلی مدود ۰/۱۷ بین آن ها اعمال نمایید. مساسیت آمپر متر را در مد مناسبی تنظیم کنید.

۴- در حالی که مملول بهم می خورد، تیتراسیون را با افزایش هر بار ۰/۵ml از سدیم تیوسولفات انجام داده و شدت جریان حاصله را به ازای افزایش هر حجم یادداشت نمایید. پس از کاهش شدت جریان و صفر شدن آن، افزایش تیترا کننده را به همین ترتیب تا ۴ml دیگر ادامه دهید.

۵- تیتراسیون عکس: در این تیتراسیون، تیوسولفات به وسیله مجهول تیترا می شود. الکترودها و بورت را شستشو داده و مجهول را در بورت بریزید. این بار ۱۰/۰۰ml تیوسولفات را به بشر منتقل کرده، ۷۵ml آب مقطر افزوده و مشابه بالا تیتراسیون را انجام دهید.

۶- منحنی های تیتراسیون را بر حسب شدت جریان نسبت به حجم تیترا کننده رسم کرده و نقطه اکیوالان را برای هر کدام تعیین کنید.

۷- غلظت مملول ید را بر حسب مولاریته و ppm برای هر آزمایش محاسبه کرده، میانگین نتایج و انحراف استاندارد نسبی (RSD) را محاسبه و گزارش نمایید.

پرسش‌ها:

- ۱- قسمت‌های مختلف منحنی‌های تیتراسیون ید با تیوسولفات و تیوسولفات با ید را توضیح داده واکنش‌های انجام شده در سطح الکتروود و علت عبور جریان یا صفر شدن آن را برای هر قسمت بیان نمایید.
- ۲- تاثیر برگشت پذیر و یا غیر برگشت پذیر بودن را در تیتراسیون بی آمپرومتری توضیح داده و برای هر یک مثالی بزنید.
- ۳- پلاریزاسیون غلظتی را توضیح دهید.
- ۴- چرا در یک سیستم برگشت پذیر گونه ای که غلظت کمتری دارد، تعیین کننده شدت جریان می باشد؟