

شیمی تجزیه ۲

درس به همراه نمونه سوالات امتحانی



ANALYTICAL
CHEMISTRY 2

ایران پویش

سامانه علمی، پژوهشی، آموزشی و مشاوره ای

مرجع تالیف و گرد آوری محتوای آموزشی، جزوات
و نمونه سؤالات دانشگاه های برتر کشور

ارائه دهنده خدمات پژوهشی به اساتید و دانشجویان

وبسایت: iranpuyesh.ir

ایمیل: support@iranpuyesh.ir

تلگرام پشتیبانی علمی: [@IranPuyesh_Support](https://t.me/IranPuyesh_Support)



شیمی تجزیه 2

Analytical Chemistry 2

فهرست

قسمت دوم: الکتروشیمی

فصل اول: مقدمه ای بر الکتروشیمی

- ۱-۱- انواع پیل ها..... ۱۲۱
- ۲-۱- ماهیت پتانسیل الکتروود..... ۱۲۳
- ۳-۱- الکتروود استاندارد هیدروژن (SHE)..... ۱۲۳
- ۴-۱- قرارداد پتانسیل الکتروود..... ۱۲۳
- ۵-۱- قرارداد پتانسیل الکتروود استاندارد..... ۱۲۴
- ۶-۱- پارامترهای مؤثر بر پتانسیل یک الکتروود..... ۱۲۴
- ۱-۶-۱- اثر تشکیل شدن یک رسوب بر پتانسیل الکتروود..... ۱۲۵
- ۲-۶-۱- اثر تفکیک شدن اسیدها بر پتانسیل الکتروود پلاتین..... ۱۲۶
- ۳-۶-۱- اثر تشکیل شدن یک کمپلکس بر پتانسیل الکتروود..... ۱۲۷
- ۷-۱- محدودیت های پتانسیل الکتروود استاندارد..... ۱۲۸
- ۸-۱- پتانسیل فرمال یا مشروط..... ۱۲۸
- ۹-۱- نمودار لاتیمر..... ۱۲۸
- ۱۰-۱- تست های طبقه بندی شده..... ۱۳۰

فصل دوم: پتانسیومتری

- ۱-۲- الکتروودهای مرجع..... ۱۴۱
- ۲-۲- الکتروودهای شناساگر..... ۱۴۳
- ۱-۲-۲- الکتروود شناساگر فلزی..... ۱۴۳
- ۲-۲-۲- الکتروود شناساگر غشایی..... ۱۴۵
- ۳-۲- پتانسیل اتصال مایع..... ۱۴۵
- ۴-۲- پتانسیل مرزی..... ۱۴۶

- ۱۴۷.....۱-۲-۲-۲-۲ الکترودهای شیشه ای
- ۱۵۰.....۲-۲-۲-۲-۲ الکترودهای غشاء جامد
- ۱۵۰.....۳-۲-۲-۲-۲ الکترودهای غشاء مایع
- ۱۵۱.....۴-۲-۲-۲-۲ الکترودهای گازسنج
- ۱۵۱.....۵-۲-۲-۲-۲ الکترودهای آنزیمی یا بیوسنسورها
- ۱۵۲.....۵-۲-۲-۲-۲ ضریب گزینش پذیری
- ۱۵۲.....۶-۲-۲-۲-۲ روش های پتانسیومتری
- ۱۵۲.....۱-۶-۲-۲-۲ پتانسیومتری مستقیم
- ۱۵۳.....۱-۱-۶-۲-۲ استفاده از نمونه استاندارد
- ۱۵۴.....۲-۱-۶-۲-۲ استفاده از منحنی کالیبراسیون
- ۱۵۶.....۲-۶-۲-۲-۲ روش پتانسیومتری غیر مستقیم یا تیتراسیون های پتانسیومتری
- ۱۵۸.....۷-۲-۲-۲-۲ عوامل مؤثر بر تیزی یا شیب منحنی های تیتراسیون پتانسیومتری
- ۱۵۸.....۸-۲-۲-۲-۲ تشخیص نقطه پایانی در منحنی های تیتراسیون پتانسیومتری
- ۱۶۰.....۹-۲-۲-۲-۲ تعیین ثابت تعادل واکنش اکسیداسیون و احیاء با استفاده از پتانسیل های الکترودی استاندارد
- ۱۶۰.....۱۰-۲-۲-۲-۲ تعیین پتانسیل الکترودی در نقطه اکی والان
- ۱۶۱.....۱۱-۲-۲-۲-۲ شناساگرهای شیمیایی برای تیتراسیون های اکسیداسیون و احیاء
- ۱۶۳.....۱۲-۲-۲-۲-۲ تست های طبقه بندی شده

