

شیمی وب، شبکه دوستاناران شیمی



شیمی تجزیه 1

شیمی تجزیه

تعریف شیمی تجزیه

شاخه ای از علم شیمی است و شامل جداسازی، تعیین و اندازه گیری مواد بطریقه تجزیه کمی و کیفی می باشد

تقسیم بندی شیمی تجزیه برحسب آنالیز انجام شده بر روی نمونه

۱- تجزیه کیفی: عبارتست از شناسایی نوع و ترکیب مواد و یا گونه های شیمیایی

۲- تجزیه کمی: عبارتست از تعیین مقدار و یا غلظت یک گونه خاص

انواع روشهای تجزیه

۱- تجزیه کلاسیک

۲- تجزیه دستگامی

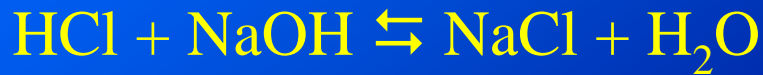
توضیح انواع روشهای تجزیه

۱- تجزیه کلاسیک:

برای انجام تجزیه از واکنشهای شیمیایی استفاده می شود و عمدتاً با دانستن غلظت یک گونه معلوم که معادل شیمیایی یا استوکیومتری گونه مجهول است غلظت گونه مجهول را تعیین می نمایند

مثال تجزیه کلاسیک

الف- روشهای اسیدیمتری یا بازیمتری:



با دانستن غلظت اسید کلریدریک، غلظت هیدروکسید سدیم را تعیین می نمایند

ب- روشهای رسوبی



با دانستن غلظت نقره، غلظت یون کلرید را تعیین می کنند
یا تعیین وزن رسوب غلظت یون کلرید را تعیین می کنند و...

۲- تجزیه دستگاهی

از روی سیگنال حاصل از دستگاههای تجزیه که متناسب با غلظت، یا مقدار گونه (یا واکنشگر) شیمیایی مجهول هست غلظت دقیق گونه مجهول را تعیین می کنند

مثال: تجزیه دستگاهی

دستگاه اسپکتروسکوپی نشر شعله ای

از روی مقدار نور جذب شده توسط سدیم محلول در آب، مقدار دقیق سدیم (یا سدیم کلرید) را در آب تعیین می کنند.

روشها و واحدهای بیان غلظت

روشهای متعددی برای بیان غلظت وجود دارد

۱- مولاریته یا غلظت مولار: تعداد مولهای ماده حل شده در یک لیتر محلول یا تعداد میلی مولهای ماده حل شده در یک میلی لیتر محلول را گویند

واحدهای مولاریته: mol/l و mmol/ml

نماد مولاریته: C_M

۲- مولالیته یا غلظت مولال: تعداد مولهای ماده حل شده در ۱۰۰۰ گرم حلال و یا تعداد میلی مولهای ماده حل شده در یک گرم حلال را گویند

واحدهای مولالیته: mol/kg و mmol/g

۳- نرمالیته یا غلظت نرمال: تعداد اکی والان های ماده حل شده در یک لیتر محلول و یا تعداد میلی اکی والان های ماده حل شده در یک میلی لیتر محلول را گویند

واحدهای مولاریته: eq/l و meq/ml

نماد مولاریته: N

۴- **تیتراژ**: غلظت یک محلول را بر حسب وزن گونه ای که یک واحد حجم از محلول با این وزن واکنش می کند تعریف می کند

الف - ppt (قسمت در هزار): یک قسمت از ماده حل شده در هزار قسمت محلول را گویند

ب - ppm (قسمت در میلیون): یک قسمت از ماده حل شده در یک میلیون قسمت محلول را گویند

ج - ppb (قسمت در بیلیون): یک قسمت از ماده حل شده در یک بیلیون قسمت محلول را گویند

۵- غلظت درصدی

الف- وزنی - وزنی: وزن ماده حل شده به وزن محلول ضربدر ۱۰۰ را گویند
واحدهای وزنی - وزنی: %kg/kg و %gr/gr
نماد وزنی - وزنی: %W/W

ب- وزنی - حجمی: وزن ماده حل شده به حجم محلول ضربدر ۱۰۰ را گویند
واحدهای وزنی - حجمی: %kg/l و %g/ml
نماد وزنی - حجمی: %W/V

ج- حجمی - حجمی: حجمی ماده حل شده به حجم محلول ضربدر ۱۰۰ را گویند
واحدهای حجمی - حجمی: %l/l و %ml/ml
نماد حجمی - حجمی: %V/V

تعداد شیمیایی

روشهای استوکیومتری

در یک واکنش شیمیایی مقدار واکنشگر شیمیایی لازم از یک گونه برای انجام کامل واکنش با گونه دیگر را معادل شیمیایی آن گونه و یا استوکیومتری واکنش گویند.

استوکیومتری و یا معادل شیمیایی دو واکنشگر نسبت به هم عموماً بر حسب مول بیان می شود



استوکیومتری NaOH به H_2CO_3 ۲ به ۱ است

حل مسئله به روش استوکیومتری

اساس

- ۱- ابتدا معلومات و مجهولات مسئله را تعیین می کنند
- ۲- از گونه معلوم شروع کرده و آنرا به مول و یا میلی مول معلوم تبدیل می کنند
- ۳- از روی استوکیومتری واکنش مول گونه معلوم را به مول گونه مجهول تبدیل می کنند
- ۴- از مول گونه مجهول کمیت مورد نظر برای گونه مجهول را بدست میاورند

مثال:

مسئله: وزن بر حسب گرم مورد نیاز از AgNO_3 را برای تبدیل $\frac{33}{2}$ گرم از Na_2CO_3 به Ag_2CO_3 محاسبه کنید.



$$\text{Mw} (\text{AgNO}_3) = 170 \text{ gr/mol}$$

$$\text{Mw} (\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ gr/mol}$$

$$\text{Mw} (\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 276 \text{ gr/mol}$$

۱- معلومات مسئلہ: $33/2$ گرم Na_2CO_3
مجهولات مسئلہ: گرم مورد نیاز از AgNO_3

۲- $33/2$ گرم Na_2CO_3 را به مول Na_2CO_3 تبدیل می کنند

$$? \text{ grAgNO}_3 = 2.33\text{grNa}_2\text{CO}_3 \times \frac{1\text{molNa}_2\text{CO}_3}{106\text{grNa}_2\text{CO}_3} = (\text{A})\text{molNa}_2\text{CO}_3$$

۳- نسبت استوکیومتری Na_2CO_3 به AgNO_3 به ۲ می باشد

$$? \text{ grAgNO}_3 = (\text{A})\text{molNa}_2\text{CO}_3 \times \frac{2\text{molAgNO}_3}{1\text{molNa}_2\text{CO}_3} = (\text{B})\text{molAgNO}_3$$

۴- از مول AgNO_3 کمیت مورد نظر گرم را برای AgNO_3 بدست می آورند

$$? \text{ grAgNO}_3 = (\text{B}) \text{ molAgNO}_3 \times \frac{170 \text{ grAgNO}_3}{1 \text{ molAgNO}_3} = 7.47 \text{ grAgNO}_3$$

تابتهای تجزیه

واکنش شیمیایی از برهم کنش حداقل دو گونه حاصل می شود معمولاً مواد اولیه یا واکنشگرها در سمت چپ و محصولات در سمت راست فلش های دو طرفه نوشته می شوند



هر واکنش شیمیایی دارای یک ثابت تعادل است



ثابت تعادل واکنش بالا

$$K_{eq} = \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d}$$

ثابت تعادل: معمولاً نشان دهنده نسبت غلظت محصولات به مواد اولیه است

انواع ثابت تعادل

۱- ثابت تفکیک یا ناپایداری

الف- ثابت تفکیک اسیدی

ب- ثابت تفکیک بازی

۲- ثابت تشکیل (ثابت تجمع یا پایداری)

تقسیم بندی ثابت تعادل به مرحله ای و کلی

۱- ثابت تشکیل و یا تفکیک مرحله ای

۲- ثابت تشکیل و یا تفکیک کلی

توضیح انواع ثابت تعادل

۱- ثابت تفکیک یا ناپایداری

اگر مواد یا گونه ها از هم تفکیک گردند ثابت تعادل بنام ثابت تفکیک یا ناپایداری نامیده می شود



$$k_d = \frac{[\text{Al}^{3+}][\text{F}^-]^6}{[\text{AlF}_6^{3-}]}$$

الف- ثابت تفکیک در مورد اسیدها

ثابت اسیدی

نسبت محصولات حاصل از تفکیک اسید به مواد اولیه (اسید) را ثابت اسیدی گویند و با k_{acid} و یا به اختصار با k_a نمایش می دهند



$$k_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

ب- ثابت تفکیک در مورد بازها

ثابت بازی

نسبت محصولات حاصل از تفکیک باز به مواد اولیه (باز) را ثابت بازی گویند و با k_{base} و یا به اختصار با k_b نمایش می دهند



$$k_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$$

۲- ثابت تشکیل (ثابت تجمع یا پایداری)

اگر واکنشگرها باهم ترکیب شده و محصول را تشکیل دهند ثابت تعادل بنام ثابت تشکیل (یا ثابت تجمع یا ثابت پایداری) نامیده می شود



$$k_a \text{ or } k_f = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

تقسیم بندی ثابت تعادل به مرحله ای و کلی

۱- ثابتهای تفکیک و یا تشکیل مرحله ای

اگر اسیدها، بازها و یا گونه های دیگر در چندین مرحله تفکیک و یا تشکیل گردند میتوان برای آنها ثابتهای تفکیک و یا تشکیل مرحله ای نوشت.

مثال: تفکیک اسید فسفریک H_3PO_4 در ۳ مرحله



ثابت تفکیک مرحله ای اول اسید فسفریک



$$k_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

ثابت تفکیک مرحله ای دوم اسید فسفریک



$$k_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

ثابت تفکیک مرحله ای سوم اسید فسفریک



$$k_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

۲- ثابتهای تفکیک و یا تشکیل کلی

اگر اسیدها، بازها و یا گونه های دیگر در چندین مرحله تفکیک و یا تشکیل گردند همچنین میتوان برای آنها ثابتهای تفکیک و یا تشکیل کلی نوشت .

مثال: ثابتهای کلی تفکیک اسید فسفریک



ثابت تفکیک کلی اول اسید فسفریک



$$\beta_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

ثابت تفکیک کلی دوم اسید فسفریک



$$\beta_2 = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

ثابت تفکیک کلی سوم اسید فسفریک



$$\beta_3 = k_1 \times k_2 \times k_3$$

$$\beta_3 = \frac{[\text{H}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

کاربرد ثابتهای تعادل

از روی ثابتهای تعادل میتوان غلظت تعادلی گونه های موجود در محلول را بدست آورد.

مسئله: غلظت H^+ موجود در یک محلول آبی ۰.۱٪ مولار اسید فرمیک (HA) را محاسبه کنید

$$K_a = 1.77 \times 10^{-4}$$

معادله شیمیایی برای تفکیک اسید فرمیک عبارتست از





k_a برای این واکنش بالا از معادله زیر به دست می آید

$$k_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 1.77 \times 10^{-4}$$

غلظت اسید فرمیک ۰۱/۰ مولار پیش از تفکیک است و به ازای هر مول اسید فرمیک تفکیک شده، یک مول H^+ و یک مول A^- تولید می گردد در نتیجه: $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$



$$0.01\text{M}-x \quad x \quad x$$

$$k_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}] = C_{\text{HA}} - [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}^+]}{[\text{HA}] = 0.01 - [\text{H}^+]}$$

$$1.77 \times 10^{-4} = \frac{[\text{H}^+].[\text{H}^+]}{0.01 - [\text{H}^+]}$$

معادله درجه دوم

$$[\text{H}^+]^2 + 1.77 \times 10^{-4} [\text{H}^+] - 1.77 \times 10^{-6} = 0$$

$$[\text{H}^+]^2 + 1.77 \times 10^{-4} [\text{H}^+] - 1.77 \times 10^{-6} = 0$$

⇐ حل معادله درجه دوم

$$[\text{H}^+] = 1.25 \times 10^{-3} \text{ M}$$

and

$$[\text{H}^+] = -1.43 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = 1.25 \times 10^{-3}$$

در واکنشهای تفکیک (مثل تفکیک اسیدها، بازها و...) اگر k_d کوچک و غلظت واکنش دهنده (غلظت اولیه) بزرگ باشد از تفکیک اسید یا باز ضعیف صرف نظر می کنند.



$$\text{if } k_d < (1/100) \times C_{\text{HA}} \Rightarrow C_{\text{HA}} - [\text{H}^+] = C_{\text{HA}}$$



$$\text{if } k_d < (1/100) \times C_{\text{A}^-} \Rightarrow C_{\text{A}^-} - [\text{OH}^-] = C_{\text{A}^-}$$

مسئله: غلظت استات A^- را در یک را در محلول آبی اسید استیک HA محاسبه کنید.
 $k_a = 1.8 \times 10^{-5}$

معادله شیمیایی برای تفکیک اسید استیک عبارتست از



k_a برای واکنش بالا از معادله زیر به دست می آید

$$k_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

غلظت اسید استیک ۱/۰ مولار پیش از تفکیک است و به ازای هر مول اسید استیک تفکیک شده، یک مول H^+ و یک مول A^- تولید می گردد در نتیجه: $[H^+] = [A^-]$



$$0.1M-x \quad x \quad x$$

$$k_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+][H^+]}{[HA] = C_{HA} - [H^+]} = \frac{[H^+][H^+]}{[HA] = 0.1 - [H^+]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+].[H^+]}{0.01 - [H^+]}$$

تقریب

صرفنظر نمودن از غلظت $[A^-]$ و یا $[H^+]$ در برابر غلظت اولیه اسید HA (C_{HA}) وقتی صحیح است که:

$$\Rightarrow k_d < (1/100) \times C_{HA}$$

$$\Rightarrow ka < (1/100) \times C_{HA}$$

$$\Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} < (1/100) \times 0.1$$

$$\Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} < 10^{-3}$$

در نتیجه $\leftarrow [HA]=C_{HA}$

حل معادله تقریب خورده ←

$$1.8 \times 10^{-5} \times 0.01 = [\text{H}^+]^2$$

$$[\text{H}^+]^2 = 1.8 \times 10^{-6}$$

$$[\text{H}^+] = 1.3 \times 10^{-3}$$

مزایای اعمال تقریب: حل آسان مسئله

تفکیک آب

بیشترین کاربرد آب در تجزیه:

- آب اکثراً بعنوان حلال بکار می رود
- تفکیک آب میتواند بر روی غلظتهای تعادلی تاثیر بگذارد
- آب بعنوان آمفوتر میتواند از یک مولکول دیگر خود پروتون بگیرد و یا به آن پروتون بدهد

تفکیک یا هیدرولیز آب



H_3O^+ یا H^+ یون هیدرونیوم

ثابت تفکیک یا هیدرولیز آب



$$k_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1.82 \times 10^{-16}$$

چگالی آب = 1 gr/ml

جرم مولکولی آب = 18 gr/mol

18gr = 1mol

غلظت مولی آب = $[\text{H}_2\text{O}] = 55.6 \text{ mol/l}$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 55.6 \text{ mol/l}$$

$$\Rightarrow k_w = k_d \times [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow k_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

اسامی مختلف k_w

- ثابت حاصلضرب یونی آب

- حاصلضرب یونی آب

- ثابت یونش آب

k_w وابسته به دما هست و در 25°C برابر با 10^{-14} هست

عوامل موثر بر ثابت تعادل

۱- تغییرات فشار

۲- تغییرات دما

۳- تغییر غلظت

توضیح عوامل موثر بر ثابت تعادل:

اثر تغییر شرایط محیط بر یک تعادل شیمیایی با اصل لوشاتلیه قابل پیشگویی است.

۱- تغییر غلظت

تغییر غلظت واکنش دهنده‌ها و یا محصولات می‌تواند بر غلظت تعادلی گونه‌ها تأثیر بگذارد. اگر یکی از محصولات رسوب باشد واکنش به سمت کامل شدن پیش می‌رود.

۲- تغییرات دما

در صورتی تأثیرگذار هست که طی واکنش گرما جذب (گرماگیر) و یا گرما آزاد (گرمایا) شود.



گرمایا

افزایش گرما \leftarrow کاهش محصولات \leftarrow غلظت تعادلی محصولات کم شده و مواد اولیه زیاد میشود و ثابت تعادل کم می شود

گرمازا



کاهش گرما \leftarrow افزایش محصولات \leftarrow غلظت تعادلی محصولات زیاد شده و غلظت تعادلی مواد اولیه کم میشود و ثابت تعادل بزرگ می شود

به دلایل \leftarrow فوق ثابت تعادل در دمای بخصوص گزارش می گردد

دما سرعت رسیدن واکنش به تعادل را کاهش می دهد.

کاتالیزورها

کاتالیزورها سرعت واکنش شیمیایی را افزایش می‌دهند، زمان رسیدن به تعادل کم می‌شود.

← کاتالیزورها ثابت تعادل را تغییر نمی‌دهند

۳- تغییرات فشار

در صورتی بر ثابت تعادل تأثیر می‌گذارد که یکی از مواد گازی شکل باشد.

مثال





$$\mathbf{k} = \frac{[\text{CO}_2(\text{g})]_{\downarrow} [\text{H}_2\text{O}(\text{l})]}{[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]_{\uparrow}} \Rightarrow \mathbf{k}_{\downarrow}$$

افزایش فشار

– اگر فشار زیاد گردد واکنش به سمت چپ متمایل شده و ثابت تعادل کوچک می گردد

کاهش فشار

– ولی اگر فشار کم شود واکنش به سمت تولید محصولات گازی می رود و باعث می گردد که ثابت تعادل بزرگ گردد

محاسبات تعادل شیمیایی

روش عمومی در حل مسائل تعادل شیمیایی

۱- معادله شیمیایی موازنه شده را بنویسید.

۲- عبارتهای ثابت تعادل برای واکنشهای شیمیایی مربوط را بنویسید.

۳- غلظتهای تعادلی و ثابت تعادل و یا هر دو را در عبارت ثابت تعادل جایگزین کنید.

۴- اگر معادله ثابت تعادل، یک جمله مجهول داشته باشد، معادله را حل کنید.

۵- اگر بیش از یک جمله مجهول داشته باشد از اطلاعات موجود برای به دست آوردن دست کم یک معادله مستقل برای هر جمله مجهول استفاده کنید و معادله‌ها را بطور همزمان حل کنید

انواع معادلات

الف- معادله موازنه جرم

تعداد کل مولهای یک عنصر برابر است با مجموع مولهای آن به هر صورت شیمیایی یا به هر گونه شیمیایی

ب- معادله موازنه بار

محلول از نظر الکتریکی خنثی است
مجموع بارهای مثبت در محلول باید برابر با مجموع بارهای منفی در محلول باشد،

مسئله محاسبات تعادل شیمیایی

به یک لیتر محلولی که حاوی مقدار مازاد $1/0$ مولار پتاسیم سیانید (KCN) است $1/0$ مول Cd^{2+} اضافه می شود. غلظت‌های تعادلی تمامی گونه های موجود در محلول را محاسبه نمائید .

۱- نوشتن معادلات شیمیایی موازنه شده



۲- نوشتن عبارتهای ثابت تعادل برای تمامی واکنشهای شیمیایی
مربوطه



$$k_{f1} = \frac{[\text{CdCN}^+]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]}$$



$$k_{f2} = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_2]}{[\text{CdCN}^+][\text{CN}^-]}$$



$$k_{f3} = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_3^-]}{[\text{Cd}(\text{CN})_2][\text{CN}^-]}$$



$$k_{f4} = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Cd}(\text{CN})_3^-][\text{CN}^-]}$$

۳- جایگذاری غلظت‌های تعادلی و ثابت تعادل، و یا هر دو در عبارات ثابت تعادل

مقادیر k_{f1}, k_{f2}, k_{f3} و k_{f4} در عبارات ثابت تعادل جایگزین می شود

۴- معادله ثابت تعادل یک جمله مجهول ندارد و بیش از یک جمله مجهول دارد.

۵- تعداد معادلات: ۴ معادله
تعداد مجهولات: ۶ مجهول
مجهولات: غلظتهای

تعادلی



تعداد مجهولات بیش از تعداد معادلات است و لازم است حداقل دو معادله مستقل پیدا شود.

