

بسمه تعالی



دانشگاه سوادکوه

دانشکده علوم

گروه شیمی

دستور کار آزمایشگاه شیمی تجزیه (2)

زمستان 80

بازنگری: تابستان 85

تابستان 89

تهیه و تنظیم: ناصر دلالی

Dr. Dalali

فهرست

بخش اول:

آشنایی با روشهای پتانسیومتری

صفحه

عنوان آزمایش

-
- 4 آزمایش 1 - تعیین غلظت اسید قوی و ضعیف به روش pH متری
- 6 آزمایش 2 - تعیین ثابتهای تفکیک فسفریک اسید به روش pH متری
- 9 آزمایش 3 - اندازه گیری کربنات و بی کربنات با استفاده از روش pH متری
- آشنایی با الکترودهای بی اثر
- 11 آزمایش 4 - تعیین مقدار آهن با استفاده از پتاسیم دی کرومات
- آشنایی با الکترودهای نوع دوم
- 12
- 14 آزمایش 5 - اندازه گیری کلرید و یدید در مخلوط آنها با روش پتانسیومتری
- 15 آزمایش 6 - تعیین ثابت تشکیل و فرمول کمپلکس نقره-آمونیاک به روش پتانسیومتری
- 17 آزمایش 7 - تعیین ثابت گزینش پذیری برای الکتروود شیشه در اندازه گیری pH، محدوده کارایی الکتروود و حد تشخیص آن

بخش دوم:

آشنایی با روشهای هدایت سنجی

صفحه

عنوان آزمایش

-
- 28 آزمایش 8 - تعیین غلظت اسیدهای قوی و ضعیف با روش تیتراسیون هدایت سنجی ، تعیین K_a برای استیک اسید
- 30 آزمایش 9 - تعیین مقدار استیل سالیسیلیک اسید در قرص آسپیرین به روش هدایت سنجی
- 31 آزمایش 10 - تعیین حلالیت نقره استات به روش هدایت سنجی

بخش سوم:

آشنایی با روش الکتروگراویمتری

عنوان آزمایش

صفحه

34

آزمایش 11 - تعیین الکتروگراویمتریک مس

بخش چهارم:

آشنایی با روش های ولتامتری

عنوان آزمایش

صفحه

36

45

آزمایش 12 - ولتامتری چرخه ای

Dr. Dalajli

هدف از انجام آزمایشهای شیمی تجزیه (2)، آشنایی با بعضی از وسایل و روشهای الکتروشیمیایی، نحوه کاربرد آنها در بررسیهای کمی و اصولاً کاربرد آموخته های نظری است.

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

- 1- پیش از شروع اولین کلاس نسبت به تهیه دستور کار اقدام نمایید.
- 2- 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 می گردد.
- 3- رأس زمان مقرر در آزمایشگاه حضور داشته باشید.
- 4- 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 می شود.
- 5- استفاده از روپوش در آزمایشگاه الزامی است.
- 6- برای حفظ سلامت خود و دیگران رعایت اصول ایمنی در آزمایشگاه الزامی است.
- 7- دفترچه کوچکی جهت ثبت اعداد و ارقام و داده های آزمایش همراه داشته باشید.
- 8- هیچگاه مواد شیمیایی استفاده شده را به ظرف اصلی برنگردانید.
- 9- در پایان آزمایش و قبل از ترک آزمایشگاه میز کار خود را تمیز، وسایل آزمایش را شسته در جای خود قرار دهید.
- 10- ظرف یک هفته پس از انجام هر آزمایش، گزارش کار آزمایش را به مسئول آزمایشگاه ارائه نمایید.

موفق باشید

دلالی

روشهای پتانسیومتری

پتانسیل یک الکتروود تحت تاثیر فعالیت یک یا چند جزء از اجزاء محلولی که در آن غوطه ور است قرار میگیرد، بنابراین با اندازه گیری پتانسیل محلولها میتوان اطلاعاتی درباره ترکیب آنها کسب نمود.

روش پتانسیومتری بر اساس اندازه گیری اختلاف پتانسیل بین یک جفت الکتروود است که در محلول مورد نظر غوطه ور شده اند. سیستم به کار رفته شامل یک الکتروود شناساگر، یک الکتروود شاهد و وسیله ای برای اندازه گیری پتانسیل میباشد.

برای اندازه گیری تجربی پتانسیومتری، دو روش مستقیم و غیر مستقیم (تیتراسیونهای پتانسیومتری) وجود دارد. در روش پتانسیومتری مستقیم، اندازه گیری پتانسیل فقط یکبار صورت میگیرد و از مقایسه آن با یک یا چند محلول استاندارد، غلظت یا فعالیت یون مورد نظر تعیین میشود. در روش تیتراسیونهای پتانسیومتری، آنالیت توسط محلول استاندارد تیترا میشود و تغییرات پتانسیل مربوطه به صورت تابعی از حجم تیرانت اندازه گیری میشود. محدوده هم ارزی تیتراسیون توسط تغییرات تیز پتانسیل مشخص می شود.

pH متری یکی از متداولترین تیتراسیونهای پتانسیومتری است که در آن الکتروود شناساگر، الکتروود شیشه است. در تیتراسیونهایی که حالت اکسایش گونه مورد نظر تغییر میکند (برای مثال در تیتراسیون Fe^{2+}) از الکتروود بی اثر مانند الکتروود پلاتین استفاده میشود. پتانسیل الکتروود شیشه تحت تاثیر معرفهای اکسند و کاهنده قرار نمیگیرد. ساختمان یک الکتروود شیشه در شکل (1-1) دیده میشود که متشکل از یک لوله شیشه ای با حباب نازک شیشه ای حساس به pH در انتها می باشد. برای اندازه گیری pH باید حباب الکتروود در محلول مورد نظر غوطه ور شود.

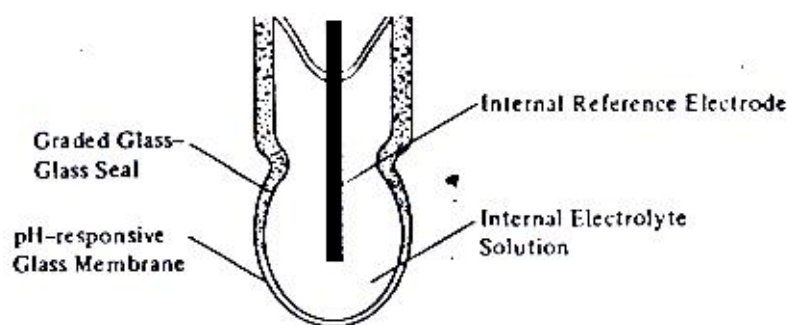
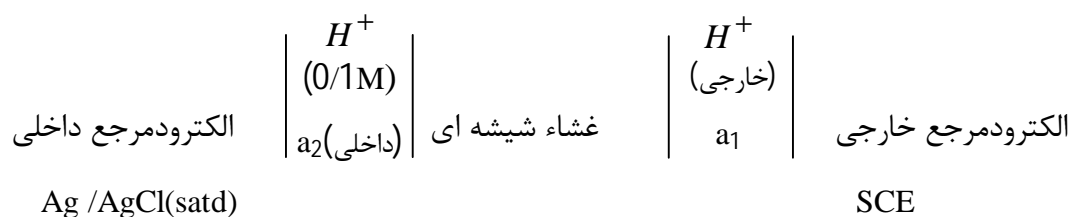


FIGURE (1-1) Schematic representation of the construction of a typical glass pH electrode.

شکل 1-1

در داخل الکتروود شیشه یک الکتروود مرجع یا شاهد (Ag / AgCl) و الکتروولیت HCl (0.1M) که با AgCl اشباع شده وجود دارد تا تماس الکتریکی با غشاء شیشه ای برقرار شود. پتانسیل الکتروود مرجع ثابت بوده و به غلظت Cl^- بستگی دارد. سل کامل را میتوان به شکل زیر نمایش داد.



پتانسیل سل برابر است با:

$$E_{cell} = E^{\circ}_{AgCl/Ag} - E_{SCE} + E_j + E_{asy} + \frac{2.303RT}{F} (\log a_1 - \log a_2)$$

$$E_{cell} = K + \frac{2.303RT}{F} \log a_{H^+} \quad (\text{Unknown, } a_1) \quad (1-1)$$

K شامل پتانسیلهای دو الکتروود مرجع، پتانسیل اتصال مایع، پتانسیل غشاء شیشه ای مربوط به a_{H^+} داخلی و پتانسیل ناقرینگی است. (Unknown = مجهول)

پتانسیل ناقرینگی پتانسیلی است که اگر حتی محلولهای دو طرف یک غشاء نیز یکسان بوده و الکترودهای مرجع مشابه باشند، وجود دارد. این پتانسیل مقداری کوچک داشته و به غیر یکنواختی ترکیب غشاء در دو طرف از نظر مکانیکی و شیمیایی مربوط میشود. پتانسیل ناقرینگی با گذشت زمان بتدریج تغییر میکند. بویژه اگر غشاء شیشه خشک شود. این پتانسیل با درجه بندی الکتروده شیشه توسط بافر استاندارد حذف میشود. از آنجا که $pH = -\log a_{H^+}$ ، معادله (1-1) بصورت زیر در خواهد آمد:

$$E_{cell} = K - \frac{2.303RT}{F} pH \quad (\text{Unknown}) \quad (2-1)$$

در دمای 25 درجه سانتی گراد این رابطه را میتوان بصورت زیر بیان کرد:

$$pH_{Un} = -\frac{E_{cell} - K}{0.0591} \quad (3-1)$$

مقدار K با درجه بندی دستگاه توسط بافرهای اسیدی و بازی مشخص میگردد.

$$K = -E_{cell} + 0.0591 pH \quad (\text{standard}) \quad (4-1)$$

از تلفیق روابط (3-1) و (4-1) رابطه زیر را خواهیم داشت:

$$pH_{Un} = pH_S - \frac{E_{cell Un} - E_{cell S}}{0.0591} \quad (5-1)$$

آزمایش 1

تعیین غلظت اسید قوی و ضعیف به روش pH متری

وسایل و مواد مورد نیاز:

- 1- pH متر + الکترودهای شیشه - کالومل
- 2- همزن مغناطیسی
- 3- بشر 250 میلی لیتری
- 4- مزور 100 میلی لیتری
- 5- بالن ژوژه 100 میلی لیتری
- 6- بورت 25 میلی لیتری
- 7- پی پت 10 میلی لیتری
- 8- سود استاندارد 1/0 مولار
- 9- HCl و استیک اسید مجهول
- 10- متیل اورانژ

روش کار:

الکتروده شیشه را که 24 ساعت جلوتر در محلول KCl 0/1 مولار غوطه ور است با آب شسته

سپس pH متر را به کمک محلولهای بافر استاندارد درجه بندی کنید.