فصل سوم: عبور شدت جریان از سلول های الکتروشیمیایی

- ۱۷۵.....۱-۳-۱-۳ پتانسیل اهمی یا افت IR
- ۱۷۶.....۲-۳-۲-۳-۳ پلاریزاسیون غلظتی
- ۱۷۸.....۳-۳-۳-۳-۳ پلاریزاسیون جنبشی، سینتیکی یا اضافه ولتاژ
- ۱۷۹.....۴-۳-۴-۳-۳ نمودارهای شدت جریان- پتانسیل

۳-۵- تست های طبقه بندی شده..... ۱۸۱

فصل چهارم: الکترو گراویمتری یا الکترولیز

۴-۱- الکترولیز با پتانسیل سل ثابت..... ۱۸۳

۴-۲- الکترولیز با شدت جریان ثابت..... ۱۸۵

۴-۳- الکترولیز با پتانسیل کنترل شده یا پتانسیل الکتروود ثابت..... ۱۸۵

۴-۴- مدار الکتریکی..... ۱۸۶

۴-۵- روش های تشخیص نقطه پایانی..... ۱۸۶

۴-۶- تست های طبقه بندی شده..... ۱۸۸

فصل پنجم: کولومتری

۵-۱- روش های اندازه گیری کولومتری..... ۱۹۲

۵-۱-۱- کولومتری با شدت جریان ثابت یا تیتراسیون کولومتری..... ۱۹۲

۵-۱-۱-۱- روش های تشخیص نقطه پایانی در کولومتری با شدت جریان ثابت..... ۱۹۳

۵-۱-۲- کولومتری با پتانسیل سل کنترل شده یا پتانسیل الکتروود ثابت..... ۱۹۵

۵-۱-۲-۱- روش های تعیین مقدار Q در روش کولومتری با شدت جریان متغیر..... ۱۹۶

۵-۲- کاربرد های کولومتری..... ۱۹۷

۵-۳- تست های طبقه بندی شده..... ۱۹۸

فصل ششم: پلاروگرافی یا ولتامتری

۶-۱- اندازه گیری های کمی در پلاروگرافی..... ۲۰۵

۶-۲- آنالیز کیفی در پلاروگرافی..... ۲۰۷

۶-۳- مزیت های DME..... ۲۰۸

۶-۴- نوسانات در منحنی پلاروگرافی..... ۲۰۸

۶-۵- جریان باقی مانده..... ۲۰۹

- ۶-۶- اثر اکسیژن حل شده در محلول در روش پلاروگرافی.....۲۰۹
- ۶-۷- شدت جریان غیر عادی یا ماکزیمم در پلاروگرافی.....۲۱۰
- ۶-۸- پیشرفت های پلاروگرافی.....۲۱۰
- ۶-۹- تست های طبقه بندی شده.....۲۱۵

فصل هفتم: تیتراسیون های آمپرومتری

- ۷-۱- مقدمه.....۲۲۲
- ۷-۲- منحنی های تیتراسیون آمپرومتری.....۲۲۲
- ۷-۲-۱- وقتی که فقط تیتراشونده گونه الکتروفعال باشد.....۲۲۳
- ۷-۲-۲- وقتی که فقط تیترانت الکتروفعال باشد.....۲۲۳
- ۷-۲-۳- وقتی که تیترانت و تیتراشونده به صورت گونه الکتروفعال عمل کنند.....۲۲۳
- ۷-۳- مزایای آمپرومتری.....۲۲۴
- ۷-۴- تست های طبقه بندی شده فصل آمپرومتری.....۲۲۶

فصل هشتم: آمپرومتری با دو الکتروود شناساگر قابل پلاریزه یا بی آمپرومتری

- ۸-۱- مقدمه.....۲۲۹
- ۸-۲- منحنی های تیتراسیون بی آمپرومتری.....۲۲۹
- ۸-۲-۱- وقتی که تیترانت و تیتراشونده هر دو دارای سیستم برگشت پذیر باشند.....۲۲۹
- ۸-۲-۲- وقتی که فقط تیتراشونده یا تیترانت دارای سیستم برگشت پذیر باشند.....۲۳۱
- ۸-۲-۳- وقتی که تیترانت دارای سیستم برگشت پذیر باشد.....۲۳۲
- ۸-۳- تست های طبقه بندی شده.....۲۳۳

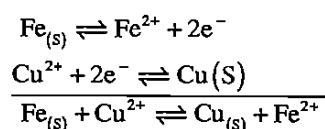
فصل اول

مقدمه‌ای بر الکتروشیمی

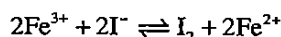
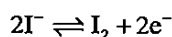
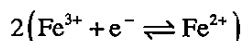
اساس و پایه الکتروشیمی بر واکنش‌های تبادل الکترون (واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء) قرار گرفته است. تبادل الکترون به دو صورت می‌تواند انجام شود.

