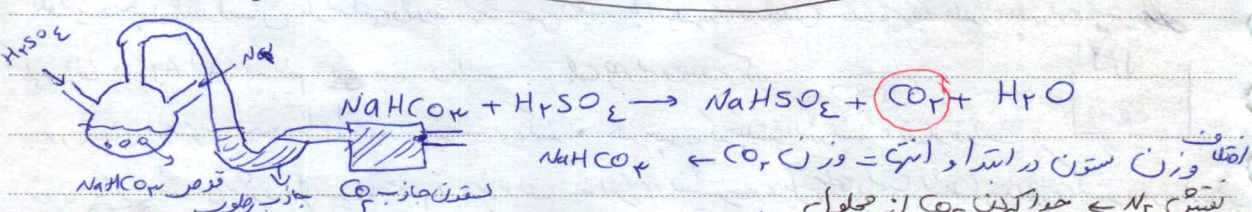


chapter 12: Gravimetric method of Analysis: روش وزن سنجی
 برای اندازه گیری آنیون ها به کار می رود به روشی که آنیون را به فرم یک رسوب یا بخار در می آوریم و وزن می کنیم.

روش های وزن سنجی: (1) روش های گراویمتری برای تشکیل بخار (2) روش ها گراویمتری برای تشکیل رسوب
 برای اندازه گیری Ca^{2+} در اطرار: $Ca^{2+} + 4O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4 \xrightarrow{\Delta} CaO$



ابتدا وزن ستون در ابتدا و انتها = وزن CO_2 $NaHCO_3 \leftarrow CO_2$ وزن از محلول
 نقش H_2O = جدا کردن CO_2 از محلول
 واکنش های که بخار تولید کند کم است. هاز هایی که به سلفت selective بخار را جذب کنند کم است، روشی که کم است در می شود
 عوامل مؤثر بر تشکیل رسوب مناسب برای کارهای گراویمتری:

A, B, C, D

۱) مشخصات عوامل رسوب (دهنده ۲) مشخصات رسوب

عوامل رسوب دهنده در بهترین حالت باید ویژه باشد یعنی فقط با ماده مورد نظر خودشان رسوب دهند K_d selective است
 نه $CaCO_3$ & specific selective است و یا $CaCO_3$ رسوب می دهند

۱) Precipitating Agent \Rightarrow specific $\stackrel{if\ not}{\Rightarrow}$ selective ۲) handling, filterability

له سریع بافتن یا تخریب و لگش ندهد راحت صاف بشود بعضی ها اینقدر زیاده از آن حد صاف می عبور می کنند stability بالا

۳) low solubility ۴) know stoichiometry $\rightarrow Fe^{2+} + OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$
 $\rightarrow FeCO_3 \cdot xH_2O$ باید استوکیومتری مشخص باشد
 ۵) عامل رسوب دهنده $MW \uparrow$ هر چه MW بیشتر باشد حجم رسوب بیشتر می شود.
 یعنی است رسوب رو با وحل بشود

Filterability & particle size (برای رسوب)

- ۱) Colloidal suspension (کلوئیدی) $10^{-6} - 10^{-7}$ cm
- ۲) Crystalline (کریستالی) 10^{-4} cm

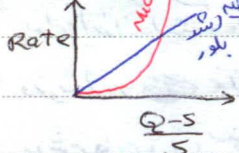
هر چه ساینز ریزتر باشد، فیلتراسیون بهتر است. و می خواهیم تعلیق من کوبیتان در بیاید

ساینز رسوب وابسته است به: ۱) غلظت و لگشدها (۲) Ca^{2+} (۳) هژدن (۴) pH (۵) حالیت ...

مکانیزم تشکیل رسوب شامل ۲ مرحله عمده می شود: ۱) Nucleation (هسته زایی) ۲) Crystall Growth (رشد بلور) عوامل رسوب دهنده

Rate nucleation: $K \left(\frac{Q-S}{S}\right)^n$ $n=3-4$ سرعت هسته زایی غلظت ماده در حالت فوق اشباع

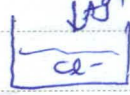
Rate Crystall Growth = $K' A \left(\frac{Q-S}{S}\right)$ $\frac{Q-S}{S}$ relative super saturation = RSS



بلندتر است و رسوب منی تنظیم کند و سرعت رسوب بلور از اولش بیشتر باشد.
 باید طبق نمودار $\frac{Q-S}{S}$ مقادیر کمتر داشته باشد.

۱) رسوب گیری از محلول های رقیق (۲) حالیت M (با افزایش M) (یا تغییر pH)
 هژدن (عوامل رسوب دهنده Ca^{2+} و OH^-)

کلوئیدها چون لگش با سطحی دارند رسوب نمی دهند یا اینکه روی سطوح یک سری لگش بلور می نشینند



AgCl

کلی آنچه Ag^+ اضافه کنیم \rightarrow ذرات $AgCl$ به وجود می آید
 یون های از پیش خودش باقی می ماند هر چه که چگند باشد نسبت تعداد ذرات

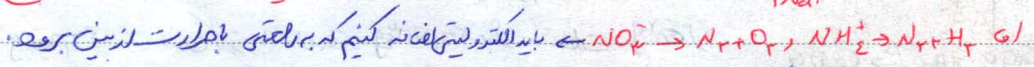
روی سطح رسوب می شود (نسبت حجم) ریز بودن \rightarrow لگش بیشتر \rightarrow تغییر لگش در نسبت لگش \rightarrow لگش غرضه پایدارتر
 \rightarrow ذره $AgCl$ تغییر دارد Ag^+ \rightarrow ce- \rightarrow لگش خرد چگند تا درشت تر بشود

Primary Adsorption layer + Counter ion layer
 = Electrical double layer = لایه دوگانه الکتریکی (Counter ion)

هر چه EDL کوچکتر باشد بهتر است. با افزایش کردن الکترولیت به غلظت بارها مثبت و منفی روی سطح کم می شود هر چه EDL بزرگتر باشد ذرات سخت تر به هم می چسبند یا اینکه با همدن (انرژی مکانیکی) برداشته الکترولیت استیک نخله می کنیم (با افزودن کردن زایلین زرات سالم) یا اگر کم کردن (اصول بر خورد ها را زیاد می کنیم)

حل دوزیم

نقطه ۲۱، ۱۲، ۹۱
 ذره کریستالی "Agglomeration"
 ذره کلوئیدی "Coagulation"
 ذره کلوئیدی "Peptization" ذره کلوئیدی
 (۱) افزایش رو به افزایش بر خود موثر (۲) هزدن (۳) افزایش یک الکترولیت مناسب
 داریم خودمان یون تولید می کنیم یعنی داخله لایه منفی می کنیم. مثلا لایه دو فانه الکترولیت را کم می کنیم
 نسبت = وقت رسوب زدگرفتنیم به سخت کردیم به الکترولیت شکسته بشود و برود دنبال کاتد به NH_4NO_3
 نسبت است. $NH_4NO_3 \rightarrow NH_4^+ + NO_3^-$ به شدت جذب سطحی می شود و به راحتی تبدیل به بخار نمی شود و از سطح جدا نمی شود



والضی رسوب کرد می گیریم داخله است به صورت کلوئیدی تبدیل می کنیم و دوباره رسوب می گیریم
 Digestion: بعضی وقت های بین رسوب داخله است رسوب رسوب با مولد سازنده اش تبدیل می کنیم (هم می کنیم)

و مجدداً رسوب گیری کنیم به شرایط اولیه گوناگون می کنیم که داخله ها برود بیرون به خلوص رسوب بالا برود

یکی از عوامل هم ایجاد خطا در روش های ذرات بزرگی $Co precipitation$ (هم رسوبی) به در شرایط رسوب گیری، گوناگون

طریقه که نباید رسوب کند (نه بر رسوبی چسبند) $NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl$ می خواهیم $AgCl$ رسوب دهد

$NaCl$ داخله کریستال فلکون استن جسی بشود به خفاش فلکون استن است و ممکن است منفی باشد
 به جهت رسوب بیشتر از مقدار واقعی می شود. طریقه $AgCl$

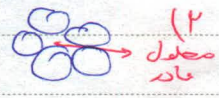
انواع هم رسوبی: (۱) جذب سطحی (۲) occlusion, Inclusion جبین و به طعم (وقت ذرات) تشکیل

کریستال های مختلف

(۱) $Surface\ area = 6cm^2$ $Surface\ area = 6cm^2$ میا دیسکون $Surface\ area = 6cm^2$ به جذب سطحی بیشتر / هر چه اندازه ذره کوچکتر باشد جذب سطحی بیشتر است. بنابراین ریزکلوئیدها جذب سطحی بیشتر از کریستال ها است.

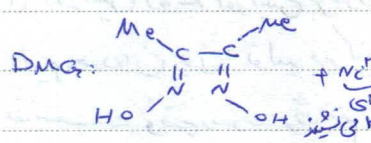
جذب سطحی همیشه خفاش بیشتر است

محلول مادر به دام میفتد. اگر ذرات محلول مادر رسوب بود، خفاش منفی به وجود می آید و برعکس



(۳) یک یون داخل محلول که از نظر سازوکار با کربنات جیوراست ← در داخل کربنات لگونی دیگر می نشیند Ca^{2+}
 نباید برسد اجایی Ba^{2+} در کربنات می نشیند K^+ بجای NH_4^+ ولدی ← رسوب $Mg NH_4 PO_4$
 یا در رسوب گیری $BaSO_4$ $CaSO_4$ می تواند بجای SO_4^{2-} می نشیند اگر جرمش از آنکه جایگزینش شده است
 بیشتر باشد خطای مثبت یا جایگزینی Pb^{2+} بجای Ba^{2+} در رسوب $BaSO_4$ ← این دین شرایطی سخت است
 اگر خلقت آن نیست از $1/10$ یا کمتر باشد معمولاً از روش گداومتری استفاده نمی کنند چون وزن کم (مگر برای
 وقت بالا باید بریم سراغ روش های گداومتری!

حال بی خواهیم ی مل رسوب دهند و برتری کنیم: **organic** ← Dimethyl Glyoxine
inorganic ← NH_4^+ , CaO^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , OH^- , S^{2-}
 DMG به خوبی با نیکل کمپلکس می دهد و این رنگ در محلول رسوب می دهد!
 ۱. نمونه سوال از این فصل! Ca^{2+} و CaO در محلول رسوب می دهند! Ca^{2+} و CaO در محلول رسوب می دهند!



