

هم رسوب : وارد شدن لونه‌های غیر از آنالیت به است خطا می‌شود

۱) جذب سطحی : رسوب‌ها با سطح بسیار بزرگ (رسوب‌های لژیومی) - بصورت لایه کدمانه تشکیل
در سطح رسوب‌ها وجود دارند

راه‌های کاهش جذب سطحی :

Ⓐ - محضم رسوب : در حمام شنی یا حمام بخار به است جمع شدن ذرات رسوب می‌شود به تشکیل
لخته‌های بزرگ با سطح کمتر
و جذب شدن آب جذب شده سطحی - متراکم شدن ذرات رسوب

Ⓑ - تست رسوب روی صافی بابت اللتراسیون فیلتراسیون اثر = < لایه‌ی یون جذب شده اولیه هیچ تغییری
نمکنند اما باعث تعویض یون می‌شود (در بعضی مواقع)

* اثر یون جذب شده اولیه کاتیون باشد تست رسوب لژیومی ندارد چون کاتیون به آنید آن تبدیل می‌شود و
آنید ذرات فیلتراسیون آن اثر آسیون باشد جواب می‌دهد.

* رسوب‌گیری تهره از محلول تهره نیترات با معرف $NaCl$:
 $AgCl : Cl^- : Na^+$ $AgCl : Cl^- : H^+$
تست رسوب با HNO_3 و HCl نیترات

Ⓒ - رسوب‌گیری مجدد : انحلال رسوب در حلال مناسب و انجام دوباره فرآیند رسوب‌گیری

Ⓓ - تشکیل کریستال‌های مخلوط : وارد شدن یون‌هایی غیر از یون آنالیت در شبکه رسوب

شرایط لازم برای تشکیل کریستال مخلوط :

- شعاع یون‌ها باید بسیار به هم نزدیک باشد (معمولاً ۱۵٪ اختلاف)

- یون‌ها میان داشته باشد
 - شبیه بتوریکان داشته باشد (CCP, ...)

* آلوده شدن رسوب $BaSO_4$ به وسیله $PbSO_4$ در رسوب‌گیری Ba^{2+} به سولم SO_4^{2-} :
 * آلوده شدن رسوب $MgNH_4PO_4$ به وسیله $MgKPO_4$ و NH_4^+ و K^+

اندازه‌گیری منفات، روش رسوب‌گیری با اندازش Mg^{2+} و NH_4^+ :

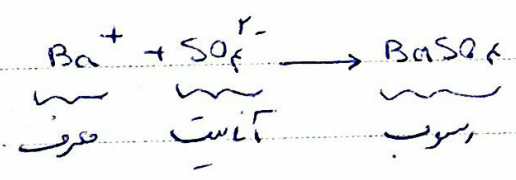
اگر K^+ در محلول باشد، چون K^+ درم نوبی بیشتری از NH_4^+ = خطای مثبت در بخش منفات

رسوب‌گیری Ba^{2+} با استفاده از معرف رسوب‌دهنده Na_2SO_4 :

اگر Pb^{2+} در محلول باشد = خطای مثبت داریم

* اگر یون هم رسوب‌دهنده و یون غیر از یون آنیست باشد = اضافه وزن = خطای مثبت
 * اگر یون هم رسوب غیر از یون آنیست باشد = خطا نمی‌تواند مثبت یا منفی باشد.

اندازه‌گیری سولفات با اندازش معرف رسوب‌دهنده $Ba(NO_3)_2$:



اگر همراه معرف $Pb(NO_3)_2$ باشد = خطای (+)
 اگر همراه معرف $Sr(NO_3)_2$ باشد = خطای (-)

دل‌اندراد و جن‌شکن معاينگی :

- وارد شدن مگنول‌های مثبت یا مگنول‌های حلال در محض‌های شعله‌ای
 - در جریان رسوب‌گیری سریع

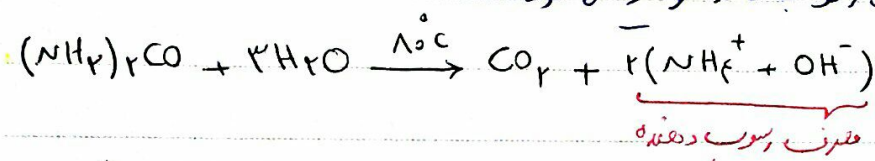
تست و سنجش با افزودن محلول‌ها و مشاهده تغییرات رنگی و شیمیایی در محلول‌ها

* رسوب‌گیری از محلول‌های مختلف → کامل‌ترین روش

مصرف رسوب دهنده مکانیکی اضافه نمی‌شود و طی یک دانش شیمیایی هم‌وزن (معمولاً لند) در برابر محلول‌ها
 کمینواخت تولید می‌کند و با آنالیز شیمیایی رسوب می‌دهد.