۱- تبادل مستقیم الکترون

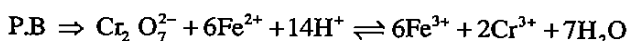
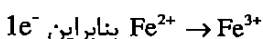
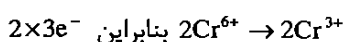
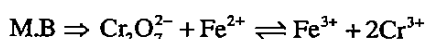
تبادلا مستقیم الکترون وقتی صورت می‌گیرد که گونه Ox (اکسیدکننده) در برخورد مستقیم با گونه Red (احیاءکننده) قرار گیرد و الکترون مستقیماً و بدون هیچ واسطه‌ای بین آن‌ها مبادله شود. برای مثال تیتراسیون‌های اکسیداسیون و احیاء:



یعنی فیلمی از مس روی تیغه فلزی Fe می‌نشیند که به این عمل آبکاری بدون الکترون گفته می‌شود. مثال دیگر برای تبادل مستقیم الکترون عبارتست از:



در موازنه کردن، مول بالانس (M.B) مقدم‌تر از پروتون بالانس (P.B) است.



پس از پروتون بالانس می‌توانیم H و O را موازنه نمائیم.

۲- تبادل غیر مستقیم الکترون

اساس عملکرد پیل‌های الکتروشیمیایی است، در این پیل‌ها الکترون از طریق یک واسطه بین گونه Ox و Red مبادله می‌شود. در یک پیل الکتروشیمیایی الکترون‌ها از طریق الکترودها و سیم‌های ارتباطی و یون‌ها از طریق محلول‌ها و پل نمکی مبادله می‌شوند. پل ارتباطی بین یون‌ها و الکترون‌ها، نیمه واکنش‌های اکسیداسیون و احیا می‌باشند. پل نمکی در یک پیل، تعادل بار را ایجاد می‌کند.

۱-۱- انواع پیل‌ها

پیل‌ها را از نظر تولید یا مصرف الکتروسیسته می‌توان به دو دسته تقسیم نمود.

a- پیل‌های گالوانیک یا پیل‌های ولتائی (Galvanic cell or Voltaic cell)

پیل‌های گالوانیک پیل‌هایی هستند که واکنش‌های درونی آن‌ها به طور خودبه‌خود انجام شده و از آن‌ها انرژی یا الکتروسیسته ایجاد می‌شود. این پیل‌ها ΔG منفی و E_{cell} (+) مثبتی دارند.

b- پیل‌های الکترولیتیک یا الکترولیزی (Electrolytic cell)

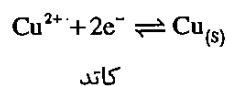
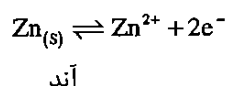
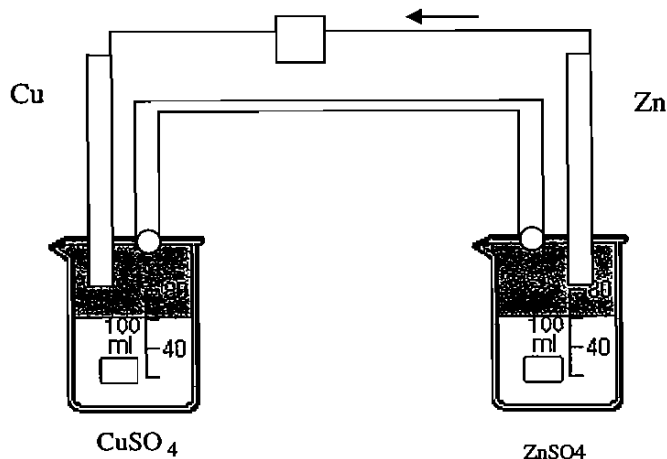
پیل‌هایی هستند که واکنش‌های درونی آن‌ها به طور خودبه‌خود انجام نشده و برای انجام آن‌ها باید انرژی یا الکتروسیسته مصرف کنیم، انرژی آزاد گیبس (ΔG) این پیل‌ها مثبت و E_{cell} (-) منفی خواهد بود. پیل‌ها را می‌توان از نظر نوع واکنش‌های الکترودی انجام شده در آن‌ها به 2 دسته تقسیم نمود:

a- پیل‌های برگشت‌پذیر (Reversible)

پیل‌های برگشت‌پذیر، پیل‌هایی هستند که اگر جهت جریان الکتروسیسته در آن‌ها عوض شود، جهت واکنش‌های الکترودی معکوس خواهد شد.

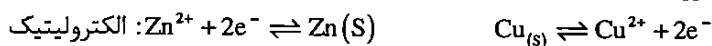
برای مثال:

پیل ولتا ذاتاً یک پیل گالوانیک است.



می‌خواهیم ببینیم که برگشت‌پذیر است یا خیر. بنابراین، جهت جریان یا جهت حرکت الکترون را عوض می‌کنیم؛ یعنی پیل گالوانیک را به الکترولیتیک و پیل الکترولیتیک را به گالوانیک تبدیل کنیم.