مثال ۱) می خواهیم Ca^{2+} را ۲۰۰ mL که ب طبیعت اندازه گیری کنیم. اگر حالت به آن گفته می کنیم
 وزن کربن خاص و ۲۶۷۰۲۹ CaO وزن کربن با $CaO = 267113g$ سبک - غلظت $[Ca^{2+}]$
 $CaCO_3 \cdot xH_2O \rightarrow CaO$
 چیست g نسبت آفید $100 mL$
 $g CaO = 0.1132g \cdot CaO \times \frac{1 mole CaO}{57.079g CaO} \times \frac{1 mol Ca^{2+}}{1 mol CaO} \times \frac{50.986g Ca^{2+}}{1 mol Ca^{2+}} \times \frac{100 mL}{200 mL}$
 $= 0.0648g / 100 mL$

مثال ۲) یک سنگ آهن آهن به وزن $113.4g$ از آن برداریم در HCl غلیظ حل کنیم ← رقیق کنیم Fe^{2+}
 $Fe_2O_3 \xrightarrow{\Delta} Fe_2O_3 \cdot xH_2O \leftarrow NH_4^+ \leftarrow Fe_2O_3 \cdot xH_2O$
 در نمونه سنگ آهن به دست آورید ($MW = 231.54$)
 $\frac{g Fe_2O_3}{8} \times 100 = \% Fe_2O_3$ $\% Fe_2O_3 = 0.02539 \cdot g Fe_2O_3 \times \frac{2 mole Fe^{2+}}{159.69g Fe_2O_3} \times \frac{1 mol Fe_2O_3}{2 mole Fe^{2+}} \times \frac{231.54}{159.69} \times 100$
 $= 57.04\%$

مثال ۳) نمونه ای داریم نقاط ذوب $BaCl_2$, $NaCl$ به وزن $0.245g$ $AgCl$ Ag^+ به آن گفته می کنیم و در آن $AgCl$
 می شود وزن رسوب $AgCl = 0.4737g$ شده است. در $BaCl_2$, $NaCl$ را در نمونه او بریم کنید.
 $x + y = 0.2452g$ $\frac{x}{21.44} \times 143.32 + \frac{y}{201.33} \times 143.32 = 0.4737 = 2.6822x + 1.3757y$
 $\Rightarrow x = 0.1292g NaCl$ $\% NaCl = \frac{0.1292}{0.2452} \times 100 = 52.7\%$

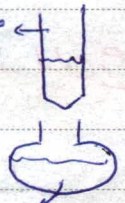
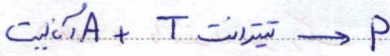
۹۲، ۱، ۱۷

جله سیزدهم

روش‌های تیتراسیون Chapter 13: Titrimetry methods

Titration: تیتراسیون

معدت استاندارد (تیترانت) (غلظت آن دقیقاً مشخص)



از روی استوکیومتری واکنش و میزان معدت آنالیت پی به غلظت آنالیت می‌پریم.

آنالیت (تیترشونده) غلظت دقیق به ازای خت کلول با غلظتی **primary standard** از محاسبات به دست آمده است کلیان باشد
 پس از آن از برای مولو در دسترس ← استندارد اولیه **secondary standard** معدت استندارد

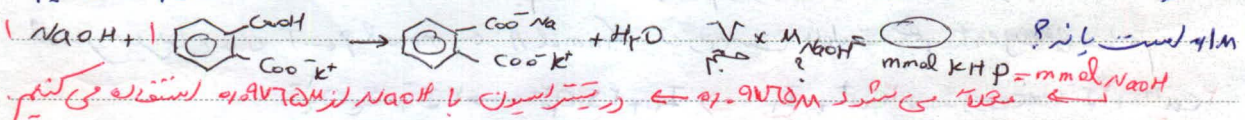
هر گرم $NaOH$ در $100ml$ ← $0.1M$ ← می‌بینیم $0.1M$ نسبت چون $NaOH$ حباب رطوبت و CO_2 است که بنشیند
 پس نیست ← استندارد اولیه

حفظه صیانت استنداردهای اولیه (۱) خلوص بالا (۲) حباب رطوبت نباشند (۳) با اکسیدها واکنش نشوند
 (۴) $MW \uparrow$ (۵) استوکیومتری مشخص داشته باشند (۶) در دسترس باشند

HNO_3 استندارد اولیه خوبی نیست، چون لکسید کننده شدید است. مسود، به من در دسترسند استندارد اولیه خوبی نیستند ← اینها را استندارد می‌کنند به عنوان استندارد ثانویه از آن استفاده می‌کنیم
 مولو استندارد ثانویه بسیار بیشتر از مولو استندارد اولیه است.

Standardization (استندارد کردن)

فرض کنید می‌خواهیم $NaOH$ را استندارد کنیم از بنام هیدروژن فتالات (KHP) $C_8H_5O_4$ وزن مشخص از لیون را برمی‌داریم و در مقدار دقیق $NaOH$ تیتر می‌کنیم. $0.1M NaOH$ غنیمت اما نمی‌دانیم دقیقاً



← استندارد ثانویه

هر واکنش نمی‌تواند به عنوان تیتراسیون مولو استفاده قرار بگیرد. مثالی:

- ۱) واکنش کامل ۲) واکنش سریع ۳) استوکیومتریک باشد در چنین تیتراسیون، استوکیومتری محض شود
- ۴) روش مناسب برای تعیین نقطه پایان وجود داشته باشد

نقطه $A+2T$ است $mmol$ تیترانت ویتیه شوند → نقطه $equivalent point$ (هم‌وزنی)
 براساس استوکیومتری هم از شوند $2A-T$ نقطه $end point$ (نقطه پایان)

نامی خولیم فقط هم از وی د نقطه پایانی ما کیس با شد

حفاظی تیتراسیون = اختلاف حجم endpoint با نقطه اکی والان

روش های مختلفی برای تشخیص نقطه پایان وجود دارد \rightarrow یک تغییر فیزیکی مشخص باید در این رخ

(هدر \rightarrow مانند تغییر رنگ، تغییر pH، تغییر هدایت الکتریکی، تغییر جریان الکتریکی)

Blank Titration: تیتراسیون شاهد: همی لضا داخل آن هستند به جز آن تیت!

له KHP را خدمت می کنیم \rightarrow تا بیکر \rightarrow نقطه پایان ریورس \rightarrow Endpoint: $V = 27.2 \text{ mL}$
 $V = 0.1 \text{ mL}$ دهد \rightarrow تغییر رنگ می دهد \rightarrow $V_{eq. point} = 20 \text{ mL}$

همیشه نقطه پایان بعد از نقطه اکی والان نیست بعضی مواقع بسته به نوع شاغلر متبدا از اکی والان است

شکل منحنی های تیتراسیون: \rightarrow خاصیت فیزیکی با غلظت آن تیت رابطه خطی داشته باشد: جنوب هدایت \propto غلظت

Linear (S-shape) \rightarrow $\frac{V}{V_1} \Delta$ هدایت \rightarrow $\frac{V}{V_2} \Delta$ هدایت

خاصیت فیزیکی با غلظت آن تیت به صورت گاریتمی تغییر کند \rightarrow شکل منحنی \rightarrow شکل

PH \rightarrow $V_{T=0.9994}$ \rightarrow $V_{T=0.9994}$

۱۹، ۲۲

حل چه کنیم

تغیبات های تیتراسیون:

(۱) Direct titration: مستقیم $A + T \rightarrow P$ \rightarrow کلن سورت این واکنش کم باشد یا لیکه شانس خوب وجود

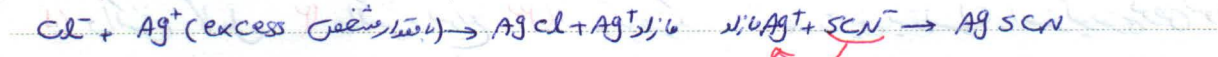
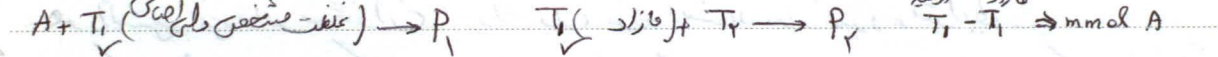
ندارد بر نشانه اکی والان واکنش

(۲) Indirect titration: تیتراسیون غیر مستقیم: $A + \text{Reagent (excess)} \rightarrow P \Rightarrow P + T \rightarrow Q$ (سرعت واکنش لازم نبود)

اندازه گیری مقدار A \leftarrow $\text{mmol } P \leftarrow T$ نیز می نیت غلظت mmol Reagent در بین



(۳) Back titration: تیتراسیون معکوس یا برگشتی:



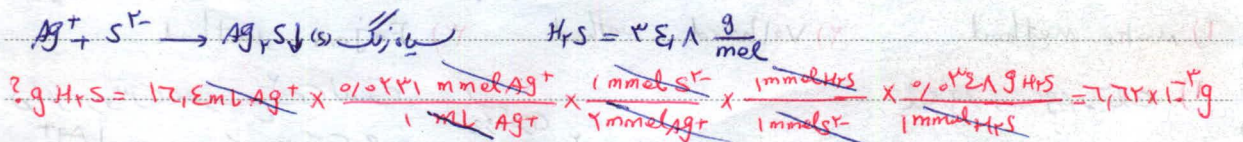
در تیتراسیون مستقیم هر چه از تیتراسیست بیشتر از مقدار واقعی استفاده کنیم خطا مثبت می شود

معکوس اگر T_2 بیشتر از مقدار واقعی مصرف شود \rightarrow خطا منفی \rightarrow زیاد مقدار مازاد را بیشتر از آنش کردیم

تغیبات در جدول بنویسند

مثال) 100 mL از یک آب که شغل S^{2-} است، بر آن آبیون را فیلتر کردیم تا سولفید آن بنشیند (مطابق با روش استاندارد). آب را تبدیل

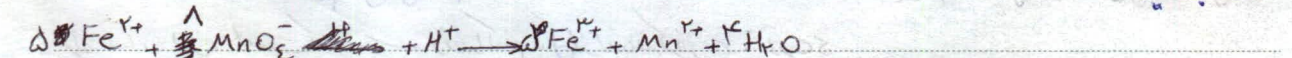
نمود. $AgNO_3$ 0.0241 M تیترانت است. غلظت H_2S را بر حسب PPM گزارش دهید.



$$C_{H_2S} (PPM) = \frac{1.72 \times 10^{-3} g}{100 mL Sample} \times \frac{1 g}{1 mL Sample} \times 10^3 = 17.2 PPM H_2S$$

مثال) یک نمونه 1.1040 g از سنگ معدن آهن با داسید محول کردیم. آهن موجود در آن با Fe^{2+} در $FeSO_4$ حل کردیم.

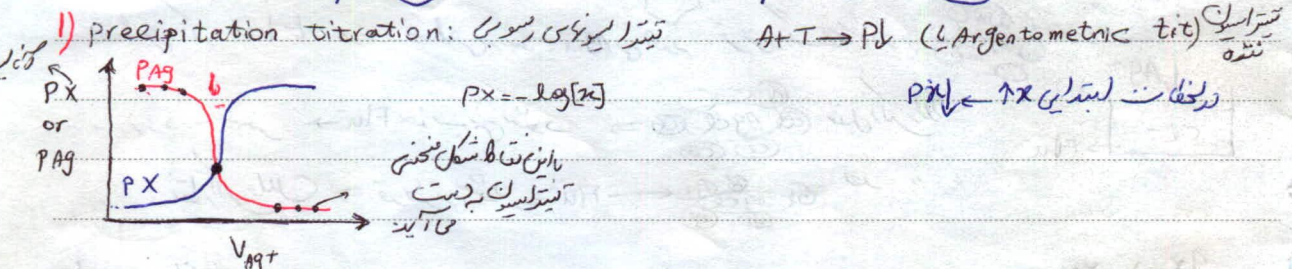
5.12 mL از Fe^{2+} با 0.0224 M $KMnO_4$ ترکیب کردیم تا به نقطه اکی والان برسیم. $\frac{1}{2} Fe_2O_3$ و $\frac{1}{2} Fe$ را در Fe_2O_3 و Fe محاسبه کنید.