مزاها: RSS در حلال ممکن نداشته می‌شود - درست‌ترین و کامل‌ترین آمار از ذرات رسوب ایجاد می‌شود.

رسوب‌گیری یون‌هایی مانند Fe^{3+} و Al^{3+} در این مثال مستقیم NH_3 اضافه نمی‌شود. لوره اضافه
 می‌کنیم و از حلال‌ها لوره مصرف رسوب دهنده تولید می‌شود



محاسبات استوکیومتری در روش‌های وزن‌سنجی ↓

مثال: لیمیم موجود در یک نمونه آب معدنی به حجم ۲۰۰ ml به روش رسوب‌گیری به صورت CaC_2O_4 تعیین
 مقدار گردید. رسوب حاصل صاف، سفید و در یک بوته چینی سوزانده شد. وزن بوته خالی و ۲۹.۰۲ g
 و وزن بوته + رسوب برابر با ۲۹.۷۱۳۴ g به دست آمده است. خلقت لیمیم را در غوطه آب معدنی بر حسب
 g/l محاسبه کنید.

$$g Ca = (29.7134 - 29.4202) g CaC_2O_4 \times \frac{1 mol CaO}{54.077 g CaO} \times \frac{1 mol Ca}{1 mol CaO} \times \frac{40.078 g}{1 mol Ca} \times \frac{1000 ml}{200 ml}$$

$$= 0.202 g/l$$

مثال ۱: آهن موجود در یک نمونه سنگ معدن، با آهن 1.1322 گرم در آن در HCl حل می‌شود و مقدار آن در محلول حاصل توسط آب رقیق شده و با آهن $Fe(III)$ در آن صورت $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ رسوب داده شده است. پس از محلول کردن در آب و باقی مانده جامد آن با اسید سولفوریک شده و در نتیجه مقدار 0.5296 گرم Fe_2O_3 حاصل به دست آمده است. تابع این آزمایش را در محاسبه هر یک از کفایت‌های خواسته شده در زیر تکرار کنید.

$$a) \% Fe = 0.5296 \text{ g } Fe_2O_3 \times \frac{1 \text{ mol } Fe_2O_3}{159.69 \text{ g } Fe_2O_3} \times \frac{2 \text{ mol } Fe}{1 \text{ mol } Fe_2O_3} \times \frac{55.845 \text{ g } Fe}{1 \text{ mol } Fe} \times \frac{100 \text{ g Sample}}{1.1322 \text{ g Sample}} = 77.11 \%$$

$$b) \% Fe_2O_3 = 0.5296 \text{ g } Fe_2O_3 \times \frac{1 \text{ mol } Fe_2O_3}{159.69 \text{ g } Fe_2O_3} \times \frac{2 \text{ mol } Fe}{1 \text{ mol } Fe_2O_3} \times \frac{1 \text{ mol } Fe_2O_3}{2 \text{ mol } Fe} \times \frac{159.69 \text{ g } Fe_2O_3}{1 \text{ mol } Fe_2O_3} \times \frac{100 \text{ g Sample}}{1.1322 \text{ g Sample}} = 44.01 \%$$

مثال ۲: نمونه‌ای به وزن 0.2356 گرم حاوی تنها $NaCl$ و $BaCl_2$ است. با افزودن نیترت نیوبیم در صورت $AgNO_3$ 0.4237 گرم $AgCl$ سفید تولید می‌شود. درصد هر یک از اینک‌های هالید را در این نمونه محاسبه کنید.