برای این کار مجبوریم یک پیل خارجی استفاده کنیم که به طور معکوس بسته شود و پتانسیل بزرگ‌تری داشته باشد.



بنابراین، جهت جریان که عوض شد جهت واکنش‌ها نیز عوض شده است.

پیل‌های برگشت‌پذیر باتری‌های قابل شارژ ما را تشکیل می‌دهند (Chargable cell).

b - پیل‌های برگشت‌ناپذیر (Irreversible)

پیل‌هایی هستند که اگر جهت جریان در آن‌ها عوض کنیم، ماهیت واکنش در یک الکتروود یا هر دو الکتروود تغییر خواهد کرد.

واکنش‌های انجام شده در پیل‌ها را می‌توان به ۲ دسته تقسیم نمود:

a - واکنش‌های اکسایش

همگی در سطح آند یک پیل انجام می‌شود. به همین علت به آند، راه بالا گفته می‌شود (آند جایی است که عدد اکسیداسیون گونه‌ها بالا می‌رود)

b - واکنش احیا

همگی در سطح کاتد یک پیل انجام می‌شود. به همین علت به کاتد راه پایین می‌گویند (کاتد جایی است که عدد اکسیداسیون گونه‌ها پایین می‌آید)

الکتروودهای مورد استفاده در پیل‌های الکتروشیمیایی را به ۲ دسته تقسیم می‌کنند:

a - قطب مثبت (+)

قطب (+) در یک پیل چاه الکترون می‌باشد یعنی الکتروودی که الکترون از سایر نواحی پیل به سمت آن در جریان است. در پیل‌های الکترولیتیک آند و در پیل‌های گالوانیک کاتد قطب مثبت است.

b - قطب منفی (-)

قطب منفی در یک پیل چشمه الکترون می‌باشد، یعنی الکتروودی که الکترون از آن به سایر نواحی پیل در جریان است. در پیل‌های الکترولیتیک کاتد و در پیل‌های گالوانیک آند قطب منفی است.

نکته:

قطب مثبت و منفی در یک پیل همیشه ثابت است و کاتد و آند است که تغییر می‌کند.

پتانسیل پیل

نیروی محرکه یک پیل را پتانسیل یک پیل می‌گویند. نیروی محرکه یک پیل برآیند دو نیروی محرکه کاتدی و آندی می‌باشد.

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a$$

۲-۱ ماهیت پتانسیل الکترو

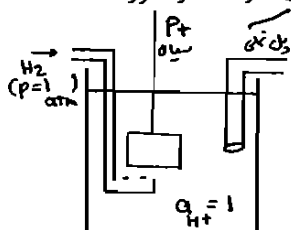
اگر تیغه‌ای فلزی از جنس M را در محلول یون خودش غوطه‌ور کنیم، فلز نسبت به محلول دارای پتانسیل خواهد شد. این پتانسیل از اختلاف سطح انرژی بین اتم‌های مستقر روی سطح الکترو و یون‌های غوطه‌ور در محلول نتیجه می‌شود. هم‌چنین اگر فلز M را در محلول هر یون دیگری غوطه‌ور کنیم، به علت همین اختلاف سطح انرژی‌ها، پتانسیل ایجاد خواهد شد. مقدار این پتانسیل را نمی‌توان به طور مطلق اندازه‌گیری کرد و فقط می‌توانیم آن را نسبت به یک مرجع ثابت و پایدار بسنجیم. این مرجع ثابت و پایدار SHE یا NHE انتخاب شده است.

SHE: Standard Hydrogen Electrode

NHE: Normal Hydrogen Electrode

۳-۱ الکترو استاندارد هیدروژن (SHE)

SHE الکترودی است از جنس پلاتین پلاتینیزه شده (پلاتین سیاه) که در محلولی از یون H^+ با اکتیویته واحد غوطه‌ور شده است.



این الکترو دیامیاً توسط جریانی از گاز هیدروژن خالص با فشار 1 atm به حالت اشباع می‌رسد طبق قرارداد پتانسیل این الکترو در دمای $25^{\circ}C$ ، صفر ولت انتخاب شده است ($E = 0.000 \text{ Volt}$) بنابراین می‌توانیم هر نیمه سل موردنظر را به SHE متصل کرده و پتانسیل آن را اندازه‌گیری نماییم.

چون SHE صفر انتخاب شده است عدد روی پتانسیومتر مربوط به نیمه سل موردنظر است. برای مثال اگر الکترو مسی را در محلول 1M مس قرار دهیم خواهیم داشت:



شاهد واکنش فوق سنگین شدن الکترو مسی است که عمل احیا صورت می‌گیرد و یا الکترو نقره‌ای در محلول 1M نقره:



الکترو روی در محلول 1M روی:



به تمام واکنش‌های فوق واکنش‌های خودبخودی گفته شده و به پتانسیل‌های بوجود آمده نیز پتانسیل خودبخودی می‌گویند و آن را با علامت مثبت نشان می‌دهند.