(الف) - 10 میلی لیتر از محلول HCl مجهول را به داخل بشر 250 میلی لیتری منتقل نموده و با آب

مقطر به حجم 100 ml برسانید. 2 تا 3 قطره معرف متیل اورانژ اضافه نمایید. هدف از افزودن معرف

مقایسه نقطه پایانی به روش pH متری و تغییر رنگ معرف است. بشر را روی همزن مغناطیسی قرار

داده و یک میله همزن مغناطیسی داخل آن بیندازید. الکتروده را شسته و داخل بشر طوری قرار دهید

که با بدنه بشر و میله همزن تماس نداشته باشد. pH محلول را یادداشت نموده سپس با محلول سود

0/1 مولار تیتراسیون را آغاز کنید. pH را به ازای هر 1 میلی لیتر سود افزوده یادداشت نمایید. در

نزدیک نقطه هم ارزی این کار را به ازای هر 0/5 میلی لیتر انجام دهید. تیتراسیون را تا 5 میلی لیتر

پس از نقطه هم ارزی ادامه دهید.

مشاهدات خود را در جدول زیر وارد کرده و منحنی تغییرات pH را نسبت به حجم سود مصرفی رسم

نموده غلظت اسید مجهول و خطای شناساگر را محاسبه و گزارش نمایید.

$\Delta(\text{pH})/\Delta V$	pH محلول	حجم NaOH, ml

(ب) - 10 میلی لیتر از محلول استیک اسید مجهول را به داخل بشر 250 میلی لیتری منتقل نموده و با آب مقطر به حجم 100 ml برسانید. 2 تا 3 قطره معرف فنل فتالین افزوده سپس مانند آزمایش قبل pH ابتدایی و نیز پس از افزایش سود یادداشت نموده منحنی را رسم و غلظت اسید مجهول و خطای شناساگر را محاسبه نمایید.

سؤال:

- 1- به کمک داده های جدول نمودار $\Delta(\text{pH})/\Delta V$ نسبت به حجم سود (در هر دومورد) را رسم نموده و غلظت اسیدهای مجهول را تعیین کنید.
- 2- در اندازه گیری غلظت اسید آیا pH متر نتایج دقیقتری میدهد یا معرف رنگی؟
- 3- نقاط پایانی با pH متری را با نتایج حاصل از بکارگیری شناساگر مقایسه نموده خطای شناساگر را مشخص کنید.
- 4- چرا الکتروود شیشه باید حدود 24 ساعت پیش از شروع آزمایش در محلول KCl نگهداری شود؟
- 5- علت تفاوت در ظاهر دو منحنی (الف) و (ب) را توضیح دهید.

آزمایش 2

تعیین ثابتهای تفکیک مرحله ای فسفریک اسید به روش pH متری

وسایل و مواد مورد نیاز:

- 1- pH متر + الکترودهای شیشه - کالومل
- 2- همزن مغناطیسی
- 3- بشر 250 میلی لیتری 2 عدد
- 4- مزور 100 میلی لیتری
- 5- بالن ژوژه 100 میلی لیتری
- 6- بورت 50 میلی لیتری
- 7- پی پت 25 میلی لیتری
- 8- سود استاندارد 0/1 مولار
- 9- فسفریک اسید مجهول

روش کار:

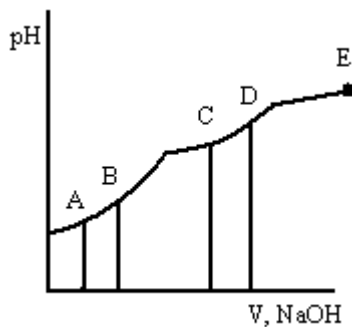
25 میلی لیتر از فسفریک اسید مجهول را به داخل بشر 250 ml ریخته و با اب مقطر به حجم 100 ml برسانید. بشر محتوی محلول و میله همزن مغناطیسی را روی همزن قرار داده الکترودها را داخل محلول طوری غوطه ور کنید که نه با بشر و نه با میله همزن تماس نداشته باشد. pH را یادداشت نموده، محلول را توسط سود 0/1 مولار به روش آزمایش قبل تیترا کنید و pH را پس از هر بار افزایش سود (در ابتدا به فاصله 2 ml و نزدیک نقطه هم ارزی به فاصله 0/5 ml) بخوانید. تیتراسیون را تا pH 12 ادامه دهید و نتایج حاصل را در جدول زیر وارد نمایید.

حجم NaOH, ml	pH محلول	$\Delta(\text{pH})/\Delta V$

فسفریک اسید یک اسید چند پروتونه است که در سه مرحله تفکیک و خنثی میشود. بنابراین با رسم

منحنی pH بر حسب حجم NaOH میتوان K_1 ، K_2 و K_3 را بدست آورد (شکل 1-2).

در نقطه B تمام H_3PO_4 به $H_2PO_4^-$ تبدیل میشود. بنابراین pH مشاهده شده در نقطه A (نیمه راه خنثی شدن) مقدار K_1 را میدهد.



شکل 2-1

در نقطه A: $[H_3PO_4] = [H_2PO_4^-]$

$$K_1 = \frac{[H_2PO_4^-][H_3O^+]}{[H_3PO_4]} = [H_3O^+]$$

در نقطه D تمام $H_2PO_4^-$ به HPO_4^{2-} تبدیل میشود. لذا در نقطه C، $H_2PO_4^-$ برابر با HPO_4^{2-} بوده

بنابر این pH معادل pK_2 است. در نقطه C: $[HPO_4^{2-}] = [H_2PO_4^-]$

$$K_2 = \frac{[HPO_4^{2-}][H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]} = [H_3O^+]$$

مقدار K_3 به دلیل کوچک بودن باید به روش غیر مستقیم تعیین شود. برای اینکار مقدار سود افزوده شده از نقطه پایانی D به هر نقطه دلخواه E در بالای منحنی قسمت هموار منحنی محاسبه کنید، سپس غلظت OH^- افزوده شده را حساب کنید.

حجم در E $\times M / (E - D)$ حجم NaOH = افزوده شده OH^- . مقدار واقعی غلظت OH^- را

می توان از pH محلول در نقطه E تعیین کرد. اختلاف غلظت، یعنی (حاصل در OH^- - OH^- افزوده)

معادل OH^- مصرفی برای تبدیل HPO_4^{2-} به PO_4^{3-} است و بنابر این غلظت این دو را می توان

تعیین کرد.

سؤال:

1- به کمک داده های جدول نمودار pH نسبت به حجم سود را رسم کنید. (برای تشخیص

نقطه پایانی میتوانید از روش برازش دایره یا روش مماسی استفاده کنید).

2- به کمک داده های جدول نمودار $\Delta(\text{pH})/\Delta V$ نسبت به حجم سود را رسم کنید و بگویید

چرا پیک اول بلندتر از دومی است؟

3- به کمک نمودار 1، ثابتهای تفکیک را محاسبه کرده و با مقادیر نظری مقایسه کنید.

4- غلظت فسفریک اسید را در هر یک از نقاط هم ارزی محاسبه کنید.

5- چرا نقطه هم ارزی آخر در نمودار 1 محسوس نیست؟

Dr. Dalali

آزمایش 3

اندازه گیری کربنات و بی کربنات با روش pH متری

وسایل و مواد مورد نیاز:

- 1- pH متر + الکترودهای شیشه - کالومل 2- همزن مغناطیسی
- 3- بشر 250 میلی لیتری
- 4- شناساگر فنل فتالئین 0/1 درصد
- 5- شناساگر بروموکروزل سبز 0/1 درصد
- 6- استاندارد اولیه Na_2CO_3 خالص
- 7- محلول هیدروکلریک اسید 0/1 مولار استاندارد شده با Na_2CO_3 (250 میلی لیتر)

روش کار:

الکتروده شیشه را که از 24 ساعت جلوتر در محلول KCl 0/1 مولار غوطه ور است با آب شسته سپس pH متر را به کمک محلولهای بافر استاندارد درجه بندی نموده، الکتروده را در آب مقطر قرار دهید.

(الف):

نمونه مجهول را در بالن ژوژه 250 میلی لیتری با آب مقطر به حجم رسانیده و 100 میلی لیتر از آن را به یک بشر 250 میلی لیتری منتقل نمائید. درون بشر میله همزن مغناطیسی قرار داده و سپس 2 تا 3 قطره شناساگر فنل فتالئین به آن اضافه نمائید. الکتروده شیشه را طوری در محلول غوطه ور کنید که نه با بشر و نه با میله همزن مغناطیسی برخورد نداشته باشد. pH را یادداشت کنید، سپس تیتراسیون را توسط هیدروکلریک اسید 0/1 مولار شروع کنید و پس از افزودن هر 2 میلی لیتر اسید، pH را یادداشت نمائید. پس از بی رنگ شدن فنل فتالئین، چند قطره از معرف بروموکروزل سبز اضافه نموده و تا رسیدن به نقطه پایانی دوم تیتراسیون را ادامه

دهید. در این حالت نیز به ازاء هر 2 میلی لیتر اسید، pH را یادداشت کنید. منحنی تغییرات pH را نسبت به حجم HCl رسم نموده و نقاط پایانی تقریبی را بر روی آن مشخص نمائید. هدف از افزودن شناساگر مقایسه نقطه پایانی تعیین شده توسط تغییر رنگ معرف و نقطه پایانی به روش pH متری است.

(ب):

100 میلی لیتر دیگر از محلول مجهول را به بشر 250 میلی لیتری منتقل نموده و مانند آزمایش (الف) عمل نمائید. با این تفاوت که در نزدیک نقطه پایانی به ازاء هر 0/5 و 0/2 میلی لیتر، pH را بخوانید تا به نقطه پایانی برسید. در نزدیک نقطه پایانی دوم pH را سریعتر بخوانید. مشاهدات خود را در جدول زیر وارد کرده و منحنی تغییرات pH را نسبت به حجم اسید مصرفی رسم نمایید. غلظت سدیم کربنات و سدیم بی کربنات را برحسب PPM گزارش نموده و خطای شناساگر را محاسبه و گزارش نمایید.

حجم HCl, ml	pH محلول	$\Delta(\text{pH})/\Delta V$

به کمک داده های جدول، نمودار $\Delta(\text{pH})/\Delta V$ نسبت به حجم اسید را رسم نموده و غلظت گونه های مجهول را تعیین کنید. این نتایج را با نتایج فوق مقایسه نمایید.

سؤال:

- 1- کدام یک از آزمایشهای (الف) و (ب) نقاط پایانی دقیقتری میدهد؟
- 2- دلیل خواندن سریعتر pH در نزدیک نقطه پایانی دوم چیست؟
- 3- کدام یک از دو نمودار فوق (حجم \rightarrow pH و حجم $\rightarrow \Delta(\text{pH})/\Delta V$) نتایج بهتری میدهد؟

آشنایی با الکترودهای بی اثر:

آزمایش 4 تعیین مقدار آهن با استفاده از پتاسیم دی کرومات

وسایل و مواد شیمیایی مورد نیاز:

- 1 - pH متر + الکترودهای پلاتین - مرجع
- 2- همزن مغناطیسی
- 3- بشر 250 میلی لیتری
- 4- مزور 100 میلی لیتری
- 5- بالن ژوژه 250 میلی لیتری
- 6- بورت 50 میلی لیتری
- 7- محلول استاندارد پتاسیم دی کرومات 0/02 مولار (100 میلی لیتر)
- 8- محلول سولفوریک اسید 3 مولار (50 میلی لیتر)

روش کار:

(الف) - نمونه مجهول را در یک بالن ژوژه 250 میلی لیتری به حجم برسانید. 100 میلی لیتر از آن را وارد یک بشر 250 میلی لیتری نموده به آن 25 میلی لیتر سولفوریک اسید 3 مولار و 25 میلی لیتر آب مقطر بیافزائید. یک میله همزن مغناطیسی درون بشر قرار داده سپس الکتروده مرجع و الکتروده پلاتین را در محلول غوطه ور سازید. پتانسیل را یادداشت نموده همراه با همزدن و افزودن محلول پتاسیم دی کرومات، پتانسیل را پس از هر 2 میلی لیتر افزایش ثبت نمایید. (ب) - بر روی 100 میلی لیتر دیگر از نمونه آزمایش را انجام دهید. اینبار به هنگام نزدیک شدن به نقطه پایانی به ازای 0/2 میلی لیتر از محلول پتاسیم دی کرومات پتانسیل را یادداشت نمایید. نمودار تغییرات پتانسیل بر حسب حجم دی کرومات و نیز نمودار مشتقات اول و دوم را رسم نموده و از روی آنها غلظت (ppm) آهن در نمونه مجهول را محاسبه کنید.