الف - معادله موازنه جرم

ب- معادله موازنه بار

الف - معادله موازنه جرم

تعداد کل مولهای یک عنصر برابر است با مجموع مولهای آن به هر صورت شیمیایی یا به هر گونه شیمیایی

تعداد کل مولهای اولیه Cd^{2+} برابر است با مجموع مولهای آن به هر صورت شیمیایی یا به هر گونه شیمیایی شامل Cd^{2+}



تعداد مولهای کل به فرم $\text{Cd}^{2+} = \text{مولهای اولیه} = \text{Cd}^{2+} = 1/10$ مول

$$\begin{aligned} n_t = n_{\text{Cd}^{2+}} + n_{\text{CdCN}^+} + n_{\text{Cd}(\text{CN})_2} + n_{\text{Cd}(\text{CN})_3^-} \\ + n_{\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}} = 0.1 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_t/V = n_{\text{Cd}^{2+}}/V + n_{\text{CdCN}^+}/V + n_{\text{Cd}(\text{CN})_2}/V \\ + n_{\text{Cd}(\text{CN})_3^-}/V + n_{\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}}/V \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_t = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdCN}^+] + [\text{Cd}(\text{CN})_2] + [\text{Cd}(\text{CN})_3^-] \\ + [\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] = 0.1 \text{ mol/l} \end{aligned}$$

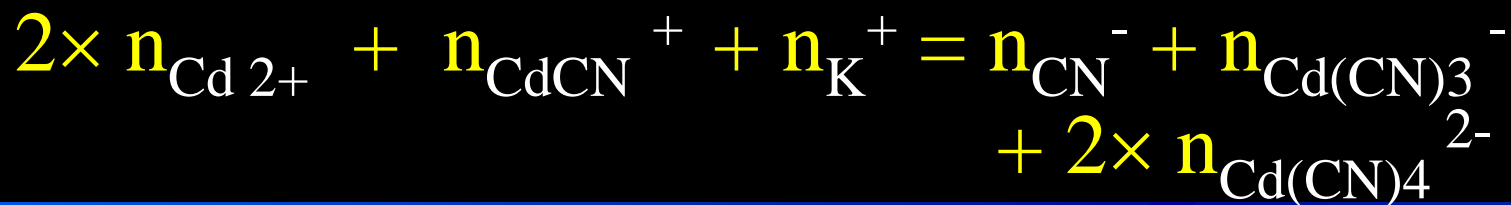
ب- معادله موازنه بار

محلول از نظر الکتریکی خنثی است
مجموع بارهای مثبت تمامی گونه ها در محلول باید برابر با
مجموع بارهای منفی تمامی گونه ها در محلول باشد.

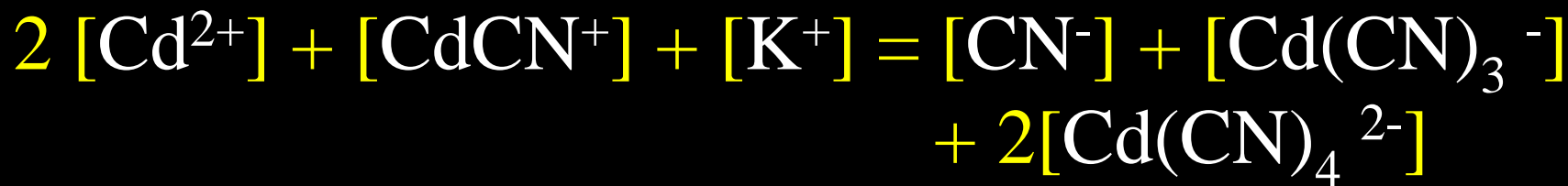
بارهای مثبت: Cd^{2+} , CdCN^+ , K^+

بارهای منفی: CN^- , $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$, $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$

موازنه از لحاظ بارها

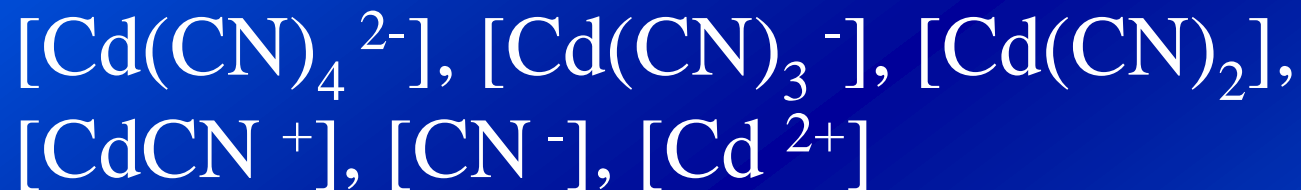


$$(2 \times n_{\text{Cd}^{2+}} / V) + (n_{\text{CdCN}^+} / V) + (n_{\text{K}^+} / V) = (n_{\text{CN}^-} / V) + (n_{\text{Cd}(\text{CN})_3^-} / V) + (2 \times n_{\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}} / V)$$



با استفاده از ۶ معادله و ۶ مجهول و با جایگذاری معلومات در معادلات میتوان مجهولات یا غلظتهای تعادلی را بدست آورد.

غلظتهای تعادلی گونه های



بدست می آید

روشهای تجزیه وزنی gravimetric methods

تجزیه وزنی

غلطت دقیق یک نمونه (واکنشگر) مجهول از روی جرم محصول جامد تولید شده از آن نمونه به روش شیمیایی و الکترو شیمیایی، تعیین می شود

از روی جرم یک محصول جامد که در طی واکنش شیمیایی یا الکتروشیمیایی تشکیل شده پی به مقدار ماده می برند.

واکنشهای رسوبی تا حدود ۹۹/۹٪ کامل \Leftarrow تعیین دقیق غلظت مواد اولیه واکنش دهنده

رسوب

محصول جامد واکنشی است که در محلول انجام می گیرد

رسوب دهنده

واکنشگری است که وقتی به محلول اضافه می شود باعث تشکیل رسوب می گردد



مثال:

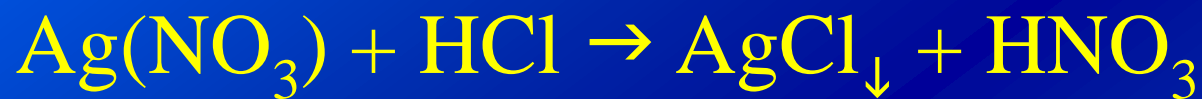
A: آنالیت مورد اندازه گیری

B: واکنشگر رسوب دهنده

AB: محصول رسوب

واکنش شیمیایی یا الکتروشیمیایی ← تولید محصول جامد یا رسوب
← اندازه‌گیری جرم رسوب ← تعیین مقدار ماده مورد نظر

واکنش رسوبگیری طبق اصل لوشاتلیه کامل است



AgCl: محصول رسوب

Cl⁻: واکنشگر رسوب دهنده

Ag⁺: آنالیت مورد اندازه‌گیری

فرآیند رسوبگیری

افزایش مقدار اضافی از یک واکنشگر (رسوب‌دهنده) که با آنالیت مورد اندازه‌گیری رسوب دهد.

تجزیه و اندازه‌گیری گونه‌ها بتوسط فرآیند رسوبگیری

- ۱- تجزیه کاتیون: اضافه نمودن آنیون نمک کم محلول کاتیون
- ۲- تجزیه آنیون: اضافه نمودن کاتیون نمک کم محلول آنیون

رسوب ایده‌ال: رسوب بلورین

رسوب ترکیب بدون بارهست

رسوب شامل توده‌های کلوئیدی ← رسوبهای لخته‌ای

از این رسوبها نیز می‌شود برای وزن‌سنجی استفاده نمود.

حلالیت یا انحلال پذیری

حداکثر مقدار ترکیبی است که در حالت تعادل در حجم ویژه‌ای از محلول حل می‌شود (واحد حلالیت = mol/l)

محلول اشباع: محلول در حال تعادل

یک محلولی است که در آن یک یا چند گونه دارای ماکزیمم غلظت مجاز در حال تعادل می‌باشد.

محلول فوق اشباع

محلولی که یک ترکیب را در حدی بیشتر از ماکزیمم غلظت تعادلی مجاز داشته باشد.

فرآیند رسوبگیری

- ⇐ بهم پیوستن گونه‌های یونی در ابتدای رسوبگیری
- ⇐ تشکیل ذرات میکروسکوپی (ترکیب خنثی)
- ⇐ تشکیل هسته‌ها ⇐ چون کوچکند رسوب نمی‌کنند ولی روی هسته ذرات بیشتری از ترکیب خنثی رسوب می‌کند
- ⇐ بزرگ شدن ذرات
- ⇐ رسوب ذرات

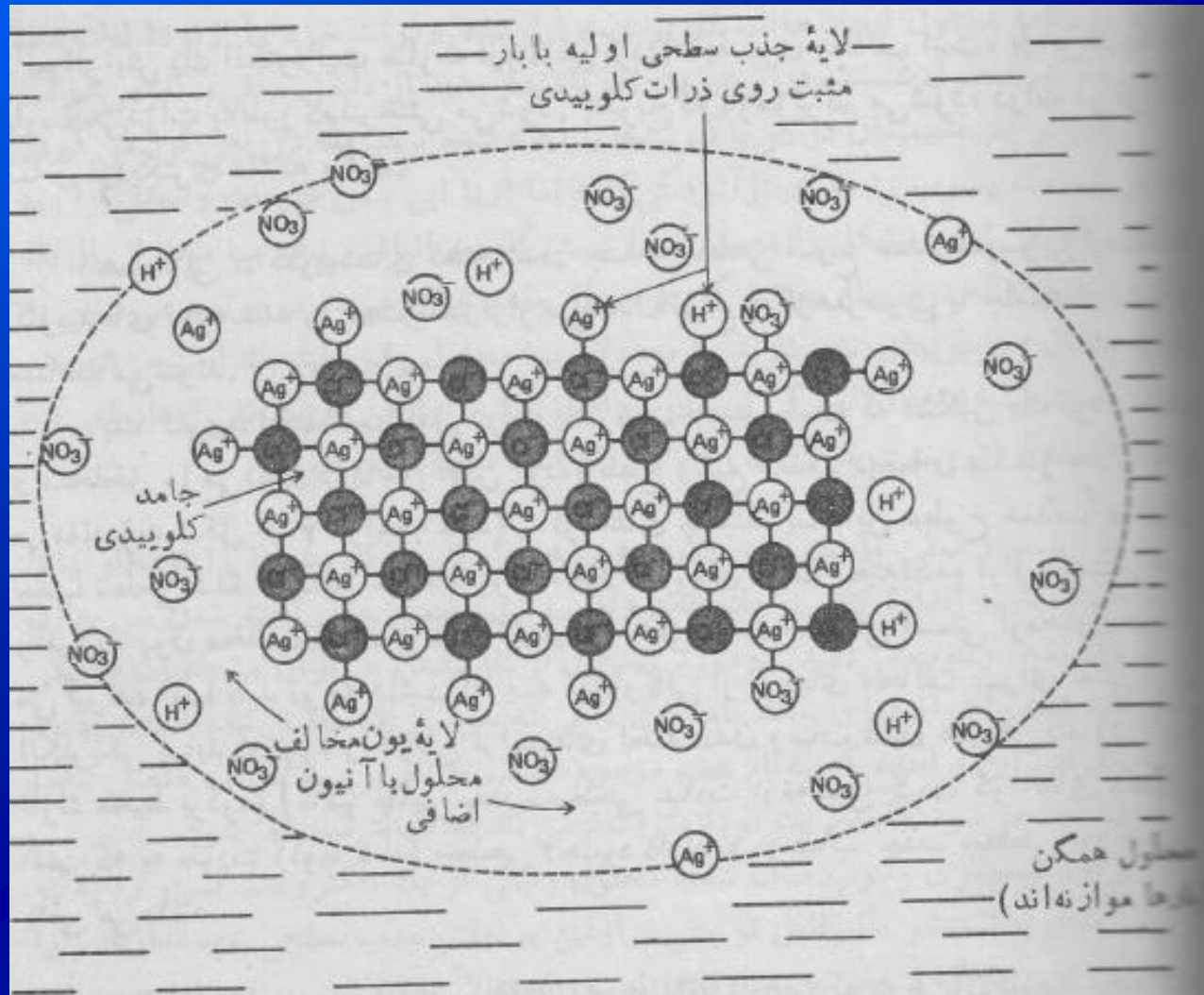
بدلیل مشکلات در تشکیل هسته اولیه در برخی موارد هسته‌ها دستی اضافه می‌شود (مثل حالت نبات‌گیری)

رسوبهای کلوئیدی

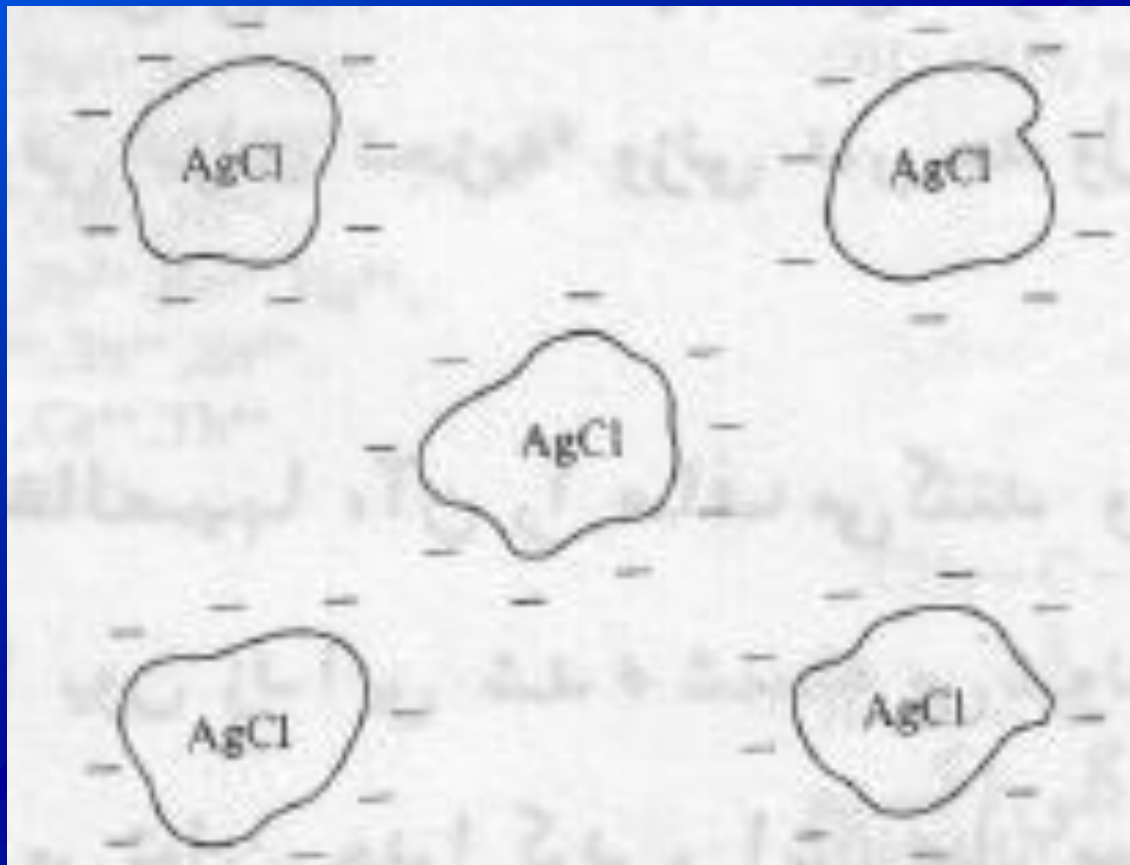
در برخی موارد پیش از رسوب‌گیری کامل و هنگام تشکیل هسته‌ها یونها می‌توانند روی هسته‌ها جذب سطحی شوند و به هسته بار دهند که این هسته‌های باردار، همدیگر را دفع نموده و از بهم پیوستن آنها جلوگیری می‌گردد

- ⇐ عدم بهم پیوستن ذرات کوچکتر
- ⇐ عدم رسوبگیری
- ⇐ تشکیل کلوئید

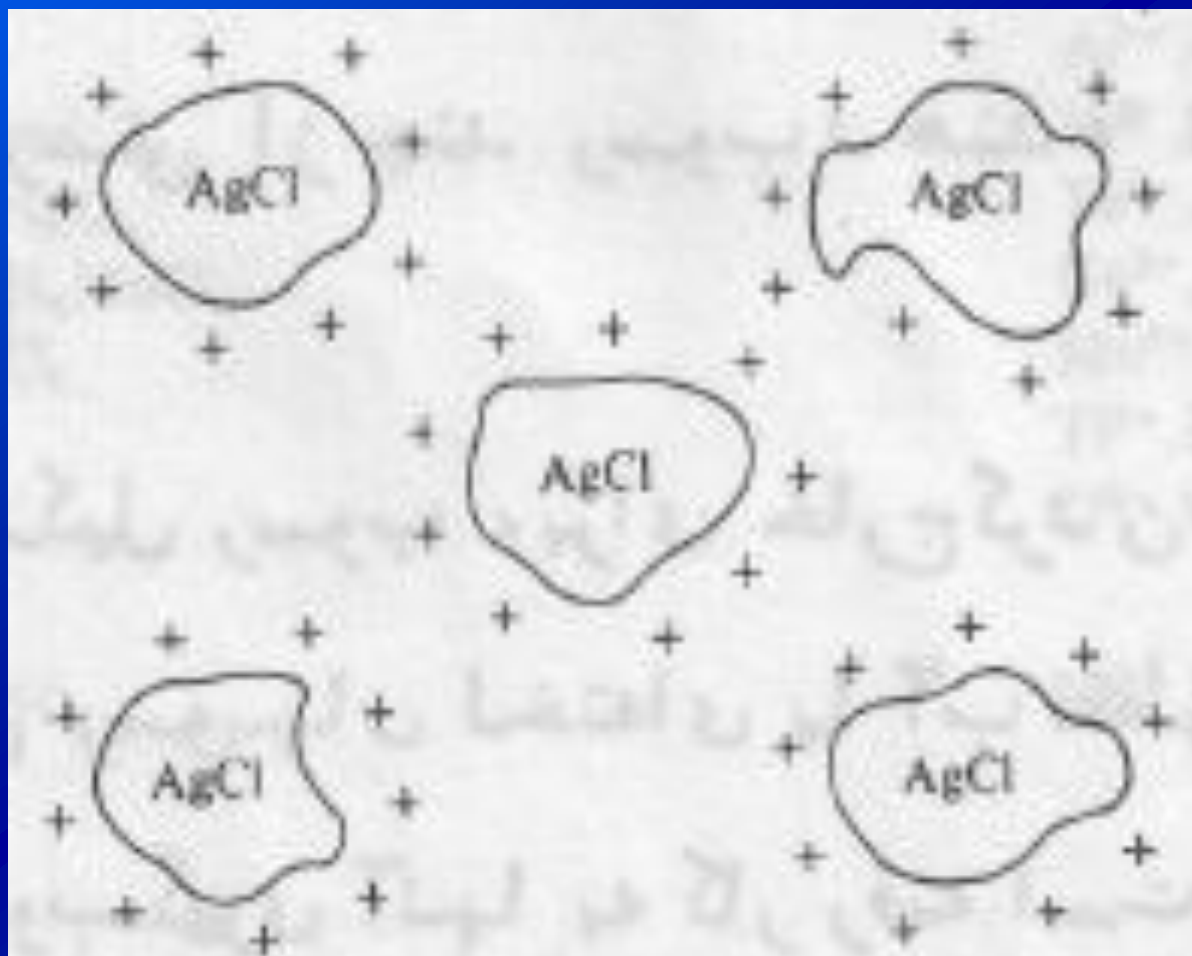
ذره کلوئیدی AgCl معلق در محلول $\text{Ag}(\text{NO}_3)$



مثال ۱: رسوبگیری AgCl در حضور Cl^- مازاد
⇐ بدلیل جذب سطحی یونهای کلرید هسته‌ها بار منفی دارند.



مثال ۲: رسوبگیری AgCl در حضور Ag^+ مازاد
⇐ بدلیل جذب سطحی یونهای نقره هسته‌ها بار مثبت دارند.