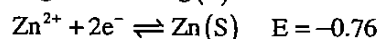
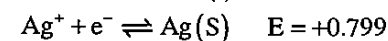
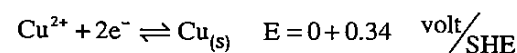
همیشه پتانسیل و ΔG باید علامت مخالف داشته باشد. بنابراین، اگر واکنش خودبخودی است ΔG منفی و E آن مثبت خواهد بود.

$$\Delta G = -nFE$$

پس می‌توانیم جدولی از پتانسیل‌های خودبه خودی تهیه کنیم.

۴-۱ قرارداد پتانسیل الکترو

طبق قرارداد، پتانسیل الکترو، پتانسیلی است که الکترو نسبت به SHE نشان می‌دهد و فقط برای نیمه واکنش احیا نوشته می‌شود. بنابراین باید پتانسیل‌های خود به خودی را علامت‌گذاری کنیم.



نکته:

نابراین، پتانسیل الکتروود هر چه مثبت‌تر باشد، تمایل بیشتر به احیاء شدن و هر چه منفی‌تر باشد، تمایل بیشتر به اکسید شدن خواهد زد.

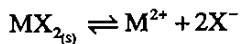
۱-۵- قرارداد پتانسیل الکتروود استاندارد ()

در این رابطه، اگر گونه‌ای گازی شکل باشد، فشار جزئی آن را بر حسب اتمسفر، اگر حلال محیط باشد، غلظت آن را واحد و اگر گونه‌ای به شکل رسوب باشد، غلظت آن را واحد قرار می‌دهیم.

۱-۶-۱ اثر تشکیل شدن یک رسوب بر پتانسیل الکتروود:

فرض می‌کنیم رسوب MX_2 در محلولی تشکیل شده و می‌خواهیم پتانسیل الکتروود M را در این محلول اندازه‌گیری کنیم. برای محاسبه پتانسیل الکتروود دو روش خواهیم داشت:

روش ۱: در روش ۱ رسوب کمی حل می‌شود.



$$K_{SP} = [M^{2+}][X^{-}]^2$$

$$M^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons M_{(s)} \quad E = E_{M^{2+}/M}^0 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[M^{2+}]}$$

$$E = E_{M^{2+}/M}^0 + \frac{0.05916}{2} \log [M^{2+}]$$

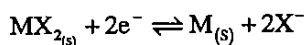
مقدار $[M^{2+}]$ را در رابطه نرست قرار می‌دهیم.

$$E = E_{M^{2+}/M}^0 - \frac{0.05916}{2} \log K_{SP} - \frac{0.05916}{2} \log [X^{-}]^2$$

رابطه I:

در رابطه I گونه حاصل از انحلال رسوب را احیا کرده‌ایم.

روش 2: رسوب، مستقیماً درگیر تبادل الکترون می‌شود.



$$E = E_{MX_2/M}^0 - \frac{0.05916}{2} \log [X^{-}]^2$$

رابطه II:

رابطه I, II هر دو پتانسیل الکتروود M را در محلول مشابه نشان می‌دهند. بنابراین باید مساوی باشند. شرایط تساوی عبارت است از:

$$E_{MX_2/M}^0 = E_{M^{2+}/M}^0 + \frac{0.05916}{2} \log K_{SP}$$

رابطه فوق را می‌توان به شکل عمومی زیر نوشت:

$$E_{MX_n/M}^0 = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0.05916}{n} \log K_{SP}$$

رابطه فوق، رابطه بسیار مهمی است. توسط آن می‌توان E^0 احیای یک رسوب را از طریق کاتیون آزاد آن به دست آورد. همان‌طور که مشاهده می‌شود E^0 رسوب همیشه از کاتیون آزاد آن منفی‌تر خواهد بود یعنی تمایل به احیا شدن یک رسوب کمتر از کاتیون آزاد آن است.

قرارداد شماتیک یک پیل

طبق قرارداد برای رسم شماتیک یک پیل همیشه کاتد را در سمت راست و آند را در طرف چپ می‌نویسیم. برای ثبت مشخصات پیل از آند شروع کرده سپس مشخصات الکترولیت آند، پس از آن خصوصیات الکترولیت کاتد و در آخر جنس کاتد ثبت می‌شود. به ازای هر تغییر فاز یک خط قائم، به ازای هر پل نمکی دو خط موازی قائم، و به ازاء هر غشاء تراوا و انتخاب‌گر یک خط چین قائم قرار می‌دهیم.