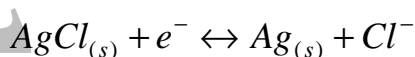
آشنایی با الکترودهای نوع دوم

الکترودهای فلزی علاوه بر اینکه به عنوان شناساگر یونهای خود عمل میکنند، نسبت به آنیونهایی که با کاتیونهای آن رسوب کم محلول یا کمپلکس پایدار می دهند نیز پاسخ میدهند. شکل کلی این الکترودها $M|MX|X^-$ می باشد. MX نمک کم محلول یا کمپلکس است. این الکترودها به دلیل داشتن دو فصل مشترک، الکترودهای نوع دوم نامیده می شوند. شرط اول برای کاربرد این الکترودها در تعیین گونه مورد نظر، برگشت پذیر بودن واکنش در سطح آنها می باشد لازمه تشکیل چنین الکترودهایی اشباع نمودن محلول آنالیت با نمک کم محلول آن (یا حضور مقداری از کمپلکس پایدار آنالیت در محلول) و یا استفاده از الکترودی است که دارای پوششی از نمک کم محلول میباشد. یک مثال نوعی، الکترود نقره در تماس با محلول اشباع AgCl و یا پوشیده شده از آن میباشد. (این پوشش را می توان از اکسایش نقره در محلولی حاوی یون کلرید ایجاد نمود). با وارد شدن الکترود نقره در محلول کلرید، لایه نازکی از AgCl بر سطح آن تشکیل می شود.

الکترود نقره - نقره کلرید

$$Ag|AgCl_{(s)}|Cl^-$$

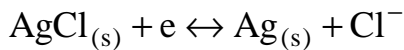
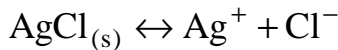
نیم واکنش این الکترود به صورت زیر است:



و پتانسیل آن توسط رابطه نرنست بیان می شود:

$$E_{Ag} = E_{AgCl/Ag}^{\circ} - 0.0591 \log[Cl^-]$$

این الکترود را می توان برای اندازه گیری فعالیت Ag^+ و یا Cl^- استفاده کرد. در واقع چیزی که اندازه گیری می شود همان فعالیت یون نقره است که خود به حلالیت نمک کم محلول یا پایداری کمپلکس بستگی دارد:



$$E_{\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \frac{0.0591}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

فعالیت یون نقره طبق رابطه حاصلضرب حلالیت به فعالیت یون کلرید بستگی دارد.

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = k_{sp} \quad K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{Cl}^-]}$$

$$E_{\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \frac{0.0591}{1} \log \frac{[\text{Cl}^-]}{K_{sp}}$$

$$E_{\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.0591 \log K_{sp} - 0.0591 \log [\text{Cl}^-]$$

$$E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.0591 \log K_{sp}$$

$$E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = 0.80 + 0.0591 \log 1.8 \times 10^{-10}$$

$$E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = 0.224 \text{ V}$$

$$E_{\text{Ag}} = 0.224 - \frac{0.0591}{1} \log [\text{Cl}^-]$$

در نتیجه پتانسیل چنین الکترودی تابع حاصلضرب حلالیت نمک حاصل و پتانسیل

استاندارد الکترودی کاتیون مربوطه می باشد.

بنابراین الکترودهای نوع دوم را می توان هم برای تعیین فعالیت یون فلزی مربوطه و هم

آنیون به کار برد. با رسم پتانسیل الکتروود بر حسب $-\log[\text{Cl}^-]$ خط مستقیمی به دست می آید که

شیب آن برابر با 0/0591 (در 25°C) و برخوردگاه آن $E^\circ_{\text{AgX}/\text{Ag}}$ خواهد بود.

با رسم منحنی پتانسیل خوانده شده بر حسب حجم AgNO_3 اضافه شده می توان K_{sp} هالید

نقره (AgX) را به دست آورد. همچنین با رسم نمودار $\log[\text{Ag}^+]$ (حاصل از رابطه نرنست) بر

حسب $\log[L]$ ، میتوان ساختار و ثابت پایداری کمپلکس بین لیگاند و Ag^+ را تعیین کرد.

آزمایش 5

اندازه گیری کلرید و یدید در مخلوط آنها با روش پتانسیومتری (تیتراسیون رسوبی)

وسایل و مواد شیمیایی مورد نیاز:

- 1- پتانسیل سنج + الکترودهای نقره و کالومل 2- همزن مغناطیسی
- 3- بشر 100 میلی لیتری دو عدد 4- مزور 100 میلی لیتری
- 5- بورت 50 میلی لیتری 6- پتاسیم نیترات 1/5 مولار (50 میلی لیتر)
- 7- نقره نیترات 0/01 مولار (100 میلی لیتر)

روش کار:

10 میلی لیتر محلول مجهول NaCl و 15 میلی لیتر محلول KI را به داخل یک بشر 100 میلی لیتری وارد نموده دو قطره HNO_3 غلیظ به آن بیافزائید. 25 میلی لیتر از محلول KNO_3 1/5 مولار را در بشر 100 میلی لیتری دوم بریزید و دو بشر را توسط پل نمکی به هم متصل کنید. الکتروده نقره را در محلول آنالیت و الکتروده مرجع را در بشر دوم فرو برید. پتانسیل اولیه را یادداشت نموده و با افزایش محلول AgNO_3 عمل تیتراسیون و ثبت پتانسیلهای مربوطه را انجام دهید. در نزدیکی نقاط پایانی، حجمهای کوچکی بیافزائید. داده ها را رسم و نقطه پایانی را برای هر یون مشخص نمائید (نمودار نرمال و نمودار مشتق اول).

سؤال:

- 1- عامل تعیین کننده جدایی منحنی های مخلوط چیست؟
- 2- مولاریته و ppm یونهای Cl^- و I^- را بر حسب KCl و KI محاسبه کنید.

آزمایش 6

تعیین ثابت تشکیل و فرمول کمپلکس نقره - آمونیاک به روش پتانسیومتری

(تیتراسیون تشکیل کمپلکس)

هدف از انجام این آزمایش آشنایی با کاربرد دیگر الکترودهای نوع دوم است (یعنی پاسخ به یون مربوطه).

وسایل و مواد مورد نیاز:

- 1- pH متر (پتانسیومتر) + الکترودهای نقره - کالومل
- 2- همزن مغناطیسی
- 3- بشر 250 میلی لیتری
- 4- مزور 100 میلی لیتری
- 5- دماسنج 100 درجه سانتیگرادی
- 6- بورت 10 میلی لیتری
- 7- پیپت 5 و 1 میلی لیتری
- 8- 0/5 HCl مولار
- 9- محلول آمونیاک 10 مولار (که با 0/5 HCl مولار در حضور متیل رد استاندارد شده است)
- 10- نقره نترات 2/0 مولار

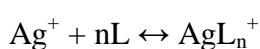
روش کار:

به داخل بشر 250 میلی لیتری، دقیقاً 94 میلی لیتر آب مقطر ریخته سپس 1 میلی لیتر محلول آمونیاک 10 M به آن اضافه کنید. مانند آزمایشهای قبل بشر محتوی محلول و میله همزن مغناطیسی را بر روی همزن مغناطیسی قرار داده و در حال هم زدن محلول، دقیقاً 5 ml محلول نقره نترات 0/2 مولار به آن بیافزایید. الکترودهای نقره و کالومل را در محلول غوطه ور نموده و پتانسیل محلول را یادداشت کنید. حال به کمک بورت 10 ml دیگر از آمونیاک استاندارد را به بشر اضافه نمایید (به فواصل 1 ml) و هر بار پتانسیل محلول را خوانده و یادداشت کنید (دمای محلول را نیز به کمک ترمومتر یادداشت کنید). جدولی مشابه جدول زیر تهیه نموده و اطلاعات مربوط به هر ستون را در آن وارد کنید. نمودار $\log[Ag^+]$ را نسبت به $\log[NH_3]$ رسم نموده و از روی آن تعداد لیگاند (n) و نیز ثابت پایداری (K) کمپلکس را تعیین کنید.

حجم آمونیاک استاندارد	حجم کل محلول	[NH ₃]	log [NH ₃]	E _{maesur}	E _{Ag}	log[Ag ⁺]

توضیح:

همانطور که اشاره شد الکتروود نقره یک الکتروود نوع دوم است که هم به آنیونهایی که با آن تشکیل نمک کم محلول میدهند پاسخ میدهد و هم نسبت به تغییرات غلظت خود یون Ag⁺.



$$K = [\text{AgL}_n^+] / [\text{Ag}^+][\text{L}]^n$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{AgL}_n^+] / K \cdot [\text{L}]^n$$

عبارت لگاریتمی این رابطه هست:

$$\log [\text{Ag}^+] = -n \log[\text{L}] + \log[\text{AgL}_n^+] - \log K$$

طبق این رابطه رسم نمودار $\log[\text{Ag}^+]$ بر حسب $\log[\text{L}]$ ، خط راستی می دهد که شیب آن تعداد لیگاند (n) و عرض از مبدأ برابر با $\log[\text{AgL}_n^+] - \log K$ میباشد. برای تعیین غلظت نقره از الکتروود شناساگر نقره و مرجع کالومل ($E^\circ = 0/246 \text{ V}$) استفاده می نماییم. با توجه به رابطه نرنست می توان غلظت Ag⁺ را تعیین کرد.

$$E_{\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 2/303RT / F \log[\text{Ag}^+]$$

$$R = \text{ثابت گازها} = 8/314 \text{ J/K.mole} , T = \text{دمای مطلق} , F = \text{ثابت فاراده} = 96500 \text{ کولون}.$$

$$E_{\text{maesur}} = E_{\text{Ag}} - E_{\text{SCE}}$$

سؤال:

1- تعداد لیگاندها در کمپلکس حاصل را مشخص نموده و فرمول تشکیل کمپلکس را بنویسید.

2- ثابت تشکیل کمپلکس را بدست آورده و با مقدار نظری مقایسه کنید.