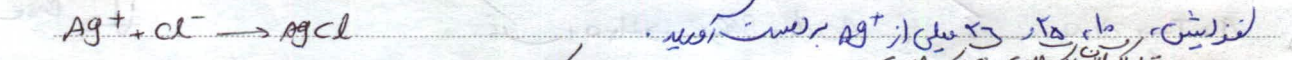
$$\% Fe (in sample) = 5.12 mL KMnO_4 \times \frac{0.0224 mmol MnO_4^-}{1 mL MnO_4^-} \times \frac{5 mmol Fe^{2+}}{1 mmol MnO_4^-} \times \frac{0.055847 g Fe^{2+}}{1 mmol Fe^{2+}} \times \frac{100\%}{1.1040 g Sample}$$

$$= 27.77\% \text{ for } Fe_2O_3 = 50.81\%$$

تیتراسیون براساس نوع واکنش که در آن می دهد آن را طبقه بندی می کنیم.



مثال) محلولی حاوی $AgNO_3$ 0.1 M + 50 mL 0.05 M NaCl. $K_{sp AgCl} = 1.8 \times 10^{-10}$ پس از افزودن 10 mL Ag^+ بر حسب درصد $AgCl$ محاسبه کنید.



1) 10 mL Ag^+ added $\rightarrow [Cl^-] = \frac{50 \times 0.05 - 10 \times 0.1}{50 + 10} = 0.025 M$ $[Ag^+][Cl^-] = 1.8 \times 10^{-10}$

از تشکیل $AgCl$ صرف نظر می کنیم $1.8 \times 10^{-10} = [Ag^+][Cl^-] \rightarrow [Ag^+] = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.025}$

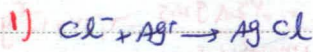
2) 10 mL $AgCl$ (نقطه رسوب) $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \rightarrow [Ag^+][Cl^-] \rightarrow [Ag^+] = \sqrt{K_{sp}}$

$\rightarrow [Ag^+] = 1.8 \times 10^{-5} \rightarrow PAg = 4.74$

۲) ۲۶ mL Ag^+ (تیتراسیون Ag^+) $[Ag^+] = \frac{1 \text{ mL} \times 0.1 \text{ M}}{50 + 26} = 1.32 \times 10^{-2} \Rightarrow pAg = 2.18$

تعیین نقطه پایان در تیتراسیون های رسوبی:

- ۱) Mohr method ۲) Volhard method ۳) Fajans method



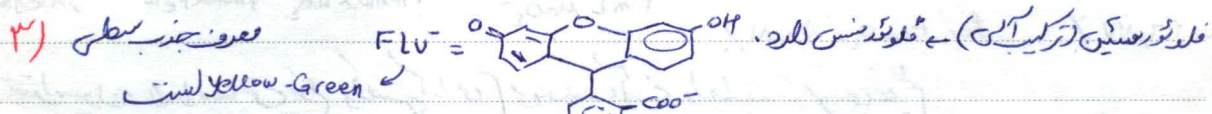
در این روش معرف CrO_4^{2-} است
 $Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4$ (قرمز قرمز)

PH خنثی است لگن PH $Ag_2O \leftarrow AgOH \leftarrow Ag_2O$ با PH $CrO_4^{2-} \leftarrow CrO_4^{2-}$ با PH
 نکته: در این حالت آن خنثی تیتراژ است



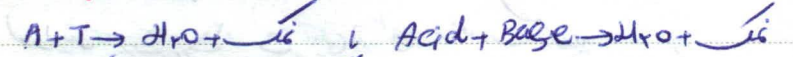
تیتراسیون Fe^{3+} است
 $Ag^+ + SCN^- \xrightarrow{Fe^{3+}} AgSCN \rightarrow FeSCN$ (تدفق خونین)
 $AgCl + SCN^- \rightarrow AgSCN + Cl^-$ (وقتی Ag^+ تمام شود)

راه ساده این است که رسوب را جدا کنیم قبل از افزودن SCN^-
 راه دیگر افزودن SCN^- نیتروبنزن بود که روی $AgCl$ باقی بماند

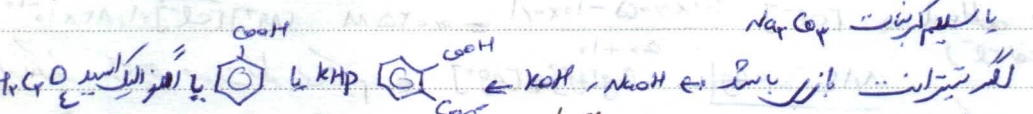


هنگامی که Flu^- جذب سطحی رسوب $AgCl$ می شود، قرمز رنگ می شود
 زرد - سبز $\rightarrow Flu^-$ جذب نمی شود \rightarrow قبل از ملاک
 نقطه اکر ملاک \rightarrow قد فوری رسوب $\rightarrow Flu^-$ رسوب

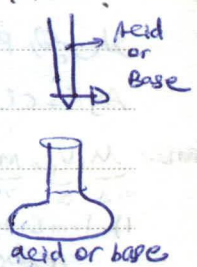
Chapter 14: principle of Neutralization titration



لگن تیتراسیون لیسیدی استفاده کنیم $\leftarrow HCl$ بهترین استاندارد لولید برای لیسیدها بور لگن $Na_2B_4O_7$



Acid-Base Indicators
 شناساگر لیسید باز
 $HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$ رنگ لیسید بازر زرد
 علامت تفاوت است



acidic form

Basic form



عمود هفتامی در نقطه یکپوشی ۵ برابر تغییر است چشم

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} \geq 10 \rightarrow \text{تغییر ناچیزی است}$$

تواند تغییر رنگ داشته باشد

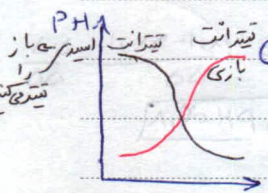
$$pH = pK_a + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

اگر pK_a شناخته شود و دانسته باشیم در این رخ بازه تغییر رنگ

if $pK_a = 5 \rightarrow pH = 4 - 6$

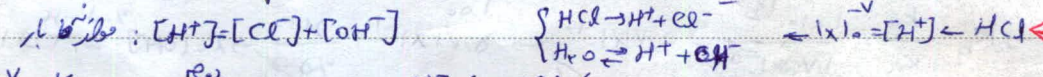
آن را به دست آوریم

عصاره کلم بالبو Indicator



در این بازه می توانیم از شاخص استفاده کنیم
تیتراسیون های لسیه و بازه
تیتراسیون اسید ضعیف با باز قوی

(A) تیتراسیون ۵۰ میلی لیتر ۰.۰۵ M HCl با سدیم ۱۰۰ میلی لیتر ۰.۰۵ M NaOH



$$[H^+] = 10^{-7} + \frac{K_w}{[OH^-]} \rightarrow [H^+] = 10^{-7} + \frac{10^{-14}}{[OH^-]}$$

نقطه ایزوله $V_p = 25 \text{ mL}$ $pH = 7$

1) 10 mL NaOH $C_{NaOH} = \frac{50 \times 0.05 - 10 \times 0.1}{50 + 10} = 2.5 \times 10^{-2} M \rightarrow pH = 12$

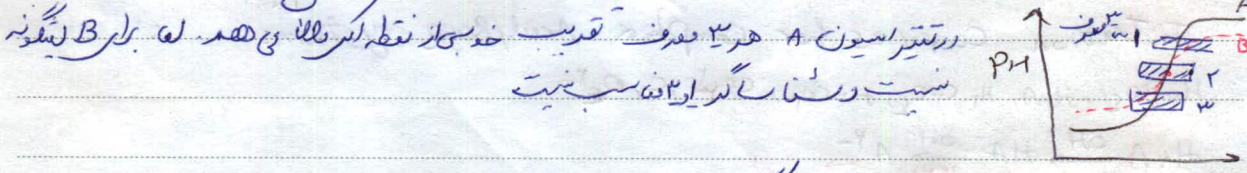
2) 25 mL $pH = 7$ $K_w = [H^+][OH^-]$

3) 25 mL $C_{NaOH} = \frac{10 \times 0.1}{50 + 25} = 1.33 \times 10^{-2} = [OH^-] \rightarrow pOH = 2.18 \rightarrow pH = 11.82$

(1) فنول فتالین
(2) برنولین
(3) متیل سبز

(B) ۵۰ میلی لیتر ۰.۰۵ M HCl با ۵۰ میلی لیتر ۰.۰۵ M NaOH

چند ترکیب به با تغییر کند، pH قبل و بعد از نقطه ایزوله تفاوت است



هر چه sharp صغیر باشد A بزرگتر باشد و انتخاب نمودن است

دانشگاه لاندن عنوان شد اگر تیتراسیون ۵۰ mL ۰.۰۵ M HCl با ۵۰ mL ۰.۰۵ M NaOH

$pH = 12 \Rightarrow pOH = 2 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-2}$ $V_{eq} = 50$

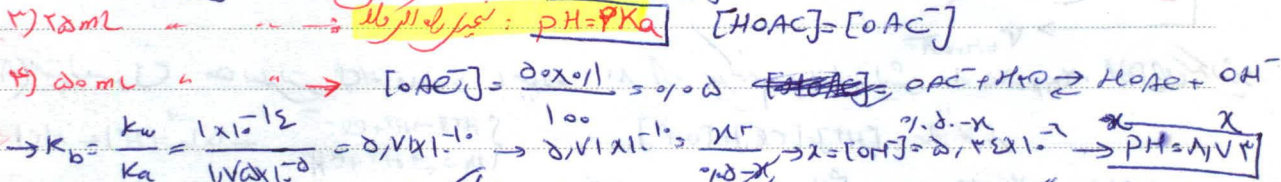
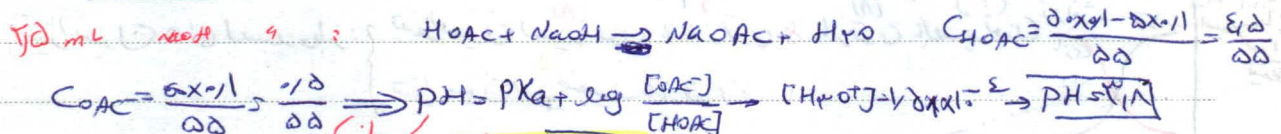
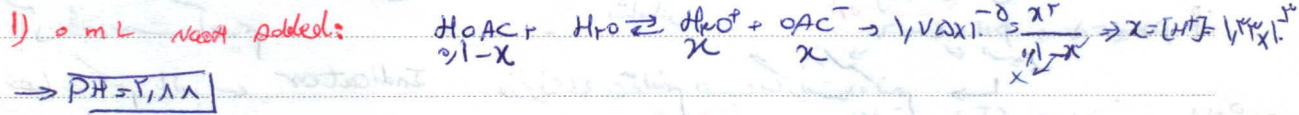
$OH^- \text{ غلظت} = \frac{0.05 \times V_b - 0.05 \times 50}{50 + V_b} = 10^{-2} \Rightarrow V_b = 50.18$

$T.E = \frac{V_{end\ point} - V_{eq\ point}}{V_{eq\ point}} = \frac{50.18 - 50}{50} \times 100 = 0.36\%$

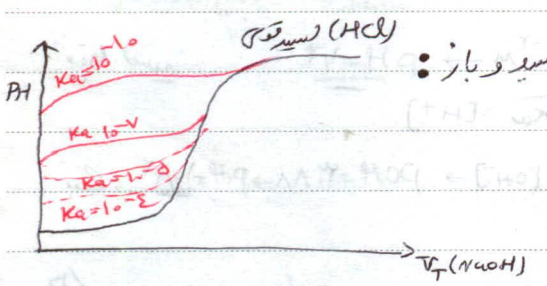
weak acid with strong base:

Ex) 50 mL HOAc 0.1M + NaOH 0.1M ... 50 mL added

M1V1 = M2V2 -> Veq = 50 mL



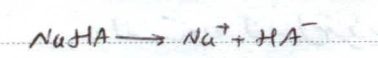
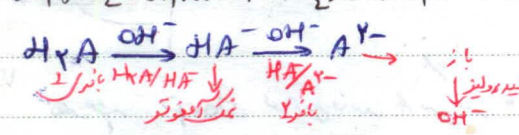
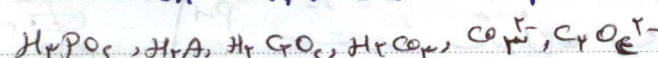
4) 75 mL NaOH: ...