برای مثال:

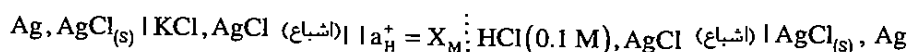
شماتیک پیل ولتا:



کاتد الکترولیت کاتد الکترولیت آند آند

مثال: شماتیک پیلی شامل الکتروود شیشه برای سنجش pH محلول‌ها را رسم نمایید.

غشاء شیشه‌ای پل نمکی آند



محلول مورد اندازه‌گیری

کاتد

۱-۶-۲- اثر تفکیک شدن اسیدها بر پتانسیل الکتروود پلاتین

یکی از ابتدایی‌ترین روش‌های الکتروشیمیایی برای سنجش pH محلول‌ها، استفاده از الکتروود پلاتین می‌باشد.

$$E = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

$$E = 0.05916 \log [\text{H}^+] \Rightarrow \text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

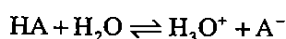
$$\text{پتانسیل الکتروود پلاتین } E = -0.05916 \text{pH}$$

یعنی پتانسیل الکتروود پلاتین می‌تواند مستقیماً pH محلول را تعیین کند. اگر این محلول دارای اسید یا باز قوی باشد، خواهیم داشت:

$$E_{\text{pr}} = 0.05916 \log [\text{H}^+] = 0.05916 \log C_{\text{HA}} \quad \text{در اسیدهای قوی فعالیت با غلظت اولیه برابر است}$$

بنابراین پتانسیل الکتروود پایین در محلول اسیدهای قوی می‌تواند غلظت اولیه اسید را مشخص کند.

اگر اسید HA ضعیف باشد خواهیم داشت:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad E_{\text{pr}} = \frac{0.05916}{1} \log [\text{H}^+]$$

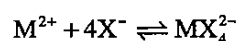
$$E_{\text{pr}} = 0.05916 \log K_a + 0.05916 \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad \text{اسید ضعیف}$$

یعنی در اسیدهای ضعیف با سنجش پتانسیل الکتروود پلاتین و داشتن K_a می توان نسبت $\frac{[HA]}{[A^-]}$ را که متناسب با درجه تفکیک است به دست آورد یا با داشتن درجه تفکیک می توان K_a را تعیین کرد.

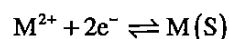
۱-۶-۳- اثر تشکیل شدن یک کمپلکس بر پتانسیل الکتروود

فرض می کنیم کمپلکس MX_4^{2-} در محلولی تشکیل شده است. اگر الکتروودی از جنس M در این محلول غوطه ور شود، پتانسیل الکتروود به دو صورت قابل محاسبه است:

روش 1



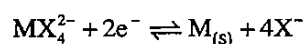
$$\beta_4 = K_{\eta_1} K_{\eta_2} K_{\eta_3} K_{\eta_4} = \frac{[MX_4^{2-}]}{[M^{2+}][X^-]^4}$$



$$E = E_{M^{2+}/M}^0 - \frac{0.05916}{2} \log [M^{2+}] \quad M^{2+} \text{ را جایگزین می کنیم}$$

$$E_1 = E_{M^{2+}/M}^0 - \frac{0.05916}{2} \log \beta - \frac{0.05916}{2} \log \frac{[X^-]^4}{[MX_4^{2-}]}$$

روش 2



$$E_2 = E_{MX_4^{2-}/M}^0 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{[X^-]^4}{[MX_4^{2-}]}$$

رابطه 2,1 هر دو پتانسیل الکتروود M را در محلولی مشابه نشان می دهند. بنابراین باید مساوی باشند.

شرط تساوی عبارت است:

$$\boxed{E_{MX_4^{2-}/M}^0 = E_{M^{2+}/M}^0 - \frac{0.05916}{2} \log \beta} \quad \text{شرط تساوی}$$

رابطه فوق را می توان به شکل عمومی زیر نوشت:

$$\boxed{E_{MX_n^{2-}/M}^0 = E_{M^{2+}/M}^0 - \frac{0.05916}{n} \log \beta}$$

به وسیله رابطه مهم فوق می توان E^0 یک کمپلکس را از طریق کاتیون آزاد آن تعیین نمود. دیده می شود که همیشه E^0 یک کمپلکس از کاتیون آزاد آن منفی تر خواهد بود؛ یعنی تمایل یک کمپلکس برای احیا کمتر از کاتیون آزاد آن است.

۷-۱- محدودیت‌های پتانسیل الکتروود استاندارد

۱- جای‌گزینی غلظت و فعالیت

همان‌طور که ملاحظه شد در تعیین E^0 ها غلظت و فعالیت را یکسان گرفتیم ولی در محلول‌های غلیظ یا محلول‌هایی که به غیر از گونه Ox و Red گونه‌های دیگری نیز حضور داشته باشند، فرض فوق منجر به خطا خواهد شد.