$$M_w NaCl = 58.44 \quad M_w BaCl_2 = 208.23 \quad M_w AgCl = 143.32$$

$$NaCl \rightarrow x \text{ g} \quad x + y = 0.2356 \quad 1 NaCl = 1 AgCl$$

$$BaCl_2 \rightarrow y \text{ g} \quad 1 BaCl_2 = 2 AgCl$$

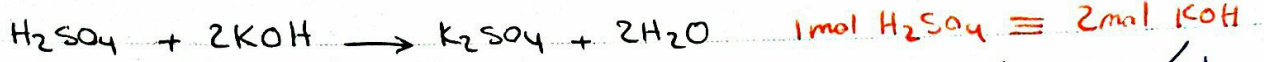
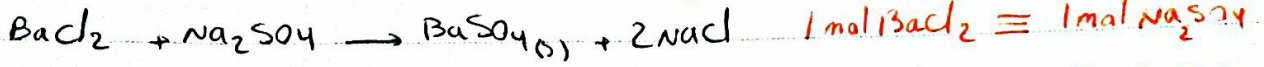
$$\text{mol } NaCl = \frac{x}{58.44} \quad \text{mol } BaCl_2 = \frac{y}{208.23} \quad \text{mol } AgCl = \frac{0.4237}{143.32}$$

$$\begin{cases} x + y = 0.2356 \\ \frac{x}{58.44} + \frac{y}{104.115} = \frac{0.4237}{143.32} \end{cases} \Rightarrow x = 0.1199 \quad y = 0.1157 \text{ g}$$

$$NaCl \text{ درصد} : \frac{0.1199}{0.2356} \times 100 = 51.01 \%$$

$$BaCl_2 \text{ درصد} : 100 - 51.01 = 48.99 \%$$

۳- **تعقیب الی ولان :** تعقیب الی که مقدار صرف استاندارد افزوده شود یا توجه به استوکیومتری دانش تیتراسیون دقیقاً معادل آنالیت موجود در نمونه باشد مثال



تعقیب الی ولان تعقیب تیتراسیون است

۴- **تعقیب پایانی :** تعقیب الی است که با توجه به یک تغییر فیزیکی قابل مشاهده یا قابل اندازه گیری در تیتراسیون به دست می آید. با توجه به این که یک تغییر بزرگ در غلظت آنالیت (یا معرف) در تعقیب الی ولان تیتراسیون پس از آنکه یک تغییر فیزیکی قابل توجه خواهد شد مثل ظهور یا محو شدن رنگ، ظهور یا محو شدن کدورت، تغییر بزرگ در پتانسیل الکترود، تغییر بزرگ در جریان الکترود، تغییر بزرگ در جذب یا شتابان.

۵- **شکلها :** لونه های شیبایی که به کل آنالیت افزوده می شوند تا یک تغییر فیزیکی قابل مشاهده را حتی امکان نزدیک تعقیب الی ولان ایجاد کند

۶- **خطای تیتراسیون :** اختلاف حجم معرف مصرفی بین تعقیب الی ولان و تعقیب پایانی

$V_{eq} \leftarrow \text{تعقیب الی ولان}$ $V_{ep} \leftarrow \text{تعقیب پایانی}$ $\text{error} \leq V_{ep} - V_{eq}$

۷- **معرف های استاندارد :** تعقیب اساسی را در معرف روش های تیتراسیون دارند. معرفت پرست آمده از آنالیت هیچگاه بیشتر از معرف نمی شود.

- الف) استاندارد اولیه : تریکرات با خلوص بسیار بالا و پایداری زیاد هستند که مواد استاندارد مرجع نامیده می شوند
- ب) خصوصیات : ۱، خلوص بسیار بالا ۲، در مقابل هوا و گازهای آتفری پایداری اند ۳، فاقد آب هیدراته باشند تا ترکیب در صد آنها با خلوص هوا تغییر نکند ۴، حلالت مطلوب در معرف تیتراسیون دارند
- ج) جرم مولی بسیار بالا داشته باشند تا در صحت خطا در توزین آن کاهش یابد ۵، بهای کم داشته باشند

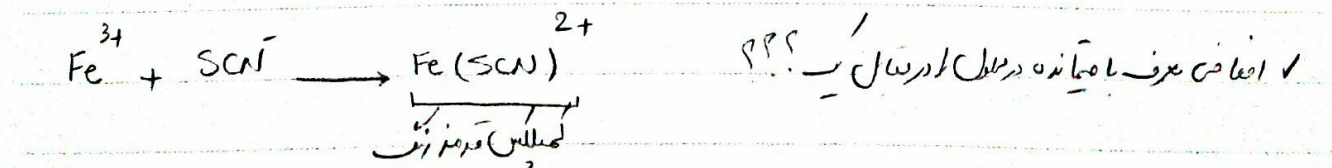
ب) استاندارد ثانویه : حلوصل نقری دارند. درصد حلوصل (با غلظت معلول) آنها باید ابتدا در مقابل یک استاندارد اولیه با دقت بالا تعیین شود.