شرایط حذف محیط کلوئیدی

۱- گرم کردن یا هضم نمودن

۲- افزودن ترکیب یونی

۳- بهم زدن محلول

۱- هضم نمودن

تماس جامد لخته شده با محلول داغی که از خود رسوب لخته شده تهیه شده است را هضم کردن گویند

⇐ بهبود بخشیدن مشخصات فیزیکی توده لخته شده و تبدیل آن به رسوب بلورین

گرم کردن یا هضم نمودن

⇐ کاهش جذب سطحی و کاهش بار ذره

اهداف هضم:

الف- افزایش میانگین اندازه ذرات

ب- رها ساختن ناخالصیها (مولکولهای حلال، یونهای دیگر، ...) از

رسوب

- بدام افتادن فیزیکی ناخالصیها در حفره‌های درون رسوب وقتی است که سرعت رسوبگیری بالا باشد.

- وقتی ناخالصیها تقریباً هم اندازه یونهای درون رسوب هستند به آسانی جایگزین یونهای درون رسوب می‌گردند.

در هضم تعداد مراحل (انحلال \rightleftarrows رسوبگیری) افزایش می‌یابد

\leftarrow حذف ناخالصیها از رسوب

۲- افزودن ترکیب یونی

افزودن ترکیب یونی

← خنثی کردن بار جذب شده روی ذرات

← افزایش سرعت تعادلی

۳- بهم زدن محلول

بهم زدن محلول باعث می‌گردد ذرات انرژی جنبشی لازم را جهت نزدیک شدن به همدیگر و چسبیدن پیدا کنند.

رشد اسوالد (در رسوبگیری مجدد)

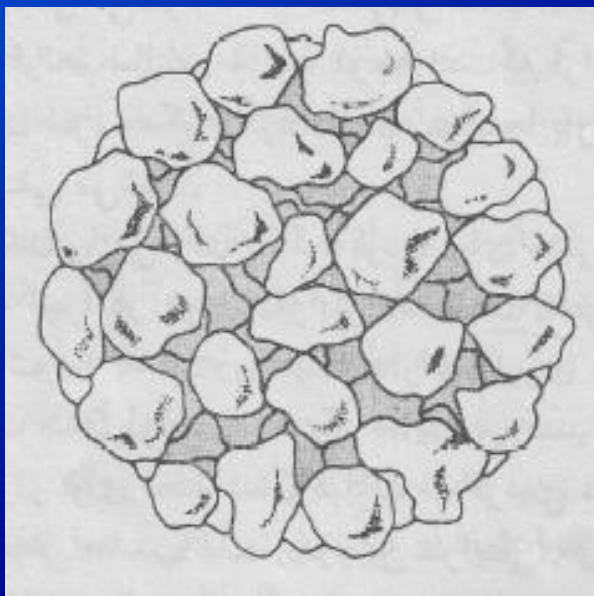
- هر چقدر نسبت سطح به جرم ذرات ریز، بزرگتر باشد

← قابلیت انحلال آن بیشتر است ذرات کوچک نسبت به ذرات بزرگتر انحلال پذیری بیشتر دارند.

← در رسوبگیری مجدد، ذرات کوچکتر به احتمال زیاد حل شده و روی ذرات بزرگتر باقیمانده در محلول رسوب می کنند و بدین وسیله میانگین اندازه ذرات افزایش می یابد.

والختی

والختی: فرایندی است که طی آن کلوئید لخته شده به حالت پاشیده اصلی باز می‌گردد
دلیل والختی: والختی وقتی روی می‌دهد که از آب خالص برای شستن رسوب استفاده شود.
← آب الکترولیتهای لخته‌کننده را از سیستم حذف می‌کند.



راه حل والختی:

شستن رسوب با یک الکترولیت فرار

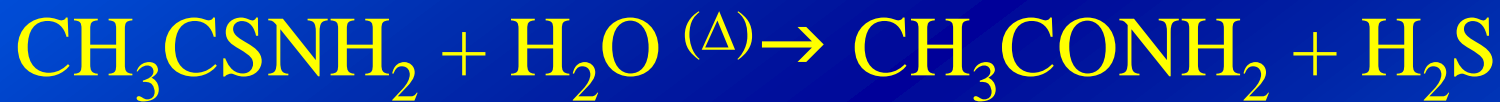
رسوبگیری از محلول همگن

فرآیندی که طی آن رسوب‌دهنده درون محلول تشکیل شود به رسوبگیری از محلول همگن معروف است عامل رسوب‌دهنده بطور همگن در سرتاسر محلول ظاهر می‌شود

رسوبهای تشکیل شده بصورت همگن از رسوبهایی که از افزایش مستقیم واکنشگر حاصل میشوند مناسبترند.

مثال (۱)

تولید همگن هیدروژن سولفید توسط تیواستامید
برای رسوب دادن فلزات بصورت سولفید فلز



تیواستامید



مثال ۲)

تولید همگن یون هیدروکسید توسط اوره برای رسوب
دادن فلزات

اوره



حاصلضرب انحلال،
ثابت حاصلضرب حلالیت

حاصلضرب غلظت تعادلی گونه های حاصل از انحلال یک رسوب



$$K_{sp} = [A]^m [B]^n$$

(Ksp) Solubility Product

این معادله در مورد محلولهای اشباع که با یک مقدار اضافی از جسم جامد حل نشده در تماس هستند صادق است.

عوامل مؤثر بر انحلال پذیری رسوبها یا K_{sp}

- ۱- دما
- ۲- تغییر غلظت یکی از یونها
- ۳- نوع حلال
- ۴- pH
- ۵- اثر یون مشترک
- ۶- اثر یون خارجی
- ۷- تشکیل کمپلکس با یونهای نمک

توضیح عوامل مؤثر بر انحلال پذیری رسوبها یا K_{sp}

۱- دما:

K_{sp} به دما ارتباط دارد. اگر دما افزایش یابد حلالیت زیاد شده و حاصلضرب انحلال افزایش می یابد

⇐ (عمدتاً $K_{sp} \uparrow$) چون $S \uparrow$.

۲- تغییر غلظت یکی از یونها

۳- نوع حلال:

حلال قطبی رسوب قطبی را حل می کند حلال غیر قطبی رسوب غیر قطبی را حل می کند حلال غیر قطبی مواد قطبی را خوب رسوب می دهد.

۴- pH:

اگر یکی از یونهای نمک اسید یا باز باشد انحلال پذیری تغییر می کند.

مثال: انحلال پذیری نمک هیدروکسید مس در محلولهای اسیدی

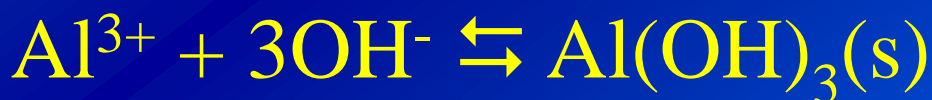


۵- اثر یون مشترک:

انحلال پذیری یک نمک با افزودن یکی از یونهای نمک کاهش می یابد که به آن اثر یون مشترک گویند.

- اثر یون مشترک باعث کاهش انحلال پذیری می گردد.
← استفاده از فرایند یون مشترک در رسوبگیری

ولی اگر رسوب با رسوب دهنده مازاد (یون مشترک) کمپلکس تشکیل دهد انحلال پذیری بیشتر می شود.

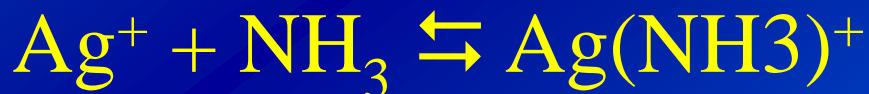


۶- اثر یون خارجی:

افزایش یک یون که یون مشترک نمک نیست و با نمک و یا هر کدام از یونهایش واکنش نمیدهد باعث افزایش قدرت یونی محلول می شود و انحلال پذیری نمک را افزایش می دهد

۷- تشکیل کمپلکس با یونهای نمک

تشکیل کمپلکس با یونهای نمک \Leftarrow افزایش انحلال پذیری



رسوبگیری دیفرانسیل

رسوبگیری یک نمک کم محلول در حضور نمک محلول تر (دارای یک یون مشترک) را گویند به شرطی که اختلاف K_{sp} آن دو بزرگتر از 10^3 باشد،

رسوبگیری بطریقه الکترووزنی

یک یون فلزی بطریقه الکتروولیتی بر سطح الکتروود کاتد بصورت جامد رسوب داده می شود.
وزن فلز \leftarrow وزن گونه را می دهد.

اسیدها، بازها و بافرها

انواع تعاریف مختلف اسیدها و بازها

۱- تعریف آرنیوس

۲- تعریف برونستدولوری

۳- تعریف لوئیس

۱- تعریف آرنیوس

الف- اسیدهای آرنیوس: اسیدها تفکیک شده تولید پروتون می کنند.
ب- بازهای آرنیوس: بازها تفکیک شده تولید هیدروکسید می کنند



اسید:



باز:

اشکال تعریف: کلی نیست



مثال:

۲- تعریف برونستدولوری

- الف- اسیدهای برونستدولوری: اسیدها پروتون از دست می‌دهند.
ب- بازهای برونستدولوری: بازها پروتون می‌گیرند.



اشکال تعریف: کلی تر از تعریف آرنیوس ولی باز هم ناقص است



۳- تعریف لوئیس

الف- اسیدهای لوئیس: اسیدها در واکنشها زوج الکترون می پذیرند.

ب- بازهای لوئیس: بازهای لوئیس زوج الکترون غیر مشترک خود را به اشتراک می گذارد



مثال:

تعریف: کلی تر و جامع

معیار قدرت اسیدی و بازی

قدرت اسیدی:

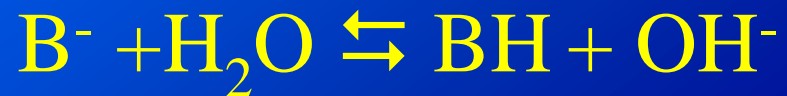
میزان تفکیک قدرت اسیدی را تعیین می کند (نه غلظت)



← هر چه قدر تفکیک بیشتر، غلظت H^+ زیاد شده و اسید قویتر است

قدرت بازی:

میزان تفکیک قدرت بازی را تعیین می کند .



← هر چقدر تفکیک بیشتر، غلظت OH^- زیاد شده

← باز قویتر است

$$-\log X = pX$$

$$pH + pOH = pk_w$$

تقسیم بندی انواع محلول بر حسب قدرت اسیدی و بازی

محلول خنثی: غلظت $[H^+]$ و $[OH^-]$ برابرست.



محلول اسیدی: غلظت $[H^+]$ بزرگتر از غلظت $[OH^-]$ است



محلول بازی: غلظت $[H^+]$ کوچکتر از غلظت $[OH^-]$ است \Leftrightarrow



محلول بافر:

الف- محلولی از یک اسید ضعیف و نمک آن که باز مزدوج مربوط به نمک قوی هست.



باز مزدوج (اسید ضعیف) اسید ضعیف



مثال:

ب- ویا محلولی از یک باز ضعیف و نمک آن که اسید مزدوج مربوط به نمک قوی هست .



اسید مزدوج (باز ضعیف) باز ضعیف



مثال:

خواص محلولهای بافر
محلول بافر در برابر تغییرات pH مقاوم هست.

دلایل مقاومت محلولهای بافر در برابر تغییر pH

۱- دارای k_a (اسید ضعیف) و یا k_b (باز ضعیف) کوچک هستند.

۲- اگر غلظت دو جزء بافر یکسان باشد حداکثر مقاومت را از خود نشان می دهد.

$$k_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$pH = pk_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

مثال: بافر اسید ضعیف

در اثر افزودن H^+ یا OH^- تغییر نسبت اجزای بافر نسبتاً کوچک است.

$$[H^+] = k_a \frac{[HA]}{[A^-]} \Rightarrow \Delta[H^+] = k_a \Delta \left(\frac{[HA]}{[A^-]} \right)$$

تغییر pH به $[HA]/[A^-]$ (باز مزدوج) / (اسید مزدوج) و به k_a بستگی دارد

اگر غلظت‌های اسید و باز مزدوج تقریباً برابر باشد. تغییرات pH در اثر افزودن H^+ یا OH^- به k_a بستگی دارد و از آنجایی که k_a کوچک است، pH چندان تغییر نمی‌کند.

ناحیه بافر کنندگی مفید

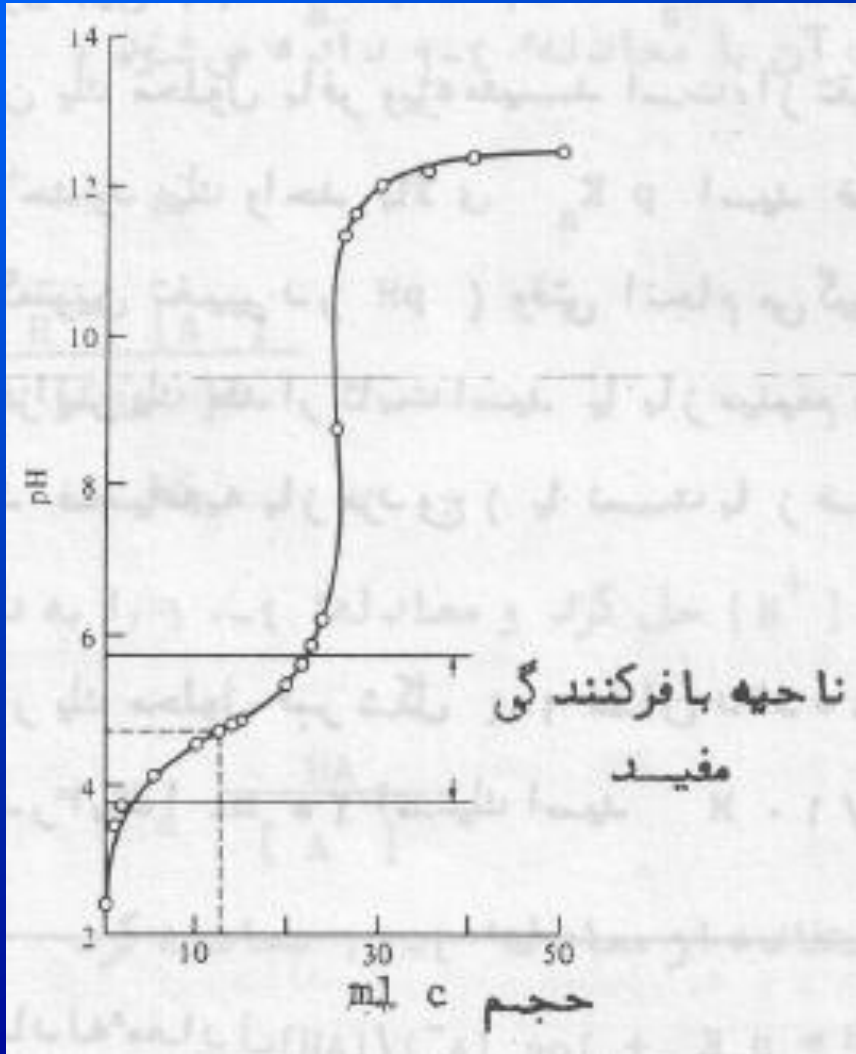
گستره مفید تغییرات pH برای یک بافر وقتی است که:

$$1) \quad 0.1 < \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} < 10 \quad \leftarrow$$

$$2) \quad \text{pH} = \text{pk}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$1, 2 \Rightarrow \text{pk}_a - 1 < \text{pH} < \text{pk}_a + 1$$

ناحیه بافرکنندگی مفید برای بافر اسیداستیک-استات



$$k_a = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$\Rightarrow \text{pk}_a = 4.75$$

$$\Rightarrow \text{pk}_a - 1 < \text{pH} < \text{pk}_a + 1$$

$$\Rightarrow 3.75 < \text{pH} < 5.75$$

بافرکنندگی ماکزیمم:

کمترین تغییر در pH وقتی که جمله دوم صفر باشد

$$[A^-] = [HA] \Leftarrow$$

\Leftarrow غلظت اسید ضعیف = غلظت باز مزدوج

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \Rightarrow pH = pK_a$$

بافر در این pH بیشترین قدرت بافری را دارد.

ظرفیت بافر:

عبارتست از تعداد مولهای اسید یا باز قوی که برای تغییر pH یک لیتر محلول بافر به اندازه یک واحد لازم است

← مقدار مولهای اسید و باز قوی که pH یک لیتر محلول بافر را یک واحد تغییر دهد.

آمفوتر:

گونه‌ای که می‌تواند هم مثل اسید و هم مثل باز عمل کند.

مثال: H_2PO_4^-



برای یک نمک آمفوتر در صورتیکه غلظت $[\text{H}^+]$ و $[\text{OH}^-]$

را بتوان کوچک فرض نمود داریم $[\text{H}^+] = (k_1 k_2)^{1/2}$

$$\text{pH} = 1/2 (\text{pk}_1 + \text{pk}_2)$$

حلالهای غیر آبی

تقسیم بندی حلالها

۱- بی پروتون

۲- آمفوتر

۱- حلال بی پروتون:

حلال بی پروتون تفکیک نمی شود نه پروتون می گیرد
و نه پروتون از دست میدهد.



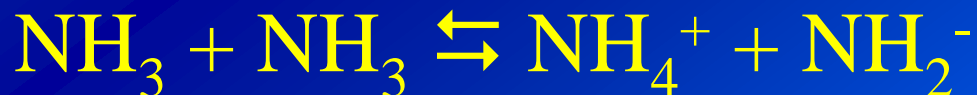
مثال:



۲- حلال آمفوتر:

حلال آمفوتر می تواند از خودش (از یک مولکول دیگر خودش) پروتون بگیرد و یا بدهد (بعنوان اسید و باز عمل می کند).

مثال:



نوع دیگر طبقه بندی
طبقه بندی نسبت به قدرت اسیدی و یا بازی حلال

انواع حلال

۱- حلال اسیدی

۲- حلال بازی

۳- حلال خنثی

در این طبقه بندی آب خنثی فرض می شود.

۱- حلال اسیدی:

حلال، اسید قویتر از آب هست
⇐ می تواند به آب پروتون بدهد.

۲- حلال بازی:

حلال، باز قویتر از آب هست
⇐ می تواند از آب پروتون بگیرد.

۳- حلال خنثی

حلال خنثی تقریباً شبیه آب هست قدرت پروتون دهی و پروتون گیری آن به اندازه آب است.

عوامل مؤثر بر قدرت اسیدی و بازی در حلالهای مختلف

۱- نوع حلال

حلال بازی
حلال اسیدی

۲- قطبیت حلال

حلال قطبی
حلال غیر قطبی

۱- نوع حلال

قدرت اسیدی و بازی بستگی به نوع حلال دارد.

قدرت اسیدی ماده حل شده در یک حلال بازی تشدید می شود.

قدرت بازی ماده حل شده در یک حلال اسیدی تشدید می شود.

اسیدهای قوی در یک حلال فقط می توانند، اسیدی به اندازه اسید مزدوج حلال تولید کنند و نه بیشتر (فرآیند همسان سازی)

مثال: اسید کلریدریک در آب فقط می تواند اسیدی با قدرت یون هیدرونیوم (H_3O^+) یعنی اسید مزدوج آب تولید کند



۲- قطبیت حلال

حلالهای قطبی ذرات باردار را بهتر هیدرولیز می کنند چون تفکیک یونها در حلال قطبی آسانتر است
⇐ قدرت اسید افزایش می یابد.