۲- وقوع واکنش‌های جانبی از قبیل تفکیک، تجمع، تشکیل کمپلکس، تشکیل رسوب و غیره

در محلول‌های غلیظ یا محلول‌هایی که علاوه بر گونه‌هایی Ox, Red گونه‌های دیگری نیز حضور داشته باشند، احتمال این‌که یکی از واکنش‌های جانبی فوق با گونه‌های Ox و Red اتفاق بیافتد، خیلی زیاد است. پیش‌بینی این واکنش‌ها بسیار مشکل بوده بنابراین کاربرد E^0 ها منجر به خطا خواهد شد.

۸-۱- پتانسیل فرمال یا مشروط یا شرطی یا مؤثر (E') «Formal Potential»

پتانسیل فرمال مربوط به شرایط خاصی از عمل می‌باشد و مقدار آن تابع شرایط به کار برده شده می‌باشد. برای مثال داریم:

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.771 \text{ Volt}$$

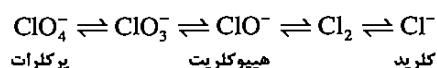
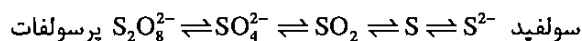
$$E'_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} \left(\begin{matrix} \text{IM} \\ \text{HClO}_4 \end{matrix} \right) = 0.732 \text{ Volt}$$

$$E'_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} \left(\begin{matrix} \text{IM} \\ \text{CN}^- \end{matrix} \right) = 0.358 \text{ Volt}$$

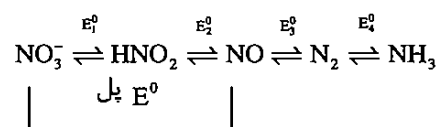
به عبارت دیگر، پتانسیل فرمال، پتانسیل الکتروودی است که در آن غلظت گونه Ox و Red یک فرمال باشد و علاوه بر آن هر گونه دیگری نیز در محیط عمل، وجود داشته باشد همراه با غلظت آن در داخل پرانتز ذکر شود. بنابراین ما مجبوریم در محاسبات از E' استفاده کنیم که شرایط آن تشابه بیشتری به شرایط محیط واکنش ما داشته باشد.

۹-۱- نمودار لاتیمر

به وسیله نمودار لاتیمر می‌توان گونه‌های مختلف یک عنصر با درجه اکسیداسیون متفاوت را به یکدیگر مربوط ساخت. برای مثال، نمودار لاتیمر دو عنصر گوگرد و کلر به شرح زیر است:

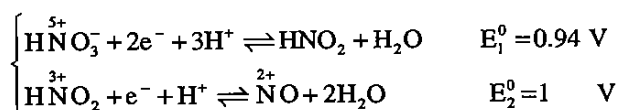


و برای N_2 خواهیم داشت:

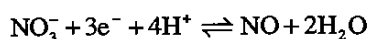


E^0 تبدیل‌های فوق در جدول آخر کتاب وجود دارد اما اگر در نمودار لاتیمر پل بزنیم دیگر E^0 را نداریم.

برای محاسبه E^0 هر پلی در نمودار لاتیمر به صورت زیر عمل می‌کنیم:



دو واکنش را جمع کنیم واکنش پل به دست می‌آید.



پتانسیل دو واکنش را نمی‌توان مستقیماً جمع زد اما ΔG آنها را می‌توان با هم جمع کرد.

$$\text{پل } \Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = -nFE$$

$$\Delta G_1 = -nFE_1^0$$

$$\Delta G_2 = -nFE_2^0$$

$$-3 \times E^0 = -2 \times FE_1^0 - 1 \times F \times E_2^0$$

$$E^0 = \frac{2 \times E_1^0 + 1 \times E_2^0}{3} = \frac{2 \times 0.94 + 1 \times 1}{3} = +0.96 \text{ volt}$$

محاسبات فوق، نشان می‌دهد E^0 هر پلی را می‌توان از رابطه لاتیمر به دست آورد.

$$\text{رابطه لاتیمر } E^0 = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0 + n_3 E_3^0 + \dots}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}$$

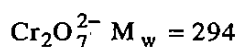
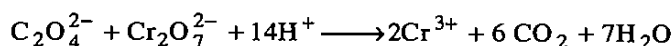
۱-۱۰- تست‌های طبقه‌بندی شده مقدمه‌ای بر الکتروشیمی

۱- آهن (II) در محلول اسیدی با محلول پرمنگنات پتاسیم 0.0206 مولار سنجیده شده و 40.2 میلی لیتر پرمنگنات مصرف کرده

است. چند میلی گرم آهن در محلول وجود دارد؟ $Mw_{Fe} = 56$ (۱۳۸۱)

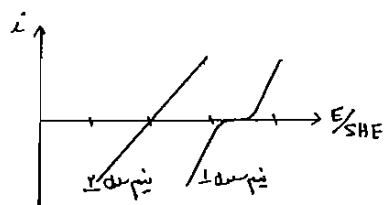
(۱) 0.2319 (۲) 2.319 (۳) 23.19 (۴) 231.9

۲- وزن هم‌ارز دی‌کرومات در واکنش زیر چند گرم است؟ (۱۳۸۱)



(۱) 49 (۲) 98 (۳) 147 (۴) 294

۳- با توجه به منحنی جریان - پتانسیل زیر کدام مورد برای این پیل صحیح است؟



(۱) پیل فوق، اصلاً نمی‌تواند گالوانی باشد.