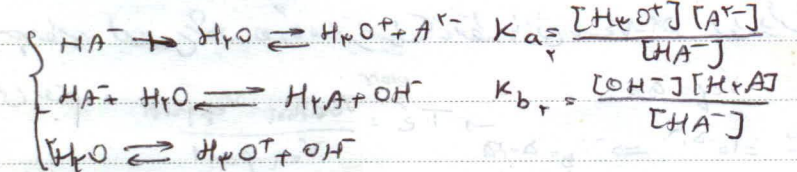
اثر ثابت های تفکیک ... اثر ثابت های تیتراسیون ...

PH, 1, 27

Titration curves for complex Acid/Base system:



نحوه ی تیتراسیون PH NaHA



پایه ی ضعیف

mass balance: $[Na^+] = [HA^-]$ $[Na^+] = [A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A]$

charge balance: $[Na^+] + [H_2PO_4^-] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]$

$[H_2PO_4^-] = [A^{2-}] - [HA^-] + [OH^-] = K_{a1} \frac{[HA^-]}{[H_2PO_4^-]} - \frac{[HA^-][H_2PO_4^-]}{K_{a1}} + \frac{K_w}{[H_2PO_4^-]}$

$[H_2PO_4^-]^2 = K_{a1}[HA^-] - \frac{[HA^-][H_2PO_4^-]}{K_{a1}} + K_w \Rightarrow [H_2PO_4^-] = \sqrt{\frac{K_{a1}[HA^-] + K_w}{1 + \frac{[HA^-]}{K_{a1}}}}$

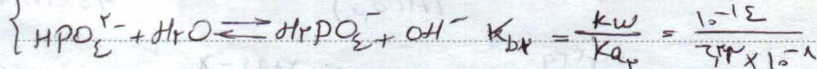
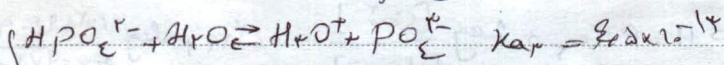
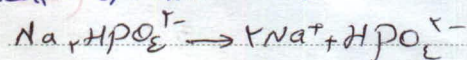
* $[HA^-] \approx C_{HA^-}$

$[H_2PO_4^-] = \left(\frac{K_{a1}C_{HA^-} + K_w}{1 + \frac{C_{HA^-}}{K_{a1}}} \right)^{1/2}$

if $K_w \ll K_{a1}C_{HA^-} \Rightarrow [H_2PO_4^-] = \sqrt{K_{a1}C_{HA^-}} \Rightarrow pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$

$K_{a1} = 7.1 \times 10^{-8}$

$K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$

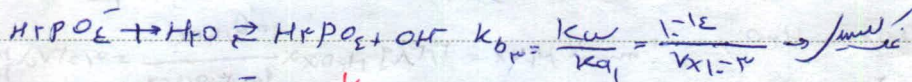
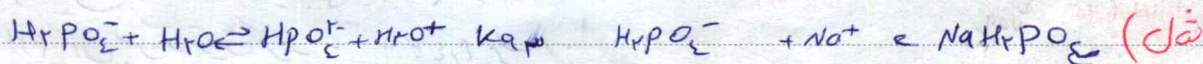


$[H_2PO_4^-] = \left(\frac{K_{a1}C_{HPO_4^{2-}} + K_w}{1 + \frac{C_{HPO_4^{2-}}}{K_{a1}}} \right)^{1/2}$

$[H_2PO_4^-] = \sqrt{\frac{K_{a1}[HA^-] + K_w}{1 + \frac{C_{HA^-}}{K_{a1}}}} \quad \frac{K_{a1}}{K_{a1}} \Rightarrow [H_2PO_4^-] = \left(\frac{K_{a1}C_{HPO_4^{2-}} + K_w}{1 + \frac{C_{HPO_4^{2-}}}{K_{a1}}} \right)^{1/2}$

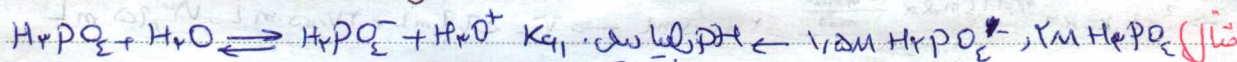
$[H_2PO_4^-] = \left(\frac{7.1 \times 10^{-8} \times 0.1 + 10^{-14}}{1 + \frac{0.1}{7.1 \times 10^{-8}}} \right)^{1/2} = 1.1 \times 10^{-4}$

if $pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} \Rightarrow [H_2PO_4^-] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} = 1.1 \times 10^{-4}$



$[H_2PO_4^-] = \left(\frac{K_{a1}C_{H_2PO_4^-} + K_w}{1 + \frac{C_{H_2PO_4^-}}{K_{a1}}} \right)^{1/2} = \left(\frac{7.1 \times 10^{-8} \times 0.01 + 10^{-14}}{1 + \frac{0.01}{7.1 \times 10^{-8}}} \right)^{1/2} = 1.2 \times 10^{-4}$

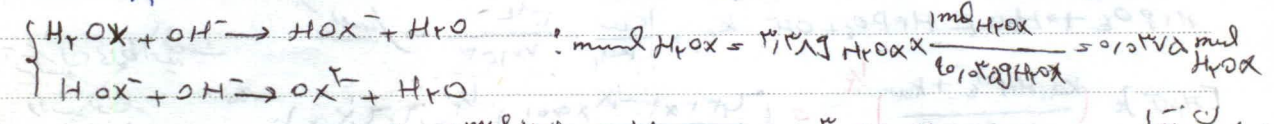
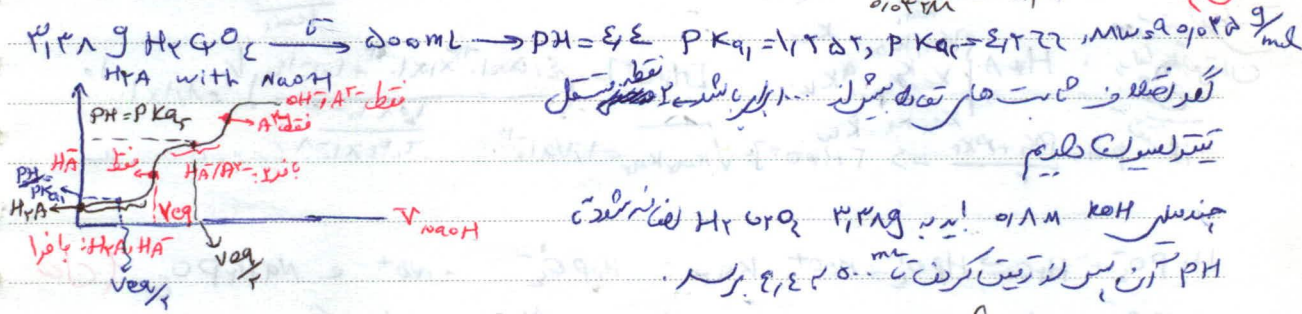
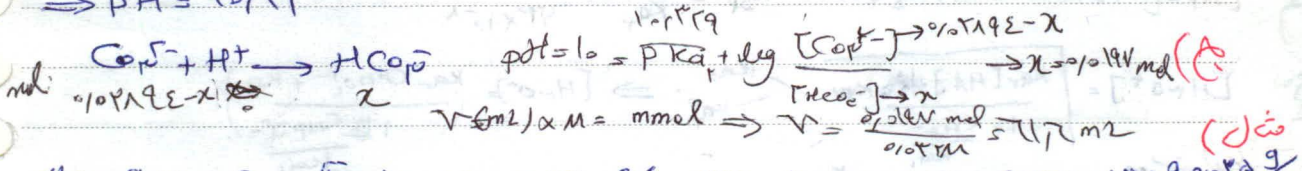
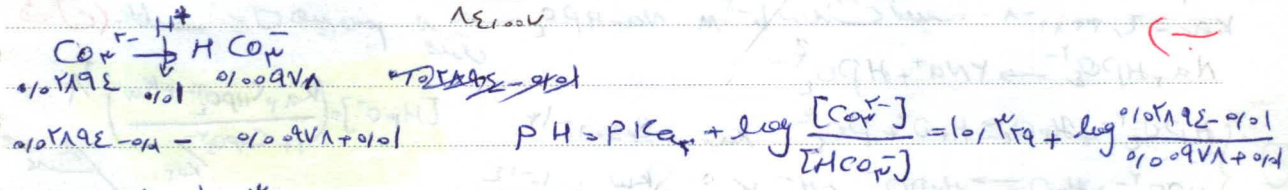
Buffer solution involving polyprotic Acid:



$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$ $\rightarrow [H_3O^+] = 9,8 \times 10^{-4}$
 $K_{a2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$ $\rightarrow [H_2PO_4^-] = 1,2 \times 10^{-4}$
 $K_{a3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$

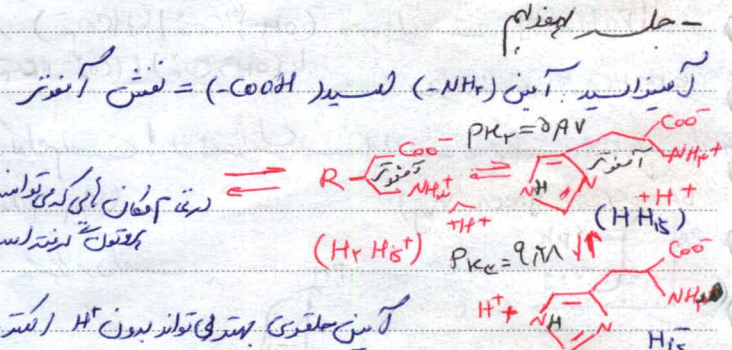
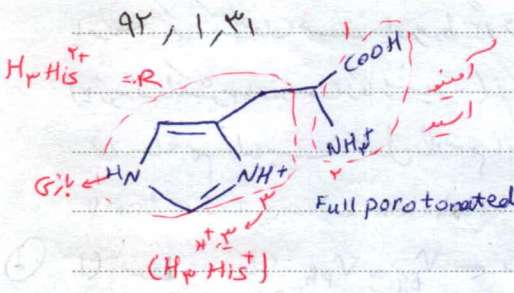
مثال: 500 ml $0,1\text{ M}$ H_3PO_4 با $NaOH$ (فصل اول) $K_{a1} = 10^{-3}$ $K_{a2} = 10^{-7}$ $K_{a3} = 10^{-12}$
 برآورد می شود (چند میلی لیتر HNO_3 $0,5\text{ M}$ در 1 M HCl با 10 ml H_2O حل می شود) $pH = 1,0$
 $pK_{a1} = 3,0$ $pK_{a2} = 7,0$ $pK_{a3} = 12,0$