نیروی لازم برای جدا کردن ذرات با بار مخالف

$$F = \frac{q_1 q_2}{\epsilon r^2}$$

F: نیرو

ε: ثابت دی الکتریک حلال

ثابت دی الکتریک حلال ε بزرگتر ⇐ F کوچکتر
⇐ نیروی لازم برای جدا کردن کاهش می یابد

تجزیه حجمی

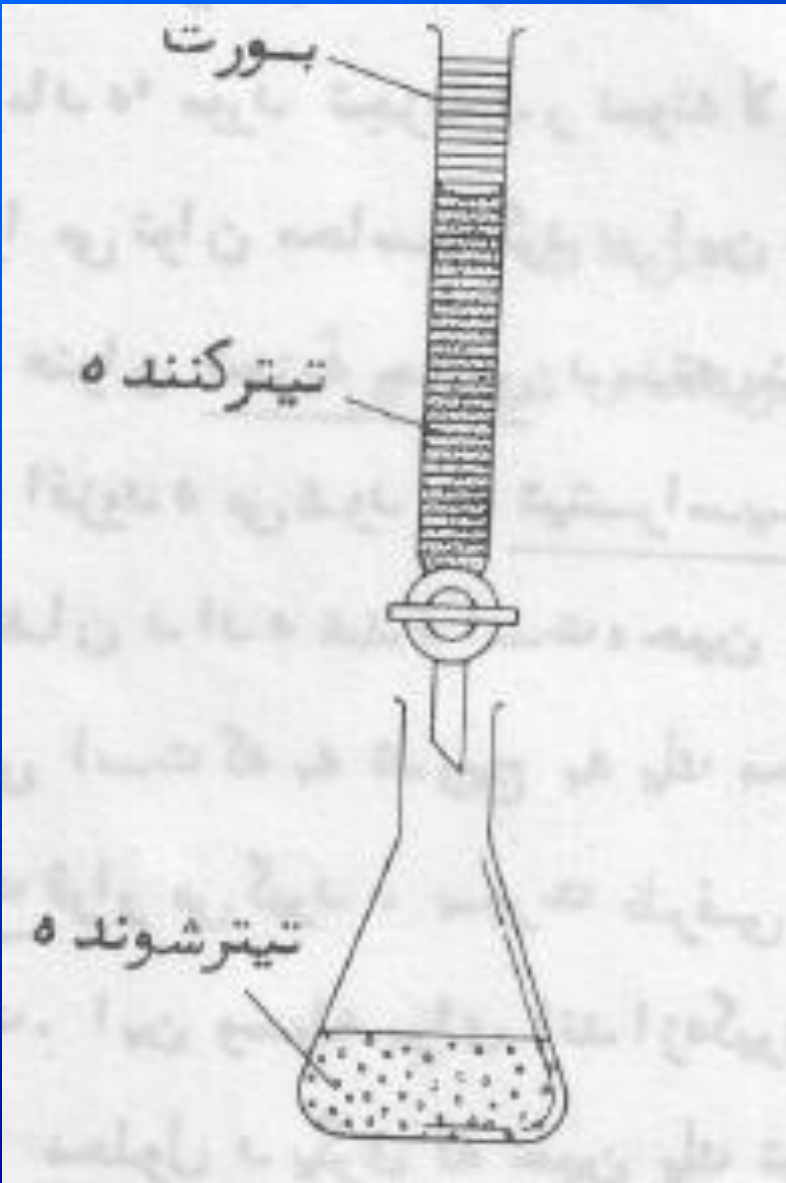
تجزیه حجمی

روش تجزیه ای که در آن با اندازه گیری دقیق حجم نمونه معلوم (واکنشگر شیمیایی معلوم) که معادل شیمیایی نمونه مجهول است غلظت نمونه مجهول تعیین می گردد

حجم دقیقاً معلوم از واکنشگر استاندارد که معادل شیمیایی نمونه مجهول است به نمونه مجهول اضافه شده و غلظت نمونه مجهول تعیین می گردد

تجزیه حجمی

← تعیین غلظت حجم معینی از
ماده مجهول توسط حجم معادل آن
از محلول استاندارد



تیتراکننده:

واکنشگری که بتوسط آن غلظت یا مقدار تیتراشونده اندازه گرفته می شود

تیتراشونده:

گونه ای که غلظت آن توسط تیتراکننده تعیین می شود

تیتراسیون:

فرایندی که طی آن غلظت دقیق تیتراشونده توسط تیتراکننده تعیین می شود

نقطه هم ارزی یا اکی والان:

نقطه ای که مقدار (غلظت) تیتراکننده از لحاظ استوکیومتری معادل مقدار (غلظت) تیتراشونده است.

نقطه پایان تیتراسیون :

تخمین و تعیین نقطه هم ارزی که توسط شناساگر (اندیکاتور) و یا دستگاه صورت می‌گیرد را نقطه پایان تیتراسیون گویند.

تعیین نقطه هم ارزی و
یا به عبارت بهتر نقطه پایان

۱- مشاهده تغییر رنگ شناساگر، تغییر سیگنالهای
حاصل از تغییر خواص فیزیکی یا شیمیایی نمونه

۲- اگر خود تیتروکننده در نقطه پایانی تغییر
ماهیت یا تغییر رنگ دهد شناساگر لازم نیست.

مثال: تیتراسیون Fe^{2+} با KMnO_4 در محیط اسیدی



توضیح مثال: تیتراسیون Fe^{2+} با KMnO_4 در محیط اسیدی



MnO_4^- صورتی رنگ ولی بقیه گونه ها بی رنگ هستند. تا

نقطه اکی والان هیچ رنگی مشاهده نمی گردد چون MnO_4^-

کلاً مصرف میگردد. در نقطه اکی والان با اولین افزایش

MnO_4^- رنگ محلول صورتی میگردد

⇐ تعیین نقطه اکی والان یا هم ارزی

انواع تیتراسیون‌ها

۱- تیتراسیون‌های اسید - باز

۲- تیتراسیون‌های رسوبی

۳- تیتراسیون‌های اکسایش - کاهش

۴- تیتراسیون‌های کمپلکسومتری

استاندارد نمودن:

تعیین دقیق غلظت تیترکننده توسط استاندارد اولیه

استاندارد اولیه:

ماده ای که برای تعیین دقیق غلظت تیترکننده بکار می رود.

استاندارد ثانویه:

تیترکننده ای که غلظت آن توسط استاندارد اولیه تعیین شده است.

تیتراسیون‌های رسوبی

انواع شناساگرهای تیتراسیون‌های رسوبی

۱- واکنشگر شیمیایی که با اضافی تیتراکننده واکنش داده و رسوب رنگی ایجاد می‌کند.

۲- واکنشگر شیمیایی که با اضافی تیتراکننده واکنش داده و محصول رنگی انحلال پذیر تشکیل می‌دهد (کمپلکس تیتراکننده و شناساگر)

۳- شناساگر شیمیایی جذب شده بر سطح رسوب هست که رنگ آن متفاوت از رنگ شناساگر حل شده است

انواع تیتراسیون‌های رسوبی

۱- روش مور (Mohr)

تولید رسوب رنگی

۲- روش Volhard

تولید محصول رنگی انحلال پذیر

۳- روش فاجانز

شناساگر شیمیایی جذب سطحی رنگی رسوب

۱- روش مور (Mohr):

Ag^+ برای تیتراژ کردن هالیدها بکار می‌رود:
نقطه پایانی با افزودن نقره کرومات (رسوب نارنجی تیره Ag_2CrO_4) مشخص می‌شود.



بهترین محدوده pH برای تیتراسیون

$$6.5 < \text{pH} < 10.3$$

$\text{pH} < 6.5 \Leftarrow$ تشکیل HCrO_4^- هیدروژن کرومات

$\text{pH} > 10.3 \Leftarrow$ تشکیل $\text{Ag}(\text{OH})$

از روی حاصلضرب انحلال K_{sp} ، می توان میزان خطا (تفاوت بین نقطه پایان و نقطه اکی والان) را برآورد نمود.

تعیین مقدار خطای شناساگر در تیتراسیون های رسوبی

مسئله: مقدار خطا را در تیتراسیون Cl^- 25cc، $0.1M$ ، وقتیکه با $0.1M Ag^+$ تیترا می شود پیدا کنید.
غلظت کرومات $5 \times 10^{-3} M$ هست.

راه حل:

چه مقدار Cl^- در محلول باقی می ماند که به نقطه اکی والان می رسیم

الف- در نقطه هم ارزی
بدون حضور شناساگر

$$K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10}$$



$$[Cl^-] = [Ag^+] = (K_{sp})^{1/2} = 1.3 \times 10^{-5}$$

ب- در نقطه پایان

در حضور شناساگر (غلظت یون نقره در محلول متناسب با
مقداری است که رسوب دادن Ag_2CrO_4 شروع می شود)

$$K_{sp} = 1.1 \times 10^{-12}$$

$$[CrO_4^{2-}] = 5 \times 10^{-3}$$

$$K_{sp} = [Ag^+][CrO_4^{2-}] \Rightarrow [Ag^+] = 1 \times 10^{-5} M$$

غلظت کلرید در نقطه پایان

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-10} \Rightarrow [\text{Cl}^-] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

میلی مول نقطه هم ارزی - میلی مول نقطه پایان = خطا

تعداد میلی مول Cl^-

$$0.1(\text{mmol/ml}) \times 25$$

میلی مول کل

$$2 \times 10^{-5}(\text{mmol/ml}) \times 50$$

در نقطه پایان

$$1.3 \times 10^{-5}(\text{mmol/ml}) \times$$

در نقطه هم ارزی

$$\text{خطا} = (2 \times 10^{-5} \text{ M} - 1.3 \times 10^{-5} \text{ M}) \times 50$$

$$\% \text{ERROR} = \frac{(\text{Cl}^-_{\text{end}} - \text{Cl}^-_{\text{equivalent}})}{\text{Cl}^-_{\text{total}}} \times 100$$

$$\% \text{ERROR} = \frac{(2 \times 10^{-5} - 1.3 \times 10^{-5}) \times 50}{0.1 \times 25} \times 100 = \%0.014$$

دلیل استفاده از محلول شاهد در تیتراسیونهای رسوبی

⇐ حذف خطای مربوط به حجم لازم از تیترانت برای واکنش
با شناساگر

⇐ کم نمودن حجم بکار رفته تیترانت برای شاهد از محلول
(اصلی)

⇐ حذف خطای حاصل از شناساگر

۲- روش Volhard

تعیین نقطه پایان توسط محلول اسیدی $[\text{Fe NH}_4(\text{SO}_4)_2]$ Fe(III)
اساس روش:



کاربرد روش ولهارد برای تیتراسیون I^- ، Cl^- ، تیتراسیون معکوس
(اندازه‌گیری یون I^- ، Cl^- با Ag^+)



شناساگر Fe^{3+}



۳- روش فاجانز

عمدتاً برای تعیین هالیدها بکار می رود

شناساگر جذب سطحی برای تعیین نقطه پایان بکار می رود.
(رنگ شناساگر جذب سطحی شده بر روی رسوب متفاوت از
رنگ شناساگر حل شده است)

فلوئورسین شناساگر شیمیایی جذب سطحی و یک اسید ضعیف
است که در pH بزرگتر از ۷ تفکیک شده و بصورت آنیون در
می آید



کاربرد روش فاجانز

تیتراسیون یون Cl^- توسط یون Ag^+ در حضور
معرف فلوئورسین HFI (اسید ضعیف)

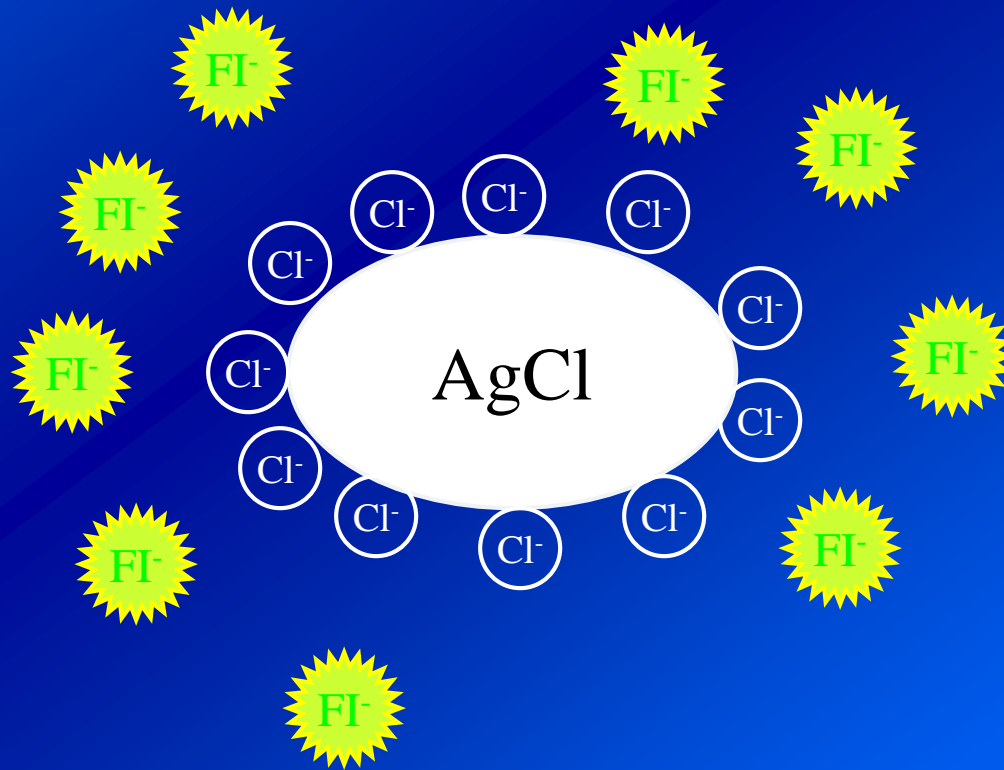
الف- تفکیک فلوئورسین HFI در pH بزرگتر از ۷



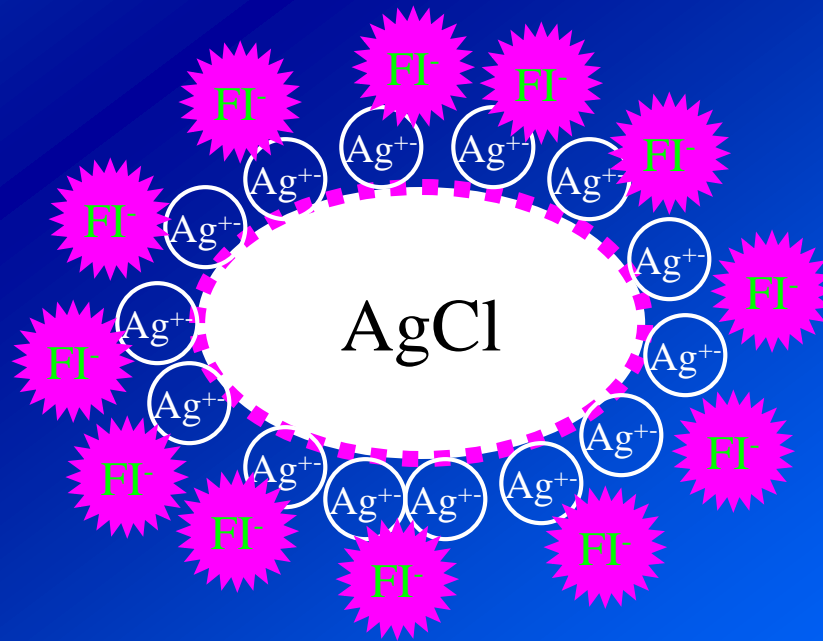
ب- واکنش یون نقره با کلرید و تشکیل رسوب AgCl



ب(۱)- پیش از نقطه هم ارزی سطح رسوب نقره کلرید تشکیل شده بدلیل مازاد یون کلرید و جذب یونهای کلرید بر سطح آن بار منفی دارد و آنیون فلوئورسین که بار منفی دارد نمی تواند جذب سطحی رسوب شود آنیون فلوئورسین در این حالت آزاد دارای رنگ زرد مایل به سبز است



ب(۲)- بعد از نقطه هم ارزی سطح رسوب نقره کلرید تشکیل شده بدلیل مازاد یون نقره و جذب یونهای نقره بر سطح آن بار مثبت به خود می گیرد و آنیون فلوئورسین که بار منفی دارد جذب سطحی رسوب می شود آنیون فلوئورسین جذب شده بر سطح رسوب رنگش تغییر یافته و به صورتی تبدیل می شود



تیتراسیونهای اسید و باز

شرایط انجام پذیر بودن تیتراسیونهای اسید و باز

۱- معلوم بودن استوکیومتری واکنش

۲- کامل بودن واکنش

تغییر pH حین تیتراسیون بزرگ باشد

۳- سریع بودن واکنش

۴- تعیین نقطه پایان توسط شناساگر و یا pH متری دستگاهی

شناساگر مناسبی برای نقطه پایان وجود داشته باشد

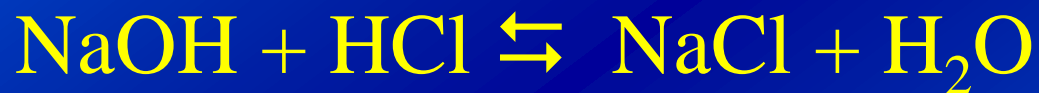
یا نقطه پایان توسط روش pH متری دستگاهی مشخص شود

منحنی تیتراسیون

رسم pH بر حسب حجم V تیرکننده ← منحنی تیتراسیون

← نقطه عطف منحنی تیتراسیون = نقطه پایان تیتراسیون

مثال: تیتراسیون NaOH با غلظت نامعلوم با HCl استاندارد



رسم pH محلول بر حسب حجم افزوده

← تعیین غلظت NaOH از روی نقطه عطف منحنی
تیتراسیون

شرایط تیتراسیون اسیدها یا بازهای چند پروتونه و شرط مشاهده نقاط عطف جداگانه مربوط به هر تعادل

در تیتراسیون اسیدها یا بازهای چند پروتونه اگر اختلاف pK های متوالی بیشتر از 4 باشد مشاهده نقاط عطف مربوط به هر تعادل در منحنی تیتراسیون امکان پذیر است.

در اسیدها و بازهای مخلوط نیز همین طور است اگر

دو نقطه عطف جداگانه $\Rightarrow pk_2 - pk_1 \gg 4$

نیمه راه تیتراسیون:

جایی در منحنی تیتراسیون است که در آن فقط نصف ماده تیترا شده است یا غلظت دو گونه در حال تعادل (مواد اولیه و محصول) با هم برابرند

نیمه راه تیتراسیون باز ضعیف با اسید قوی



$$k_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$$

$$\text{pOH} = \text{pk}_b + \log \frac{[\text{B}^+]}{[\text{BOH}]}$$

and $[\text{B}^+] = [\text{BOH}]$

$$\Rightarrow \text{pk}_b = \text{pOH}$$

نیمه راه تیتراسیون اسید ضعیف با باز قوی



$$k_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{pH} = \text{pk}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

and

$$[\text{A}^-] = [\text{HA}]$$



$$\text{pk}_a = \text{pH}$$

منحنی تیتراسیون برای گونه های چند عاملی

مسئله: منحنی تیتراسیون ۱۰ میلی لیتر سدیم کربنات (Na_2CO_3) ۱/۰ مولار را پس از افزودن ۰، ۲، ۵، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۵، ۱۸، ۱۹، ۲۰، ۲۱، ۲۲، ۲۵ و ۳۰ میلی لیتر از اسید کلریدریک (HCl) ۱/۰ مولار رسم کنید.

