

فصل اول

The Nature of Analytical chemistry:

هنگامی که غرضی داریم در ابتدا باید بررسی کنیم نمونه شامل چه مولدی و چه مقدار آن است؟

- چی هست؟ \Rightarrow X **Qualitative Analysis** (۱) *آنانلیز کیفی*
- چقدر هست؟ \Rightarrow Y **Quantitative** (۲) *آنانلیز کمی*

آنالیز: تجزیه Analyte: گونه ای که به دنبال تعیین مقدار آن هستیم

چهار معیار را برای انتخاب روش آنالیز باید در نظر بگیریم:

- selectivity**: گزینش پذیری = روشی که فقط برای یک ماده باشد \rightarrow specific **A** **B** **C** \rightarrow **A**
 لے بہ ۳۲ گونہ جواب دےدہ
- sensitivity**: حساسیت = بہ تعینات سید کچک غلط پانچ نشان دےدہ
- speed**: سرعت آنالیز

دلالت قیمت روش آنالیزی (۱۴)

نمونه برداری و آماده سازی نمونه: **sampling And sample preparation**
 چگونه نمونه برداری کنیم؟ نمونه باید از تمام مختلف باشند \rightarrow یک نمونه نمایندگی از کل توده (representative sample)
 آماده سازی نمونه = **sample preparation** = نمونه برداری = **sampling** (ریا)



* **HF** می تواند سیلیکات (خاک) را حل کند \rightarrow بسیار اسید خطرناکی است

* **MSDS**: material safety Date sheet

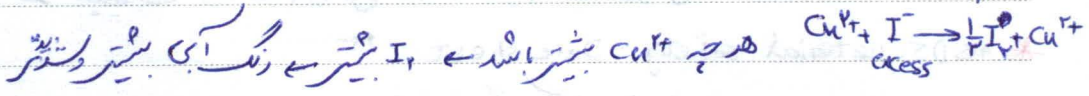
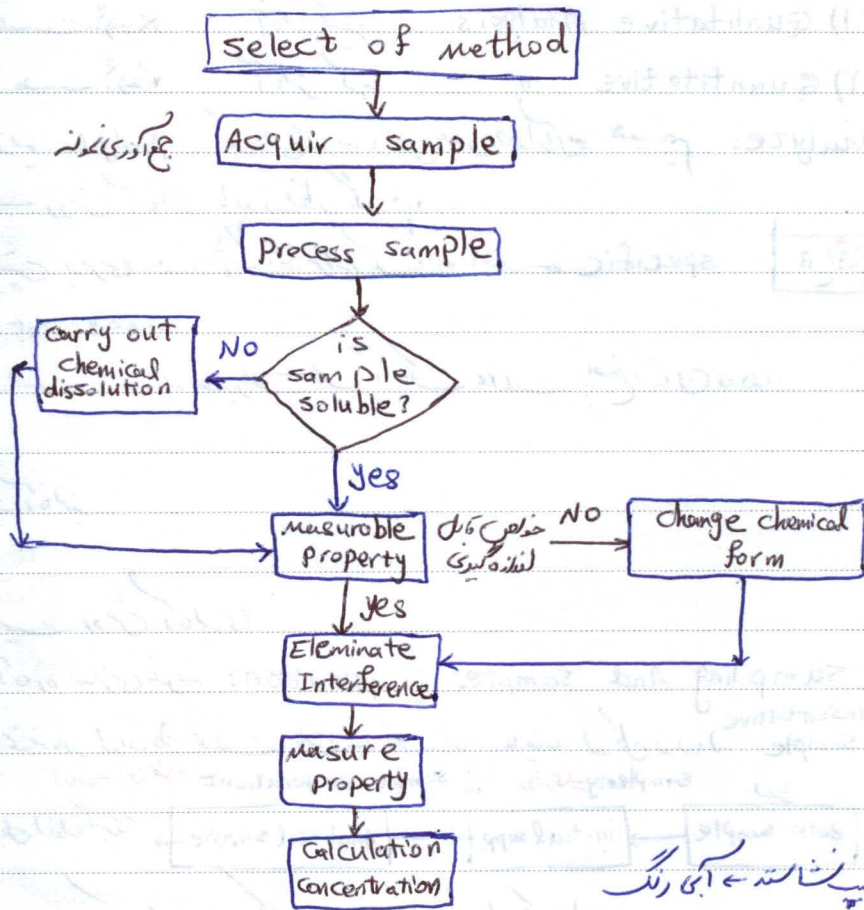
Sample { **Analyte**: به دنبال اندازه گیری آن هستیم

matrix: به معنی گونه ای که غیر از **Analyte** است: ماتریس

در **matrix** ممکن است گونه ای مزاحم وجود داشته باشد \rightarrow پاسخ **Analyte** را افزایش یا کاهش دےدہ (interference)

اگر تعداد گونه‌ها در مزاجم زیاد باشد آن‌ها را به یک روش جدا می‌کنیم و اگر تعداد مزاجم کم باشد مزاجم را از مزاج دیگر می‌کنیم.

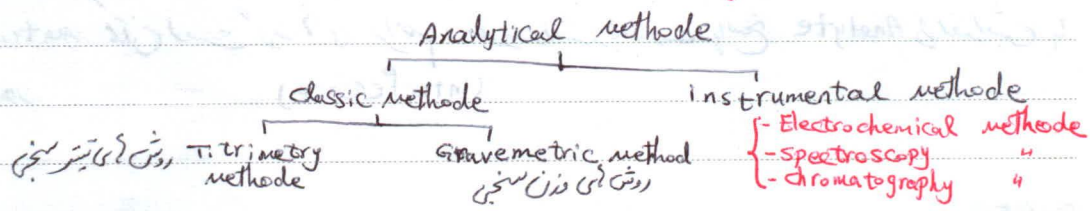
Flow diagram of Quantitative Analysis step:



91, 11, 17

فصل دوم

Calculation used in Analytical ~~methode~~ chemistry:



محلول سازی:

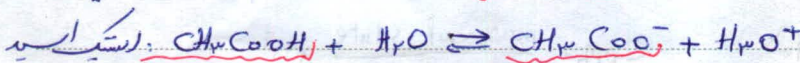
واحدهای غلظت:

1) Molar Concentration (M) $M = \frac{\# \text{ moles of solute}}{\text{Lit solution}} = \left(\frac{\text{mol}}{\text{lit}}\right) = \left(\frac{\text{mmol}}{\text{mL}}\right)$

مقدار با افزودن کردن آب به ابر فعل استیک اسید تا یک لیتر می توان طبق تعریف محلول ابر مولار داشته باشیم اما در محلول ممکن است فاز تجزیه شود یا واکنش دهد محلول ۱ م ابر نیست!!
به همین دلیل مولاریته را به روش شکل بیان می کنند:

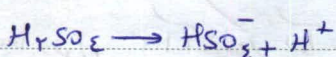
1) Analytical molar conc. (Formal conc.) غلظت فرمالیته

2) Equilibrium غلظت مولد تعادلی



غلظت استیک اسید یک مولاریته $\rightarrow 0.1 \text{ M} = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ ولی می نویسیم

غلظت یک گونه فارغ از نوع آن در محلول: غلظت تجزیه ای که فرمالیته M ابر است.
بعد از اضافه کردن همی تغییرات انجام می شود و بسبب غلظت تعادلی می رسد که از ثابت تعادل واکنش به دست می توانیم غلظت تعادلی استیک اسید را بدست آوریم.