$pH = pK_{a1} + \log \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$
 $\Rightarrow 1,0 = 3,0 + \log \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$
 $\Rightarrow \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 10^{-2}$



$2 \text{ ml } 0,1 \text{ M } KOH = 0,2 \text{ mmol } KOH$
 $0,2 \text{ mmol } KOH \times \frac{1 \text{ mmol } KOH}{1 \text{ mmol } H_2CO_3} \times \frac{1 \text{ L}}{0,1 \text{ M } KOH} \times \frac{10^3 \text{ ml } KOH}{1 \text{ L}} = 20 \text{ ml}$

$pH = pK_{a2} + \log \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 10,33 + \log \frac{x}{0,347 - x} = 10,33$
 $\Rightarrow x = 0,173 \text{ mmol}$
 $? \text{ ml } KOH = \frac{0,173 \text{ mmol} \times 10^3 \text{ ml}}{0,1 \text{ M}} = 173 \text{ ml}$
 $\Rightarrow V = 20 \text{ ml} + 173 \text{ ml} = 193 \text{ ml}$

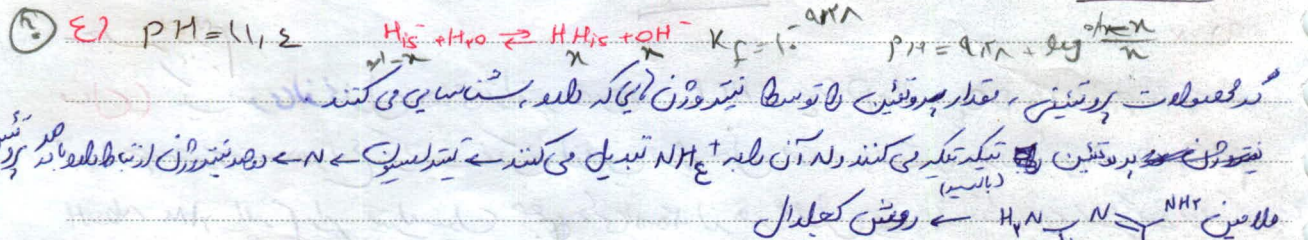


مثال) 0.1 M His⁻ 0.1 M HHis 0.1 M H₂His²⁺ 0.1 M H₃His³⁺ کل PH کجاست

1) 0.1 M H₂His²⁺ → H₂A ⇌ H⁺ + H₂A⁻ ⇒ 10^{-1.7} = $\frac{x^2}{0.1-x}$ ⇒ x = [H⁺] = 3.9 × 10⁻² ⇒ PH = 1.41

2) 0.1 M H₂His²⁺ → K_{a1}, K_{a2} [H⁺] = $\sqrt{\frac{K_{a1} \times K_{a2} \times C + K_{a1} K_{a2}}{K_{a1} + C}}$ ⇒ PH = 1.22}

3) 0.1 M HHis⁺ → K_{a1}, K_{a2} PH = 1.22}



chapter 16

مثال) 1.219 N از نمک سدیم اسید بلر اندازه گیری مقدار پروتئین با روش جلالک

مقدار HCl نیتروژن توسط اسید نیتروژن

بگشاید لیست

0.10602 M KOH × 3.97 mL

0.159 M HCl

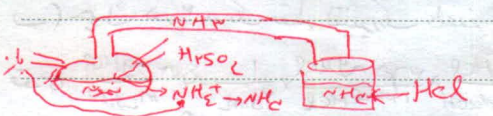
0.1 N ~ 5.7% Protein

mmol HCl = 5.0 mL × 0.0589 $\frac{\text{mmol}}{\text{mL}}$ = 0.2945

mmol NaOH = 3.97 mL × 0.10602 = 0.4209

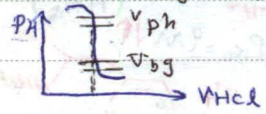
mmol NH₄⁺ = 0.2945 - 0.4209 = -0.1264

N = $\frac{\text{g N}}{\text{g sample}}$ × 100 = $\frac{1.0125 \text{ mmol NH}_4^+ \times \frac{1 \text{ mmol N}}{1 \text{ mmol NH}_4^+} \times \frac{0.014007 \text{ g N}}{1 \text{ mmol N}}}{0.1719 \text{ g}} \times 100 = 2.13\%$

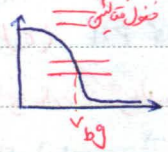


Alkalinity \rightarrow قلیت $(OH^- + CO_3^{2-} + HCO_3^-)$ یا مربوطه های آن هستند یا موجودات آن سازگار
 یا (OH^-, CO_3^{2-}) یا (CO_3^{2-}, HCO_3^-) یا (OH^-, HCO_3^-) یا $(OH^-, CO_3^{2-}, HCO_3^-)$ (یا گونه های دیگر در صورت لزوم)

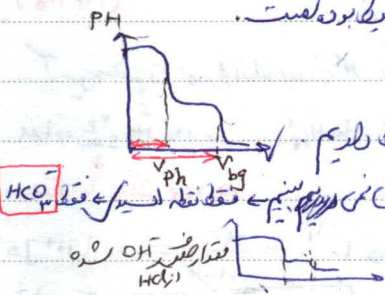
بی ضمیمه قلیت محلول با سیم ناسرند که کم است! از ۲ تیتراسیون متوالی استفاده می کنند (Asidic indicator)
 bromo cresol green (V_{bg}) \leftarrow Basic Indicator (۲) phenolphthalein (V_{ph})



۱) نقطه ۱: $V_{bg} = V_{ph}$ نقطه OH^- در محلول بوده است. حجم تغییر رنگ هر ۲ آن با هم برابر است.



۲) نقطه ۲: $V_{ph} = \frac{1}{2} V_{bg}$ نقطه CO_3^{2-} در محلول داریم.



۳) نقطه ۳: $V_{bg} \neq 0$, $V_{ph} = 0$ با فصل نقطه این تیتراسیون می بینیم \leftarrow نقطه HCO_3^- در محلول داریم.

۴) نقطه ۴: $V_{ph} > \frac{1}{2} V_{bg}$ نقطه $CO_3^{2-} - OH^-$ در محلول داریم.

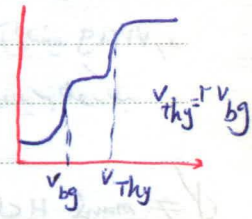
۵) نقطه ۵: $V_{ph} < \frac{1}{2} V_{bg}$ نقطه HCO_3^- و CO_3^{2-} در محلول داریم.

۲, ۲, ۲

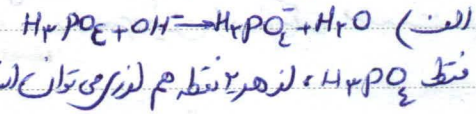
مثال) یک سری از محلول های تولید شده HCl و $H_2PO_4^-$ و NaH_2PO_4 چه صورت
 مجزا چه هم صورت هر نوع ترکیب ممکن از این محلول شده باشد داده ای مربوط به حجم

$NaOH$ $1M$ از $25ml$ برای تیتراسیون حجمی $25ml$ از هر محلول و آن نقطه پایانی تیتراسیون بود و کردند
 ۲) نقطه پایانی تیتراسیون (بازر) داده شده است ترکیب هر محلول و می باشد مقدار $25ml$ از
 آن در حل شده و در حسب میلی گرم محلول باقی سبب کنید.

الف	ب	ج	د	ه
29.18	32.35	51.0	21.27	16.02
41.75	32.35	21.25	45.10	47.15



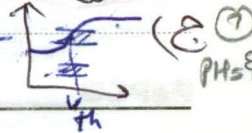
$V_{ph} = 2V_{bg}$, $V_{bg} = 2V_{ph}$



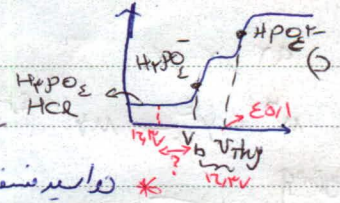
تقریباً: $mg H_2PO_4^- = 29.18 mL NaOH \times \frac{0.1 mmol NaOH}{mL NaOH} \times \frac{1 mmol H_2PO_4^-}{1 mmol NaOH}$
 $\times 97.99 mg H_2PO_4^- \times \frac{1}{25 mL} = 11.18 mg H_2PO_4^-$ در این محلول

ب) چون هر ۲ در یک نقطه تغییر رنگ طعمه یعنی شارب باید آنتی ریزا باشد که هر ۲ تغییر رنگ در صفت \leftarrow سید
 $V_{bg} = V_{ph} \Rightarrow HCl \Rightarrow 32.35 mL NaOH \times \frac{0.1 mmol NaOH}{mL NaOH} \times \frac{1 mmol HCl}{1 mmol NaOH} \times \frac{36.46 mg HCl}{1 mmol HCl} \times \frac{1}{25 mL} = 4.97 mg HCl$ در این محلول

ج) $21.25 mL NaOH \times \frac{0.1 mmol NaOH}{mL NaOH} \times \frac{1 mmol NaH_2PO_4}{1 mmol NaOH} \times \frac{1}{25 mL} = 17.85 mg NaH_2PO_4$ در این محلول



$$V_{eq} > \frac{1}{2} V_{thy} \Rightarrow H_2PO_4^- + HCl \quad V_1 = 28.2V \quad V_2 = 48.1$$



$$48.1 - 28.2 = 19.9 \text{ mL} \quad H_2PO_4^- \text{ سم } HCl \text{ حجم } Eq_1 = 2(19.9) = 39.8$$

* دوايد سفيد به دليل Ka و سايب رهاين، تيز ۲ نقطه لگن ملان مي بينم.

$$\left(\frac{19.9 \text{ mL} \times 0.1 \text{ mmol OH}^-}{1 \text{ mmol HCl}} \times \frac{2 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mmol HCl}} \times \frac{1}{2 \text{ mmol}} \right) = \dots$$

$$[H_2PO_4^-] = 1.45 \text{ mmol/L} \quad H_2PO_4^- = 14.5 \text{ mg/L}$$

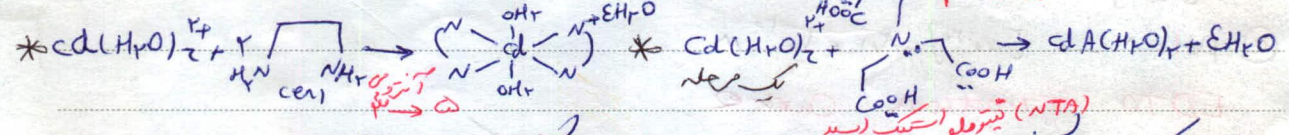
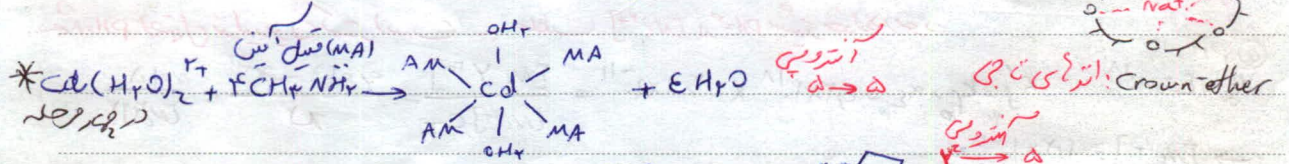
Chapter IX Complexometric Titration

ترکيب کمپلکس لگن يا چندين لگن + يك چندين لگن تشكيل شده است. لگن به عنوان يا اتم هاي گفته مي شود که بتوانند زنجير لگندون آرزوشان را در اختيار آورند. لگن هاي فذ مرکزي قدرتي بسيار زياد دارند.