۸- **مطلوب استاندارد :** تقص اساسی را در صحت اندازه گیری های تیتراسیون ایفا می کند. دقت و صحت در غلظت تعیین شده برای آنالیت هیچ گاه عن تواند بهتر از دقت و صحت تعیین غلظت معلول استاندارد شود.

خصوصیات ایده آل معلول های استاندارد : ۱. پایداری کافی داشته باشند بطوری که یک مرحله استاندارد کردن در یک دوری کاری کافی باشد. ۲. واکنش سریع با آنالیت داشته باشد. ۳. واکنش آن با آنالیت کامل باشد. ۴. نقطه اکی والان واضح داریم. ۴. استوکیومتری واکنش با آنالیت مشخص باشد. ۱۵. واکنش صحت امکان نقری با آنالیت باشد.

۹- **تیتراسیون های برگشتی :** در مواضعی که واکنش تیتراسیون مستقیم کند است و معرف واکنش دهنده نامایدار است مقدار اضافی از معرف استاندارد به معلول آنالیت اضافه می کنیم و فرصت کافی داده می شود تا واکنش با آنالیت کامل شود. اضافه معرف باقی مانده در معلول را در مقابل یک عرف استاندارد عدم تعیین مقدار می کنیم.

مثال : اندازه گیری غنصت به روش تیتراسیون رسوبی با استفاده از عرف استاندارد $AgNO_3$: تیتراسیون اصل



مثال: محلول‌های تیتراسیون:

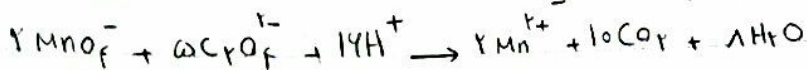
مثال: دقیقاً ۵۰ ml محلول HCl برای واکنش کامل با ۲۹,۷۱ ml از محلول ۰,۱۹۴۲ M از $Ba(OH)_2$ نیاز است. غلظت مولار محلول HCl را بدست آورید.



$$? \text{ mmol HCl} = (0.1942 \times 29.71) \text{ mmol } Ba(OH)_2 \times \frac{2 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mmol } Ba(OH)_2} \times \frac{1 \text{ mL محلول}}{50 \text{ mL محلول}} = 0.222 \text{ M}$$

$$\Rightarrow C_{HCl} = 0.222 \text{ M}$$

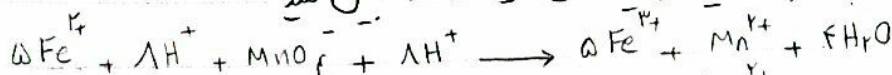
مثال: تیتراسیون ۲۱۲۱ gr از نمک خالص $Na_2C_2O_4$ به ۴۲,۳۱ ml از محلول $KMnO_4$ نیاز دارد. مولاریته محلول $KMnO_4$ را بدست آورید.



$$? \text{ mol } MnO_4^- = 2121 \text{ g } Na_2C_2O_4 \times \frac{1 \text{ mol } Na_2C_2O_4}{134.00 \text{ g } Na_2C_2O_4} \times \frac{2 \text{ mol } MnO_4^-}{5 \text{ mol } Na_2C_2O_4} \times \frac{1 \text{ L}}{0.4231 \text{ L}}$$

$$\Rightarrow C_{KMnO_4} = 0.1442 \text{ M}$$

مثال: غوطه‌ای از یک سنگ معدن آهن به وزن ۱۸۰۲.۰ g در اسید حل کردند. آهن حاصل در محلولی به Fe^{2+} تبدیل شده و به وسیله ۴۷,۳۲ ml از محلول $KMnO_4$ غلظت ۰,۲۲۴۲ M تیتر کردند. نتایج این اندازه‌گیری را بر حسب درصد از کمیت‌های خواسته شده بیان کنید.