آزمایش 7

ثابت گزینش پذیری برای الکتروود شیشه در اندازه گیری pH و محدوده کارایی

الکتروود و حد تشخیص آن

الف) تعیین ثابت گزینش پذیری:

همانطور که قبلا آشنا شده اید الکتروود شیشه می تواند به یونهای تکبار پاسخ دهد.

$$E_{cell} = L + \frac{RT}{F} \ln[a_1 + K_{ex} \left(\frac{U_B}{U_H}\right) b_1]$$

یا به شکل ساده تر زیر:

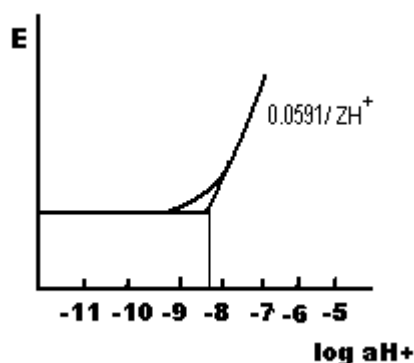
$$E_{cell} = L + \frac{RT}{F} \ln(a_1 + K_{pot}^{H,B} b_1)$$

K_{pot} عبارت است از ضریب گزینش پذیری الکتروود که تاثیر یونهای مختلف را بر پتانسیل

الکتروود بیان می کند. محاسبه ضریب گزینش پذیری با توجه به منحنی زیر در محل تلاقی P و

به کمک رابطه زیر انجام می شود:

$$a_{H^+} = K_{pot}^{H,Na} (a_{Na^+})^{Z_{H^+}/Z_{Na^+}} \rightarrow K_{pot}^{H,Na} = \frac{a_{H^+}}{a_{Na^+}}$$



(شکل 1-6)

آزمایش:

وسایل لازم: pH متر، الکتروود شیشه و کالومل

از درجه بندی mv استفاده نمائید.

مواد لازم:

0/25 M NaOH ، 7M و 0/05M NH₃ ، آب مقطر، 5M NH₄Cl, 1M NaCl

روش کار:

محلول های فوق را طبق جدول زیر در بالن های 50ml وارد کرده، با آب مقطر به حجم برسانید سپس با استفاده از واحدهای mv دستگاه پتانسیل محلول هر بالن را به طور مجزا اندازه گیری نموده منحنی E در مقابل $\log[H^+]$ را رسم نموده، ثابت گزینش پذیری الکتروود را تعیین کنید.

8	7	6	5	4	3	2	1	شماره بالن 50ml حجم محلول
-	-	-	5/0	5/0	5/0	5/0	5/0	NH ₄ Cl, 5M (ml)
-	4/5	4/95	5/0	5/0	5/0	5/0	5/0	NaCl, 1 M (ml)
-	-	-	-	27/5	1/62	0/16	-	NH ₃ , 0.05 M (ml)
-	-	-	5/0	-	-	-	-	NH ₃ , 7 M (ml)
20	2/0	0/2	-	-	-	-	-	NaOH, 0.25 M(ml)
10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	$3/98 \times 10^{-10}$	1×10^{-8}	$1/69 \times 10^{-7}$	$1/71 \times 10^{-6}$	$1/65 \times 10^{-5}$	غلظت H ⁺ در هر بالن

ب: تعیین محدوده کارایی الکتروود و حد تشخیص آن:

محلولهای جدول فوق را یک بار دیگر ولی در غیاب NaCl تهیه نموده، منحنی پتانسیل

در برابر $\log[H^+]$ را رسم نموده و بر اساس آن محدوده کارایی را تعیین نمائید.

سوال:

1- حساسیت الکتروود نسبت به pH و pNa چگونه است؟

2- شکل منحنی را تفسیر نمائید. (منحنی $E \rightarrow \log a_{H^+}$)

3- اگر در بخش افقی منحنی غلظت های مختلفی از Na^+ بکار گیریم، منحنی چه شکلی

خواهد داشت؟

Dr. Dalajali

آشنایی با روشهای هدایت سنجی

در هدایت سنجی به اندازه گیری هدایت الکتریکی یک محلول می پردازیم. در یک سیم فلزی، هدایت الکتریکی توسط الکترون صورت می گیرد در حالی که هدایت الکتریکی در محلولها با حرکت یونها انجام می شود.

مقاومت الکتریکی یک سیم توسط رابطه زیر مشخص می گردد:

$$R = r \frac{l}{s} \quad (1-2)$$

R مقاومت بر حسب اهم (Ω)، r مقاومت مخصوص با واحد اهم سانتی متر ($\Omega \cdot cm$)

l طول سیم بر حسب سانتی متر (cm) و بالاخره S سطح مقطع سیم با واحد سانتی مترمربع (cm^2) است.

هدایت عکس مقاومت بوده و آن را با L نمایش می دهند و واحد آن عکس اهم (Ω^{-1}) یا مو (mho) و یادر سیستم SI زمینس (s) (که هر سه، یک واحد را نمایش میدهند) می باشد.

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{r} \times \frac{S}{l} \quad (2-2)$$

عکس مقاومت مخصوص ($\frac{1}{r}$) را هدایت مخصوص می نامند و آنرا را با k نمایش می دهند. هدایت مخصوص را به صورت هدایت بین دو الکتروود با سطح مقطع $1cm^2$ بر حسب $ohm^{-1}cm^{-1}$ یا $mhocm^{-1}$ تعریف می کنند.

هدایت مخصوص یک محلول الکتروولیت به غلظت گونه های یونی موجود در آن بستگی دارد. به این ترتیب برای بیان هدایتی که در برگیرنده غلظت نیز باشد، از هدایت اکی والان (Λ) استفاده می شود. هدایت اکی والان عبارت است از هدایت محلولی حاوی یک اکی والان گرم از جسم که بین دو الکتروود موازی به فاصله یک سانتی متر قرار دارد. به عنوان مثال، برای یک

محلول 1/0 نرمال (یک اکی والان گرم در لیتر) باید هدایت یک لیتر آن را بین دو الکتروود به فاصله یک سانتی متر که سطح هر کدام 1000 سانتی متر مربع می باشد، اندازه گیری نمود. از آنجا که اندازه گیری هدایت اکی والان به طور مستقیم کاری مشکل است (به دلیل عدم امکان استفاده از چنین الکتروود های بزرگ در عمل)، لذا آنرا به روش غیر مستقیم و با استفاده از هدایت مخصوص محاسبه می نمایند.

حجم یک محلول که در آن یک اکی والان گرم از جسم حل شده، وجود داشته باشد از رابطه (3-2) به دست می آید:

$$V = \frac{1000}{N} \quad (3-2)$$

و با توجه به اینکه حجم برابر با حاصلضرب سطح الکتروود در فاصله الکتروود است، لذا حجم بین دو الکتروود برابر خواهد بود با:

$$V = S \times l \quad (4-2)$$

حال اگر فاصله بین دو الکتروود را یک سانتی متر در نظر بگیریم خواهیم داشت:

$$V = S \quad (5-2)$$

$$V = S = \frac{1000}{N}$$

با توجه به اینکه $\frac{1}{r}$ عبارت است از k رابطه (2-2) خواهد شد:

$$L = k \frac{S}{l}$$

$$L = k \frac{1000}{N}$$

بنابراین:

با توجه به اینکه در حجم $1000/N$ یک اکی والان گرم از جسم موجود است لذا، هدایت با هدایت اکی والان برابر خواهد بود:

$$L = \Lambda = k \times \frac{1000}{N} \quad (7-2)$$

هدایت اکی والان یک جسم با افزایش رقت (کاهش غلظت) افزایش می یابد. این پدیده را تا حد زیادی می توان به کاهش نیروی جاذبه بین یونها در مورد الکترولیتهای قوی، و افزایش درجه تفکیک الکترولیتهای ضعیف نسبت داد. برای الکترولیتهای قوی رابطه ای خطی بین هدایت اکی والان و جذر غلظت وجود دارد. در الکترولیتهای قوی با غلظت کمتر از 0/01 مولار برای هدایت اکی والان رابطه (8-2) دیده می شود.

$$\Lambda = \Lambda_0 - AC^{\frac{1}{2}} \quad (8-2)$$

در آن Λ هدایت اکی والان، Λ_0 هدایت اکی والان در رقت بی نهایت، C غلظت و A ثابتی که به نوع الکترولیت وابسته است، می باشند.

اگر رابطه خطی بین هدایت اکی والان و جذر غلظت الکترولیتهای قوی را تا غلظت صفر برون یابی کنیم، هدایت اکی والان در رقت بی نهایت تعیین می شود. (عرض از مبدا)

در مورد الکترولیتهای ضعیف این نوع منحنی ها خطی نبوده و لذا جهت تعیین مقدار Λ نمی توان از برون یابی منحنی هدایت اکی والان بر حسب جذر غلظت الکترولیت استفاده کرد. هدایت محلولهای الکترولیت برابر با مجموع هدایت یونهای موجود در محلول می باشد.

برای یک نمک حل شده می توان هدایت اکی والان را به صورت رابطه (9-2) بیان نمود:

$$\Lambda = I_+ + I_- \quad (9-2)$$

I_+ هدایت اکی والان کاتیون و I_- هدایت اکی والان آنیون می باشد. به این ترتیب برای هدایت اکی والان در رقت بی نهایت (که گاهی هدایت اکی والان حد نیز به آن می گویند)، رابطه به شکل (10-2) در می آید:

$$\Lambda_o = I_+^o + I_-^o \quad (10-2)$$

I_+^o و I_-^o به ترتیب هدایت اکی والان کاتیون و آنیون در رقت بی نهایت می باشند. I_+^o و

I_-^o در هر درجه حرارت مقادیری معین و ثابت هستند. جدول 1-2 هدایت اکی والان در رقت

بی نهایت را برای برخی کاتیونها و آنیونها نشان می دهد.

جدول 1-2 هدایت اکی والان در رقت بی نهایت برخی از یونها در $25^\circ C$

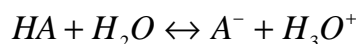
کاتیون	I_+^o	آنیون	I_-^o
H_3O^+	349/8	OH^-	198
Li^+	38/7	F^-	54
Na^+	50/1	Cl^-	76/3
K^+	73/5	Br^-	78/4
NH_4^+	73/4	I^-	76/8
Ag^+	61/9	NO_3^-	71/4
$1/2 Mg^{2+}$	53/1	$C_2H_3O_2^-$	40/9
$1/2 Ca^{2+}$	59/5	$1/2 SO_4^{2-}$	79/8
$1/2 Ba^{2+}$	63/6	$1/2 CO_3^{2-}$	70
$1/2 Pb^{2+}$	73	$1/2 C_2O_4^{2-}$	24
$1/3 Fe^{3+}$	68	$1/2 CrO_4^{2-}$	85
$1/3 La^{3+}$	69/6	$1/3 PO_4^{3-}$	69

هدایت اکی والان الکترولیتهای ضعیف در هر غلظت مشخص، میزانی از درجه تفکیک آن الکترولیت است. درجه تفکیک الکترولیت ضعیف با هدایت اکی والان الکترولیت در غلظت مشخص و هدایت اکی والان در رقت بی نهایت توسط رابطه زیر به یکدیگر مربوط می شوند:

$$a = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_0} \quad (11-2)$$

Λ_c هدایت اکی والان در غلظت C و Λ_0 هدایت اکی والان در رقت بی نهایت و a درجه تفکیک الکترولیت ضعیف است.