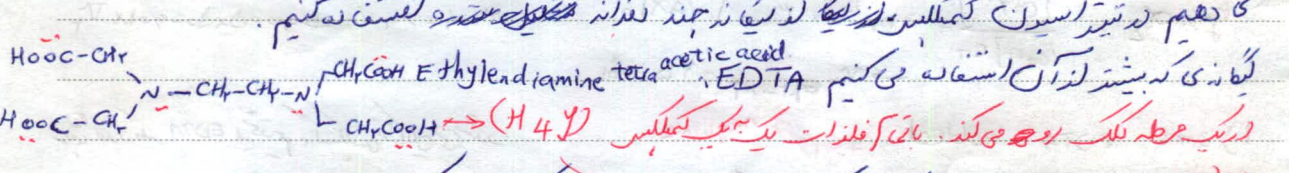


Signands:!! mono dentate (لگن يک: NH_3, Cl^-, Br^-) ۲) bidentate (لگن دو: $(NH_2)_2$)

chelating agent ۳) multi dentate → chelate مي ويند



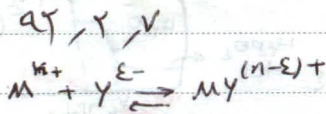
لگن ۳ و لگن ۲ نقطه آتامي تقويت لگن order هستند (لگن هاي آتامي قوت مند). $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ و لگن ۳ هم ΔG و لگن ۲ هم کمتر تراز قوت است. لگن کينتيک و لگن تيرمديک سريع با شد \leftarrow ترجيح مي دهيم در تير استون کمپلکس لگن ۳ لگن ۲ چندين لگن ۲ استفاده مي کنيم.



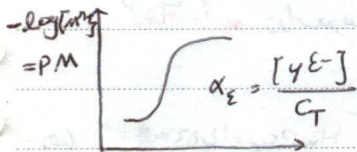
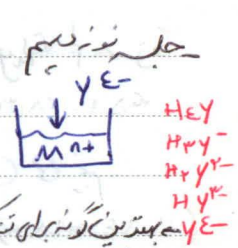
ي هکس لگن به صفت تجارتي EDTA وجود دارد. Na_2H_2Y در بي بي بي مي بينم که PH مي تواند نقش مؤثري در پيرفت و لگن داشته باشد. $[H_2Y]^{2-} + M^{n+} \rightleftharpoons MY^{(n-2)} + 2H^+$ در ترجيح مي دهيم EDTA لگن PH هاي بازي استفاده کنيم.

$$\alpha_Y = \frac{[Y^{4-}]}{[Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]} = C_T = \text{مخلوط EDTA کمپلکس شده}$$

در PH EDTA لگن



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



Conditional formation constant

بهترین شرایط برای تشکیل کمپلکس
تحت تشکیل مشروط

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

$$K'_f = K_f \alpha_E = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}] C_T}$$

در یک pH داده شده
K'_f تحت Conditional constant

$PH=8, PH=3 \rightarrow NiY^{2-}$ تحت تجزیه ای
0.015 M

غلظت قابل رد کلید $[Ni^{2+}]$
می سنجند $K_f = 4.2 \times 10^{11}$

در pH=1 $\alpha_E = 5.4 \times 10^{-10}$ در pH=3 $\alpha_E = 2.5 \times 10^{-11}$
در pH=8 $\alpha_E = 0.015$
در pH=3 $\alpha_E = 2.5 \times 10^{-11}$
در pH=8 $\alpha_E = 0.015$

@ pH=3 $K_f = 4.2 \times 10^{11}$

$$K'_f = K_f \alpha_E = 4.2 \times 10^{11} \times 2.5 \times 10^{-11} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}] C_T} = \frac{0.015 - x}{x} = \frac{0.015}{[Ni^{2+}]}$$

$\rightarrow [Ni^{2+}] = 1.2 \times 10^{-6} M$
 @ pH=8 $\rightarrow [Ni^{2+}] = 1.1 \times 10^{-10} M$

EDTA Titration Curve

Ex) 20 mL 0.005 M $Ca^{2+} \rightarrow$ 0.01 M EDTA
 PCa: 2 mL, 10 mL, 20 mL EDTA

@ pH=10 $\alpha_E = 0.015, K_f CaY^{2-} = 2.5 \times 10^{10}$

$$K_f \alpha_E = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}] C_T} = 2.5 \times 10^{10} \times 0.015 = 3.75 \times 10^8$$

 $M_1 V_1 = M_2 V_2 \rightarrow 0.005 \times 20 = 0.01 \times V_2$
 $\rightarrow V_2 \text{ Eq. Point} = 20 \text{ mL}$

1) 20 mL EDTA added $+ST \rightarrow$ negligible

$$[Ca^{2+}] = \frac{5 \times 0.005 - 5 \times 0.01}{5} = 2.5 \times 10^{-6} \rightarrow PCa = \log(2.5 \times 10^{-6}) = 5.6$$

2) 10 mL EDTA $CaY^{2-} \rightleftharpoons Ca^{2+} + Y^{4-}$

$$[CaY^{2-}] = \frac{5 \times 0.005}{5} = 0.005 M$$

$$K'_f = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}] C_T} = \frac{0.005}{[Ca^{2+}] \cdot 5}$$

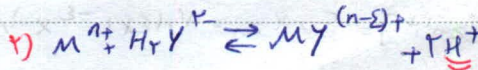
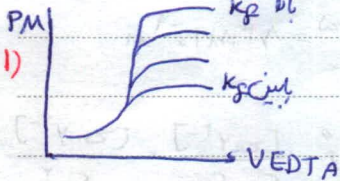
 $3.75 \times 10^8 = \frac{0.005}{[Ca^{2+}] \cdot 5} \Rightarrow [Ca^{2+}] = 2.6 \times 10^{-6} \rightarrow PCa = 5.58$

3) 20 mL EDTA $[CaY^{2-}] = \frac{5 \times 0.005}{5} = 0.005 M$

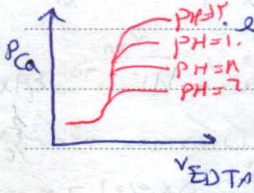
$$C_T = \frac{1 \times 0.01}{2} = 0.005 M$$

$$1,175 \times 10^{-5} = 0,0002289 \Rightarrow [Ca^{2+}] = 1,175 \times 10^{-5} \Rightarrow PCa = 1,175$$

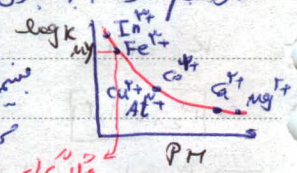
مؤثر شکل معضرتیتراسیون تشکیل کمپلکس EDTA (1) تشکیل Complex



لگد K_f، EDTA، پیدایمان باشد قدرت چندان نمی کند که در همه موارد

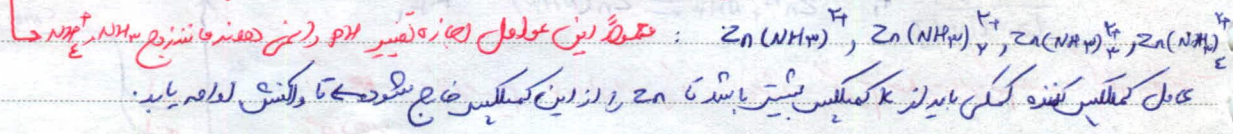


کارتی شود به عبارت تنظیم pH بر این فلزاتی است پیدایمان کند که کمتری EDTA در pH پایین
پسندید که در آن دوران کبیر کبیر موفق انجام شود و نشان می دهد



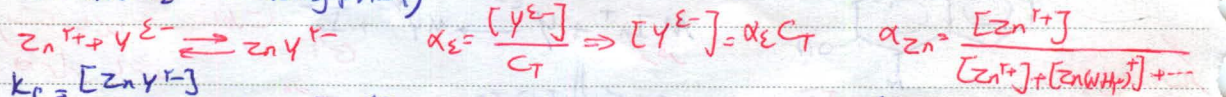
بعضی از یون ها در pH رسوب می دهند (1) pH را باید کنترل کنیم Auxiliary Complexing Agent

لحانه نمی دهد به تشکیل کمپلکس یون به صورت کمپلکس در پی آید



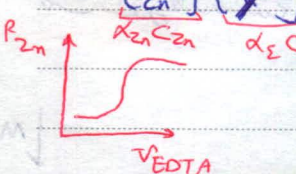
92/2/9

مثال (فصل 1) 0,0505 M Zn²⁺ در 10 mL EDTA 0,1 M (20, 20, 20 mL) در 0,1 M NH₄⁺ در 10 mL (pH=9) در 0,1 M NH₃ در 10 mL



$$K_f = \frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn^{2+}][Y^{4-}]}$$

غلظت کل Zn²⁺ که EDTA کمپلکس کرده C_{Zn} = [Zn²⁺] + [Zn(NH₃)₄²⁺] + ...
برای غلظت [Zn²⁺] باید با معادله را هم حل کنیم.



$$\alpha_{Zn} = \frac{1}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 + \beta_3[NH_3]^3 + \beta_4[NH_3]^4}$$

تقریب $K_f'' = K_f \times \alpha_{Zn} \times \alpha_4 = \frac{[ZnY^{2-}]}{C_{Zn} C_T}$ در این سوال: $\alpha_4 = 0,01 \times 10^{-2}$, $\alpha_{Zn} = \frac{1}{1+12}$

$\beta_1 = 1,72 \times 10^2$ $\beta_2 = 3,12 \times 10^4$ $\beta_3 = 7,12 \times 10^7$ $\beta_4 = 1,12 \times 10^{10}$ $K_f'' = 1,175 \times 10^{-5} \times 1,175 \times 10^{-5} \times 0,01 \times 10^{-2} = 1,9 \times 10^{-10}$

چون غلظت Zn بسیار پایین است و [NH₃] بسیار زیاد است و حتی اگر Zn را کمپلکس کند از هم غلظتش تغییر زیادی نمی کند

$V_{eq} = 20 \text{ mL}$

$\Rightarrow 20 \text{ mL EDTA added: } \frac{20 \times 0.01 - 20 \times 0.01}{V_0} \Rightarrow V_1 \times 10^{-5} \text{ M} = C_M$

$\rightarrow \alpha_{Zn} = \frac{[Zn^{2+}]}{C_M} \Rightarrow [Zn^{2+}] = C_M \alpha_{Zn} = V_1 \times 10^{-5} \times 1/1.1 \times 10^{-2} = 1.1 \times 10^{-9} \text{ M}$

$\Rightarrow P_{Zn} = 11.2$

$\Rightarrow 20 \text{ mL EDTA added } ZnY^{2-} = \frac{20 \times 0.01}{V_0} = 0.002 \text{ M} \quad K_f'' = \frac{[ZnY^{2-}]}{C_M C_T} = \frac{[ZnY^{2-}]}{C_M^2}$