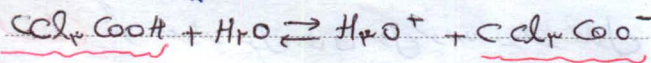
مثال) اگر یک مول H_2SO_4 در محلول بریزیم در آن فرمولیم



$$[\text{H}^+] = 1.01 \quad [\text{HSO}_4^-] = 0.99 \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 0.01 \quad [\text{H}_2\text{SO}_4] = 0$$

مثال) Anal. conc. 6% را برای محلولی که ۱۸۰ گرم (Trichloroacetic Acid) TCA

را کرده ۱۰ میلی لیتر آب حل کردیم به شرطی که این ماده ۱۷۲٪ آن در آب یونیزه می شود (MW_{TCA} = 129.49 g/mol)



چند mmol TCA وجود دارد؟
غلظت تجزیه ای $C_{\text{TCA}} = 0.175 \text{ M}$

$$285 \text{ mg TCA} \times \frac{1 \text{ mmol TCA}}{129.49 \text{ mg TCA}} \times \frac{1}{10 \text{ mL soln.}} = 0.175 \text{ M}$$

$$[\text{TCA}] = 0.17 \times 0.175 = 0.0297 \text{ M}$$

$$\text{weight Percent} = \frac{\text{weight of solute}}{\text{weight of soln.}} \times 100$$

$$\text{volume} = \frac{\text{weight of solute}}{\text{vol. of soln.}} \times 100$$

$$\text{volume} = \frac{\text{Vol. of solute}}{\text{vol. of soln.}} \times 100$$

2) Percent Concentration

از وزن وزنی
از جرم جرمی
از حجم جرمی
یعنی دانه
دانه دانه
دانه دانه
دانه دانه

۳/۷ معمولاً برای فولادی خورد استفا به قرار می گیرد که قبل از حل شدن، باره موثر به صفت گاز بوده است. مثلاً برای اسید سولفوریک، HNO_3 به گاز SO_2 اضافه آب می کنند یا NO_2 را در آب حل می کنند.

۳/۷ معمولاً برای گدازه های خاص به کار برده می شوند. مثلاً آب درزی جیسم $NaCl$
 ۴/۷ نایع به کار برده می شود. مثلاً آب به Fe قند

این واحد های به کار برده شده در محلول های نسبتاً غلیظ استفا به می کنند.

Trace Analysis: آنالیزهای قند درین چیزه به نیتروژن از راه های بالا استفا به کنیم.

۱) Part per million (ppm) → 10^6 گرم محلول
 Part per Billion (PPb) → for very dilute solution.
 } درون جرد

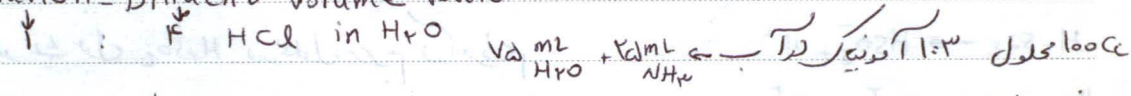
$$C_{ppm} = \frac{\text{mass of solute}}{\text{mass of soln.}} \times 10^6 \quad C_{ppb} = \frac{\text{mass of solute}}{\text{mass of soln.}} \times 10^9$$

در این قسمت دانستی محلول در حلال به دلیل وقت زیاد می باشد.

$P=1 \Rightarrow C_{ppm} = \frac{mg \text{ solute}}{L \text{ solution}} = \frac{mg}{L}$
 $C_{ppb} = \frac{mg}{L}$
 $1ppm = \frac{1g \text{ solute}}{10^6 g \text{ soln.}} = \frac{10^{-3} g \text{ solute}}{10^3 g \text{ soln.}} = \frac{mg}{1 \text{ lit}}$ اگر دانسته شد L باشد

"solute"

۴) Solution - Dilluent Volume Ratio:



۵) "p-function" $pX = -\log a_x = -\log [X]$ مثل pH

۷) Molality مولالیته $m = \frac{\# \text{ mol of solute}}{Kg \text{ solvent}}$

مسئله) اگر تعداد مول های حل شونده در لیتر محلول (F فورالیته)، مولالیته محلول (m)، وزن مولکولی

d وزن حجمی، دانسیته به چه ابظاری بین F، m وجود دارد؟

$10^3 d - F(mol) \times M \left(\frac{g}{mol}\right) = 10^3 d$ وزن حلال d و وزن یک لیتر محلول F. تعداد مول آن حجم حل شونده ۱ Lit.
 \rightarrow $1000d - FM \Rightarrow m = \frac{F(mol \text{ solute})}{\frac{1000d - FM}{1000} (kg \text{ solvent})}$ یا $\frac{F}{m} = \frac{d}{1 + \frac{mM}{1000}}$

در غلظت کم بسیار پایین $\frac{mM}{1000}$ صاف نظر \leftarrow
 $F = m$ if $d=1$ $F = m d$
 dilute \leftarrow

حل سوالم

۹۱، ۱۱، ۱۱

preparing solutions: (محلول سازی)

در آزمون نگاه فرادسی که از آن‌ها می‌خواهیم محلول بسازیم به روشی است یا چندین یا تابع
فرادسی که به صورت ساده هستند بهترین روشی از چندین برداریم و برای تابع بهتر است حجمی از تابع برداریم
مثال ساخت محلول ۰.۰۱۰۷۴ M از $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (است) استاندارد از خود $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (MW = ۲۴۴.۳) به اندازه ۵۰۰ mL ؟

باید بین چندین $BaCl_2$ برداریم تا ۵۰۰ mL محلول ۰.۰۱۰۷۴ M بسازیم.

$$? \text{ g } BaCl_2 = 500 \text{ mL soln.} \times \frac{0.01074 \text{ mol } BaCl_2}{1000 \text{ mL soln.}} \times \frac{1 \text{ mol } BaCl_2 \cdot 2H_2O}{2 \text{ mol } BaCl_2} \times \frac{244.3 \text{ g } BaCl_2 \cdot 2H_2O}{1 \text{ mol } BaCl_2 \cdot 2H_2O} = 1.32 \text{ g } BaCl_2 \cdot 2H_2O$$

۱.۳۲ g از $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ وزن می‌کنیم و در بالن ۵۰۰ mL می‌ریزیم آنقدر آب می‌ریزیم تا ۵۰۰ mL.

مثال مولاریته K^+ در محلولی شامل ۶۳.۲ ppm از $K_2Fe(CN)_6$ (MW = ۳۲۹.۲ $\frac{g}{mol}$)

* نتایج که ppm دادند بیشتر از راسته نبود از تبدیل

$$? \frac{\text{mol } K^+}{\text{L soln.}} = \frac{63.2 \text{ mg } A}{\text{L soln.}} \times \frac{1 \text{ mmol } A}{329.2 \text{ mg } A} \times \frac{2 \text{ mmol } K^+}{1 \text{ mmol } A} \times \frac{1 \text{ mol } K^+}{1000 \text{ mmol } K^+} = 3.77 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

مثال می‌خواهیم ۲ لیتر محلول ۰.۱۲ M از $HClO_4$ (صرف کلرانی Commercial Reagent)

بازیم؟ (MW $HClO_4 = 100.5 \frac{g}{mol}$) [۷۱٪ w/w, sp.g = ۱.۷۷]

$$? \text{ mL reagent} = 2 \text{ L soln.} \times \frac{0.12 \text{ mol } HClO_4}{1 \text{ L soln.}} \times \frac{100 \text{ g reagent}}{1 \text{ mol } HClO_4} \times \frac{1 \text{ mL reagent}}{1.77 \text{ g reagent}} = 13.5 \text{ mL } HClO_4 \text{ reagent}$$

پس ابتدا مقدار کمی آب، بعد از مقدار reagent بعد آن حجم مورد نظر کمی می‌ریزیم.