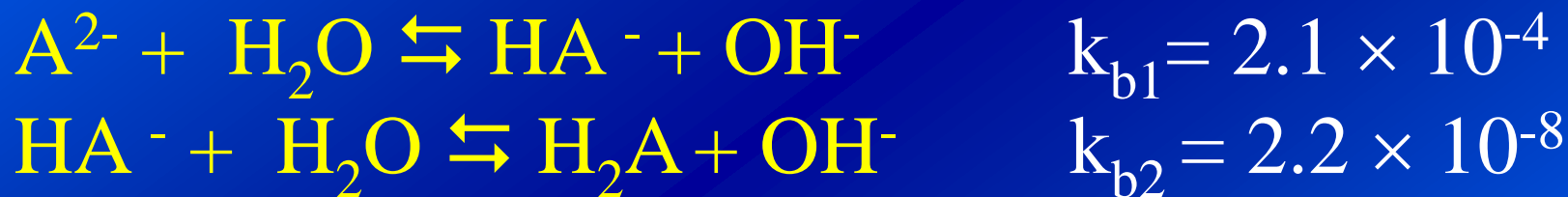
حل مسئله:

تعیین pH محلول پس از هر بار افزایش اسید کلریدریک و سپس رسم pH بر حسب حجم اسید افزوده شده ← منحنی تیتراسیون

سدیم کربنات یا کربنات (CO_3^{2-}) یک باز دو عاملی است و طبق واکنشهای زیر با آب هیدرولیز می شود



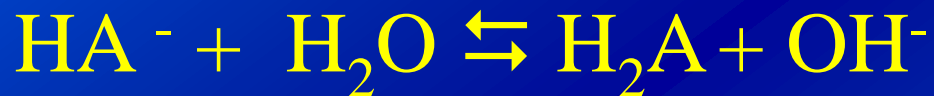
برای سهولت گونه های H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} به ترتیب با A^{2-} , HA^- , H_2A نشان داده میشود





$$k_{b1} = 2.1 \times 10^{-4}$$

$$k_{b2} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]} = \frac{k_w}{k_{a1}}$$



$$k_{b2} = 2.2 \times 10^{-8}$$

$$k_{b1} = \frac{[HA^-][OH^-]}{[A^{2-}]} = \frac{k_w}{k_{a2}}$$

۱- pH نقطه آغازی $V_{\text{HCl}} = 0 \text{ ml}$

در این مرحله سیستم همانند یک باز ضعیف عمل میکند. و بدلیل کوچک بودن ثابت بازی دوم میتوان از تبدیل H_2A به HA^- صرفنظر کرد

$$C_{\text{A}^{2-}} = 0.1\text{M}, \quad n_{\text{A}^{2-}} = 0.1 \times 10 = 1\text{mmol},$$

$$C_{\text{HCl}} = 0.1\text{M}, \quad V_{\text{A}^{2-}} = 10\text{ml}$$



$$k_{b1} = \frac{[\text{HA}^-][\text{OH}^-]}{[\text{A}^{2-}]} = \frac{k_w}{k_{a2}}$$



0.1M-x

x

x

$$k_{b1} = \frac{[OH^-][OH^-]}{C_{A^{2-}}}$$



$$k_{b1} = \frac{[OH^-]^2}{0.1}$$

$$[OH^-] = 4.6 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 2.34$$

$$\Rightarrow \text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 11.66$$

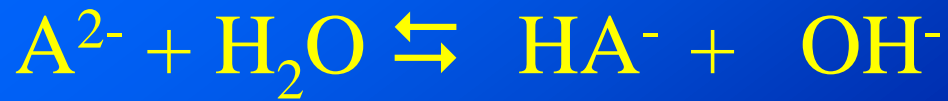
۲- pH محلول بعد از افزودن ۲ میلی لیتر از اسید کلریدریک
 $V_{\text{HCl}} = 2 \text{ ml}$

قبل از نقطه هم ارزی اول

در این مرحله با افزودن اسید کلریدریک بهمان اندازه، A^{2-} تبدیل به HA^- شده و یک بافر تشکیل می شود بدلیل کوچک بودن ثابت بازی دوم میتوان از تبدیل HA^- به H_2A صرف نظر کرد



$$k_{b1} = \frac{[HA^-][OH^-]}{[A^{2-}]} = \frac{k_w}{k_{a2}}$$



$$C_{A^{2-}}$$

$$k_{b1} = \frac{[HA^-][OH^-]}{[A^{2-}]} = \frac{k_w}{k_{a2}}$$

غلظت باز A^{2-} و اسید مزدوج HA^- از رابطه مقابل بدست می آید

$$[A^{2-}] = \frac{C_{A^{2-}} \times V_{A^{2-}} - C_{HCl} \times V_{HCl}}{V_{A^{2-}} + V_{HCl}} = 0.07 \text{ M}$$

$$[HA^-] = \frac{C_{HCl} \times V_{HCl}}{V_{A^{2-}} + V_{HCl}} = 0.017 \text{ M}$$

$$k_{b1} = \frac{[0.017][\text{OH}^-]}{[0.07]}$$

$$[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 3$$

$$\Rightarrow \text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 11$$

محاسبات تا رسیدن به نقطه اکی والان اول ($V_{\text{HCl}} = 10 \text{ ml}$)
به همین نحو است

۳- pH محلول بعد از افزودن ۱۰ میلی لیتر از اسید کلریدریک

$$V_{\text{HCl}(1)} = 10 \text{ ml}$$

نقطه اکی والان اول

در این نقطه A^{2-} از لحاظ اکی والانی معادل HCl افزوده هست
تمامی A^{2-} به HA^- تبدیل می شود و در این نقطه یک آمفوتر
داریم



$$\text{pH} = 1/2(\text{pk}_{a1} + \text{pk}_{a2}) \Rightarrow \text{pH} = 8.34$$

۴- pH محلول بعد از افزودن ۱۲ میلی لیتر از اسید کلریدریک

$$V_{\text{HCl}} = 12 \text{ ml}$$

$V_{\text{HCl}(1)} = 10 \text{ ml}$: حجم لازم از HCl برای رسیدن به اولین نقطه اکی والان

بین هم ارزی اول و دوم

در این مرحله با افزودن اسید کلریدریک بعد از نقطه هم ارزی اول (به اندازه میزان اسید کلریدریک افزوده شده بعد از نقطه اکی والان اول یعنی ۱۰ میلی لیتر) بهمان اندازه HA^- تبدیل به H_2A^- شده و یک بافر از گونه های H_2A و A^{2-} تشکیل می شود.



C_{HA^-}

$$k_{b2} = \frac{[\text{H}_2\text{A}][\text{OH}^-]}{[\text{HA}^-]}$$

غلظت باز- HA^- و اسید مزدوج H_2A از رابطه مقابل بدست می آید

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} - C_{\text{A}^{2-}} \times V_{\text{A}^{2-}}}{V_{\text{A}^{2-}} + V_{\text{HCl}}} = 9.1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{HA}^-] = \frac{(C_{\text{A}^{2-}} \times V_{\text{A}^{2-}}) - (V_{\text{HCl}} - V_{\text{HCl}(1)}) \times C_{\text{HCl}}}{V_{\text{A}^{2-}} + V_{\text{HCl}}} = 0.04 \text{ M}$$

$$k_{b2} = \frac{[\text{H}_2\text{A}][\text{OH}^-]}{[\text{HA}^-]} \Rightarrow k_{b2} = \frac{[9.1 \times 10^{-3}][\text{OH}^-]}{[0.04]}$$

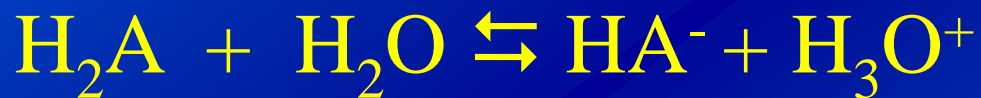
$$[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 7$$

$$\Rightarrow \text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 7$$

محاسبات تا رسیدن به نقطه اکی دوم ($V_{\text{HCl}} = 20 \text{ ml}$)
به همین نحو است

pH - ۵ محلول بعد از افزودن ۲۰ میلی لیتر از اسید کلریدریک
 $V_{\text{HCl}} = 20 \text{ ml}$

نقطه اکی والان دوم
در این نقطه تمامی HA^- به H_2A تبدیل می شود و در این
نقطه یک اسید ضعیف داریم

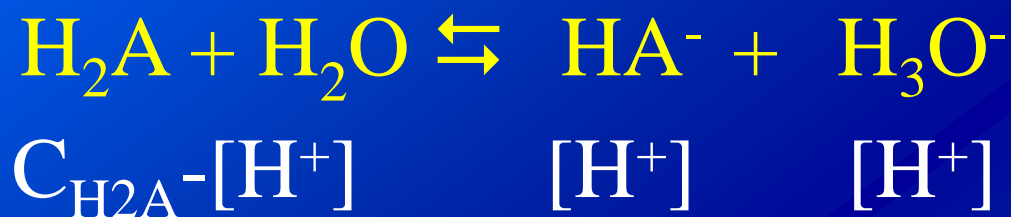


$$k_{a1} = 4.7 \times 10^{-11} = k_w / k_{b2}$$

$$k_{a1} = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{k_w}{k_{b2}}$$

غلظت اسید H_2A از رابطه مقابل بدست می آید

$$[H_2A] = \frac{C_{A^{2-}} \times V_{A^{2-}}}{V_{A^{2-}} + V_{HCl}} = 0.033 \text{ M}$$



$$k_{a1} = \frac{[HA^-][H^+]}{[H_2A]}$$

$$k_{a1} = \frac{[H^+][H^+]}{C_{H_2A}} = 4.7 \times 10^{-11}$$



$$4.7 \times 10^{-11} = \frac{[H^+]^2}{0.033}$$

$$[H^+] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 3.92$$

۶- pH محلول بعد از افزودن ۲۲ میلی لیتر از اسید کلریدریک

$$V_{\text{HCl}} = 22 \text{ ml}$$

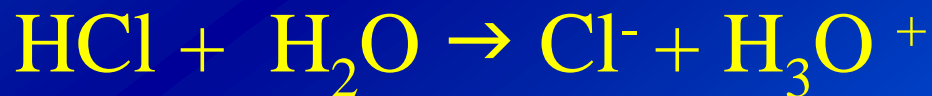
بعد از نقطه اکی والان دوم

در اینجا دو تا اسید داریم

اسید ضعیف H_2A و اسید قوی HCl

تعیین کننده pH اسید قوی مازاد (HCl) است

(از تاثیر اسید ضعیف در تعیین pH صرف نظر می شود)





$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}^+] = \frac{(\text{C}_{\text{HCl}} \times \text{V}_{\text{HCl}}) - 2 \times (\text{C}_{\text{A}^{2-}} \times \text{V}_{\text{A}^{2-}})}{\text{V}_{\text{A}^{2-}} + \text{V}_{\text{HCl}}} = 6.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

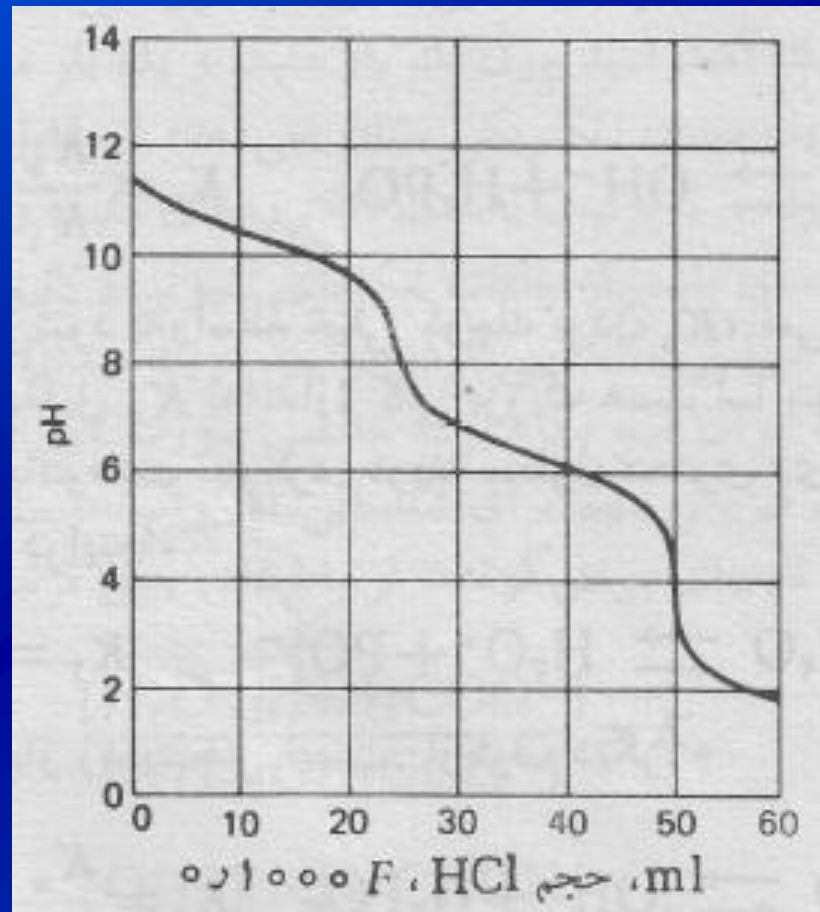
$$[\text{H}^+] = 6.3 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 2.2$$

محاسبات تا افزایش هر مقدار دلخواه از اسید HCl ($\text{V}_{\text{HCl}} > 20 \text{ ml}$) به همین نحو است

رسم منحنی تیتراسیون برای تیتر باز Na_2CO_3 توسط اسید HCl

رسم pH بر حسب حجم HCl افزوده شده

← نقطه عطف منحنی تیتراسیون = نقطه پایان تیتراسیون



انواع شناساگرها

- شناساگرهای رسوبی

- شناساگرهای اسید - باز

- شناساگرهای اکسیداسیون - احیا

- شناساگرهای کمپلکسومتری

شناساگرهای اسید باز

شناساگر اسید باز خودش یک اسید و یا باز ضعیف است که بسته به pH محیط به فرم بازی و یا اسیدی در می آید که دو فرم آن دارای رنگهای مختلفی هستند



فرم اسیدی

فرم بازی

$$\text{pH} = \text{pk}_a + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

pH ای که در آن یک شناساگر تغییر رنگ می دهد به pk_a شناساگر مربوط است

اگر pK_a (Indicator) شناساگر نزدیک pH نقطه هم ارزی باشد تغییر رنگ شناساگر در نزدیکی نقطه هم ارزی امکان پذیر هست.

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = 10 \text{ or } 0.1$$



امکان دید یک رنگ شناساگر
توسط چشم انسان

بهترین محدوده تغییر رنگ شناساگر $pK_a \pm 1$

$$pk_{a(\text{indicator})} - 1 < \text{pH}(\text{equivalent}) < pk_{a(\text{indicator})} + 1$$

عدم تغییر رنگ شناساگر در محدوده $pk_a \pm 1$

⇐ پیدایش خطا در تیتراسیون

تغییر رنگ شناساگر قبل از هم ارزی ⇐ خطای منفی

تغییر رنگ شناساگر بعد از هم ارزی ⇐ خطای مثبت

استفاده از مخلوط شناساگرها

شناساگر	رنگ pH اسیدی		رنگ pH بازی
متیلن آبی (۱)	آبی	⇒	آبی
متیلن قرمز (۲)	قرمز	⇒	زرد
مخلوط ۱+۲	بنفش	⇒	سبز

مزایا: دیدن رنگهای ترکیبی بهتر از رنگهای تکی است

دلایل تیتراسیون اسید - باز در حلالهای غیر آبی

۱- انحلال اسید یا باز در حلال غیر آبی

۲- عدم انحلال اسید یا باز در حلال آبی

۳- افزایش قدرت اسیدی در یک حلال غیر آبی بازی

۴- افزایش قدرت بازی در یک حلال حلال غیر آبی اسیدی

واکنشهای اکسایش کاهش

اکسایش: فرایندی که در طی آن یک گونه شیمیایی الکترون از دست می‌دهد

کاهش: فرایندی که در طی آن یک گونه شیمیایی الکترون می‌گیرد.

اکسنده: گونه‌ای که الکترون می‌گیرد (احیا شده)

کاهنده: گونه‌ای که الکترون می‌دهد (اکسید شده)

فرق واکنشهای اکسایش کاهش با واکنشهای اسید- باز لوئیس

در اسید- باز لوئیس الکترون به اشتراک گذاشته می شود
در حالیکه در واکنشهای اکسیداسیون- احیا، الکترونها بطور
کامل از کاهنده به اکسنده منتقل می شود.

در طی اکسیداسیون، عدد اکسایش عناصر تغییر می کند.

در اکسیداسیون - احیا واکنشها بصورت نیم واکنشهای
اکسایش و کاهش نوشته می شود.

مراحل موازنه نیمه واکنشهای اکسیداسیون-احیا

۱- موازنه عناصر غیر O و H

۲- ما قبل آخر موازنه O

الف- در محلول اسیدی

طرفی که O کم دارد بهمان تعداد H_2O و بطرف دیگر دو برابر آن H^+ اضافه می شود

ب- در محلول بازی

طرفی که O کم دارد دو برابر OH^- و بطرف دیگر، برابر آن H_2O اضافه کنید.

۳- آخر موازنه H^+

۴- موازنه بار

افزودن e به سمتی که بار مثبت بیشتری دارد

۵- برابر بودن تعداد الکترونهاي رد و بدل شده

تعداد الکترونهاي رد و بدل شده باید برابر باشد پس هر نیم واکنش را به ضریب الکترون نیم واکنش دیگری ضرب می کنند و سپس با هم جمع کنند.

مثال

موازنه واکنش اکسیداسیون آهن توسط پرمنگنات پتاسیم در محیط اسیدی

۱- موازنه عناصر غیر O و H



۲- ما قبل آخر موازنه O

الف- در محلول اسیدی طرفی که O کم دارد بهمان تعداد H_2O و
بطرف دیگر دو برابر آن H^+ اضافه می شود



ب- در محلول بازی

طرفی که O کم دارد دو برابر OH^- و بطرف دیگر، برابر آن H_2O اضافه کنید.

۳- آخر موازنه H^+

۴- موازنه بار (با افزودن e بهمان تعداد به سمتی که بار مثبت بیشتری دارد).



۵- برابر بودن تعداد الکترونهاى رد و بدل شده

تعداد الکترونهاى رد و بدل شده باید برابر باشد پس هر نیم واکنش را به ضریب الکترون نیم واکنش دیگری ضرب می کنند و سپس با هم جمع کنند





نقطه پایان در تیتراسیونهای اکسایش - کاهش

رسم پتانسیل بر حسب حجم تیترانت اضافه شده

$$\Leftarrow E = f(V \text{ تیترانت})$$

تعیین پتانسیل توسط الکترودهای کار و مرجع

\Leftarrow نقطه پایان از روی نقطه عطف نمودار

این روش پتانسیومتری یا تیتراسیون پتاسیومتری نامیده می شود.

شناساگر تیتراسیونهای اکسایش - کاهش
- تعیین نقطه پایان در تیتراسیونهای اکسایش - کاهش

۱- رسم E (پتانسیل) بر حسب V تیرانت

اندازه‌گیری پتانسیل بین دو الکتروود کار و کمکی
← نقطه پایان از روی نقطه عطف نمودار تعیین می‌گردد که
این روش تعیین نقطه پایان را پتانسیل سنجی یا پتانسیومتری
گویند

تیتراسیونهای بر این مبنا را تیتراسیونهای پتانسیل سنجی گویند

۲- تعیین نقطه پایان توسط یک شناساگر

⇐ شناساگر حوالی نقطه هم ارزی ماهیتش تغییر میکند. بعد از تمام شدن واکنشگر شناساگر نیز می تواند اکسید و یا احیا شود

⇐ تغییر ماهیت شناساگر

⇐ تعیین نقطه پایان

۳- یا در برخی موارد خود تیترانت بعنوان شناساگر عمل می کند و احتیاج به شناساگر ندارد

مانند تیتراسیون Fe^{2+} توسط محلول MnO_4^-



شناساگرهای اکسیداسیون - احیا

شناساگر اکسیداسیون - احیا خودش یک اکسنده و یا کاهنده است که بسته به پتانسیل محیط (E) به فرم اکسیدی و یا احیایی درمی آید که دو فرم آن دارای رنگهای مختلفی هستند



فرم اکسیدی

فرم احیایی



فرم احیایی فرم اکسیدی

تغییرات حالت اکسایش شناساگر حدالامکان باید نزدیک پتانسیل
نقطه هم ارزی باشد

فاصله انتقال پتانسیل شناساگر:

محدوده‌ای از پتانسیل که در آن یک شناساگر اکسیداسیون-احیا
(Red-Ox Indicator) تغییر رنگ می‌دهد.

شرایط استفاده از تترکننده های اکسیداسیون- احیا
و انواع تترکننده های اکسیداسیون- احیا

۱- محافظت کاهنده ها از مجاورت با عوامل خارجی

تترکننده های کاهنده باید از مجاورت هوا دور نگه داشته
شوند زیرا توسط O_2 اکسیده می شوند
⇐ در زیر نیتروژن مایع نگهداری می شوند

دلایل کاربرد زیاد واکنشگرهای اکسنده نسبت به واکنشگرهای کاهنده:

اکسید شدن کاهنده ها در مجاورت هوا توسط اکسیژن
⇐ از دست دادن قدرت کاهندگی

۲- تولید کاهنده ها در زمان تجزیه

بعلت ناپایداری کاهنده‌ها در حضور هوا بهتر است که آنها را قبل از تیتراسیون توسط یک کاهنده مثل SnCl_2 , H_2S تولید نمود

الف- تهیه واکنشگر کاهنده Fe^{2+} :



ب- تهیه واکنشگر کاهنده Cr^{2+} (نمک مور):



روش تولید کاهنده ها

روش معمول: استفاده از فلزات کاهنده در داخل یک ستون شیشه‌ای

← وارد نمودن گونه های مورد نظر در داخل ستون

← احیا و یا کاهش گونه های مورد نظر

← تولید کاهنده ها

انواع ستونهای کاهنده

الف- کاهشگر جونز

ملغمه روی در داخل ستون پر می شود و برای کاهش فلزات بکار میرود
← استفاده از تمام قدرت کاهندگی روی بصورت فلزی

ب- کاهشگر والدن Ag

ذرات نقره خالص در داخل ستون پر شده است که برای کاهش فلزات بکار مورد استفاده قرار می گیرد.