با مشخص شدن درجه تفکیک، میتوان ثابت تفکیک الکترولیتهای ضعیف را تعیین نمود رابطه تفکیک اسید ضعیف HA با غلظت اولیه c را در نظر بگیرید:



در لحظه تعادل در صورتیکه درجه تفکیک HA برابر با a باشد غلظت یونهای A^- و H_3O^+ هر دو برابر با ca و غلظت HA برابر با $(1-a)c$ خواهند بود ثابت تفکیک اسید ضعیف HA به صورت معادله (12-2) تعریف میشود:

$$k_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \quad (12-2)$$

ولذا خواهیم داشت:

$$k_a = \frac{ca \cdot ca}{(1-a)c}$$

$$k_a = \frac{ca^2}{(1-a)} \quad (13-2)$$

تیتراسیون های هدایت سنجی

در تیراسیونهای هدایت سنجی، هدایت الکتریکی محلول طی تیتراسیون اندازه گیری میشود با رسم هدایت محلول بر حسب حجم تیترا کننده، منحنی تیتراسیون بدست می آید از روی منحنی تیتراسیون میتوان نقطه پایانی را تعیین نمود

مزایای تیتراسیون های هدایت سنجی نسبت به سایر روشها:

1- اسید ها و بازهای خیلی ضعیف که با روشهای دیگر (مانند پتانسیومتری) محلول آبی قابل تیتراسیون نیستند، با این روش قابل تیترا کردن میباشند. همچنین تیراسیون مخلوط اسیدها با روش هدایت سنجی بهتر از روش پتانسیومتری است

2- تیتراسیونهای هدایت سنجی را میتوان در مورد محلولهای بسیار رقیق نیز به کار برد. زیرا تغییرات هدایت به مقدار قابل ملاحظه ای میباشد

3- رنگی بودن محلول هیچگونه مزاحمتی ایجاد نمی کند

4- برخلاف تیتراسیونهای پتانسیومتری و مشابه با روش آمپرومتری، اندازه گیری های نزدیک به نقطه اکی والان، اهمیت خاصی نداشته و به دلیل هیدرولیز، تفکیک شدن و یا حلالیت محصولات واکنش، اندازه گیری های نزدیک نقطه پایانی فاقد ارزش هستند و لذا بدون در نظر گرفتن این نقاط، نقطه پایانی تیتراسیون میتواند مشخص شود. در تیتراسیون های هدایت سنجی میبایست نکات زیر را مورد توجه قرار داد :

1- حجم محلول در طی تیتراسیون نباید تغییر زیادی داشته باشد به همین دلیل معمولاً از تیترا نتی که 20 تا 100 برابر غلیظ تر از محلول آنالیت است، استفاده می شود. به هر حال حجم محلول افزایش می یابد و در صورتیکه هدایت اندازه گیری شده تصحیح نشود، منحنی تیتراسیون خطی نخواهد بود. به منظور تصحیح پس از افزایش V_2 ml از تیترا نت به V_1 ml از

مجهول، هدایت باید در مقدار $\frac{V_1+V_2}{V_1}$ ضرب شود (V_2 : حجم تیتراانت اضافه شده در

تیتراسیون)

2- از آنجا که هدایت محلول به دما بستگی دارد، باید دما را ثابت نگه داشت. برای اینکار میتوان ظرف حاوی محلول نمونه را در یک ظرف بزرگتر آب قرار داد.

3- اکترودهای مورد استفاده در تیتراسیون های هدایت سنجی از جنس پلاتین بوده و باید با پلاتین سیاه پوشانده شود. این عمل به دلیل افزایش سطح مخصوص الکترودها آثارقطبش را به حداقل میرساند.

پوشاندن سطح الکترودهای هدایت سنجی توسط پلاتین سیاه به شکل زیر انجام میشود: سل هدایت سنجی را در محلول گرم سولفوکرومیک اسید فرومی برند تا کاملاً تمیز شود. سپس الکترودها را کاملاً شستشو داده و در محلول حاوی 3 گرم کلروپلاتینیک اسید و 0/025 گرم استات سرب در 100 میلی لیتر آب وارد نموده، الکترودها را به شدت جریان مناسبی متصل میکنند طوری که گاز هیدروژن به آرامی متصاعد شود. جهت عبور جریان را هر نیم دقیقه معکوس می نمایند. هنگامیکه لایه سیاه رنگی سطح الکترودها را پوشاند، آنها را شسته و در محلول اسید سولفوریک رقیق فرو میبرند و با شستشوی الکترودها، آن را در آب نگه میدارند.

c در رابطه (2-13) عبارت است از غلظت استیک اسید در شروع تیتراسیون و میتوان آنرا از نتایج اندازه گیری قسمت (ب) آزمایش 8 تعیین نمود.

برای تعیین Λ (هدایت اکی والان) از آنجا که دستگاه L را نشان میدهد، باید $\frac{l}{s}$ (ثابت سل) را تعیین نمود.

$\frac{l}{s}$ معمولاً روی سل هدایت سنجی ثبت شده است ولی از آنجا که گاهی تعیین آن نیاز میباشد، باید با روش تجربی تعیین آن آشنا شویم. با تعیین $\frac{l}{s}$ (ثابت سل) میتوان آن را در

هدایت محلول در شروع تیتراسیون (L) ضرب نمود تا k (هدایت مخصوص) تعیین شود. با تعیین k و با توجه به معادله (7-2) میتوان Λ را محاسبه نمود.

ثابت سل رامیتوان با اندازه گیری هدایت یک محلول استاندارد KCl که هدایت مخصوص آن معلوم است تعیین نمود. هدایت مخصوص KCl در چند دما در جدول 2-2 داده شده است. محلولی از KCl با غلظت 0/01 مولار را به یک بشر 400 میلی لیتری منقل کرده و پس از تنظیم دمای محلول در یکی از دماهای موجود در جدول 2-2 هدایت آن را اندازه گیری نمایید.

جدول 2-2 هدایت مخصوص (mho cm^{-1}) محلولهای 0/01 M KCl در دماهای مختلف

دما، °C	18	20	22	25	27	29
هدایت	0/001225	0/001278	0/001332	0/001413	0/001468	0/001524

با دانستن هدایت محلول و هدایت مخصوص پتاسیم کلرید، ثابت سل را محاسبه کنید. با

استفاده از ثابت سل ونیز با در نظر گرفتن هدایت اولیه محلول استیک اسید، هدایت مخصوص آنرا

محاسبه نموده و K_a را مشخص نمایید

آزمایش 8

تعیین غلظت اسیدهای قوی و ضعیف با روش تیتراسیون هدایت سنجی ، تعیین

K_a برای استیک اسید

وسایل و مواد شیمیایی مورد نیاز :

- 1- هدایت سنج + سل رسانایی از نوع غوطه وری 2- همزن مغناطیسی
- 3- بالن ژوژه 100 میلی لیتری 4- بشر 400 یا 250 میلی لیتری پایه بلند
- 5- بورت 25 میلی لیتری 6- HCl و استیک اسید مجهول
- 7- سدیم هیدروکسید استاندارد 0/1 مولار (250 میلی لیتر)
- 8- آمونیاک 0/1 مولار (100 میلی لیتر)

روش کار :

(الف) تعیین غلظت اسید قوی، HCl : محلول HCl مجهول داده شده در بالن 100 ml را تا حجم رقیق کرده ، سپس از آن 50 ml برداشته وارد بشر نمایید. سل هدایت سنج را در این محلول غوطه ورسازید وهدایت را ثبت نمایید (توجه کنید قبل از استفاده از هدایت سنج، دستگاه میباید چند دقیقه روشن با شد تا گرم شود) از همزن نیز استفاده نمایید. با افزایش محلول سود (0/1 مولار) به مقدار 0/5 میلی لیتر ،هدایت را هر بار تعیین کنید.

از روی منحنی هدایت برحسب حجم سود، نقطه پایانی را تعیین نموده وغلظت اسید را در نمونه مجهول گزارش کنید (تصحیح حجم را انجام دهید) شکل منحنی را تفسیر کنید .آزمایش را یکبار دیگر تکرار کنید تا حجم دقیق $NaOH$ لازم برای رسیدن به نقطه پایانی تعیین شود نتایج را به شکل جدول زیر در دفترچه آزمایشگاهی خود یادداشت نمایید.

مشاهدات	حجم $NaOH$ اضافه شده بر حسب ml	هدایت، mho
1	0/0	L_1
2	0/5	L_2
3	1/0	L_3
4	1/5	L_4
5	2/0	L_5
6	الی آخر	L_6

غلظت اسید مجهول را بر حسب مولار و مقدار آنرا بر حسب گرم تعیین نمایید.

(ب) تعیین غلظت استیک اسید (یک اسید ضعیف): روش کار همان روش اسید های

قوی است با این تفاوت که تیتراسیون را باید یکبار با باز قوی ($NaOH$) 0/1 مولار و بار دیگر با باز

ضعیف (NH_3) 0/1 مولار انجام داده و هر دو منحنی تیتراسیون را روی یک نمودار واحد رسم نمود

(پس از تصحیح حجم). جدولی مشابه قسمت الف تهیه کرده و غلظت استیک اسید را گزارش

و شکل منحنی را تفسیر نمایید.

(ج) تعیین ثابت تفکیک استیک اسید:

با توجه به رابطه (2-13) برای تعیین K_a نیاز به مشخص ساختن α است. برای تعیین مقدار α

باید Λ_0 و Λ را تعیین کنیم. Λ_0 یا هدایت اکی والان در رقت بی نهایت را میتوان از طریق

هدایت اکی والان یونهای تشکیل دهنده استیک اسید در رقت بی نهایت (در جدول 2-1) و مجموع

آنها (با توجه به رابطه 2-10) بدست آورد.

آزمایش 9

تعیین مقدار استیل سالیسیلیک اسید در قرص آسپیرین :

وسایل و مواد شیمیای مورد نیاز :

- 1- هدایت سنج + سل رسانایی از نوع غوطه وری
- 2- همزن مغناطیسی و میله مربوطه
- 3- بالن ژوژه 250 میلی لیتری
- 4- بشر 250 میلی لیتری
- 5- بورت 25 یا 50 میلی لیتری
- 6- مزور 100 میلی لیتری
- 7- سدیم هیدروکسید استاندارد 0/1 مولار
- 8- اتانول
- 9- قرص آسپیرین

روش کار:

یک قرص آسپیرین را توزین و سپس به داخل یک بالن ژوژه 250 میلی لیتری منتقل نمایید. 15 میلی لیتر آب مقطر افزوده و بالن را بچرخانید تا قرص خورد شود. در ضمن چرخاندن بالن، 30 میلی لیتر اتانول بیفزایید و کمی شدیدتر تکان دهید. با آب مقطر محلول را به حجم رسانده و خوب مخلوط کنید. 100 میلی لیتر از آن را وارد یک بشر 250 میلی لیتری نموده یک میله همزن مغناطیسی در بشر انداخته بشر را بر روی همزن مغناطیسی قرار داده سپس سل هدایت سنجی را در محلول وارد کرده و هدایت را یادداشت کنید. در ضمن همزدن محلول آنرا توسط سود استاندارد تیتر نموده (هر بار افزایش 0/5 ml) هدایت را تعیین ، جدول مشاهدات را نوشته، منحنی تیتراسیون را پس از تصحیح حجم رسم نموده و شکل منحنی را تفسیر کنید.