$K_f'' = 1.9 \times 10^{10} = \frac{0.002}{C_M^2} \Rightarrow C_M = \sqrt{0.002 / 1.9 \times 10^{10}} = 1.1 \times 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow [Zn^{2+}] = C_M \alpha_{Zn} = 1.1 \times 10^{-5} \times 1/1.1 \times 10^{-2} = 1.1 \times 10^{-7} \text{ M}$

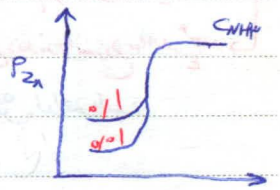
$\Rightarrow P_{Zn} = 11.2$

$\Rightarrow 30 \text{ mL EDTA added: } [ZnY^{2-}] = \frac{20 \times 0.01}{30} = 0.0013 \text{ M} \quad C_T = \frac{20 \times 0.01}{30} = 0.0013 \text{ M}$

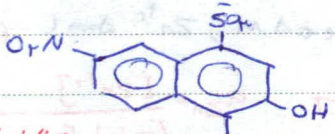
$K_f'' = \frac{[ZnY^{2-}]}{C_M C_T} \Rightarrow C_M = \frac{0.0013 \times 10^{-3}}{1.9 \times 10^{10} \times 0.0013 \times 10^{-2}} = 2.7 \times 10^{-10} \text{ M} \Rightarrow [Zn^{2+}] = 2.7 \times 10^{-10} \times 1/1.1 \times 10^{-2} = 2.7 \times 10^{-8} \text{ M}$

* $\alpha_{Zn} = \frac{[Zn^{2+}]}{[Zn^{2+}] + [Zn(NH_3)^+ + [Zn(NH_3)_2^{2+}] + \dots} = \frac{[Zn(NH_3)_2^{2+}]}{[Zn^{2+}][NH_3]^2} = K_f \quad Zn^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_2^{2+} \quad K_f$

نظر به زیادگی یون آمونیاک، گرم خیلی خیلی کم بستن کم کم Zn می شود.

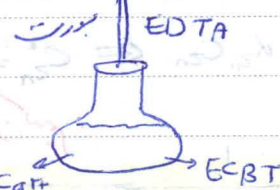
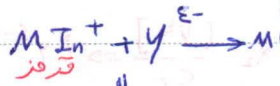


Indicators for EDTA Titration:



بر عنوان شناسگر

کاتیون -
انمیونیون -
T -
فردکایه

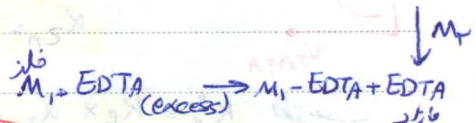


فرم آن لادو که کمپلکس شده این موجود قفوت است
بلر شناسایی رنگ مختلف
اید و بلر باشد

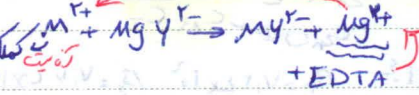
تست شکل EDTA شناسگر

1) Direct titration

2) Back-titration



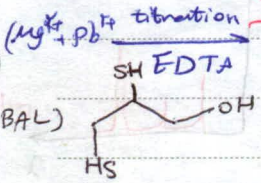
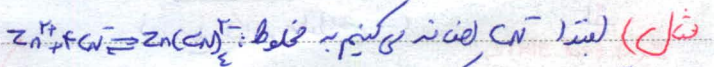
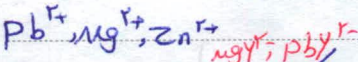
3) Displacement titration



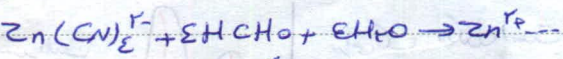
M₁, M₂, M₃

ی فلز استوار کننده ← M₂, M₃, M₁ (م₁ را می بیند)

استوار کننده + فلز + EDTA



Mg²⁺ و Pb²⁺ با یون کربن و کلسیم با CN⁻ نمانده و محلول می کنند. EDTA تیترو می کنیم. BAL reagent بنام BAL و الفضة می کنند. این BAL را می بیند (Pb²⁺)
در کمپلکس می کند و ۷⁺ آرزو شود. ۷⁻ کرده شده با Mg²⁺ تیترو می شود.



سیس HCHO است که می کشد.

Zn²⁺ را می کشد و با EDTA تیترو می کنند. برای هر ۳ این را تعیین می کنیم.

مثال) هر قطره آب شربت EDTA غلظت ۰.۰۱ M در pH=۱۲ در حضور بورکاید تیترو شود. برای رسیدن به نقطه پایان ۱۲.۵ ml EDTA لازم است. اگر ۱۰۰ ml دیگر از این آب شربت در حضور EDTA تیترو شود، ۱۸.۲۲ میلی لیتر EDTA نیز لازم است. غلظت Ca²⁺ و Mg²⁺ در آب شربت P مشرف



@ pH=12 → mmol Ca²⁺ = 12.5 × 0.01 = 0.125 mmol Ca²⁺ = $\frac{0.125 \text{ mmol}}{100 \text{ mL}} = 1.25 \times 10^{-4} \text{ M}$

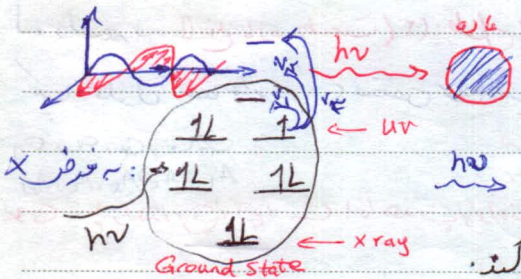
@ pH=10 → mmol Ca²⁺ + mmol Mg²⁺ = 18.22 × 0.01 = 0.1822 → 0.1822 - 0.125 = mmol Mg²⁺

÷ 100 = 8.77 × 10⁻⁵ M

جایگاه رنگ

Introduction to spectroscopy:

UV-Visible Spectroscopy: روش هایی که ما بر همگش نورالکترومغناطیس با ما در بررسی می کنیم



X-ray: الکترون ها لایه ها داخلی به همگش نشان می دهد.
UV-Visible: الکترون های لایه با لانس
مثال:
فداینده نشانی که نیند می بیند نیست

فلسفه است همچنین دلیل نماند به همگش را جذب کند.

همه چیز یک رنگ می شود! هر چه طول موج ها را جذب می کند، هر چه چیز دیده می شود!
جذب را می بیند هم می شود که گذار انرژی هم فرکانس وجود داشته باشد

second excited state

1
1L 1L
1L 1L
1L
First excited state

بر این فرآیند جذب یا absorption می گویند

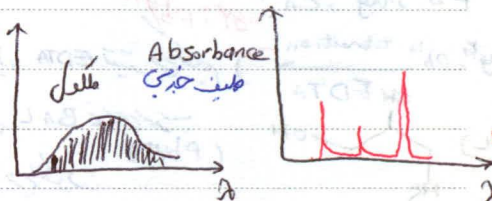
طیف نوری است از تابش جذب نشد یا برگزیده شده توسط مادهی گذرانوری

(عدد موج، فرکانس، طول موج)

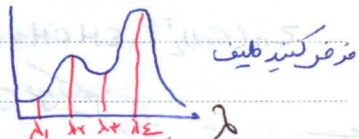
Excited state
 $E_{atom} = E_{elect.}$ انرژی سطح الکترونی

$E_{mole} = E_{elec} + E_{vib} + E_{rot}$

سطح الکترونی ارتعاشی چرخشی



برای یک مادهی مایع است
نشان دهنده ناپدید شدن فرکانس جذب

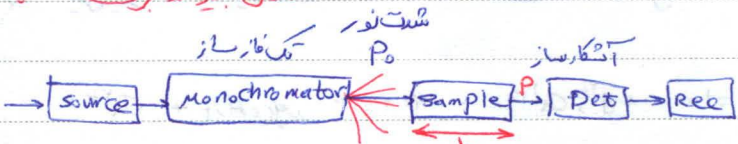


در این پایین با اینکه انرژی زیاد بوده اما جذب نمی آید از آنجایی که هم انرژی با آن سازگار است!

می خواهیم رابطه جذب و غلظت را می خواهیم بدست آوریم

Beer-Lambert Law: قانون بیر لامبرت

uv-Vis spectrometer:



شدت عبور از sample کم می رود چون جذب انجام داده است آشکار ساز P و P_0 را اندازه می گیرد

لور و بر قدرت مقیم نیتروژن اندازه گیری باید تبدیل به انرژی الکترونی یا گرایی می شود

هر چه غلظت کمتر باشد عبور بیشتر است به بیشتر عبور می کند
Transmittance = عبور = $\frac{P}{P_0}$
absorbance = جذب = $-\log T = -\log \frac{P}{P_0} = \epsilon b c$ غلظت (mol/L) × طول (cm)

(منفی خاوشی) طول سیدوز جذب طولی (mol/cm) = $(lit) = \frac{lit}{mol \cdot cm}$

نشان دهنده شدت جذب است ϵ قابل یک گونه در جذب یک طول موج خاص $A = \epsilon b c$

که وابسته به (۱) نوع ماده (طبیعت) (۲) طول موج (۳) محیط

یک محلول استاندارد C_1 مقصود بری داریم ϵ بدست می آید! (در نمونه استاندارد بری داریم)



در λ_{max} شدت جذب بیشتر است
 C_1, C_2, C_3, C_4, C_5
 A_1, A_2, A_3, A_4, A_5
 $\epsilon \times$ بر اعتبار بیشتر است اما جذب با رانندگی است مقادیری

جله سیت و دهم

۹۲، ۲، ۲۱
 $A = \epsilon b c$ غلظت
 طول مسیر جذب جذب غلظت

$\epsilon = \text{Molar absorptivity - extinction coefficient}$

(۱) استاندارد از منحنی کالیبراسیون
 (Calibration curve)

راه های اندازه گیری غلظت توسط روش کربن سنجی

(۲) استاندارد در روش افزایش استاندارد
 (Standard Addition method)

نمای پارامتر مؤثر جذب را برای سیستم مورد نظر بهینه می کنیم. زیرا جذب ما کمترین مقدار را داشته باشد و حساسیتش بیشتر می شود. μ, T, μ, P, T غلظت و کنتش در

اندازه گیری آهن در نمونه را دقیقاً توسط روش اسپکترو فتو متری.