قدرت کاهندگی $Jones > Walden$

انواع تیتراسیونهای اکسیداسیون- احیا بر اساس ید

۱- روش تیتراسیون یدیمتری

۲- روش تیتراسیون یدومتری

شناساگر برای تیتراسیون های بر اساس ید
← شناساگر نشاسته

شناساگر نشاسته = نشاسته + Hg I_2
← کمپلکس آبی پررنگ (I_2 + نشاسته)

۱- روش تیتراسیون یدیمتری

ید بعنوان تیتراکننده مصرف می شود

ید در روش تجزیه ای بصورت مستقیم تیترا می شود

ید در نقش اکسنده عمل می کند \Leftarrow روش یدیمتری

I_3^- تری یدید (محلول حاوی I_2 , KI هست)

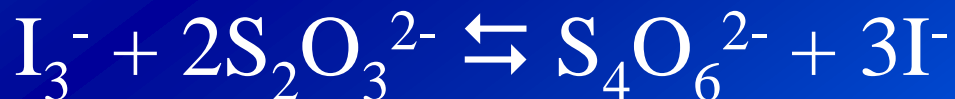
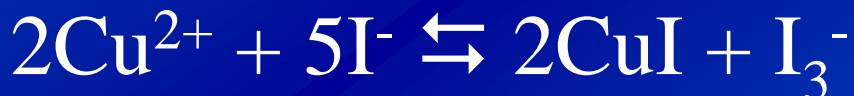
۲- روش تیتراسیون یدومتری

یدید اضافی به محلول اضافه می‌کند و ید تشکیل می‌شود ید تشکیل شده با $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ تیتراسیون می‌شود.

ید در روش تجزیه ای بصورت غیر مستقیم تیتراسیون می‌شود ید در نقش احیا کننده عمل می‌کند \Leftarrow روش یدومتری



مثال یدومتری: تعیین مقدار مس در یک نمونه



روش های کمپلکسومتری یا پیچیده سنجی

تیتراسیونهای کمپلکسومتری: تعیین غلظت یک گونه (عمدتاً کاتیون فلزی) بتوسط تشکیل کمپلکس با یک لیگاند

انواع لیگاندها:

۱- لیگاند تک دندانه ای

۲- لیگاند چند دندانه ای

۱- لیگاند تک دندانه ای:

گونه دهنده زوج الکترون که معمولاً یک محل برای کوئوردیناسیون و یا تشکیل کمپلکس با کاتیون دارد

۲- لیگاند چند دندانه ای:

گونه دهنده زوج الکترون که چندین محل برای کوئوردیناسیون و یا تشکیل کمپلکس با کاتیون دارد

← عوامل کیفیت ساز

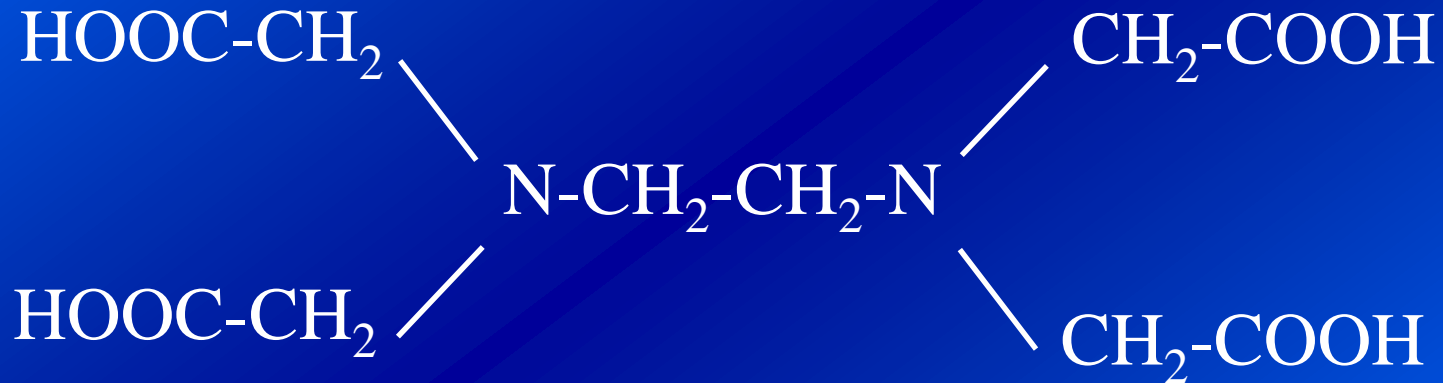
کیلیت:

یک کیلیت هنگامی تشکیل می شود که یک یون فلزی با دو (یا بیشتر) گروه دهنده الکترون تک لیگاندی (چند دندانه ای) کوئوردینه شود

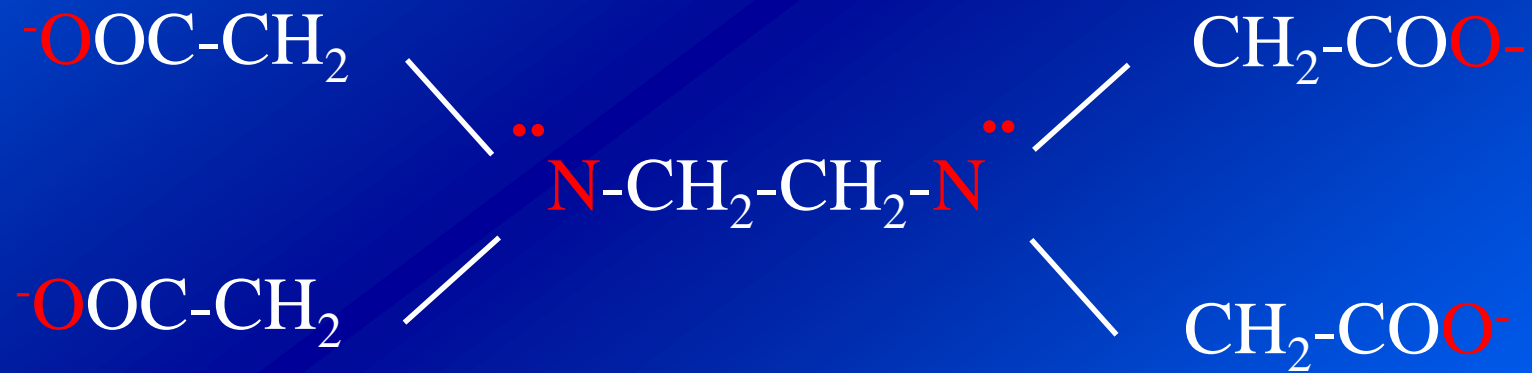
EDTA

بهترین لیگاند چند دندانه ای برای تیتراسیونهای کمپلکسومتری اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA) می باشد

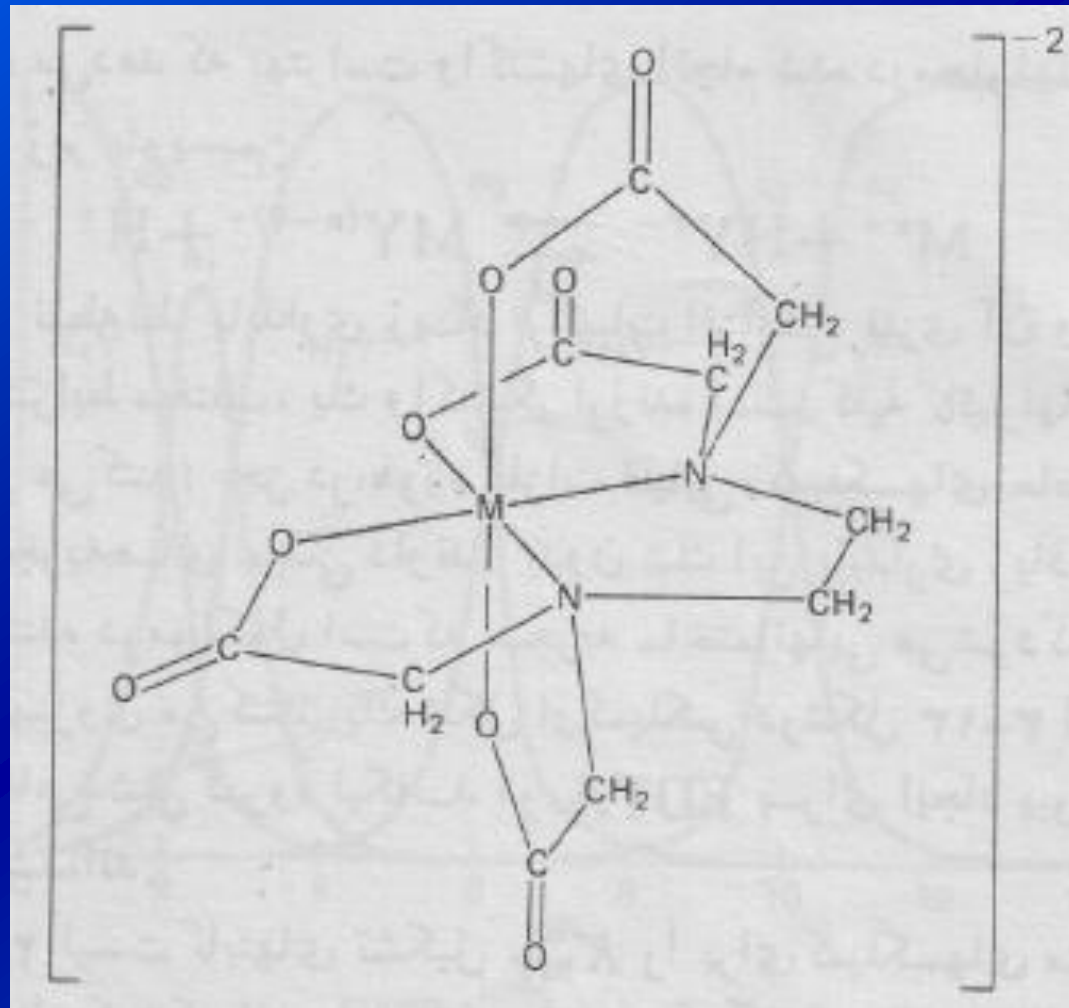
ساختار اتلن دی آمین تترا استیک اسید EDTA



EDTA یک لیگاند شش دندانه‌ای است که صرفنظر از بار کاتیونها با آنها به نسبت ۱:۱ تشکیل کمپلکس می‌دهد



ساختمان یک کیلیت کاتیون دو ظرفیتی - EDTA



فرم های مختلف EDTA بر حسب pH محیط

EDTA یک اسید چهار پروتونی است که بسته به pH محیط به فرم های مختلف تبدیل می شود





C_T : غلظت EDTA کمپلکس نشده است

$$\alpha_x = \frac{[H_{(4-x)}Y^{x-}]}{C_T}$$

α مقدار نسبی هر گونه «جزء مولی هر گونه»

پنج گونه EDTA

گونه	H_4Y	H_3Y^-	H_2Y^{2-}	HY^{3-}	Y^{4-}
جزء مولی گونه	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4

$$\alpha_0 = \frac{[H_4Y]}{C_T}$$

$$\alpha_1 = \frac{[H_3Y^-]}{C_T}$$

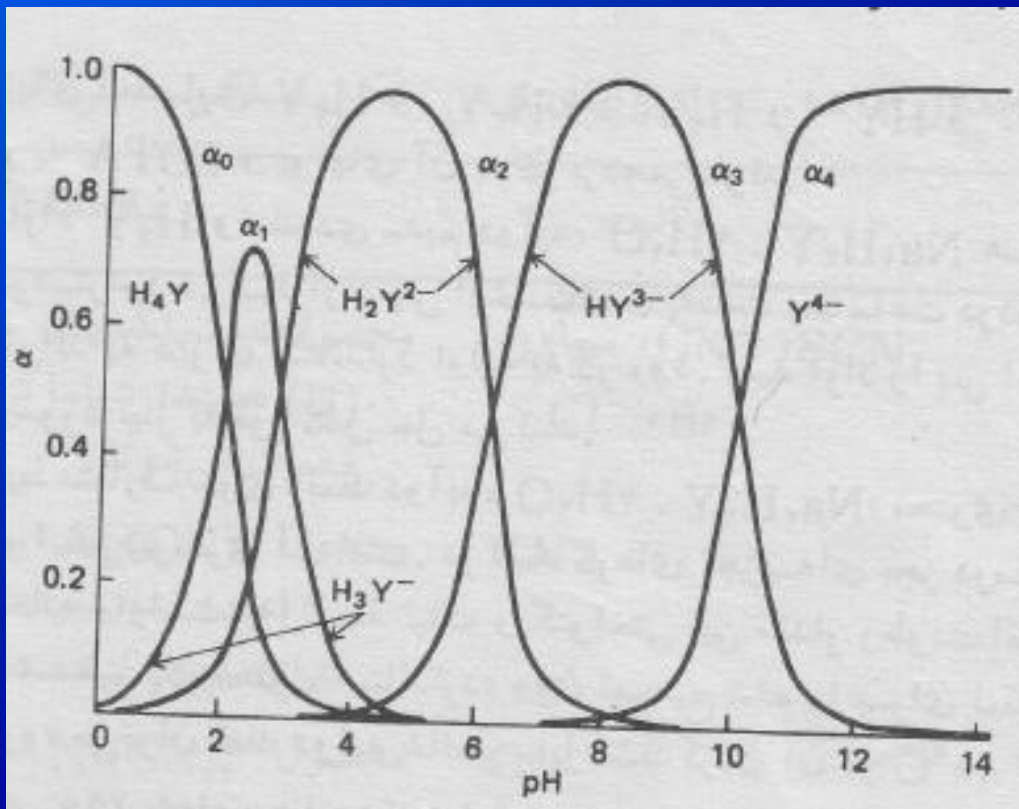
$$\alpha_2 = \frac{[H_2Y^{2-}]}{C_T}$$

$$\alpha_3 = \frac{[HY^{3-}]}{C_T}$$

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T}$$

بسته به pH محیط یکی از گونه‌ها غالب است

نوع گونه	$H_4Y \rightleftharpoons H_3Y^- \rightleftharpoons H_2Y^{2-} \rightleftharpoons HY^{3-} \rightleftharpoons Y^{4-}$
نوع محیط	شدیداً اسیدی اسیدی متوسط اسیدی ملایم بازی ملایم شدیداً بازی
pH	1-2 3 3-6 6-10 11-14



ترکیب محلولهای EDTA
بر حسب تابعی از pH

واکنش انجام گرفته در محیط اسیدی ملایم



واکنش انجام گرفته در محیط خنثی تا بازی ملایم



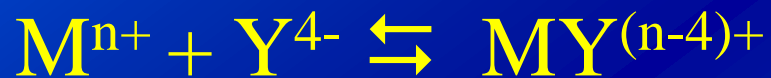
وسعت تشکیل کمپلکس با EDTA به pH محیط بستگی دارد.

- برای تیتراسیون کاتیونهایی از قبیل Mg^{2+} و Ca^{2+} که کمپلکس های نسبتاً ضعیف ایجاد می کنند به محیط قلیایی نیاز است

- اگر کاتیون کمپلکس قویتر تشکیل دهد در محیط اسیدی نیز می توان تیترا نمود.

وابستگی تشکیل کمپلکس EDTA- کاتیون به pH

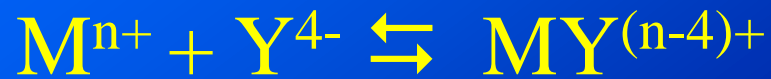
تیتراسیونهای EDTA به علت وابستگی به pH در محلولهای با pH ثابت (از پیش تعیین شده) انجام می شوند.



$$k_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

ثابت تشکیل k_{MY} به تعادل M^{n+} با Y^{4-} اشاره دارد

ثابت تشکیل k_{MY} به تعادل M^{n+} با Y^{4-} اشاره دارد



$$k_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T}$$

$$\Rightarrow k'_{MY} = k_{MY} \cdot \alpha_4 = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]C_T}$$

$$\Rightarrow k_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]\alpha_4 \cdot C_T}$$

برای نگهداشتن یون فلزی به شکل حل شده (غیر رسوب) در داخل محلول (بخصوص در اوایل تیتراسیون) یک عامل کمپلکس کننده کمکی (مانند NH_3) به محلول اضافه می کنند.

⇐ ممکن است کاتیون به فرم های مختلف (علاوه بر M^{n+}) در محلول وجود داشته باشد

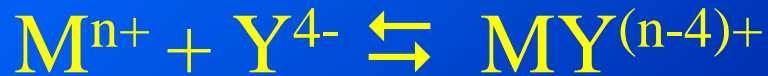
$$k_{\text{MY}} = \frac{[\text{MY}^{(n-4)+}]}{[\text{M}^{n+}][\text{Y}^{4-}]}$$

$$\beta = \frac{[\text{M}^{n+}]}{C_{\text{M}}}$$

$$\Rightarrow k_{\text{MY}} = \frac{[\text{MY}^{(n-4)+}]}{\beta \cdot C_{\text{M}} \cdot \alpha_4 \cdot C_{\text{T}}}$$

$$\Rightarrow k''_{\text{MY}} = k_{\text{MY}} \cdot \alpha_4 \cdot \beta = \frac{[\text{MY}^{(n-4)+}]}{C_{\text{M}} \cdot C_{\text{T}}}$$

چون pH بر روی تشکیل کمپلکس تأثیر دارد. تیتراسیونهای EDTA به pH وابسته‌اند پس در pH (بافر دار شده) اجراء می‌گردد.



$$\Rightarrow k'_{MY} = k_{MY} \cdot \alpha_4 = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]C_T}$$

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T}$$

$$\alpha_4 = \frac{k_1 k_2 k_3 k_4}{[H^+]^4 + k_1 [H^+]^3 + k_1 k_2 [H^+]^2 + k_1 k_2 k_3 [H^+] + k_1 k_2 k_3 k_4}$$

از روی k'_{MY} می توان غلظت های تعادلی یون فلزی و کمپلکس را روی هر نقطه از منحنی تیتراسیون را محاسبه کرد.

مزایا: C_T خیلی راحتتر از $[Y^{4-}]$ محاسبه می شود
 C_T غلظت EDTA کمپلکس نشده است

منحنی های کمپلکسومتری:

رسم pM (منفی لگاریتم غلظت کاتیون) بر حسب حجم
EDTA افزوده شده

⇐ تعیین نقطه عطف نمودار

⇐ تعیین غلظت دقیق کاتیون مورد نظر

تعیین نقطه پایان در تیتراسیونهای کمپلکسومتری

از شناساگرهایی استفاده می کنند که با کاتیون تشکیل کمپلکسهایی را می دهد که رنگ آن متفاوت از رنگ شناساگر به فرم آزاد است

شناساگر کمپلکسومتری خودش یک لیگاند است که با کاتیون مورد نظر تشکیل کمپلکس می دهد و دارای حداقل دو فرم آزاد و کمپلکس شده با فلز است



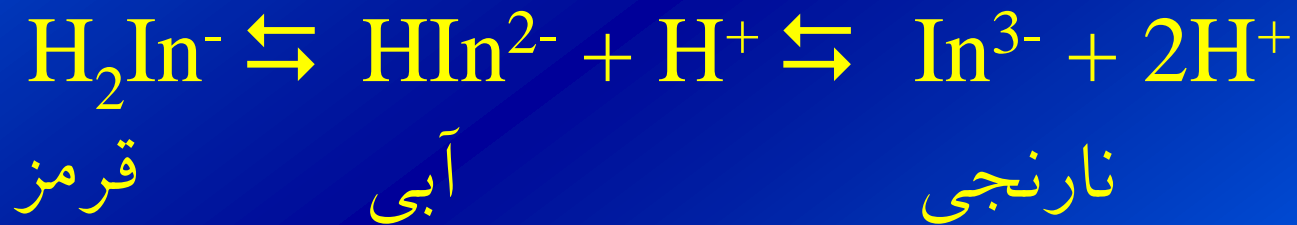
فرم آزاد

فرم کمپلکس شده

شناساگر اریوکروم بلاکتی

از مهمترین و پرکاربردترین شناساگرهای کمپلکسومتری با لیگاند EDTA است

بسته به pH محیط یکی از فرم های شناساگر غالب است



کمپلکس شدن شناساگر اریوکروم بلاک تی با کاتیون
در pH بالاتر از 7



عمدتاً قرمز

آبی

عمدتاً کمپلکسهای شناساگر اریوکروم بلاک تی با کاتیونها در
محیطهای قلیایی ملایم به رنگ قرمز می باشد که متفاوت از
رنگ شناساگر آزاد در این محیط است

ملاک استفاده از شناساگرهای کمپلکسومتری

برای تشخیص دقیق نقطه پایان باید

$$k_{f(\text{Min})} < 1/10 \times k_{f(\text{MY})} \quad -1$$

۲- در غیر اینصورت اگر $k_{f(\text{Min})} < 1/10 \times k_{f(\text{MY})}$
نقطه پایانی زودرس داریم
(یک مقدار فلز توسط شناساگر مصرف می گردد).