مثال ۱.۵ لیتر محلول ۰.۱۱۵ M سدیم هیدروکسید از [۵۰٪ NaOH (w/w), sp.g = ۱.۵۲۵]

بازیم (MW $NaOH = 40 \frac{g}{mol}$)

$$? \text{ mL reagent} = 1.5 \text{ L soln.} \times \frac{0.115 \text{ mol } NaOH}{1 \text{ L soln.}} \times \frac{40 \text{ g } NaOH}{1 \text{ mol } NaOH} \times \frac{100 \text{ g reagent}}{50 \text{ g } NaOH} \times \frac{1 \text{ mL reagent}}{1.525 \text{ g reagent}} = 11.8 \text{ mL reagent}$$

مثال غلظت رضویک آرد آب به صورت زیر است

Mg^{2+} Cl^- Ca^{2+}
 PPM ۴۰ ۱۵۰ ۲۸۰

رشته این آب ۱۱۲۰ است مولدیته باقی خواهیم

یک محلول فرض کنیم و مقدار مول را در آن یک لیتر بدست آوریم. عدد بدست آمده مولدیته می شود

$$d = \frac{m}{V} \rightarrow m = 1120 \times 1000 = 1120 \text{ g soln.}$$

$$150 = \frac{\text{g Cl}^-}{1120 \text{ g soln.}} \times 10^3 \Rightarrow \text{g Cl}^- = 168 \text{ g} \quad \text{mol Cl}^- = n = 0.128 \text{ g Cl}^- \times \frac{1 \text{ mol Cl}^-}{35.5 \text{ g Cl}^-} = 3.6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

*** سوال ۶)** چند میلی لیتر سولفوریک اسید پارانستدی ۱۸۴ $\frac{\text{g}}{\text{mL}}$ که حاوی ۹۱٪ وزنی H_2SO_4 باقی است با رقیق شود تا کلور این ۵۰٪ وزنی H_2SO_4 بدست آید (چگونگی رقیق کردن)

وزن H_2SO_4 در هر ۱۰۰ قسمت برابر است.

$$100 \text{ g soln.} \rightarrow 50 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \quad 50 \text{ g H}_2\text{O} = 100 \text{ g soln.} \equiv 28.12 \text{ mL} \Rightarrow 2 \text{ mL}$$

$$50 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \times \frac{1.84 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1.84 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = 27.18 \text{ g H}_2\text{O} = 27.18 \text{ g soln.} \equiv 28.12 \text{ mL}$$

$$x \text{ mL H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 1.84 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \times 91 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \times x \text{ mL reagent} = 20 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \left[\frac{1.84 \text{ g reagent}}{1 \text{ mL reagent}} \times x \right]$$

$$+ (1000 - x) \text{ mL} \times \frac{1 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \Rightarrow x = 11.18 \text{ mL}$$

سوال ۷) یک لیتر محلول ۱M CaCl_2 $\rho = 1.01 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$

لطف غلظت این محلول را بر حسب درصد لیتر نشان بدهید (ب) مولدیته محلول CaCl_2 چند است؟

$$\frac{\text{g Cl}^-}{\text{g soln.}} \times 100 = \% \text{ Cl}^- \quad \frac{2 \text{ mol CaCl}_2 \times \frac{2 \text{ mol Cl}^-}{1 \text{ mol CaCl}_2} \times \frac{35.5 \text{ g Cl}^-}{1 \text{ mol Cl}^-}}{1000 \text{ mL soln.} \times \frac{1.01 \text{ g soln.}}{1 \text{ mL soln.}}} = 14.1 \text{ \%}$$

$$\text{مولدیته} = \frac{\# \text{ mol CaCl}_2}{1 \text{ kg soln.}} = \frac{2 \text{ mol CaCl}_2}{1000 \text{ mL soln.} \times \frac{1.01 \text{ g soln.}}{1 \text{ mL soln.}}} = 2 \text{ mol CaCl}_2 \times \frac{111 \text{ g CaCl}_2}{1 \text{ mol CaCl}_2} \times 10^{-3} = 2.22 \text{ M}$$

stoichiometric calculation:

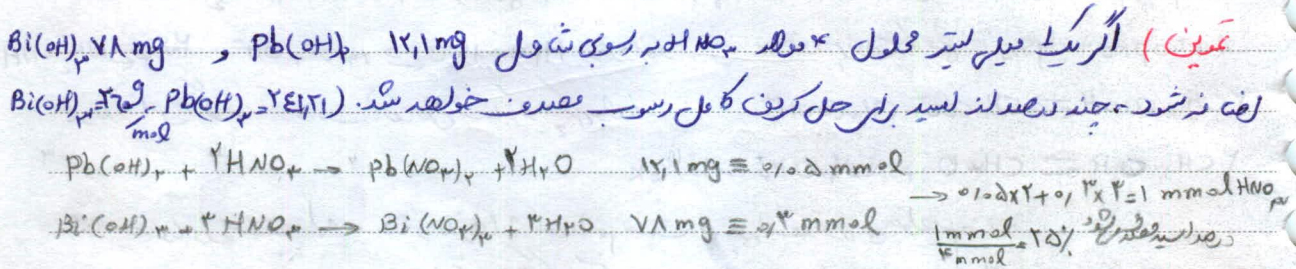
Analysis of Tablet Containing Iron: $1) 2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ **سوال ۱)**

$2) \text{Fe}^{3+} + 2\text{OH}^- + (x-1)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeO}_x \cdot x\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{900^\circ\text{C}} \text{Fe}_2\text{O}_3 (s) (159.7 \text{ g}) \rightarrow \text{mg آهن}$

در صورتی که آهن در قرص ۱۸۰ mg است و در قرص ۱۰ عدد قرص آهن که شکل ۱۸۰ mg آهن است بریزیم. به سطر که شلیط ۱۵٪ آهن از آب اکسیژنه است (توسط جاذبه آهن آب تبدیل شده است)

$$12 \text{ tablet} \times \frac{0.105 \text{ g Fe}^{2+}}{1 \text{ tablet}} \times \frac{1 \text{ mol Fe}^{2+}}{55.845 \text{ g Fe}^{2+}} = 2.12 \times 10^{-3} \text{ mol Fe}^{2+} \rightarrow 1.7 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2\text{O}_2 \times 34 = 5.8 \times 10^{-2} \text{ mol H}_2\text{O}_2$$

? g H₂O₂ = 5.8 × 10⁻³ mol H₂O₂ × $\frac{34 \text{ g H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2} \times \frac{100 \text{ g H}_2\text{O}_2}{34 \text{ g H}_2\text{O}_2} = 2.17 \text{ g H}_2\text{O}_2$ / نیازی داریم



91, 11, 23

فصل سوم

جمله سوم

Chapter 9: Aqueous solution and chemical Equilibria:

بسیار با کیفیت است و می تواند کار داریم

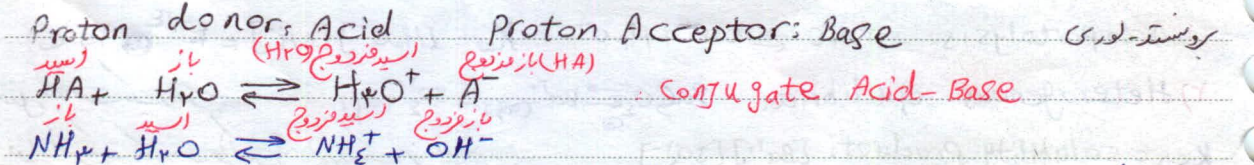
1) Electrolyte: به ماده ای می گویند که در هر حال در محلول می شود بتواند هدایت الکتریکی را انجام دهد



- لکترولیت ضعیف: هدایت الکتریکی کمتری دارند بسیار جزئی می باشد (3) HCOOH ، C₆H₅COOH ، CH₃COOH
- بسیار اسیدی است (4) H₂SO₄ ، H₂CO₃ ، H₃PO₄
- و اغلب از آن اسید (آمین) (4) CH₃NH₂ ، NH₃ ، کلرید، سولفید، سولفات، تیوسفات
- فلزات واسطه: Ag(SCN)₂ ، Hg(CN)₂ ، HgCl₂ ، Hg₂Cl₂