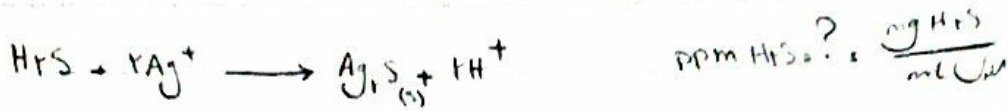
$$\% Fe = (0.2242 \times 47.32) \text{ mmol } MnO_4^- \times \frac{5 \text{ mmol } Fe^{2+}}{1 \text{ mmol } MnO_4^-} \times \frac{1 \text{ mol } Fe}{1000 \text{ mmol } Fe^{2+}} \times \frac{55.845 \text{ g } Fe}{1 \text{ mol } Fe}$$

$$\times \frac{100 \text{ gr Sample}}{1802.0 \text{ gr Sample}} = 34.77 \% Fe$$

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = (0.02121 \times 24,12) \text{ mmol MnO}_4^- \times \frac{5 \text{ mmol Fe}^{2+}}{1 \text{ mmol MnO}_4^-} \times \frac{1 \text{ mmol Fe}_2\text{O}_3}{2 \text{ mmol Fe}^{2+}} \times \frac{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{1000 \text{ mmol Fe}_2\text{O}_3} \times$$

$$\times \frac{151,449 \text{ gr}}{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3} \times \frac{100 \text{ gr Sample}}{0,18020 \text{ gr Sample}} = 50,11 \%$$

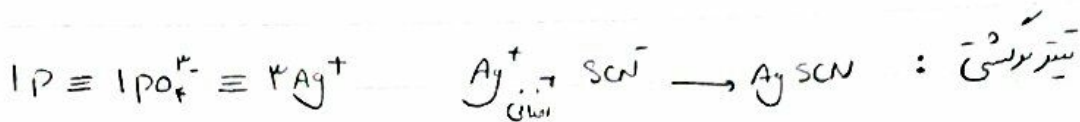
سوال: 100 ml از یک نمونه آب شور آبیونایی شده و محتوای مولفید آن بوسیله 14,27 میلی لیتر محلول نقره نیترات به غلظت 0,0236 M تعیین می گردد. غلظت H_2S را در آب شور بر حسب ppm حساب کنید.



$$\text{mg H}_2\text{S} = (0,0236 \times 14,27) \text{ mmol Ag}^+ \times \frac{1 \text{ mmol H}_2\text{S}}{2 \text{ mmol Ag}^+} \times \frac{34,08 \text{ mg H}_2\text{S}}{1 \text{ mmol H}_2\text{S}} \times \frac{1 \text{ L}}{0,1 \text{ L}} = 4,42 \text{ mg}$$

$$\Rightarrow \text{ppm H}_2\text{S} = 4,42$$

سوال: فسفر موجود در یک نمونه خوراک طیوری به وزن 4,2580 gr به صورت PO_4^{3-} در آورده شده و با افزایش 500 ml محلول 0,0182 M AgNO_3 به صورت Ag_3PO_4 رسوب داده می شود. اضافی AgNO_3 بوسیله 4,14 ml محلول استانلرد 0,0425 M KSCN در محلول شناساگر Fe^{3+} تیتر برشته می شود. نتایج این آتالیز را بر حسب درصد P_2O_5 گزارش دهید.



$$\text{کل پلیر محلول اضافی} \quad \text{Ag}^+_{\text{اندرده شده}} = (50 \times 0,01825) \text{ mmol}$$

$$\text{پلیر محلول اضافی} \quad \text{Ag}^+ = (4,14 \times 0,0425) \text{ mmol SCN}^- \times \frac{1 \text{ mmol Ag}^+}{1 \text{ mmol SCN}^-}$$

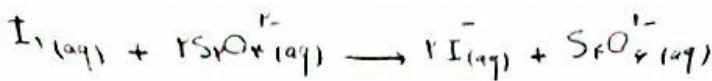
$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \left[(50 \times 0,01825) - (4,14 \times 0,0425) \right] \text{ mmol Ag}^+ \times \frac{1 \text{ mmol PO}_4^{3-}}{3 \text{ mmol Ag}^+} \times \frac{1 \text{ mmol P}_2\text{O}_5}{2 \text{ mmol PO}_4^{3-}} \times \frac{141,96}{1 \text{ mmol P}_2\text{O}_5}$$