مانند مورد تیتراژ Ca^{2+} با EDTA

راه حل: استفاده از یک شناساگر دیگر

۳- از طرف دیگر اگر $k_{f(\text{MIn})} \ll 1/10 \times k_{f(\text{MY})}$

⇐ نقطه پایانی دیررس داریم



انواع روشهای تیتراسیون با EDTA

۱- مستقیم

۲- معکوس

۳- تیتراسیونهای جانشینی

۴- تیتراسیونهای قلیاسنجی

۱- مستقیم

باید راهی برای تعیین نقطه پایانی وجود داشته باشد و M^{n+} با EDTA سریعاً تشکیل کمپلکس دهد.

۲- معکوس

کاتیونهایی که با EDTA تشکیل کمپلکس بسیار پایداری می‌دهند ولی شناساگر مناسبی برای تعیین نقطه پایان وجود ندارد.



EDTA (مازاد) با Ca^{2+} یا Mg^{2+} در حضور شناساگر اریوکروم
بلاک تیترومی گردد

۳- تیتراسیونهای جانیشینی

وقتیکه شناساگر مناسبی برای یون فلزی وجود نداشته باشد.



Mg^{2+} آزاد شده توسط EDTA تیترو می‌گردد

شرط انجام تیتراسیون: $k_{f(\text{MY})} \gg k_{f(\text{MgY})}$

۴- تیتراسیونهای قلیاسنجی



یون هیدروژن آزاد شده را توسط قلیا یا باز تیترو می‌کنند.

آمار در شیمی تجزیه

بررسی منابع خطا در تجزیه‌های شیمیایی و نمونه

مراحل تجزیه شیمیایی

۱- نمونه برداری

۲- پیش تیمار (آماده سازی) نمونه آزمایشگاهی

۳- تجزیه شیمیایی

۴- بررسی داده ها

۵- ارائه نتایج

خطا می تواند در هر یک از مراحل تجزیه شیمیایی وارد سیستم شود
⇐ نتایج تجزیه ای می تواند همراه با خطا باشد

هدف از کاربرد آمار در شیمی تجزیه:

- تعیین منابع خطا
 - نوع خطا
 - تأثیر خطا در دقت و صحت روش
- ⇐ تصحیح خطا

منشأ انواع خطاها

۱- خطای معین Systematic

- الف- خطای معین ثابت
- ب- خطای معین متناسب

۲- خطای نامعین، تصادفی یا Random

۱- خطای معین Systematic

- مقدار خطا بزرگتر
- مقدار ارائه شده خیلی بزرگتر یا کوچکتر از مقدار واقعی
- علت خطا معلوم است.
- خطای مثبت و منفی

خطای معین باعث پراکندگی نتایج در اطراف مقدار واقعی نمی‌شود.

انواع خطای معین

الف- خطای معین ثابت : به مقدار نتیجه مقدار ثابتی افزوده می شود.

ب- خطای معین متناسب : متناسب با مقدار نتیجه افزایش می یابد.

$$E = e_{\text{constant}} + e_{\text{proportional}} = e_c + e_p$$

E : خطای معین کل

e_c : خطای معین ثابت

e_p : خطای معین متناسب

۲- خطای نامعین، تصادفی یا Random

- دارای منشأ نامعین
- دارای احتمال برابر در ایجاد خطای مثبت و منفی

استفاده از آمار

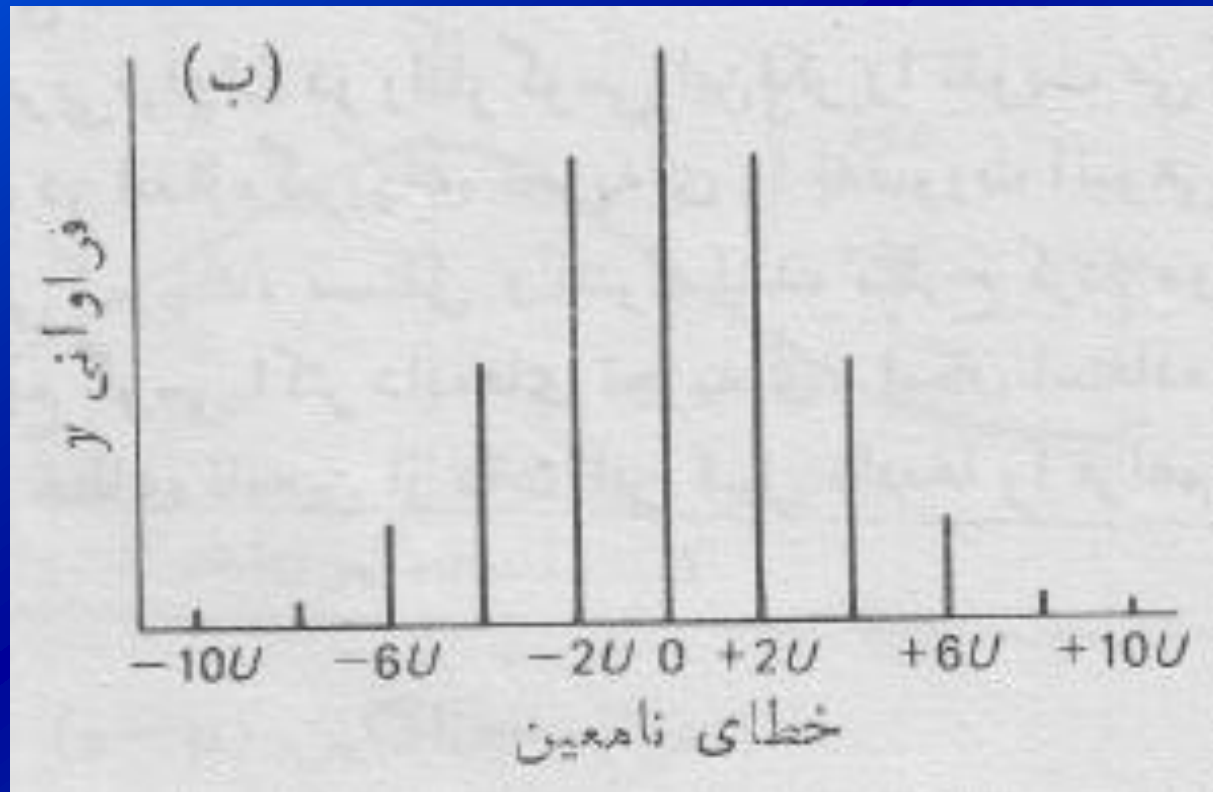
هدف کاربرد آمار در شیمی تجزیه

تعیین

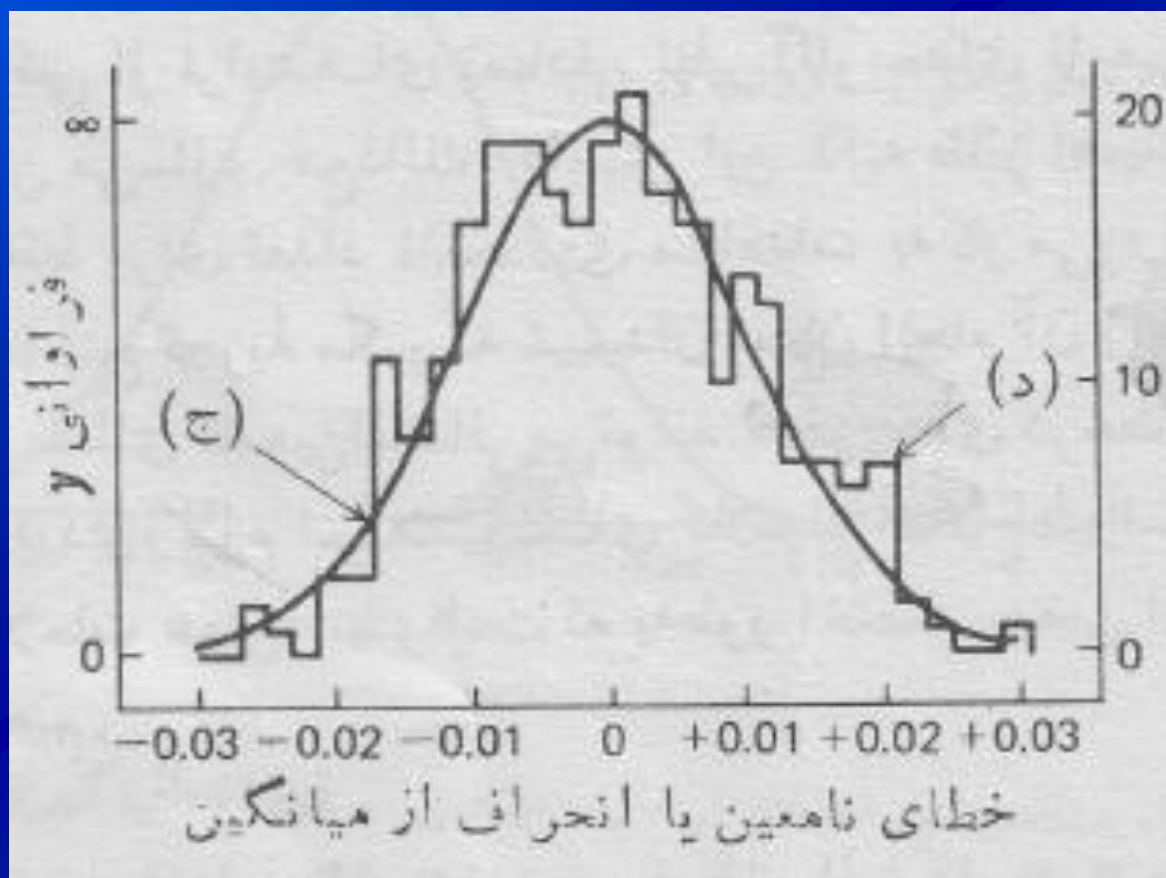
- بهترین
 - دقیقترین
 - صحیحترین
- جواب از یک مجموعه نتایج ارائه شده

نمودار فراوانی داده‌ها برحسب مقادیر یا نتایج

اگر داده‌ها مقادیر صحیح داشته باشند نمودار توزیع فراوانی داده‌ها برحسب مقادیر یا نتایج توزیع **Poisson** را خواهد داشت



اگر داده‌ها مقادیر هر مقداری را داشته باشند نمودار توزیع فراوانی داده‌ها برحسب مقادیر یا نتایج توزیع Gaussian را خواهد داشت



معیار ارائه خطا

خطا مجموع خطای تصادفی و معین هست.

۱- صحت **Accuracy**: تفاوت بین مقدار واقعی و میانگین نتایج
⇐ با افزایش خطا صحت کم می شود.

۲- دقت **Precision**: تطابق و یا توافق بین داده های تجزیه ای

انتخاب مدل ریاضی

هیستوگرام: رسم فراوانی بر حسب نتایج
اگر تعداد داده‌ها زیاد باشد نتایج می‌تواند بصورت هیستوگرام
رسم شود.

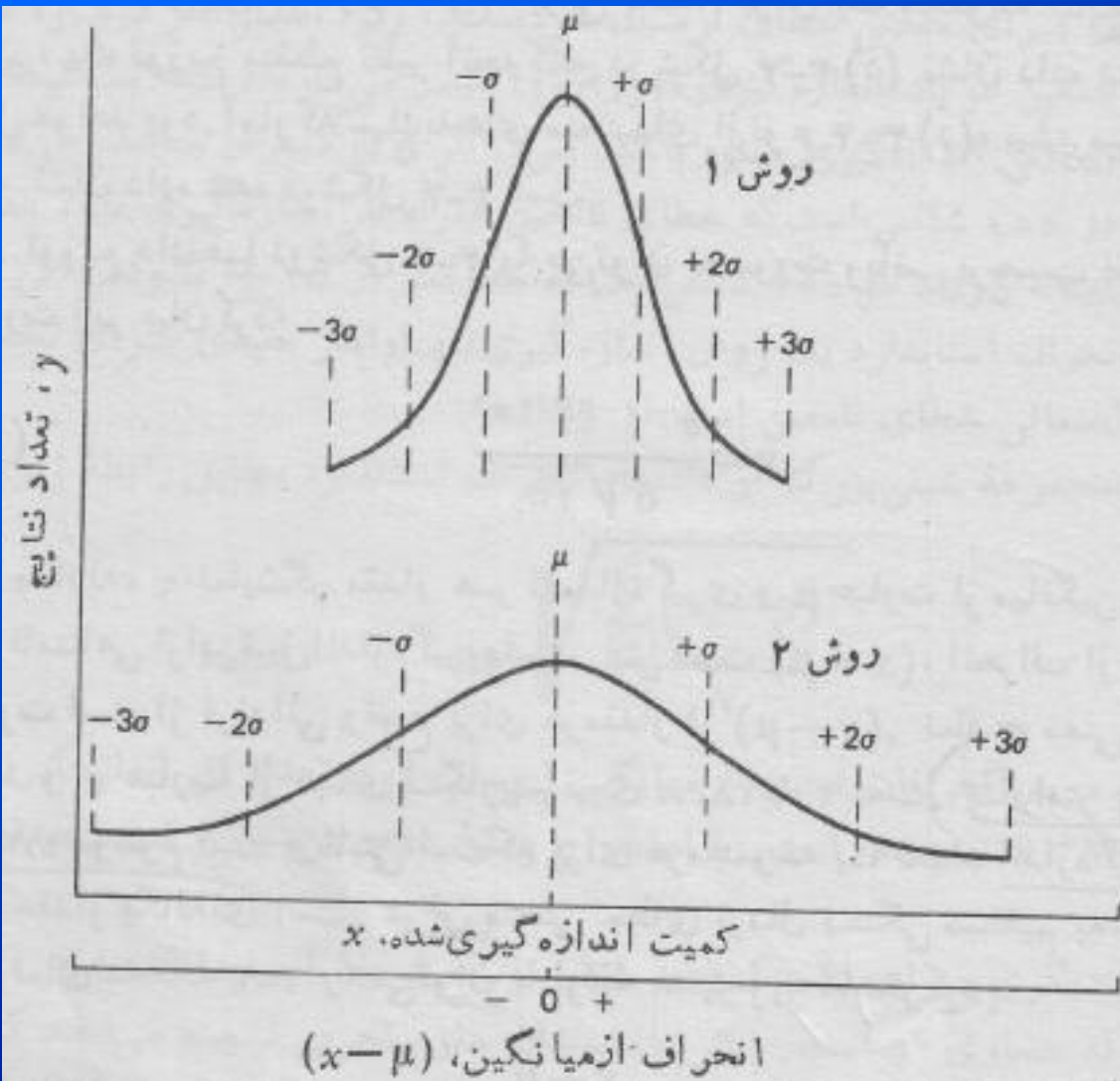
هدف:

- تعیین شکل عمومی منحنی توزیع نتایج
- تعیین دقت و مدل ریاضی نتایج
- بررسی دقت

منحنی توزیع نرمال

معادله منحنی توزیع نرمال

$$y = f = \frac{e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}}{\sigma\sqrt{2\pi}}$$



σ : انحراف استاندارد یا پهنای منحنی را نشان می دهد
 μ : مقدار صحیح یا واقعی داده ها

σ : مقدار انحراف استاندارد یا پهنای منحنی را نشان می‌دهد

μ : مقدار صحیح یا واقعی داده‌ها

$\uparrow \sigma$ پهنای \uparrow خطای تصادفی \uparrow

σ معرف یک خطای تصادفی در تجزیه هست.

معیار دقت در شیمی تجزیه

۱- انحراف استاندارد

۲- انحراف از میانگین

دقت: توافق بین نتایج (مثال: چندین بار اندازه گیری یک نمونه یکسان) با افزایش خطای تصادفی دقت کاهش می یابد

۱- انحراف استاندارد (σ) معیاری از دقت هست.
هر چقدر دقت بیشتر، انحراف استاندارد کمتر است.

۲- معیار دیگر دقت انحراف از میانگین هست .

$$d = x - a$$

d: انحراف از میانگین

x: داده ها

a: میانگین داده ها

$$a = \bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

آمار پارامتری

میانگین یا **mean**: عبارتست از مجموع داده ها تقسیم بر کل داده ها در توزیع نرمال محتملترین مقدار یا داده دارای بالاترین فراوانی a هست (اگر n بی نهایت باشد a همان μ هست)

آمار غیر پارامتری

میانه یا **mode**: (معادل میانگین در آمار پارامتری) ابتدا اعداد بصورت نزولی و یا صعودی مرتب می گردند اگر تعداد اعداد فرد باشد عدد وسطی میانه است اگر تعداد اعداد زوج باشد میانگین دو عدد وسطی میانه است

انحراف استاندارد:

جذر متوسط مجموع مربعات اختلاف داده ها نسبت به میانگین

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

⇐

$$\bar{x} = a$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}}$$

همان μ هست \bar{x}

اگر n بی نهایت باشد

⇐

اگر n بزرگ باشد؛ $n-1$ به n میل می کند و $S \leftarrow \sigma$

- در نمونه های با تعداد محدود، S بکار می برند.

- در نمونه های با تعداد زیاد، σ بکار می برند.

انحراف استاندارد میزانی از خطا نسبت به میانگین است

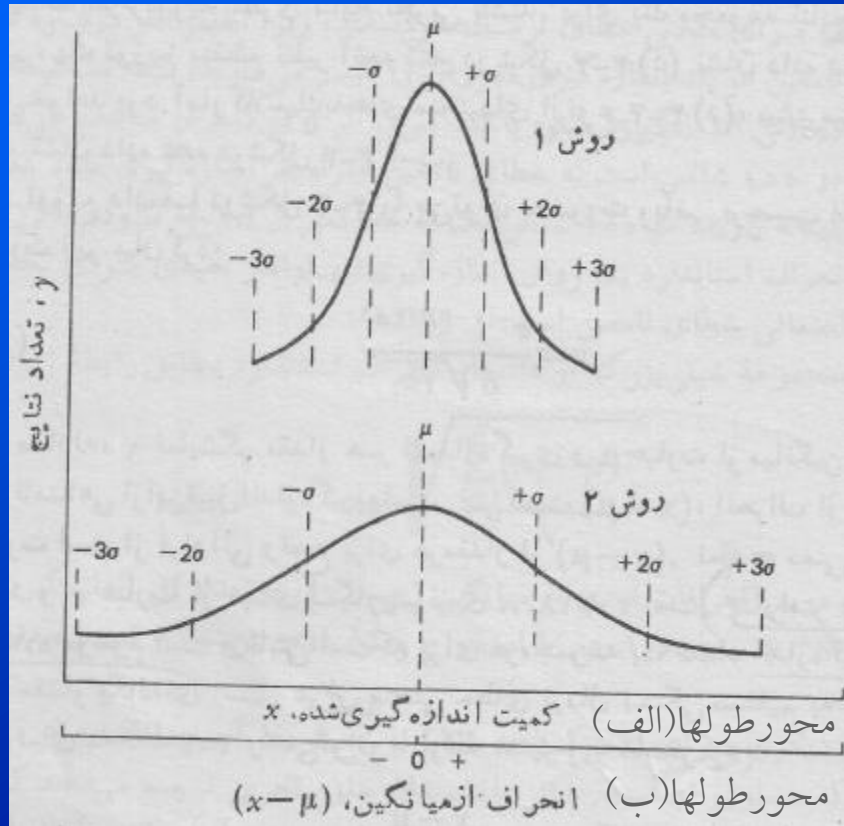
$$\bar{\mathbf{x}} = \frac{\sum \mathbf{x}_i}{\mathbf{n}}$$

- S یا σ تخمینی از خطای تصادفی یا دقت هست

- S یا σ ربطی به صحت ندارد

نمودار توزیع نرمال (فراوانی بر حسب داده ها)

دقت بر حسب انحراف استاندارد بیان شده است



انحراف استاندارد روش ۱ کمتر از

روش ۲ هست

← روش ۱ دقیق تر از روش ۲ هست

خصوصیات توزیع نرمال

68.3% نتایج در فاصله $\pm 1\sigma$

95.5% نتایج در فاصله $\pm 2\sigma$

99.7% نتایج در فاصله $\pm 3\sigma$

اگر یک نتیجه دورتر از $\pm 3\sigma$ باشد احتمال دارد که خطای معین باعث دور افتادن داده شده باشد.