- لکترولیت های قوی: (1) اغلب های اسیدی معدنی: HCl ، HBr ، HI ، HNO₃ ، H₂SO₄ ، HClO₄
- (2) اغلب نمک های معدنی: (3) KCl ، NaNO₃ ، NaCl ، H₂O ، KOH ، Ca(OH)₂ ، NaOH

2) Acid and Base:



به گونه ای که در برخی مواقع نقش اسید و در برخی مواقع نقش باز را بازی می کند (Amphiprotic) می گویند: NH₃ ، H₂O



Amphiprotic solvent: $H_2O, NH_3, CH_3OH, C_2H_5OH, CH_3COOH, H_2SO_4$

"Autoprotolysis" خود یونش و خود یونش کافتی $\Rightarrow H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ $2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$

عمولاً این گونه کمات است اما در بعضی موارد $2CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + CH_3COOH_2^+$



قوت اسیدی و قوت لیسیدی نسبت به هم پدید می آید:

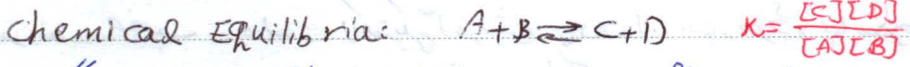
اسید	Ka در 25°C
HCl	Strong
HNO ₃	Strong
HClO ₄	"

Leveling solvent: محلول همسان کننده (مثلاً آب در جدول بالا) \rightarrow بین این اسیدها در آب هیچ تمایزی وجود ندارد

Differential: محلول تمایز کننده \rightarrow برای تمایز اسیدها در آب مقدار کمی قوی تر است



برقوتون را در 2 محلول مقایسه می کنند برای مقایسه $NaOH$ و $Ca(OH)_2$ در آب آسونتر نشان می دهند که برای مقایسه

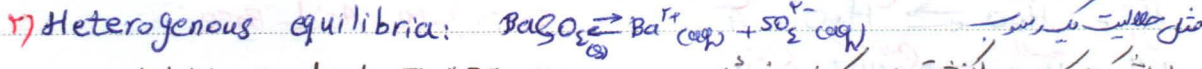


سرعت رفت و برگشت برابر است \rightarrow غلظت ثابت می شوند بر این غلظت \rightarrow غلظت های تعادلی می گویند
 اول A + اول B \rightarrow غلظت تعادلی همانطور هست که لعل C و D یک لعل در تمام محلول است



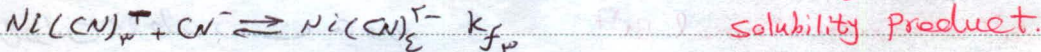
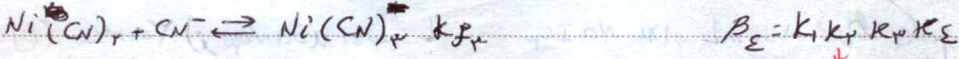
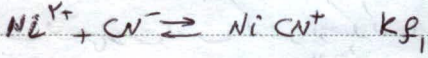
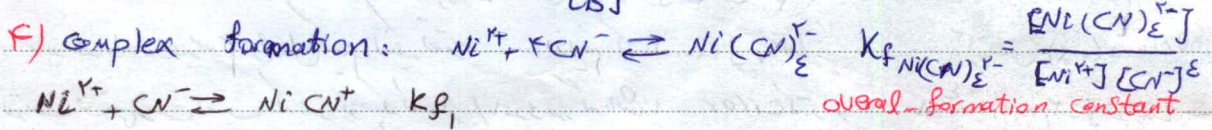
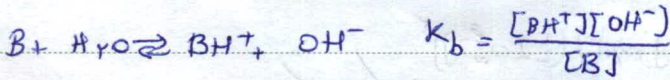
ابتدا محلول بی رنگ پس کم کم رنگ صورت زرد زردی می رود، به حالتی می رسیم که رنگ محلول ثابت می ماند و وقتی خلوص نگر و سکوپی ثابت شود به حالت تعادل رسیده ایم \rightarrow 1 mol $H_2AsO_4^-$ ، 2 mol I^- \rightarrow 2 mol H^+ ، 2 mol I_2
 در هر حالت سبک رنگ می آید

سیستم های تعادلی مورد بحث در این درس:



K_{sp} = solubility product: $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$ مواد شکر کننده در واکنش تعادلی درگیر نباشند

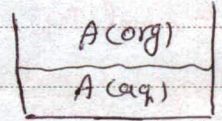




Δ) Distribution constant: نسبت توزیع

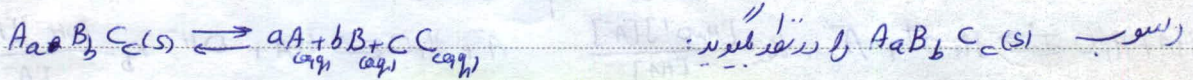
$$K_d: \text{نسبت توزیع} = \frac{[A(org)]}{[A(aq)]}$$

که در جداسازی



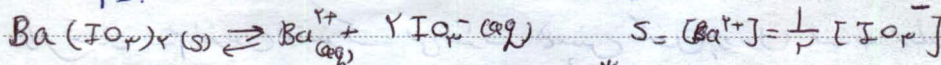
و در A در هر دو لایه حل می شود

T °C	0 °C	25 °C	50	100	توجه: pH + pOH = 14
K _w × 10 ¹⁴	0.112	1.01	5.47	1.0	



$$\text{Solubility} = \text{حلیت} = S = \frac{1}{a} [A] = \frac{1}{b} [B] = \frac{1}{c} [C] \quad K_{sp} = [A]^a [B]^b [C]^c$$

اندکس [A], [B], [C] حسب حلیت یونیم و با استفاده از K_{sp} حلیت را می یابیم

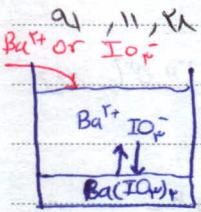


$$K_{sp} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = S \times (2S)^2 = 4S^3$$

مثال) چند گرم Ba(IO₃)₂ (41.9 g/mol) می تواند در 100 ml آب در 20 °C حل شود؟

$$K_{sp} = 4(S)^3 = 1.0 \times 10^{-9} \rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{1.0 \times 10^{-9}}{4}} = 1.12 \times 10^{-3} M = [Ba^{2+}] \quad (K_{sp} @ 20^\circ C = 1.0 \times 10^{-9})$$

$$1.12 \times 10^{-3} \frac{mol}{lit} \times 0.1 lit \times \frac{1 mol Ba(IO_3)_2}{1 mol Ba^{2+}} \times \frac{41.9 g Ba(IO_3)_2}{1 mol Ba(IO_3)_2} = 0.47 g Ba(IO_3)_2$$



حلیت یونیم مشترک (Common ion effect) - حلیت را کم می کند

تغییر نسبت چپ می رود رسو که ضرب می شود

مثال) حلیت 0.01 M Ba(NO₃)₂ بر نسبت یونیم Ba(IO₃)₂ در 20 °C

$$Ba(IO_3)_2 (s) \rightleftharpoons Ba^{2+} (aq) + 2IO_3^- (aq)$$

$$S = [Ba^{2+}] = \frac{1}{2} [IO_3^-] \quad [Ba^{2+}] = [Ba^{2+}]_{diss} + [Ba^{2+}]_{Ba(NO_3)_2} = \frac{1}{2} [IO_3^-] + 0.02$$

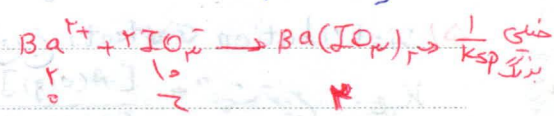
$$K_{sp} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = (\frac{1}{4} [IO_3^-] + 0.02) ([IO_3^-])^2$$