$$\times \frac{100 \text{ Sample}}{4,2580 \text{ Sample}} = 2,12 \%$$

مثال: CO موجود در یک نمونه گازی - حجم ۲،۱۲ L با عبور از درون ستون جاذب برآسیب در دمای ۱۵°C به CO₂ تبدیل شده است. برحاصل در این حالت مقدار در یک جاذب جادی ۸،۲۵ mL کلید ۱۰۱۱۰۱ مولار Na₂SiO₄ محلول آذری شده است. اتمی Na₂SiO₄ در یک تستر استون برشته به وسیله ۲،۱۲ میلی لیتر کلید استاندارد I₂ ۰.۱۰۰۹۴۷ M مصرف نمود. مقدار میلی گرم CO را در هر لیتر از نمونه گازی حساب کنید



$$5CO \equiv 1I_2$$



$$1I_2 \equiv 2SiO_4^{2-}$$

$$? \text{ mg CO} = \left[(8.25 \times 0.101101) - (2.12 \times 0.100947) \right] \times \frac{2}{1} \text{ mmol } SiO_4^{2-} \times \frac{1 \text{ mmol } I_2}{2 \text{ mmol } SiO_4^{2-}} \times \frac{\Delta \text{ mmol CO}}{1 \text{ mmol } I_2}$$

$$\times \frac{18.01 \text{ mg CO}}{1 \text{ mmol CO}} \times \frac{1 \text{ L gas}}{2.12 \text{ L gas}} = 0.172 \text{ mg CO}$$

کالیبراسیون تستر استون های درون سنجی :

$$\text{Solubility: } M_w \times \frac{\text{mol A}}{\text{kg soln}} = \frac{\text{mmol A}}{\text{g soln}} : M_w \text{ در لی } M_w$$

مربای آن : آنالیز (کالیبراسیون) و تستر کردن بر رویه ی ظروف حجمی باریت ۱۲ دقت بالاتر است

عیوب آن : اندازه ی درون محلول ها با توجه به این که شکل ندارد کم است

مثال: نمونه ای از استاندارد اولیه ی Na₂C₂O₄ به وزن ۰.۱۲۱۴۷ g در ۰.۱۲۱۴۷ L H₂SO₄ رقیق حل شده و بر وسیله ۲۱،۶۷۲۸ g محلول KMnO₄ تستر می گردد. مولاریته و درصد محلول KMnO₄ را حساب کنید



$$? \text{ mol KMnO}_4 = 0.12147 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{134 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times \frac{2 \text{ mol KMnO}_4}{5 \text{ mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times \frac{1 \text{ kg soln}}{21.6728 \times 10^{-3} \text{ kg soln}} = 0.197$$

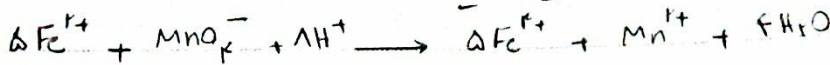
Subject :

Year :

Month :

Date :

این موجود در یک نمونه سنگ معدن به وزن ۰٫۴۴۵۶g به مقدار اکیوال بطور کامل به Fe^{2+} تبدیل شده در سولفات
 و سولفید $24,783g$ محلول $KMnO_4$ قوی قبل تیتر گردید. درصد Fe_2O_3 را در نمونه سنگ معدن تعیین کنید.



$$\% Fe_2O_3 = (24,783 \times 0,0217) \text{ mmol } KMnO_4 \times \frac{5 \text{ mmol } Fe^{2+}}{1 \text{ mmol } KMnO_4} \times \frac{1 \text{ mmol } Fe_2O_3}{2 \text{ mmol } Fe^{2+}} \times \frac{1 \text{ mol } Fe_2O_3}{160 \text{ mmol } Fe_2O_3} \times$$

$$\times \frac{169,749 \text{ g } Fe_2O_3}{1 \text{ mol } Fe_2O_3} \times \frac{100 \text{ g sample}}{0,4456 \text{ g sample}} = 57,44 \%$$

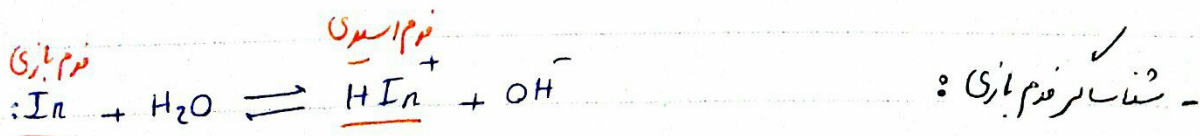
تیتراسیون های قوی شدن (اسید و باز) :

مطلوب های استاندارد (مرف ها) : اسید و بازهای قوی - اسیدها و بازهای ضعیف به عنوان مرف استفاده نمی شوند چون واکنش آنها کامل نیست و نقطه پایانی مطلوبی به ما نمی دهند

در تعیین مقدار اسیدها : از بازهایی مانند $NaOH$ ، KOH ، $Bu(OH)_4$ استفاده می شود

در تعیین مقدار لونه های بازی : مرف یک اسید قوی مانند HCl ، $HClO_4$ ، H_2SO_4 ، HNO_3 استفاده نمی شود چون اسید لندهای قوی است و باعث ایجاد واکنش های فرعی یا خواصده می شود.