سؤال:

- 1- ضمن نوشتن فرمول شیمیایی، وزن استیل سالیسیلیک اسید در قرص آسپیرین را محاسبه کنید (وزن فرمولی = 180 g/mol).
- 2- درصد وزنی آسپیرین در قرص را حساب کنید.
- 3- ماده حل نشده در قرص چه تاثیری بر رسانایی آن دارد؟

آزمایش 10

تعیین حلالیت نقره استات به روش هدایت سنجی:

وسایل و مواد مورد نیاز:

- 1- - هدایت سنج + سل رسانایی
- 2- همزن مغناطیسی و میله مربوطه
- 3- ارلن مایر درپوش دار 500 میلی لیتری 2 عدد 4- بشر 250 میلی لیتری
- 5- دما سنج دقیق
- 6- نقره نیترات استاندارد 0/1M
- 7- سدیم استات استاندارد 0/1 مولار
- 8- سدیم نیترات استاندارد 0/1M
- 9- محلول اشباع نقره استات در 25 و 35°C
- 10- 0/01M KCl (0/7459g/l)

تئوری:

هدایت اکیوالان نقره استات برابر است با مجموع هدایت‌های سه نمک نقره نیترات، سدیم نیترات و سدیم استات

$$\Lambda(\text{AgOAC}) = \Lambda(\text{AgNO}_3) + \Lambda(\text{NaOAC}) + \Lambda(\text{NaNO}_3) \quad (1)$$

برای بدست آوردن غلظت نقره استات در محلول اشباع شده، میتوان حاصلضرب هدایت اکی والان در مولاریته را در برابر غلظت رسم کرد. با رسم هدایت اکی والان هر نمک بر حسب جذر غلظت آن و برون یابی تا صفر (رابط 2-8) میتوان هدایت اکی والان در رقت بی نهایت را بدست آورد.

$$\bullet \Lambda = \Lambda_0 - AC^{1/2} \quad (2)$$

$$\Lambda(\text{AgNO}_3) = \Lambda_0(\text{AgNO}_3) - a C^{1/2} \quad (3)$$

$$\Lambda(\text{NaOAC}) = \Lambda_0(\text{NaOAC}) - b C^{1/2} \quad (4)$$

$$\Lambda(\text{NaNO}_3) = \Lambda_0(\text{NaNO}_3) - c C^{1/2} \quad (5)$$

$$1000 \frac{l}{s} \frac{1}{RN} = \Lambda_0(\text{AgNO}_3) + \Lambda_0(\text{NaOAc}) - \Lambda_0(\text{NaNO}_3) - (a + b - c) C^{1/2} \quad (6)$$

R = مقاومت اندازه گیری شده نقره استات.

روش کار:

(الف): 25 ml آب را در بشر تمیز 400 میلی لیتری خشک بریزید و هدایت آنرا بخوانید. ml

1 محلول نقره نیترات 0/1 M افزوده کاملاً بچرخانید و مجدداً هدایت را بخوانید. پس از آن به ترتیب 1، 3، 5، 10، 30 و 50 ml نقره نیترات بیفزایید (حجم کل = 100ml) و کاملاً بچرخانید و پس از هر بار افزایش هدایت را بخوانید.

(ب): آزمایش (الف) را با استفاده از سدیم نیترات 0/1M انجام دهید.

(ج): همانند آزمایشهای (الف) و (ب) در حضور سدیم استات عمل نمایید.

در هر یک از دو ارلن 500 میای لیتری در پوش دار، حدود 6/25 گرم نقره استات خشک شده در هوا و 475 میلی لیتر آب مقطر بریزید. یکی از ارلن ها را تا 35°C گرم کنید و در همین دما به مدت 1 ساعت تکان دهید. ارلن دیگر را در 25°C نگهدارید همراه با یک ساعت تکان دادن. سپس در دمای اتاق (25°C) قرار دهید تا تعادل حاصل شود. 25ml از هر یک از محلولهای نقره استات اشباع شده را با 100ml آب رقیق نموده و هدایت این محلولها را اندازه گیری کنید. هدایت محلول استاندارد 0/01M KCl را نیز اندازه گیری کنید.

1- با استفاده از جدول 2-2 ثابت سل را حساب کنید.

2- نرمالیت و جذر نرمالیت برای هر رقت هر محلول را حساب کنید (البته این کار فقط برای یکی از محلولها لازم است).

3- هدایت اکی والان را برای هر محلول نمک به کار رفته حساب کنید. هدایت اکی والان نقره

استات را برای هر نرمالیت اکی با کمک رابطه (1) بدست آورید (با کم کردن این مقدار از هر مقدار

هدایت نمکها، تصحیح را برای هدایت آب انجام دهید). هدایت‌های مخصوص (k) نقره استات را حساب کنید.

4- k را بر حسب نرمالیتته رسم کنید.

5- هدایت اکی والان را در مقابل جذر نرمالیتته برای هر یک از نمکها رسم کرده تا غلظت صفر برون یابی نمایید و Λ_0 را برای هر نمک بدست آورید. این مقادیر را با مقادیر جدول 1-2 مقایسه نموده و هر گونه تفاوت مشاهده شده ای را توضیح دهید.

6- با استفاده از روابط (3) تا (5) مقادیر a, b و c را بدست آورید.

7- از رابطه 6 غلظت هر محلول نقره استات اشباع را حساب کرده و آنها را با مقادیر حاصل از نمودار k بر حسب غلظت (بند 5) مقایسه نمایید.

آشنایی با روش الکتروگراویمتری

آزمایش 11

تعیین الکتروگراویمتریک مس

با استفاده از روش الکترولیز می توان مس را از دیگر یونهای فلزی که به راحتی احیاء نمی شوند مثل Zn جداسازی کرد.

واکنشگرهای لازم:

H₂SO₄ غلیظ

6M ، HNO₃

استون

روش کار:

محلول نمونه را به طور کمی به داخل بالن ژوژه 250ml منتقل کرده و تا نشانه به حجم برسانید و کاملاً هم بزنید. (نمونه باید عاری از یون Cl⁻ باشد). حجمهایی حاوی 0/2 تا 0/3 گرم از Cu را برداشته به داخل بشر الکترولیز 180 ml منتقل کنید. 3 ml از H₂SO₄ غلیظ و 2 ml از HNO₃ ، 6M تازه جوشیده و خنک شده بیفزایید. در صورت لزوم آب اضافه کنید تا حجم به حدود 100 ml برسد.

الکترودهای پلاتینی را برای 5 دقیقه در 6M ، HNO₃ گرم، فرو ببرید این کار مس احتمالی را از سطح کاتد و نیز مواد آلی را خارج می کند (سطح کاتد را نباید با دست لمس کرد). سپس الکترودها را کاملاً با آب مقطر بشویید و چند بار با حجمهای کوچکی از استون آبکشی کنید و بعد در آن در 110°C به مدت 5 دقیقه خشک کنید. بعد از خنک کردن، کاتد را با دقت 0/1 mg وزن کنید. بعد آن را به پایانه منفی و آند را به پایانه مثبت دستگاه الکترولیز متصل کنید. بشر محتوی محلول را طوری بالا بیاورید که تمام الکترودها به جز چند میلی متر آن در محلول غوطه ور باشد. همزن مغناطیسی را روشن کرده دستگاه را طوری تنظیم کنید تا جریان 2

تا 3 آمپر شده و ولتاژ کمتر از 3V باشد (در صورت هم نزدن محلول، باید جریان حدود 0/5 A نگهداشته شود و تکمیل الکترولیز چندین ساعت به طول می انجامد). تحت این شرایط الکترولیز را انجام دهید تا وقتی که رنگ آبی مس ناپدید شود (حدود 45 دقیقه) سپس آب کافی بیفزایید تا کاتد را بپوشاند و جریان را به 0/5 A کاهش دهید. عمل الکترولیز را برای 15 دقیقه دیگر ادامه دهید و دقت کنید که آیا در این مدت مس بیشتری روی کاتد رسوب می کند یا خیر. اگر خیر، الکترولیز کامل است. ولی اگر رسوب بیشتری مشاهده شد، عمل الکترولیز را برای 15 دقیقه دیگر ادامه دهید.

همزدن را متوقف کنید ولی نه جریان را، به آهستگی بشر را پایین آورید در حالیکه پیوسته قسمت‌های خارج از محلول کاتد را با آب مقطر آبکشی می کنید. وقتی کاتد، کاملاً از محلول خارج شد جریان را قطع کنید (پتانسیل اعمال شده را ثابت نگه دارید) در غیر اینصورت (اگر جریان زودتر قطع شود) مس ترسیب شده ممکن است حل شود. کاتد را جدا کرده و در بشر آب فرو ببرید. پس از خارج کردن از داخل بشر آن را با آب مقطر آبکشی نمائید. بعد بر یک بشر استون فرورده سپس روی یک شیشه ساعت قرار داده و در 110°C برای حداکثر 5 دقیقه خشک کنید. سپس کاتد را خنک کرده دقیقاً وزن کنید. میلی گرمهای Cu در نمونه را گزارش کنید. (PPm)

بعد از توزین الکتروود آن را در اسید نیتریک (1:1) فرو برده و بعد با آب مقطر آبکشی کنید. سپس در یک بشر اسید نیتریک (1:1) تازه حرارت دهید به مدت 5-10 دقیقه و مجدداً با آب مقطر شستشو دهید.

1- کلیه مراحل انجام شده را توضیح دهید. (در صورت لزوم فرمول واکنش را بنویسید)

2- واکنشهای انجام شده در آند و کاتد را بنویسید.

3- آیا روش به کار رفته در این آزمایش با پتانسیل الکتروود کنترل شده است؟

آشنایی با روشهای ولتامتری

روشهای حساس پلاروگرافی

روش پلاروگرافی (dc) کلاسیک به دلیل وجود جریان باقیمانده (i_p) دارای حساسیت محدودی است. حداقل غلظت قابل اندازه گیری $10^{-5}M$ است.

بنابراین با کاهش جزء خازنی (غیر فاراده‌ای) جریان باقیمانده می‌توان روشهای حساس‌تری را ابداع کرد. از آنجائیکه جریان خازنی ناشی از تاثیر بار ذخیره شده در لایه دو گانه الکتریکی در اثر تغییر پتانسیل الکتروود به مرور زمان می‌باشد و چون این تغییر بار $(Q) = ACE$ است پس هر نوع تغییری در سطح قطره جیوه، ظرفیت لایه دوگانه و پتانسیل الکتروود DME نسبت به E_{pzc} باعث ایجاد جریان خازنی (i_c) می‌شود.