$1.07 \times 10^{-9} = (0.05) (IO_3^-)^2$ فرض کنیم که $[IO_3^-] \ll 0.02$ تقریب
 $\rightarrow [IO_3^-] = 2.18 \times 10^{-5} M$ تقریب فوخته نیست نسبت که عدد کوچکتر است از $\frac{1}{4}$ عدد بزرگتر باشد \rightarrow error کمتر است
 $\frac{1}{4} [IO_3^-] = 1.4 \times 10^{-5}$ در برابر 0.02 $\approx 0.07\%$

مثال) 200 mL از $0.01 M Ba(NO_3)_2$ با $100 mL$ $0.1 M NaIO_3$ مخلوط می‌کنیم. حاصلت $Ba(IO_3)_2$ را در این مخلوط به دست بی‌آورید.

mmol $Ba^{2+} = 200 \times 0.01 = 2 \text{ mmol } Ba^{2+}$

mmol $IO_3^- = 100 \times 0.1 = 10 \text{ mmol } IO_3^-$

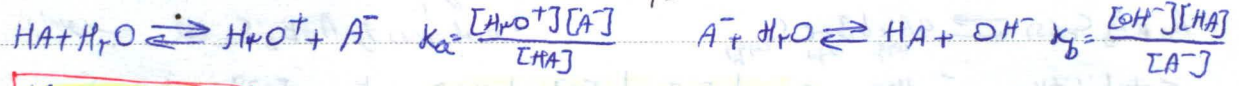


$[IO_3^-] = \frac{2 \text{ mmol}}{300 \text{ mL}} = 0.0067 M$

$S = [Ba^{2+}] + \frac{1}{2} [Ba(IO_3)_2]$ $[IO_3^-] = 0.0102 + 2[Ba^{2+}] \Rightarrow 1.07 \times 10^{-9} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2$

$= [Ba^{2+}] (0.0102 + 2[Ba^{2+}])^2$ تقریب $\rightarrow [Ba^{2+}] = S = 3.93 \times 10^{-7} M$

لذا به گیری وی سه غلظت یون هیدرونیوم در محلول اسیدها و بازهای ضعیف و غلظت‌های مربوط به آن‌ها:



$K_w = K_a \times K_b$



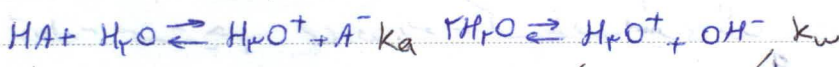
H^+ برابر مقدار دوم اثرین مشترک می‌شود همچنین گفتم پروتون از خود با در سطح تراست بنابراین HA^- ضعیف‌تر از H_2A است.



$K_{a1} \times K_{b2} = K_w$ $K_{a2} \times K_{b1} = K_w$ HA^- قوی‌تر از A^{2-}

$H_2A \begin{cases} K_{a1} \times K_{b2} = K_w \\ K_{a2} \times K_{b1} = K_w \\ K_{a1} \times K_{b1} = K_w \end{cases}$

می‌سبب $[H_3O^+]$ در محلول HA و غلظت G :



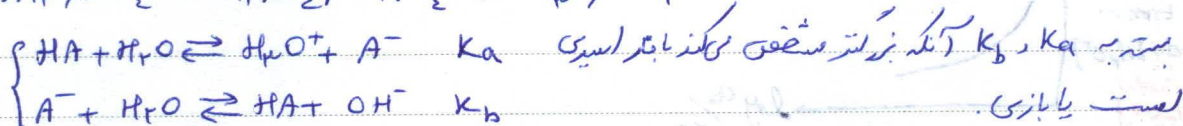
اگر از K_w در برابر K_a صرف نظر کنیم. مثلا برابر اسید لیسید $K_a = 10^{-5}$ است وی تراش از K_w صرف نظر

$C_a = [H_3O^+] + [A^-] \Rightarrow [HA] = C_a - [A^-]$ گفت $[H_3O^+] = [A^-]$

$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a - [H_3O^+]}$ در صورت $\frac{C_a}{[H_3O^+]} \gg 1$

حل ششم

۹۱، ۱۱، ۳



$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \rightarrow pH \quad \text{غلظت نهایی}$

اگر تعدادات خنثی ندهد: $[A^-] = C_A - [OH^-] + [H_3O^+]$ و $[HA] = C_{HA}$ در غیاب یونیفریت

$[HA] = C_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-]$ $[A^-] = C_A - [OH^-] + [H_3O^+]$

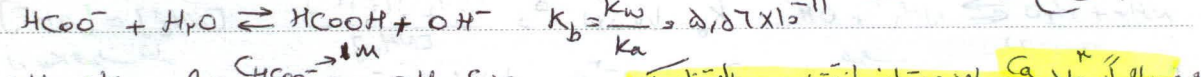
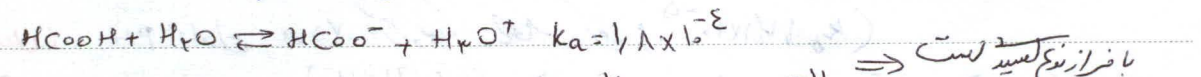
با جایگزینی $[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]}$ معادله درجه ۴ را تعریف می کنیم. آنهایی که اسیدی اند از $[OH^-]$ در برابر $[H_3O^+]$ صرف نظر می کنیم. فرضی کنیم pH اسیدی باشد $[OH^-]$ در برابر $[H_3O^+]$ صرف نظر می کنیم.

$[HA] = C_{HA} - [H_3O^+]$ $[A^-] = C_A + [H_3O^+]$

اگر $K_a > 10^{-3}$ یا $K_b > 10^{-3}$ باشد یا C_A و C_{HA} در 10^{-3} همی توانیم از $[H_3O^+]$ در برابر C_A صرف نظر کنیم.

$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow pH = pK_a + \log \frac{C_A}{C_{HA}}$

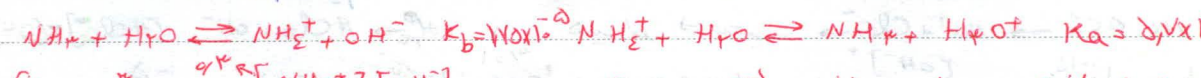
مثال: $1M$ sodium formate و $0.1M$ formic Acid $pH = ? \quad K_a = 1.8 \times 10^{-4}$



$pH = pK_a + \log \frac{C_{HCOO^-}}{C_{HCOOH}} \Rightarrow pH = 4.14$

مسئله اگر $\frac{C_A}{K_a} > 10^3$ بعد می توانیم از ترتیب هاستناد کنیم.

مثال: pH محلول بافر NH_4Cl و NH_3 را به شرطی که $K_a(NH_4^+) = 5.6 \times 10^{-10}$ درست بیابید؟



$\frac{C_b}{K_b} > 10^3 \Rightarrow K_b \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \rightarrow [OH^-] = 1.17 \times 10^{-5} \Rightarrow pH = 9.07$

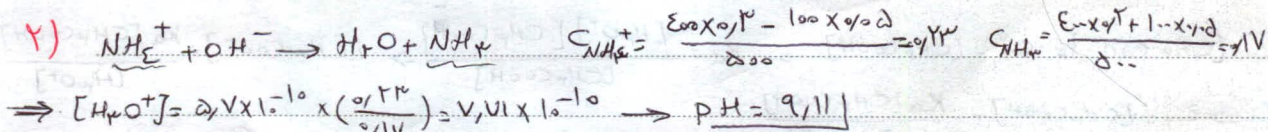
محلول بازی

مثال: $500 mL$ از محلول pH با $0.1M$ برآشیتیم یکبار آن $100cc$ $0.5M$ HCl اضافه کردیم و بار دیگر $500 mL$ از آن برآشیتیم و $0.5M$ $NaOH$ $100 mL$ اضافه می کنیم. pH جدید را بیابید.