شناسگرهای اسید و باز : این لونه ترکیبات آلی ضعیفی یا سنتزی هستند که به عنوان اسید یا باز به دست می آید در محلول عمل می کنند. تغییر رنگ آنها تابع pH محلول است. رنگ فرم اسیدی شناسگر بازی دوم بازی آن معادلات است

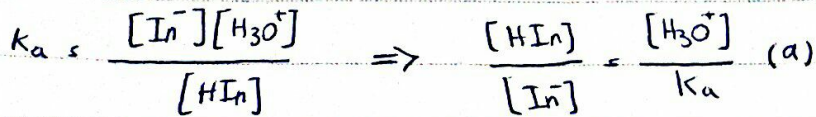


Subject :

Year :

Month :

Date :



نسبت $\frac{[HIn]}{[In^-]}$ که تعیین کننده رنگ غالب شناگر در محلول است، بستگی به pH دارد.

مقدوردهی pH تغییر رنگ شناگر: فرض ← غلظت ده برابر از یک فرم شناگر

رنگ اسیدی غالب است $\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq 10 \xrightarrow{\text{در رابطه a}} [H_3O^+] \geq 10K_a \xrightarrow{\text{log}} pH \leq pK_a - 1$

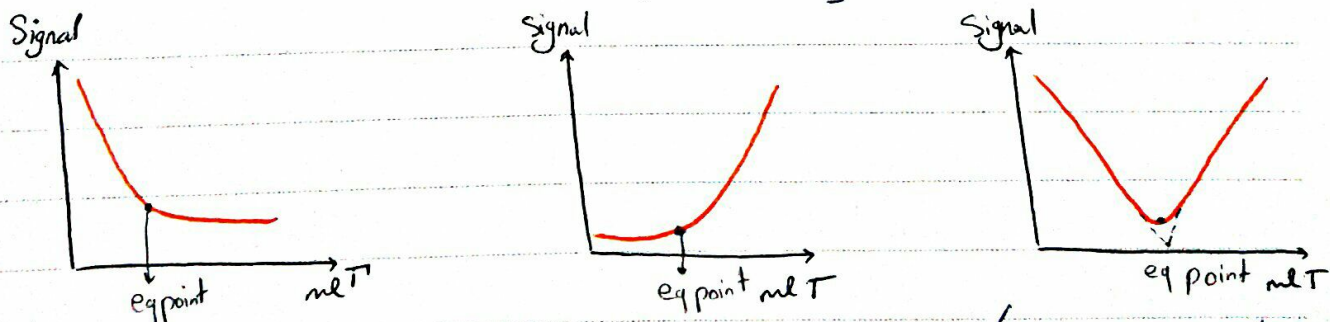
رنگ بازی غالب است $\frac{[HIn]}{[In^-]} \leq \frac{1}{10} \xrightarrow{\text{در رابطه a}} [H_3O^+] \leq \frac{K_a}{10} \xrightarrow{\text{log}} pH \geq pK_a + 1$

مقدوردهی pH: " $pH = pK_a \pm 1$ "

انواع منحنی های تیتراسیون :

رسم تغییرات پتانسیال تابع غلظت (آنالیت یا معرف تیتر کننده) بر حسب ml معرف تیتر کننده معرفی بر حسب نوع رابطه تابعی ۲ نوع منحنی داریم:

الف) منحنی های خط منحنی: پتانسیال رسم شده رابطه خطی با غلظت دارد. برود مندر هستند.



اندازه گیری در حوالی نقطه االی و لالی فاعده اهمیت هستند به علت وجود فرایند برکت پذیر

Subject

Year

Month

Date

تقریر الیہ دالان ار عملی تلافی ہونا جیہ حفظی ہر دوں یاسی سترہ است (میل دیکھو تقریر الیہ دالان)