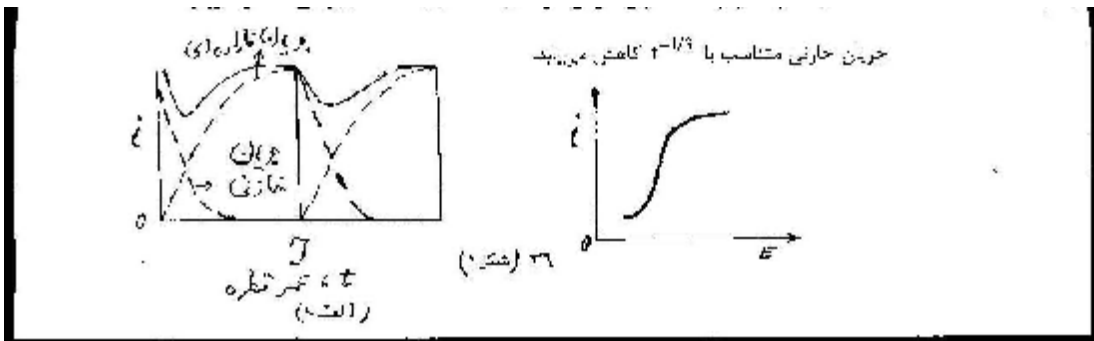
$$i_c = \frac{dQ}{dt} = AC \frac{dE}{dt} + CE \frac{dA}{dt} + AE \frac{dC}{dt} \quad (1)$$

پس برای افزایش حساسیت روش پلاروگرافی باید یک یا چند تا از عبارتهای رابطه فوق تقلیل یابد.

انواع روشهای حساس پلاروگرافی:

1. پلاروگرافی dc با نمونه‌برداری از جریان (Tast polarography)

این روش باعث کاهش $CE \frac{dA}{dt}$ می‌شود. (به دلیل نمونه‌برداری جریان در چند میلی ثانیه آخر عمر قطره، تغییرات $\frac{dA}{dt}$ در ابتدای عمر قطره زیاد است ولی در اواخر عمر قطره خیلی کوچک است) در ضمن طبق رابطه ایلکویچ جریان فارداه‌ای متناسب با $t^{1/6}$ تغییر می‌کند در صورتیکه جریان خازنی متناسب با $t^{-1/3}$ کاهش می‌یابد.



شکل 1

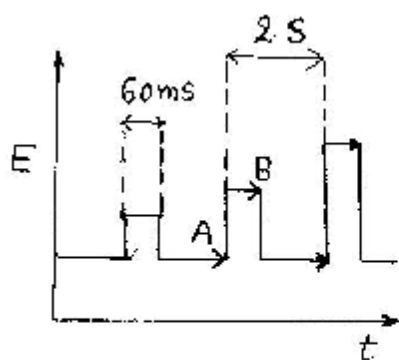
بنابراین با نمونه برداری از جریان در زمان ماکسیمم، $t_{max}=J$ ، شدت جریانی بدست می آید که جزء خازنی آن \gg جزء فاراده ای می باشد. در ضمن پلاروگرام حاصل خیلی صاف تر از مورد کلاسیک است چون نوسانات مربوط به رشد و افتادن قطره کاهش می یابد. (شکل 1- الف و ب) برای همزمان سازی زمان نمونه برداری از جریان با t_{max} ، بکمک یک چکش مکانیکی عمر قطره (زمان افتادن) را تنظیم می کنند. قدرت تفکیک این تکنیک مشابه dc پلاروگرافی کلاسیک است ولی حساسیت آن 10 برابر dc پلاروگرافی می باشد ($10^{-6} M$).

2. پلاروگرافی تپی (pulse) نرمال و تفاضلی:

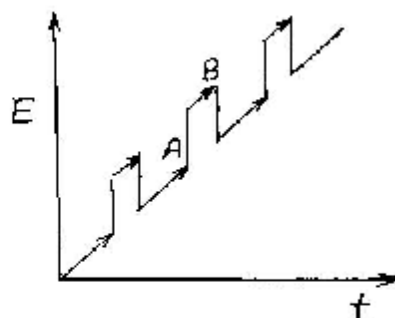
در این روش، تپهای ولتاژ dc را به مدت 50 تا 60 میلی ثانیه قبل از افتادن قطره روی پتانسیل زمینه سوار می کنند، فاصله زمانی تپ ها برابر عمر یک قطره است (2ثانیه). سپس در طی 5 تا 20 میلی ثانیه آخر عمر قطره (جایی که جریان تقریباً ثابت است) نمونه برداری جریان انجام شود.

اگر پتانسیل زمینه (اولیه) ثابت باشد، تپ اعمال شده به طور خطی با زمان افزایش داده می شود که به این تکنیک پلاروگرافی تپی نرمال گویند. اما اگر پتانسیل زمینه شیب دار باشد، تپ اعمال شده ثابت است و به این تکنیک، پلاروگرافی تپی تفاضلی می گویند. (شکل 2)

در هر دو تکنیک شدت جریان در 2 مرحله نمونه برداری می شود، مرحله A درست قبل از اعمال
تپ، مرحله B درست قبل از افتادن قطره سپس اختلاف جریان $(i_B - i_A)$ یا Δi بصورت تابعی
از E ثبت می شود.

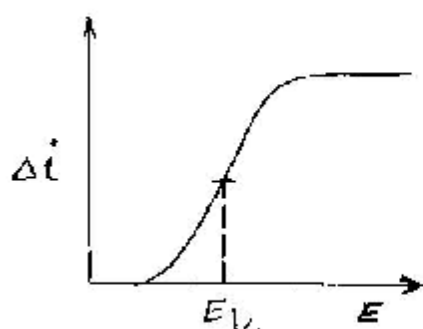


N.P.P (الف)

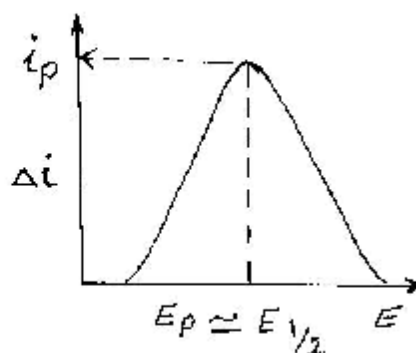


D.P.P. (ب)

شکل ۲



(الف)



(ب)

شکل ۳

اگر پتانسیل زمینه ثابت باشد پلاروگرام حاصل به صورت موج پلکانی است (شکل 3 الف).

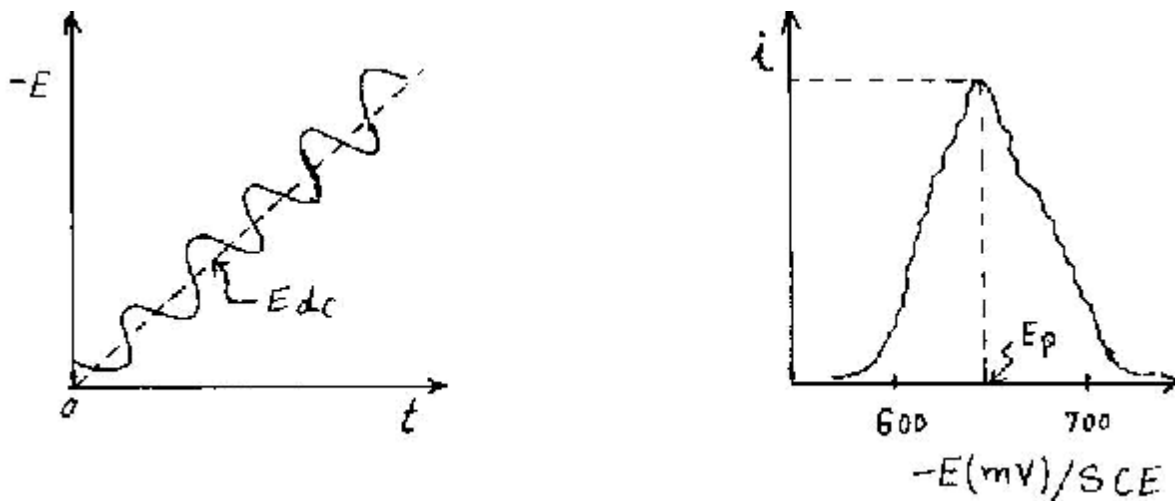
در اینجا پتانسیل زمینه در حدی است که واکنش الکتروشیمیایی وجود ندارد. ولی وقتی پتانسیل
زمینه شیب دار است پلاروگرام دارای پیک خواهد بود (شکل 3-ب) و ارتفاع پیک مستقیماً
متناسب با غلظت آنالیت است. استفاده از پتانسیل تپی باعث کاهش قابل توجهی در جریان خازنی
می شود و اگر تغییر ظرفیتی در لایه دوگانه الکتریکی رخ ندهد، به $\frac{dc}{dt}$ صفر کاهش یافته،

جریان خازنی از بین رفته و حساسیت روش بالا می رود. در پالس پلاروگرافی نرمال حساسیت حدود $5 \times 10^{-7} M$ و در پالس پلاروگرافی تفاضلی حساسیت حدود $1 \times 10^{-8} M$ است. قدرت تفکیک روش نرمال مشابه روش dc کلاسیک می باشد ($\Delta E_{1/2} = \frac{0.2}{n} V$) ولی در روش تفاضلی قدرت تفکیک بیشتر است ($\Delta Ep = \frac{0.05}{n} V$) و این زمانی است که فرایندهای الکترودی برگشت پذیر باشند، کاهش برگشت پذیری باعث کشیده تر شدن موج ها در پلاروگرافی dc ، تاست و نرمال شده و نیز باعث کاهش ارتفاع پیک در تکنیک تفاضلی می شود و نهایتاً قدرت تفکیک کاهش می یابد.

حساسیت بالاتر پلاروگرافی تپی به دو دلیل است: 1- افزایش جریان فاراده ای 2- کاهش جریان خازنی.

3- ac پلاروگرافی:

در این روش، ولتاژ متناوبی (5 تا 15 m v) را بر پتانسیل شیب دار dc سوار می کنند. این کار باعث ایجاد دو نوع جریان dc و ac (هریک با ماهیت فاراده ای و خازنی) می شود. با عبور دادن جریان کل از یک صافی، جزء dc حذف می شود. به دلیل اختلاف فاز متفاوت بین جریان های متناوب (فاراده ای و خازنی) و پتانسیل متناوب به کار رفته، از یک مدار نمونه برداری جریان حساس به فاز برای نمونه برداری از جریان به صورت هم فاز با ولتاژ متناوب اعمال شده، استفاده می کنند. با این ترتیب بخش عمده جریان فاراده ای اندازه گیری شده در حالی که جزء خازنی حذف می شود. تغییرات جریان بصورت تابعی از پتانسیل شیب دار زمینه ثبت می شود که باعث به وجود آمدن پلاروگرام پیک دار به صورت پلکانی می شود. (شکل 4)



شکل 4

در اینجا نیز i_p متناسب با غلظت آنالیت می باشد. حساسیت روش حدود $5 \times 10^{-7} M$ بوده و قدرت تفکیک آن مشابه پلاروگرافی تپی تفاضلی ($\frac{0.05}{n} V$) می باشد.

4- پلاروگرافی پیمایش خطی سریع (F.L.S.P)

در اینجا: پتانسیل حدود 0/5 ولت به طور خطی در طول عمر یک قطره جیوه اعمال می شود.