$C_{NH_3} = \frac{500 \times 0.1 - 100 \times 0.5}{800} = 0.125M$ $C_{NH_4^+} = \frac{500 \times 0.1 + 100 \times 0.5}{800} = 0.175M$

$[H_3O^+] = 5.6 \times 10^{-10} \times \frac{0.125}{0.175} = 3.95 \times 10^{-10} \Rightarrow pH = 9.12$

حال اگر به محلول غیر بافر با $pH = 9.07$ همین اسید را اضافه کنیم pH آن 7 واحد کم می شود.



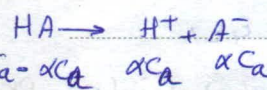
اگر همین مقدار باز در روی محلول غیر بافر $pH = 9.17$ بریزیم \leftarrow ۲.۹۴ واحد تغییر می کند
 چون محلول تولید باز است بافره کردن اسید تغییرات pH بیشتر از افتادن کردن همان مقدار باز است

Buffer capacity (ظرفیت بافری):

به مقدار مقاومت یک محلول بافری در برابر اسید و باز قوی، ظرفیت بافری می گویند که تعادل همای اسید
 یا باز قوی که باید به LML افزوده فرمود تا pH کن تغییر کند.

$$\beta = \frac{dCb}{dPH} = - \frac{dCa}{dPH}$$

مواضع دو اثر بر ظرفیت بافری: (۱) غلظت اجزای تشکیل دهنده (۲) نسبت آن ها



برای داشتن ماکزیم ظرفیت بافری: $\frac{Ca}{CHA} \rightarrow$
 $pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = pKa + \log \frac{\alpha Ca}{Ca - \alpha Ca} = pKa + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha}$

اگر از این رابطه نسبت به α مشتق بگیریم:

تغییرات pH در برابر تغییرات α

$\frac{dPH}{d\alpha} = \frac{1}{\alpha(1-\alpha)}$ $\beta = \frac{d\alpha}{dPH} = 2.303 \alpha(1-\alpha)$

$\frac{d\beta}{d\alpha} = 0 \rightarrow \frac{d\beta}{d\alpha} = 2.303(1-2\alpha) = 0 \rightarrow \alpha = \frac{1}{2}$

زمانی ظرفیت بافری ماکزیم است که $[HA] = [A^-]$

حایی ماکزیم ظرفیت بافری داریم که: $[HA] = [A^-]$

سوال) بافری با $pH = 7.1$ می خواهیم بسازیم، کدام یک فایده مندند؟

- (۱) $pKa = 7$
- (۲) $pKa = 6$
- (۳) $pKa = 5$
- (۴) $pKa = 9$

شکل $\leftarrow \frac{Ca}{CHA} = \frac{1}{1} \leftarrow$ بافر در ماکزیم ظرفیت بافری نسبت

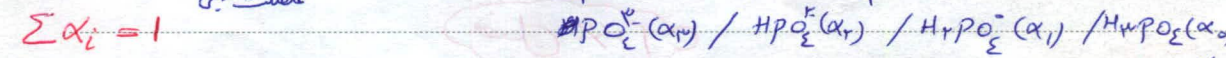
حل - بهترین

the composition of Buffer solution as a function of pH:

در $pH = 5.8$ اسید کلسیم بافر CH_3COOH/CH_3COONa است.

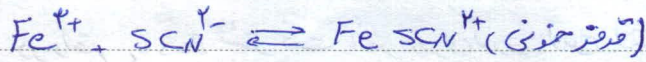
$C_T = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$ برای تشکیل بافر قدری اسید و ولید به اسید استیفات می کنیم.

Relative concentration = $\alpha = \frac{[CH_3COOH]}{C_T}$ $\alpha_1 = \frac{[CH_3COO^-]}{C_T} \Rightarrow \alpha_0 + \alpha_1 = 1$

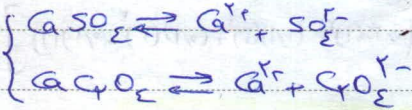
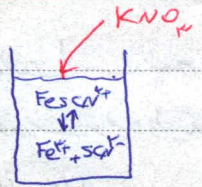


اگر بتوانیم تغییرات α_0 و α_1 را بر حسب pH بدست آوریم مثل این است Composition محلول را با pH بدست

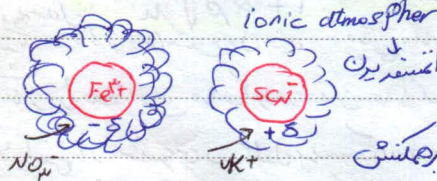
آوریم



در تعادل، حال با افزودن KNO_3 (نظراً در طبق رنگ تغییر نکند) با افزودن تشکیل دهنده تعادل هیچ‌گونه interaction ندارد. اما تغییر رنگ محلول کاهش می‌یابد!!!



با افزودن یون مشترک، افزودن لیسید می‌تواند حلالیت را تغییر دهد. اگر در این محلول KNO_3 (افزون) می‌کنیم (الکترولیت خنثی) حلالیت (افزایش) پیدا کند!!!



هر چه یون که باعث کم شدن بار این اتمفسفر شود، این یون‌ها یک اتمفسفر به هم کشش با هم دارند. با افزودن KNO_3 ، اتمفسفر شدیدتری شود و تعادل این ۲ کمتر می‌شود و تعادل به چپ

هر قدر دانسیته یون بار کاهش یابد، یون پایدارتری شود. یا به عبارتی ۲ یون پایدارتر کمتر تعادل دارند و کم شدن دهنده

فقط با چپ * تعادلات یونی، با افزودن الکترولیت تعادل تغییر می‌کند.

وابستگی غلظت الکترولیت به ثابت تعادل غلظتی: K' ثابت تعادل ترمودینامیکی: K

$$K'_a = \frac{[H_3O^+][OAc^-]}{[HOAc]}$$

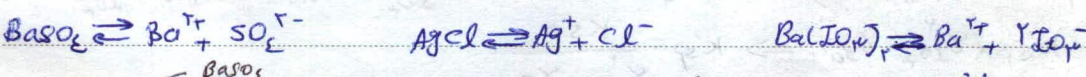
if $C_{electrolyte} \rightarrow K' \rightarrow K$

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{OAc^-}}{a_{HOAc}} \quad \text{Activity (فنایت)}$$

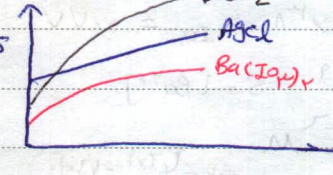
a_x برای توصیف اثر یون الکترولیت ایج شده است. $a_x = [x] \gamma_x$ (activity coeff.)

حل به چشم

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \gamma_{H_3O^+} [OAc^-] \gamma_{OAc^-}}{[HOAc] \gamma_{HOAc}} \Rightarrow K_a = K'_a \frac{\gamma_{H_3O^+} \gamma_{OAc^-}}{\gamma_{HOAc}}$$



با افزودن غلظت KNO_3 در محلول غلظت حلالیت تمام اوله بالا افزایش پیدا کرده. طبق (نظراً) هر چه بار بیشتر باشد، افزودن KNO_3 حلالیت بیشتری شود. در واقع هر چه دانسیته بار بیشتر باشد، یون پایدارتری جذب می‌کند و کاهش (اتمفسفر) تعادل می‌آید و حلالیت سبک‌تری شود.



لا برای مدل‌های یک است.

$$A_m B_n \quad \alpha_{\pm} = (\alpha_A^m \alpha_B^n)^{\frac{1}{m+n}} \quad K_{sp} = a_A^m \cdot a_B^n = [A]^m [B]^n \alpha_A^m \alpha_B^n = (a_{\pm})^{m+n}$$

لغزش نسبت برابر یون مشترک بسیار کم است.