آنهاست که در نه تعیین فنانش هستیم یا خودش جذب دارد یا ندارد. اگر داشت که هیچ

گرفته توسط واکنش در آن را تبدیل به ماده ای با قابلیت جذب می کنیم. مثلاً Fe^{3+} در ناحیه

Visible جذب بسیار ضعیفی دارند. مثلاً Fe^{3+} تیوسیانات Fe^{3+} بقدر خوبی می کند. فنانش در این $Fe^{2+} + 3 \text{ phen} \rightarrow Fe(\text{phen})_3^{2+}$ λ_{max} 510 nm A 510 nm

معمولاً Reagent با حساسیت کافی برای Fe^{2+}

ها را به تبدیل کند. هر چه Fe^{2+} بیشتر و کمپلکس رنگی بیشتر به رنگ محلول قوی تر

باید وقت داشته باشیم خود واکنش دهنده در این ناحیه جذب نداشته باشد. اگر جذب داشته باشد باید خود

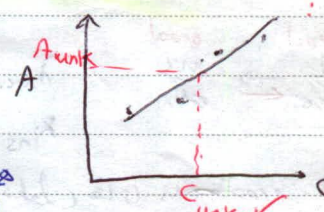
فنانش در این ماده نگاه قرار دهیم. فنانش جذب A_1 خود نمونه + فنانش در این A_2

جذب توسط آهن: $A_1 - A_2$

در اینجه نیز Blank داریم، گونای که هر ماده را دارد به جز آنست $A_{corrected} = A_{total} - A_{Blank}$

منحنی کالیبراسیون:

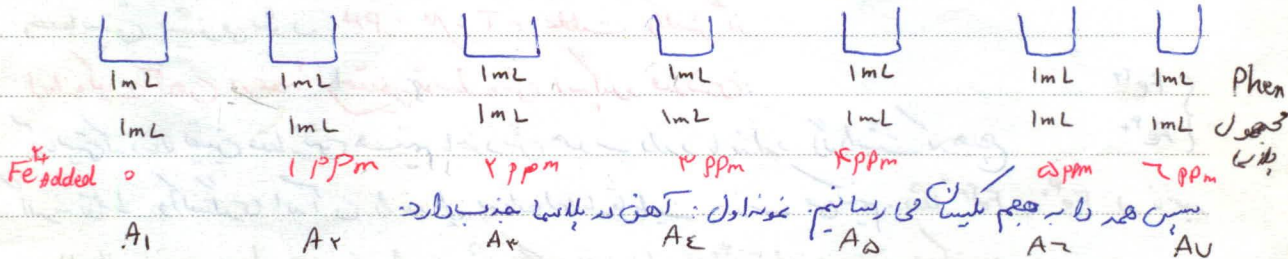
۱ mL phen ۱ mL phen ۱ mL phen ۱ mL phen ۱ mL phen ۱ mL phen
 Fe^{2+} ۹۰ ppm ۱ ppm ۲ ۳ ۴ ۵
 $A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6$
 هر ی رینج جذب هسته Corrected
 فرض کنیم غونای داریم $\begin{cases} Fe^{2+} \\ Fe^{3+} \\ Fe_{total} \end{cases}$
 همانند با Fe^{2+} به دست می آوریم. با یک ماده ای گشته آهن را Fe^{3+} تبدیل می کنیم
 Unknown + 1 mL phen $\rightarrow AU$



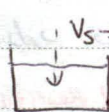
مانند هیدرازین یا الکوید است را اضافه می کنیم به Fe^{2+} به $Fe^{total} = Fe^{2+}$ همانند بالا به دست می آید
 و از تفاوت آن به دست می آید. استاندارد با نمونه حقیقی یکی نیست.

وقتی روشن کالیبراسیون به کار می آید که نمونه ماتریس ساده ای داشته باشد که ماتریس نمونه استاندارد با نمونه مجهول تفاوت زیادی نداشته باشد. مثلا آب سرد و آب معدنی تفاوت زیادی ندارند ولی در بلای خون به این صورت نیست. اگر اینها هم خطای بسیار زیاد
 اگر بافت این نمونه مجهول با نمونه است ندارد یکی نباشد از روشن دعوا استفاده می کنیم.

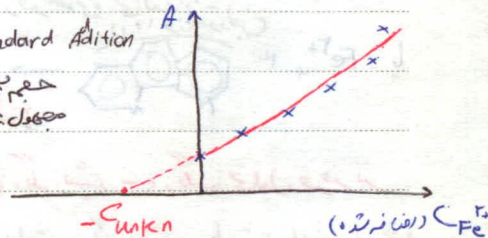
Standard Addition method این روش برای آنهایی که نمونه استاندارد نیستون



$A_x = \epsilon \cdot b \cdot C_x$
 $C_x = \frac{A_x}{\epsilon \cdot b}$ غلظت آن است
 $V_x =$ حجم آن است



Standard Addition: نقطه ای: حجم معلوم و برای آن غلظت معلوم
 $V_s \rightarrow x \rightarrow C_s = \frac{A_s}{\epsilon \cdot b}$



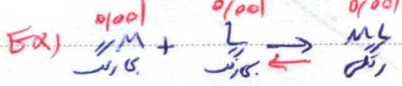
$A_x =$ جذب نمونه مجهول
 $C_s =$ غلظت استاندارد
 $V_s =$ حجم استاندارد
 $A_{x+s} =$ جذب مخلوط که حاوی استاندارد و مجهول است

مقدار خیلی کم از نمونه آن غلظت معلوم است
 با افت نمی کنیم. حجم باید کم باشد تا ماتریس تغییر زیادی نکند

$$A_{x+s} = \epsilon \cdot b \cdot (C_x V_x + C_s V_s)$$

$$\frac{A_x}{A_{x+s}} = \frac{C_x V_x}{C_x V_x + C_s V_s} \rightarrow C_x$$

95, 2, 2%



$\lambda_{max} = 572$ $\epsilon = 1.1 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$K_{ins} = \frac{1}{K_f} = 1 \times 10^{-6}$

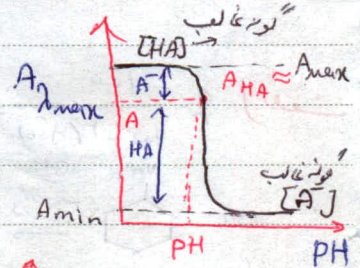
جذب معلوم x که از مخلوط کردن حجم (بر ماسه ای از محلول های 1000 M و 1000 M) تهیه کرده اند و یک حالت کلی داشته و هر قدر طول موج 572 می باشد

$[M] = [L] = Y$ $C_M = C_L = 0.001 M$ $[ML] = 0.001 - Y$ $K_{ins} = \frac{[M][L]}{[ML]}$
 $= 1 \times 10^{-2} \rightarrow \frac{Y^2}{0.001 - Y} = 1 \times 10^{-2} \rightarrow Y = 2.7 \times 10^{-2} \rightarrow [ML] = 0.001 - 2.7 \times 10^{-2} = 7.3 \times 10^{-4}$
 $A_x = \epsilon_{ML} b C_{ML} = 1.1 \times 10^3 \times 1 \times 7.3 \times 10^{-4} = 0.803$

حاسبه ثابت تفریب اسیدوباز

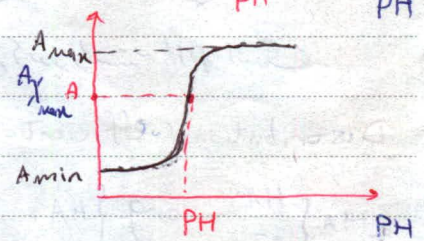


k_{max} در نقطه $pH = pK_a$ و k_{max} در نقطه $pH = pK_a + 1$ و k_{max} در نقطه $pH = pK_a - 1$
 pH تغییر می کند تا رنگ تغییر می کند.



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

$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = pK_a + \log \frac{A - A_{min}}{A_{max} - A} \rightarrow pK_a$

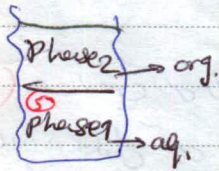


V_1, V_2, V_3

حساب استخراج

Introduction to Analytical Sep.:

Extraction: { liquid-liquid extraction }



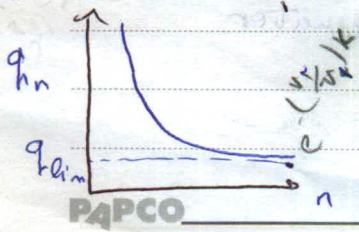
Partition Coeff. $K = \frac{a_{org}}{a_{aq}} = \frac{[S]_{org}}{[S]_{aq}}$
 ثابت تقسیم

چون اطلاعاتی که کسوتیه نداریم، از غلظت استفاده می کنیم
 یعنی ثابت تقسیم تبدیل نسبت فاز (زیر فاز به فاز) به غلظت

V_1 حجم فاز ۱، V_2 حجم فاز ۲، q کسر از فاز ۱ که در فاز ۲ می ماند، m تعداد دفعات استخراج

$[S]_2 = \frac{(1-q)m}{V_2}$ $[S]_1 = \frac{qm}{V_1}$ $K = \frac{(1-q)V_1}{qV_2} \Rightarrow q = \frac{V_1}{V_1 + KV_2} \Rightarrow q_n = \left(\frac{V_1}{V_1 + KV_2} \right)^n$

برای این پس از n بار استخراج $q_n = \left(\frac{V_1}{V_1 + KV_2} \right)^n$
 آنگاه بجای استخراج با ۵۰ میلی لیتر ۵ بار استخراج کنیم بهتر است.



$(\sqrt{V_1}) K$

$q_{lim} = e$

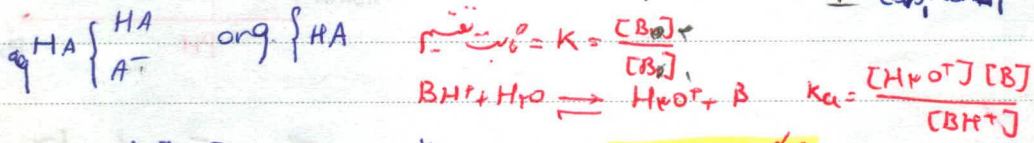
مثال ۱: ۱۰۰ میلی لیتر آب و ۱۰۰ میلی لیتر محلول A در ظرفی قرار می دهد. توزیع می شود. در ظرف دیگر ۱۰۰ میلی لیتر آب و ۱۰۰ میلی لیتر محلول A در ظرفی قرار می دهد. چه کسری از ماده A در فاز آبی باقی می ماند:
الف) اگر یک بار استخراج با حجم ۵۰۰ میلی لیتر از محلول آبی می شود.
ب) اگر ۵ استخراج با حجم ۱۰۰ میلی لیتر از محلول آبی می شود.

الف) $q = \frac{100}{100 + 3(500)} = 9.072 \approx 9\%$ ب) $q = \frac{100}{100 + 3(100)} = 9.091 \approx 9.1\%$



برای بعضی از مواد که بار آن تابع pH است، بنابراین استخراج آن آسید و بیس است.

Distribution coefficient = $D = \frac{\text{total conc. in phase 2}}{[B_0] + [BH^+]}$ $1 = \frac{[B_0]}{[B_0] + [BH^+]}$



$D = \frac{k[B_0]}{[B_0] + \frac{[H_3O^+][B]}{K_a}}$ $\Rightarrow D = \frac{k K_a}{K_a + [H_3O^+]}$ $= k \alpha_B$

بازر اسید: $D = \frac{k[H^+]}{[H^+] + K_a} = k \alpha_{HA}$

مثال ۲: یک کسین آبی در ظرفی قرار می دهد با محلول B. ثابت تقسیم B ۳ است. ثابت اسید BH⁺ برابر با ۱۰^{-۹} است. اگر با ۵۰۰ میلی لیتر محلول آبی (۱۰۰ میلی لیتر B) با ۱۰۰ میلی لیتر محلول استخراج کنیم غلظت کل باقیمانده در فاز آبی چقدر است؟ (الف) ۱۰ (ب) ۸ (پسندیده) که بیشتر می ماند کسین. ۱ بیشتر می ماند کسین از آنکه به فرم BH⁺ است.

$D = \frac{k K_a}{K_a + [H^+]} = \frac{3 \times 10^{-9}}{1 \times 10^{-9} + 1 \times 10^{-10}} = 2.73$

الف) $q = \frac{50}{50 + (2.73)(100)} = 9.15 \Rightarrow 15\% \text{ left in water}$
ب) $D = 2.73 \rightarrow q = \frac{50}{50 + (0.273)(100)} = 9.75 \Rightarrow 20\% \text{ left in water}$

پایان