موفق ترین روش پیمایش خطی زمانی است که پیمایش ولتاژ در 2 الی 3 ثانیه آخر عمر قطره ای که طول عمر آن حدود 6 ثانیه است انجام شود. در این شرایط، جریان باقی مانده نسبت به روش کلاسیک کوچک است. پلاگروم حاصل به شکل پیک می باشد.

در پیک، جریان شامل 2 جزء است، یکی جهش جریان اولیه است که برای تنظیم غلظت در لایه سطحی به مقدار تعادلی آن طبق رابطه نرنست لازم است (یعنی گونه های مجاور الکتروود کار واکنش می دهند و در نتیجه گرادیان غلظتی ایجاد می شود) دیگری جریان کنترل شده با نفوذ است. با رسیدن به حالت تعادل، جریان اولی کاهش می یابد و در نهایت فقط جریان نفوذ باقی می

ماند. از اینجا به بعد سرعت انتقال ماده به سطح الکتروود کم شده بنابراین جریان کاهش می یابد.

در دمای 25°C برای یک فرایند برگشت پذیر E_p متناسب با $E_{1/2}$ است:

$$E_p = E_{1/2} - 1.1 \frac{RT}{nF} = E_{1/4} - \frac{0.065}{n}$$

جریان پیک (i_p) عبارت است از:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C V^{1/2}$$

که A = سطح الکتروود (cm^2) و V = سرعت پیمایش بر حسب V/S میباشد.

-ولتامتری با الکترودهای جامد

چنانچه قبلاً اشاره شد، DME دارای دو عیب است:

1. اکسایش جیوه در پتانسیل های پایین (حدود 0/4-0/5 ولت نسبت به SCE به یونهای Hg^+ و

Hg^{2+} در حضور الکتروولیت حامل بی اثر و حدود صفر ولت در حضور KCl ، چون با Cl^- ترکیب

نسبتاً پایدار Hg_2Cl_2 می دهد).

2. وجود جریان باقیمانده که باعث کاهش حساسیت روش می شود. برای رفع این دو مشکل سعی

شده تا از الکترودهای جامدی چون Pt ، Au ، کربن شیشه ای و گرافیت استفاده شود.

در نتیجه به این روش ها، ولتامتری گفته می شود.

- انواع روشهای ولتامتری با الکتروود های جامد

1. ولتامتری با الکترودهای جامد ساکن: از این روش برای تعیین ترکیبات اکسند قوی یا کاهنده

ضعیف استفاده می شود. الکتروود های بکار رفته معمولاً مسطح و با مساحت متفاوت هستند.

ولی اگر بخواهند مواد اکسند ضعیف را مطالعه کنند از الکتروود قطره جیوه

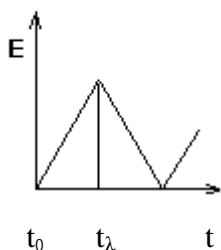
آویزان (H.D.M.E) استفاده می کنند.

2. ولتامتری با الکترودهای جامد چرخان:

1-1 ولتامتری چرخه ای: Cyclic Voltametry

این روش مشابه پلاروگرافی پیمایش خطی سریع است با این تفاوت که در اینجا روبش پتانسیل بشکل مثلثی است. اگر جهت روبش پتانسیل را بعد از رسیدن به پتانسیل نهایی E_2 معکوس نمایند (در جهت E_1) مشروط براینکه فرایند برگشت پذیر باشد، محصول حاصل از مرحله روبش رفت می تواند در مرحله روبش برگشت وارد واکنش عکس شود و ولتاموگرام روبش خطی (L.S.V) را به وجود آورد که در آن علامت جریان عکس علامت جریان در مرحله رفت است.

در این روش معمولاً سرعت روبش پتانسیل رفت و برگشت مساوی است و نمودار پتانسیل-زمان به شکل مثلثی زیر خواهد بود. (شکل 5)



(شکل 5)

شکل 6 CV برای سه نمونه را نشان میدهد، الف) محلول $KFe(CN)_6^{3-}$

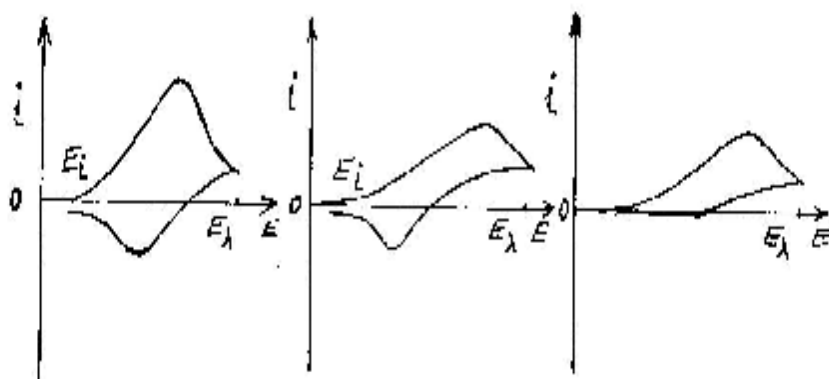
ب) محلول هیدرو کینون ج) محلول آسکار بیک اسید در الکترولیت بی اثر

$0.05M, H_2SO_4$ و الکتروود کار، کربن شیشه ای است. نزدیکی پیک های آندی و کاتدی به هم

نشانگر برگشت پذیری فرایند است و دور شدن این پیک ها از یکدیگر نشانگر شبه برگشت پذیر یا

برگشت ناپذیر بودن فرایند است. در شکل الف) پیک ها خیلی به هم نزدیک اند لذا واکنش

برگشت پذیر است ولی در شکل های ب و ج فرایند به برگشت ناپذیری میل می کند.



برگشت پذیر

شبه برگشت پذیر

برگشت ناپذیر

(شکل 6)

در اینجا نیز ip متناسب است با غلظت آنالیت. از روی اختلاف پیک های آندی و کاتدی

به میزان برگشت پذیری واکنش می توان پی برد. در ضمن برای واکنش

های ساده و برگشت پذیر نسبت پیک ها برابر یک است.

نکته کلیدی در ولتامتری رابطه بین E_{app} به الکتروود و غلظت سطحی گونه الکترواکتیو در

سطح الکتروود می باشد. پتانسیل الکتروودی که در حال تعادل با محلول است با زمان تغییر

نمی کند و این پتانسیل وابسته به ترکیب محلول است.

فرض می کنیم محلول حاوی گونه Ox است که توسط واکنش برگشت پذیر در سطح

الکتروود می تواند به Red احیاء شود:



اگر به کمک وسایل خارجی، پتانسیل متفاوتی به الکتروود داده شود، جریان در داخل مدار، ترکیب محلول را آنقدر تغییر می دهد که این پتانسیل جدید را نشان دهد. طبق رابطه نرنست E_{app} به الکتروود و غلظت Ox و کاهنده به یکدیگر ارتباط دارند.

$$E = E_f + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Ox]^s}{[Red]^s}$$

بنابراین تغییر E الکتروود باعث تغییر نسبت Ox/Red خواهد شد. یعنی اگر E را نسبت به E_f (پتانسیل فرمال) خیلی مثبت تر نماییم گونه سطحی عمدتا Ox خواهد بود $[Ox]^s / [Red]^s > 1000$ یا اگر E را نسبت به E_f به حد کافی منفی نماییم گونه عمدتاً Red خواهد بود $[Ox]^s / [Red]^s < 0.001$ اما اگر E با E_f مساوی باشد غلظت دو گونه مساوی و $[Ox]^s / [Red]^s = 1$ خواهد بود.

آزمایش 12

ولتامتری چرخه‌ای

هدف از این آزمایش تعیین E_f و نیز n برای جفت $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ است. همچنین سرعت روبش، غلظت گونه الکترواکتیو، الکترولیت حامل، جنس الکتروود و برگشت ناپذیری ارزیابی می شود.

وسایل و مواد لازم:

- 1- سل الکترو شیمیایی 3 الکترودی شامل الکترو کار Pt، الکتروود کمکی Pt، الکتروود مرجع SCE یا Ag/AgCl 2- با لن های 25 و 100 میلی لیتری 3- پودر آلومینا 4- محلول پتاسیم فری سیانید $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ، 1mM در محلول حامل KNO_3 ، 1M 5- KNO_3 ، 1M 6- محلول $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ، 4mM در Na_2SO_4 ، 1M 7- محلول $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ، 4mM در KNO_3 ، 1M 8- محلول مجهول $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ در KNO_3 ، 1M

روش کار:

در ابتدای ممکن است لازم به صیقل دادن سطح الکتروود با پودر آلومینا باشد. سل را به وسیله KNO_3 ، 1M طوری پر کنید که نوک الکتروودها در محلول فرو رود. به مدت 10 دقیقه با گاز N_2 سل را اکسیژن زدایی نمائید، درحالی که اتصال الکتروود کار قطع است، بعد از اکسیژن زدایی، الکتروود کار را وصل و پتانسیل اولیه را در حدود 0/8 ولت تنظیم نمایید. بعد از حدود 10 ثانیه با استفاده از ولت سنج دیجیتالی پتانسیل را در محدوده +0/8 تا 0/2 - ولت روبش نمایید (با سرعت 20 mv/s در جهت منفی) و CV برای محلول الکترولیت

حامل را بدست آورید و سپس الکتروود کار را خاموش، سل را تمیز نموده و با محلول $1\text{mM } K_3Fe(CN)_6$ در $1\text{M } KNO_3$ پر نمایید. مجدداً CV را برای زوج $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$ بدست آورید. با داشتن E_{pa} ، E_{pc} و E_f را بدست آورید. n یا تعداد الکترونهاى مبادله شده را از روی اختلاف پتانسیل پیک ها بدست آورید. روبش را با سرعت های مختلف 20، 50، 100، 150 و 200 میلی ولت در ثانیه انجام دهید. i_{pa} ، i_{pc} را برای هر سرعت روبش فوق تعیین سپس i_{pa} ، i_{pc} را در مقابل \sqrt{v} (جذر سرعت روبش) رسم کنید. بدیت ترتیب اثر سرعت روبش بر ارتفاع پیک را تعیین کنید.

برای سرعت های روبشی مختلف E_p ها را بدست آورده، ΔE_p را در هر سرعتی در مقابل v رسم نموده و اثر سرعت روبش بر ΔE_p را تعیین کنید. توضیح: واحد سرعت روبش V/S است که باید تبدیل شود.

برای تعیین اثر غلظت بر مقدار جریان پیک (ارتفاع پیک) CV را برای محلولهای 8,6,2 و $10\text{mM } K_3Fe(CN)_6$ با سرعت روبش 20mv/s بدست آورده و بگویید ارتفاع پیک برای کدام محلول بزرگتر است (i_{pa} ، i_{pc} را می توان در مقابل غلظت $K_3Fe(CN)_6$ رسم کرد). یک CV برای محلول مجهول $K_3Fe(CN)_6$ در $1\text{M } KNO_3$ نیز به دست آورده غلظت آن را تعیین کنید.

مطالعه تاثیر نوع الکتروولیت حامل بر ماهیت CV:

برای اینکار یک CV برای $K_3Fe(CN)_6$ ، 4mM در $1\text{M } KNO_3$ و یک CV برای $K_3Fe(CN)_6$ ، 4mM در $1\text{M } Na_2SO_4$ ثبت کنید و با هم مقایسه نمایید.