مثال: α_{\pm} نخلت $H_2PO_4^-$ در محلول 0.12 مولی HNO_3 و $NaCl$ در حضور $NaCl$ چقدر است. $K_a = 7.1 \times 10^{-2}$

0.12 M NaCl $[H_2PO_4^-] = ?$ $[HNO_3] = 0.12$ $K_a = 7.1 \times 10^{-2}$

$$HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^- \quad K_a = K'_a \frac{\alpha_{H_3O^+} \alpha_{NO_3^-}}{\alpha_{HNO_3}} \Rightarrow K'_a = \frac{K_a}{\alpha_{H_3O^+} \alpha_{NO_3^-}} = \frac{7.1 \times 10^{-2}}{(0.12)^2} = 4.9 \times 10^{-1}$$

$$\mu = \frac{1}{2} [(0.12)(1)^2 + (0.12)(1)^2] = 0.12 \Rightarrow \alpha_{H_3O^+} = 0.18 \quad \alpha_{HNO_3} = 0.12 \quad \alpha_{NO_3^-} = 0.12$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K'_a C_a} = \sqrt{4.9 \times 10^{-1} \times 0.12} = 0.24 \text{ M} \quad \Rightarrow e = \frac{0.12 \times 10^{-2} - 0.24 \times 10^{-2}}{0.12 \times 10^{-2}} = -1.7 \%$$

if $\alpha_{H_3O^+} = \alpha_{NO_3^-} = 1 \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a} = \sqrt{7.1 \times 10^{-2} \times 0.12} = 0.092 \text{ M}$

$K_w = 10^{-14}$ $\alpha_{H_3O^+} = 0.18$ $\alpha_{OH^-} = 0.17$ $NaCl$ 0.1 M محلول pH (تقریب)

ع: $pH = 7.18$ $\mu = \frac{1}{2} [0.1(1)^2 + 0.1(1)^2] = 0.1$ $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \quad K_w = 10^{-14}$

$$10^{-14} = a_{H_3O^+} \times a_{OH^-} = [H_3O^+] [OH^-] \times \alpha_{H_3O^+} \alpha_{OH^-} = [H_3O^+] [OH^-] \times 0.17^2$$

$$\Rightarrow 1.58 \times 10^{-14} = [H_3O^+]^2 \Rightarrow pH = 7.9$$

0.12, 0.12

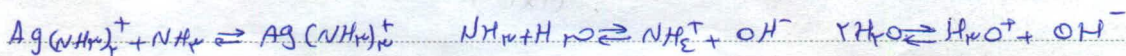
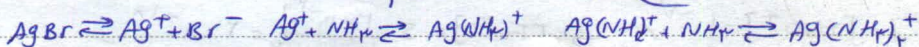
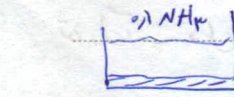
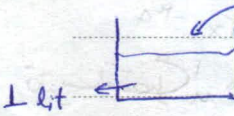
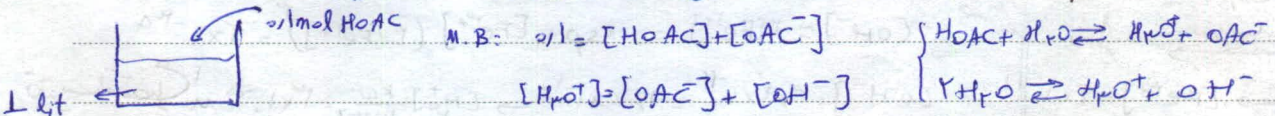
فصل پنجم

chapter 11: solving Equilibrium problems for complex system:

در فصل قبل فقط یک تعادل سردار داشتیم، اما این فصل در مورد سیستم‌های کمپلکس است و باید چند تعادل و ضرایب را در نظر بگیریم. در عمل در بسیاری از محلول‌ها بیش از یک تعادل داریم.

Mass balance equations: معادله ماده
Charge equation: معادله بار

1) معادله ماده (M.B): ارتباط بین غلظت‌ها را برقرار می‌کند و با غلظت تجزیه‌یاری و نشان می‌دهد.



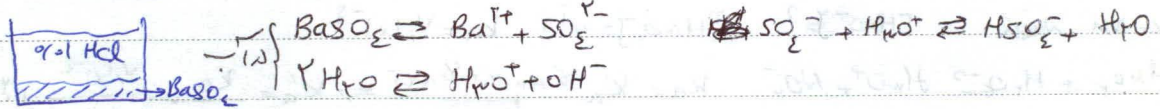
M.B = $[Ag] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+] + [Ag(NH_3)_3^+] = [Br^-]$

برای آیفیکه: $0.1 = [NH_3] + [Ag(NH_3)^+] + 2[Ag(NH_3)_2^+] + 3[Ag(NH_3)_3^+] + [NH_4^+]$

برای آیفیکه موازنه از این نوع است اول آیفیکه معدوم میگرد

$[OH^-] = [NH_4^+] + [H_3PO_4^+]$

مثال ۱) موازنه جرم را براس سیستمی که در $0.1 M$ HCl با $BaSO_4$ در حال تعادل است، بسازید

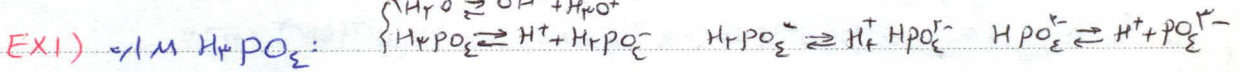


برای موازنه بار: $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-]$

برای موازنه بار: $0.1 = [H_3O^+] - [HSO_4^-] + [OH^-]$

موازنه موازنه بار: موازنه بار صفت اعطای بار منفی باید در محلول با هم برابر باشد

$\sum n [M^{n+}] = \sum m [A^{n-}]$

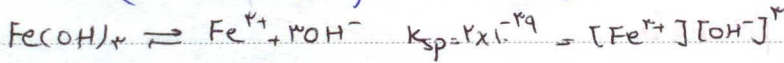


برای موازنه بار: $[H^+] = [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] + [OH^-]$

1) systematic Approach

- 1) کیفیت خلط وجود در سیستم را می نویسیم (مثبت می تعداد انیونی نویسیم ۳) موازنه موازنه بار و جرم را می نویسیم (۴) مجموع را تقویت می کنیم (۵) شش مجهول بعد موازنه مستقل (۶) حل موازنه تقویت

مثال ۲) حالت $Fe(OH)_3$ در آب را می بسازیم ($K_w = 1 \times 10^{-14}$, $K_{sp} = 2 \times 10^{-39}$)



$S = [Fe^{3+}]$ محلول اصلی

M.B $[OH^-] = 3[Fe^{3+}] + [H_3O^+]$

محولات: $[Fe^{3+}][OH^-][H_3O^+]$

$[OH^-] = 3[Fe^{3+}] \Rightarrow K_{sp} = [Fe^{3+}](3[Fe^{3+}])^3 = 2 \times 10^{-39}$

$\rightarrow [Fe^{3+}] = 9 \times 10^{-11}$ $[OH^-] = 3 \times 9 \times 10^{-11} = 2.7 \times 10^{-10} \rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = 2 \times 10^{-5} M$ (تقریب آنتی لگاریتم)