انحراف استاندارد تخمینی از دقت هست. مربع آن از نقطه نظر آماری $v = \sigma^2$ واریانس مفیدتر است

واریانس:

مربع انحراف استاندارد را واریانس گویند

$$S = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$$

مزایای واریانس نسبت به انحراف استاندارد

- واریانس جمع پذیر هست ولی انحراف استاندارد اینطور نیست
- مجموع واریانس = خطای کلی در مراحل تجزیه ای

کنترل آماری

- کنترل آماری وقتی هست که فقط خطای نامعین یا تصادفی وجود داشته باشد و خطای معین از سیستم حذف شده باشد.
- انحراف نتایج داده‌ها با استفاده از یک الگوی ریاضی برای انحراف سیستم مدل می‌گردد سیستم در کنترل آماری هست.

انواع نمودارهای کنترل نمونه

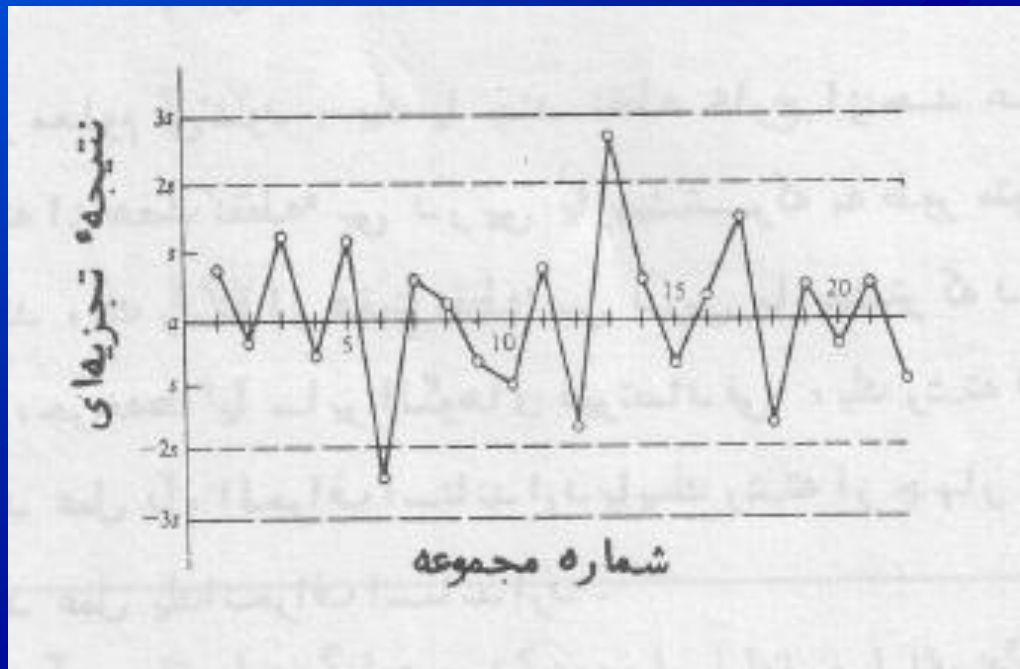
۱- نمودار کنترل نمونه بر حسب میانگین

۲- نمودار کنترل نمونه بر حسب انحراف استاندارد

۱- نمودار کنترل نمونه بر حسب میانگین

خود نمونه یا متوسط نمونه‌ها بر حسب شماره نمونه رسم می‌گردد

در حدود عمل اختیاری معمولاً تا ۱۰ مجموعه \leftarrow میانگین



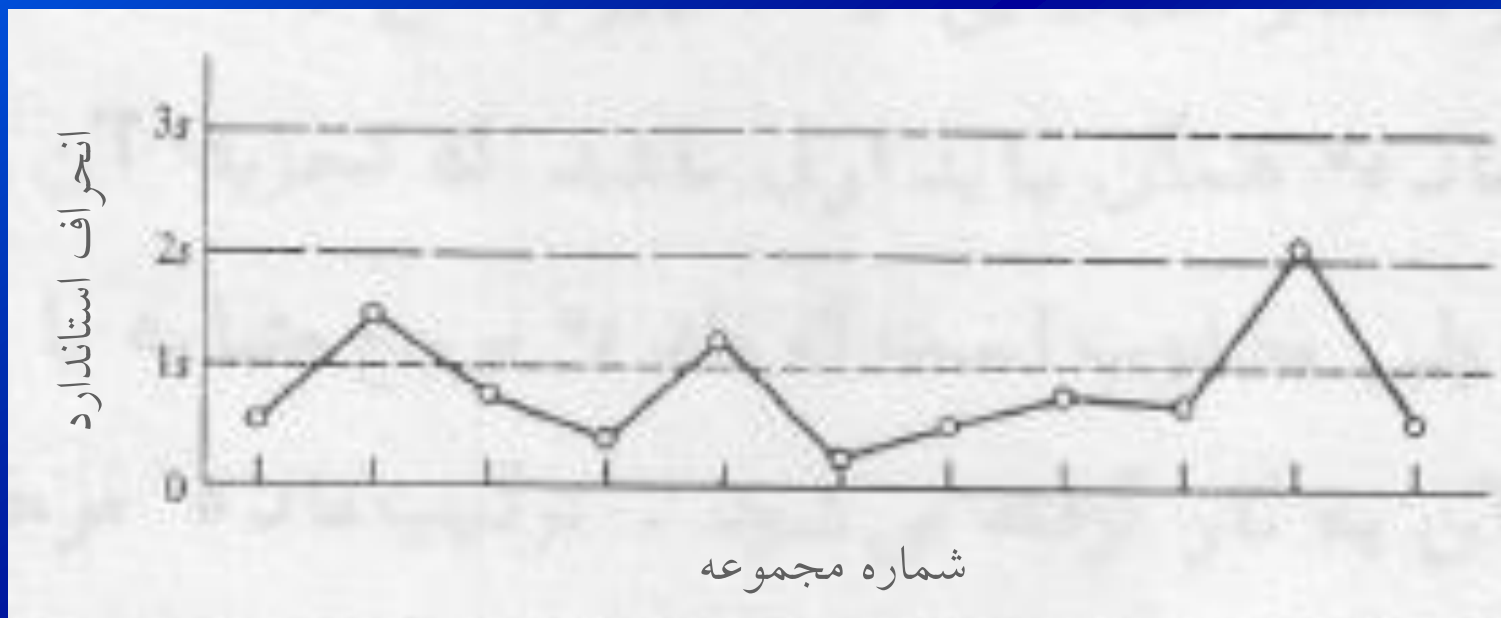
a: میانگین نمونه

$\pm 2\sigma$: خط چین کوتاه

$\pm 3\sigma$: خط چین کوتاه

۲- نمودار کنترل نمونه بر حسب انحراف استاندارد

نموداری از انحراف استاندارد بر حسب تابعی از شماره مجموعه رسم می گردد
حدود عمل دو و یا سه تا انحراف استاندارد.



اگر نتایج هر یک از نمودارهای کنترل تصادفی باشند، و در حدود عمل انتخابی باشد، در آن صورت روش کار تجزیه‌ای در کنترل هست در غیر اینصورت خطای معین وارد سیستم شده است

- سیستم از کنترل خارج شده است

- خطای معین وارد سیستم شده است

- جواب حاصل از سیستم یا نتایج آزمایشی قابل قبول نیست

معیار خروج از کنترل یا وارد شدن خطای معین به سیستم

الف- حداقل 4 نقطه خارج از 1σ

ب- حداقل دو نقطه خارج از 2σ

ج- حداقل یک نقطه خارج از 3σ

د- هفت نقطه پی در پی یا بیشتر که بطور متوالی در حال افزایش و یا کاهش باشند.

ه- هفت نقطه که در بالا و یا پایین میانگین باشند.

انحراف استاندارد میانگین های چندین سری حاصل از نتایج

$$\sigma_x = \sqrt{n} \times \sigma_{ax}$$

σ_x : انحراف استاندارد مجموع (کلی)

σ_{ax} : انحراف استاندارد هر سری

گزارش نتایج:

نتایج بر حسب دو تا عدد بیان می شوند که یکی اندازه دقت و دیگری بهترین مقدار داده هست

اندازه دقت \pm بهترین مقدار بر حسب صحت

$$a \pm b$$

a: میانگین، میانه

b: گستره، انحراف متوسط، انحراف استاندارد، واریانس،
انحراف استاندارد نسبی یا حدود اطمینان

انحراف متوسط

$$ad = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n}$$

ad: انحراف متوسط

n: تعداد داده ها

\bar{x} : مقدار میانگین داده ها

x_i : داده ها

گستره یا دامنه:

تفاوت بین بالاترین و پایین ترین مقدار
یکسری نتایج را گستره گویند

$$W=U -L$$

W: دامنه یا گستره

U: بزرگترین مقدار داده در یکسری نتایج

L: کوچکترین مقدار داده در یکسری نتایج

RSD یا انحراف استاندارد نسبی:

نسبت انحراف استاندارد به میانگین ضربدر صد

$$\%RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

ppt یا قسمت در هزار:

نسبت انحراف استاندارد به میانگین ضربدر هزار

$$\frac{s}{\bar{x}} \times 1000 = ppt$$

حد آشکارسازی یا حد تشخیص:

$$Y_{LOD} = Y_b + 3S_b$$

فاصله اطمینان

مقدار میانگین حقیقی (μ) یک اندازه‌گیری، ثابتی است که همواره نامعلوم هست لکن با کمک نظریه آماری، می‌توان محدوده‌ای را در حول میانگین حاصل از تجزیه \bar{x} تعیین نمود که می‌توان انتظار داشت مقدار میانگین حقیقی μ با درجه احتمال مفروضی در آن حدود یافت شود .

$$\bar{x} - k < \mu < \bar{x} + k$$

$$\bar{x} - k < \mu < \bar{x} + k$$



حد پایین : $\bar{x} - k$

حد بالا : $\bar{x} + k$

حدود اطمینان

محدوده ای در اطراف میانگین که مقدار حقیقی μ با درجه احتمال مفروضی در آن محدوده یافت می شود این حدود را حدود اطمینان گویند

فاصله اطمینان

فاصله ای را که با حدود اطمینان مشخص می شود فاصله اطمینان گویند.

مقدار فاصله اطمینان بستگی به صحت موردنظر دارد

برای یک پیشگویی درست

فاصله اطمینان حول میانگین باید بزرگ باشد تا احتمال افتادن μ در آن فاصله بزرگ باشد .

- اگر با احتمال ۱۰۰٪ بخواهیم بگوییم که μ در این فاصله قرار دارد فاصله اطمینان تمامی داده‌ها را در بر می‌گیرد.

- اگر با احتمال ۹۹٪ بخواهیم بگوییم که μ در این فاصله قرار دارد فاصله اطمینان کم می‌شود.

- اگر احتمال ۹۵٪ در نظر گرفته شود باز هم فاصله اطمینان می‌تواند کمتر شود.

پس هر چه احتمال پیشگویی درست کمتر \leftarrow فاصله اطمینان کوچکتر

عمدتاً فاصله اطمینان توسط σ تعیین می‌گردد
(انحراف استاندارد بی‌نهایت اندازه‌گیری)

S: انحراف استاندارد نمونه‌های کم

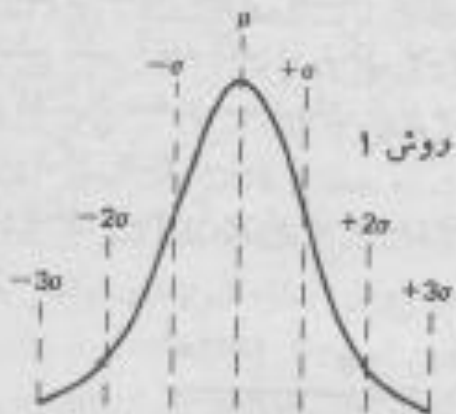
σ : انحراف استاندارد نمونه‌های زیاد

اگر تعداد نمونه‌ها (اندازه‌گیریها) زیاد شود $S \leftarrow \sigma$
(S تقریب خوبی از σ هست)

۱- حدود اطمینان برای حالتی که S تقریب خوبی از σ هست (n بی نهایت در منحنی توزیع نرمال)

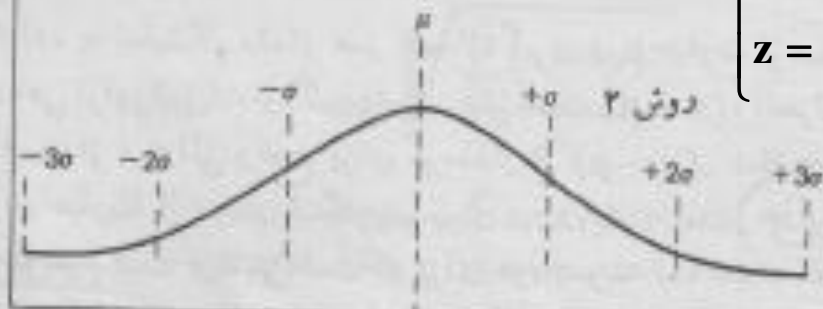
عرض منحنی خطای نرمال به σ بستگی دارد.

همچنین این عرض به Z نیز بستگی دارد.



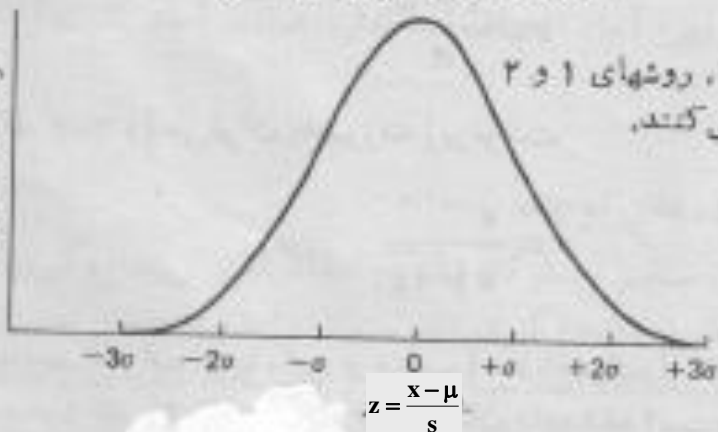
$$\begin{cases} y = \frac{e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \\ z = \frac{x-\mu}{\sigma} \end{cases}$$

$$\begin{cases} y = \frac{e^{-(x-\bar{x})^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \\ z = \frac{x-\bar{x}}{\sigma} \end{cases}$$



طولها (الف) کمیت اندازه گیری شده، x

انحراف از میانگین، $(x-\mu)$



$$y = \frac{e^{-z^2/2}}{\sigma\sqrt{2\pi}}$$

با z به عنوان محور طولها، روشهای ۱ و ۲ منحنیهای یکسان ارائه می کنند.

برای هر مقدار مطلوب Z

سطح کل زیر منحنی / سطح زیر منحنی = سطح اطمینان

سطح کل زیر منحنی / سطح زیر منحنی = سطح اطمینان = 95% $\Rightarrow z = \pm 1.96 \sigma$

$$\text{حدود اطمینان برای } \mu \text{ یا میانگین} = \bar{\mathbf{x}} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$$

N : تعداد آزمایشات

از روی سطح اطمینان 50% و 95% Z بدست می آید.

۲- حدود اطمینان برای حالتی که S تقریب خوبی از σ نیست

تعداد N کم \Leftarrow انحراف استاندارد S هست.

ممکن است S محاسبه شده از تعداد محدودی داده، دارای خطای تخمینی قابل توجهی باشد.

- بنابراین بجای σ از S استفاده می کنند

- و بجای Z از t استفاده می کنند.

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma}$$



$$t = \frac{x - \bar{x}}{s}$$

$$t = \frac{\mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}}{s}$$

t - هم به سطح اطمینان بستگی دارد
 t - و هم به درجات آزادی $\Leftarrow (N-1)$

از روی سطح اطمینان و درجه آزادی $\Leftarrow t$

$$\mu = \bar{\mathbf{x}} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

حدود اطمینان برای μ

N : تعداد آزمایشات

مقایسه دو میانگین تجربی \bar{x}_1, \bar{x}_2 Student-test t-test

آیا این دو میانگین با هم اختلاف دارند یا نه،
آیا اختلاف این دو ناشی از خطای نامعین هست یا
ناشی از خطای معین یا سیستماتیک

N_1 اندازه گیری روی ماده 1 با انحراف استاندارد S_1

$$\mu_1 = \bar{x}_1 \pm \frac{ts_1}{\sqrt{N_1}}$$

N_2 اندازه گیری روی ماده 2 با انحراف استاندارد S_2

$$\mu_2 = \bar{x}_2 \pm \frac{ts_2}{\sqrt{N_2}}$$

دو میانگین تجربی \bar{x}_1, \bar{x}_2

فرضیه صفر: μ_1 و μ_2 با هم یکسان هستند.

$$\mu_1 = \bar{x}_1 \pm \frac{ts_1}{\sqrt{N_1}}$$

$$\mu_2 = \bar{x}_2 \pm \frac{ts_2}{\sqrt{N_2}}$$

$$\mu_1 = \mu_2$$

انحراف استاندارد کلی

انحراف استاندارد کلی (ادغام شده) برای هر دو نمونه از رابطه زیر بدست می آید

$$S_t = \sqrt{\frac{\sum_i (x_1 - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_2 - \bar{x}_2)^2}{N_1 + N_2 - 2}}$$

در مقایسه میانگین ها از انحراف استاندارد کلی (ادغام شده) برای هر دو نمونه استفاده می کنند

$$\mu_1 = \mu_2 \Rightarrow \bar{x}_1 - \bar{x}_2 = \pm t s_t \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}}$$

$$\Rightarrow t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_t} \times \sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}}$$

t بدست آمده از فرمول بالا t تجربی است

t تئوری از سطح اطمینان و درجات آزادی $(N_1 + N_2 - 2)$ از جداول آماری بدست می آید.

نتایج حاصل از مقایسه دو میانگین تجربی و تئوری

۱- اگر $t_{\text{تئوری}} > t_{\text{تجربی}}$

رد فرض صفر (دو میانگین با هم متفاوتند)

۲- اگر $t_{\text{تئوری}} < t_{\text{تجربی}}$

قبول فرض صفر (دو میانگین یکسان هستند)

رد داده‌های مشکوک outliers
حذف یک داده دور افتاده از بقیه (خیلی متفاوت از میانگین)

$$Q = \frac{O - NO}{W}$$

O: عدد دور افتاده

NO: نزدیکترین عدد به عدد دور افتاده

W: دامنه یا گستره داده ها

Q تجربی روی فرمول محاسبه Q بدست می آید

Q بحرانی یا تئوری از روی جدول با توجه به تعداد داده ها
(یا آزمایشها) و سطح اطمینان بدست می آید

نتایج حاصل از تست Q

۱- اگر $Q_{\text{تئوری}} < Q_{\text{تجربی}}$

داده رد می شود

۲- اگر $Q_{\text{تئوری}} > Q_{\text{تجربی}}$

داده حفظ می شود