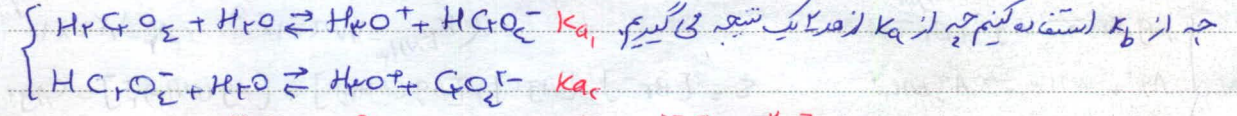
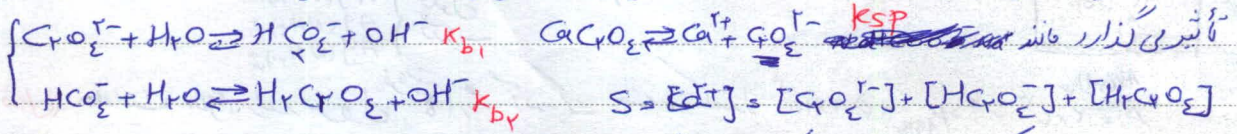
تقریب آنتی لگاریتم در اینجا صحت عکس (این تقریب برای سیستم $3[Fe^{3+}] < [H_3O^+]$)

$\Rightarrow [OH^-] = [H_3O^+] = 10^{-7} M \rightarrow [Fe^{3+}] = S = \frac{2 \times 10^{-39}}{(1 \times 10^{-7})^3} = 2 \times 10^{-18}$

حل غیر سیستمیک: از تقابل اول صرف نظر می کنیم و معادله می کنیم. البته موازنه بار را یک کزن صحت تقریب نیز است.

Effect of pH on solubility:

رسوب هایی که کاتین یا آنیون ها بیون اسید یا باز ضعیف هستند این یون ها هیدروژن می شوند و pH بر روی آن ها



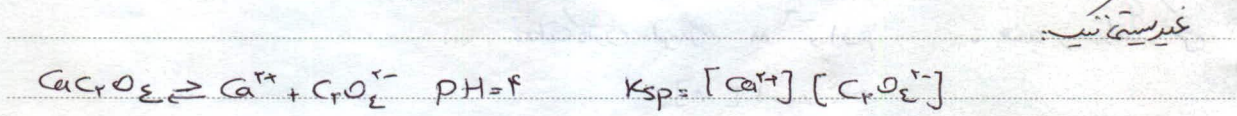
$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$ $K_{a2} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$

مثال حل است $CaCO_3$ در $pH = 8$ می سبب کنید. برای محول های که در pH نسبت می خوریم به وجود می وریم از بافر استفاده می کنیم نمی توانیم موازنه بار استفاده کنیم چون از بافر استفاده می کنیم.

$[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] = S$

آرد $[CO_3^{2-}]$ را حسب Ca^{2+} بنویسیم در K_{sp} قدر دوم دیگر حل است.
 $[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] + \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^2[CO_3^{2-}]}{K_{a1}K_{a2}}$
 $[HCO_3^-] = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{K_{a2}}$
 $[H_2CO_3] = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{K_{a1}}$

$K_{sp} = 1.7 \times 10^{-9}$ $K_{a1} = 5.7 \times 10^{-7}$ $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$
 $\Rightarrow [Ca^{2+}] = 2.18 \times [CO_3^{2-}]$ $K_{sp} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = [Ca^{2+}] \times \frac{[Ca^{2+}]}{2.18} = \frac{[Ca^{2+}]^2}{2.18}$
 $[Ca^{2+}] = \sqrt{2.18 \times K_{sp}} = S = 7 \times 10^{-5} M$



$S = [Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] = C_T \alpha_r = \frac{[CO_3^{2-}]}{\alpha_r} \Rightarrow [CO_3^{2-}] = \alpha_r S$
 $\alpha_r = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2} \Rightarrow K_{sp} = S(\alpha_r S) = \alpha_r S^2 \Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\alpha_r}}$ در pH است pH بر α_r مع pH

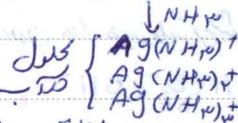
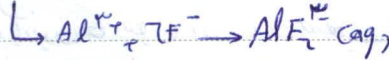
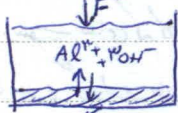
* چند میلی لیتر محلول $NaOH$ ۱M و چند $NaCl$ با $NaOH$ به ۵۰۰ml محلول CH_3COOH ۱M اضافه کنید
 شود تا $pH = 6.5$ و قدرت یونی ۵۰M تهیه گردد. با استفاده از فعالیت یون ها (با $\gamma = 0.8$)

$-\log \gamma_i = \frac{z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$ $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ $NaCl = 0.1 \text{ mol/L}$
 $X = 0.079$

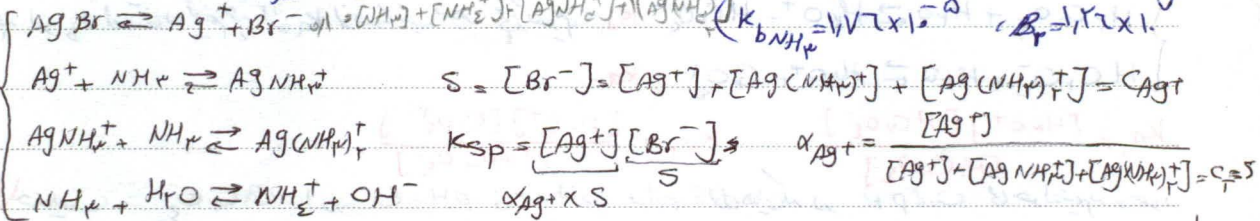
91, 12, 14

فرمایش کلیت

نقد عمل کلیت کته بر روی کلیت و سوب ها:



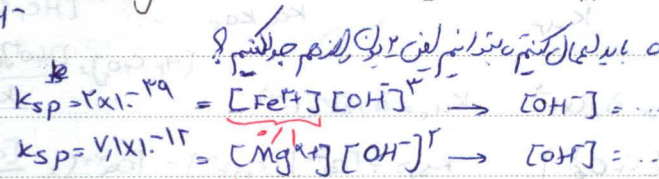
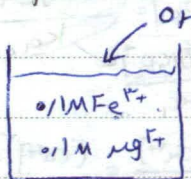
کلیت $AgBr$ را در محلول NH_3 حل می کنند. $K_{sp, AgBr} = 5 \times 10^{-13}$ کثیرا - حسب - کنیدا $\beta_1 = 2 \times 10^7$



$$S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\alpha_{Ag^+}}} \quad \alpha_{Ag^+} = \frac{1}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 + \beta_3[NH_3]^3}$$

$$\alpha_{Ag^+} = \frac{1}{1 + 2 \times 10^7 \times 0.1 + 4 \times 10^{14} \times (0.1)^2 + 10^{21} \times (0.1)^3} \approx \frac{1}{4 \times 10^{14}}$$

separation of ions by control of the concentration of the precipitating agents:



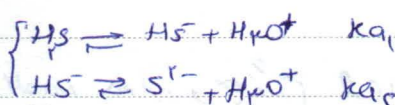
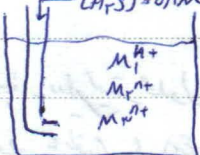
اولین یون که رسد می رسد Fe^{3+} است

نقطه کاتین به این برس م 10^{-12} م 10^{-12} م

$$(10^{-3} \times 0.1) [OH^-]^3 = 2 \times 10^{-39} \rightarrow [OH^-] = 2 \times 10^{-12} \text{ M}$$

حاله چه قدر OH^- در محلول کمترین مقدار شروع بر رسوب کردن کند: $[OH^-] = 2 \times 10^{-12} \text{ M}$

کهن رسد $2 \times 10^{-12} < [OH^-] < 4 \times 10^{-12}$ \Rightarrow رسوب Fe^{3+} رسوب کرده است **Sulfide sep.**



$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+ \quad K = K_{a1} K_{a2} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[H_2S]} \Rightarrow [S^{2-}] = \frac{K_{a1} K_{a2} [H_2S]}{[H^+]^2}$$