(۲) اگر نیم سلول ۱ آند و نیم سلول ۲ کاتد باشد این پیل گالوانی است.

(۳) اگر نیم سلول ۱ کاتد و نیم سلول ۲ آند باشد این پیل الکتریکی است.

(۴) اگر نیم سلول ۱ آند و نیم سلول ۲ کاتد باشد این پیل الکتریکی است.

۴- پیل برگشت پذیر به پیلی گفته می‌شود که: (۱۳۶۸)

(۱) با تغییر جهت جریان، نوع واکنشی‌های الکترودی عوض می‌شود.

(۲) با تغییر جریان، جهت واکنش‌ها الکترودی عوض می‌شود.

(۳) دارای رفتار پیل‌های گالوانیک باشد.

(۴) دارای رفتار پیل‌های الکترولیزی باشد.

۵- در پیل‌های گالوانی الکترودی که در آن عمل اکسایش صورت می‌گیرد قطب منفی در حالی که در پیل‌های الکترولیتی عکس

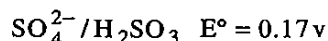
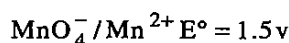
این است. (۱۳۶۷)

(۱) درست (۲) نادرست

۶- در منگانیمتری Fe^{2+} استفاده از اسید قوی ضرورت دارد. برای این منظور کدامیک از اسیدهای زیر مناسب تر است؟ (۱۳۶۹)

(۱) اسید کلریدریک (۲) اسید نیتریک

(۳) اسید سولفوریک (۴) هر سه اسید بالا



۷ - کدام یک از موارد زیر نمی‌توانند سبب تغییر پتانسیل یک الکتروود پلاتینی غوطه‌ور در محلول حاوی یون‌های آهن II و III

(سیستم برگشت پذیر) گردد؟ (۱۳۶۹)

(۱) حرارت دادن محلول تا 90°C

(۲) اضافه کردن EDTA به محلول

(۳) دو برابر کردن مساحت سطح الکتروود پلاتین

(۴) عبور یک شدت جریان در داخل سل متشکل از الکتروود پلاتین

۸ - کدام مورد نمی‌تواند پتانسیل الکتروود پلاتین را در محلول حاوی یون‌های $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ تغییر دهد؟ (۱۳۸۰)

(۱) اضافه کردن EDTA به محلول

(۲) حرارت دادن به محلول

(۳) عبور شدت جریان از داخل سل

(۴) دو برابر کردن سطح الکتروود

۹ - پتانسیل استاندارد برای واکنش $\text{Cu}(\text{s}) + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{CuSCN}(\text{s}) + e^-$ عبارت است از: (۱۳۷۲)

معلومات: ($k_{\text{sp}} \text{ برای Cu SCN} = 4.8 \times 10^{-15}$)

($E^{\circ}_{\text{Cu}} = 0.521 \text{ v}$)

(۱) +0.325 (۲) -0.325 (۳) -0.521 (۴) +0.521

۱۰ - اگر پتانسیل استاندارد احیای Ag^+ به Ag برابر 0.799 ولت باشد با دانستن این که $k_{\text{sp}} \text{AgCl} = 1 \times 10^{-10}$ است، $E^{\circ} \text{AgCl}/\text{Ag}$ را معین نمایید.

(۱) 0.3 (۲) 0.4 (۳) 0.2 (۴) 0.1

۱۱ - سل زیر برای تعیین k_{sp} رسوب MX_2 مورد استفاده قرار گرفته است:

$\text{M}|\text{MX}_2/\text{sat}, \bar{X} 0.1 \text{ M} || \text{SHE}$

استاندارد

اگر E_{Cell} برابر 0.3 ولت باشد مقدار $k_{\text{sp}} \text{MX}_2$ را محاسبه نمایید (25°C).

$E^{\circ}_{\text{M}^{2+}/\text{M}} = 0.24$

(۱) 5.5×10^{-20} (۲) 5.5×10^{-21} (۳) 5.5×10^{-12} (۴) 5.5×10^{-17}

۱۲ - در صورتی که پتانسیل پیل زیر برابر 0.204+ ولت باشد، (۱۳۶۸)

$\text{M}|\text{MX}_2(\text{sat}), \bar{X}(0.400\text{M}) || \text{Standard hydrogen Electrode}$

حاصل ضرب حلالیت MX_2 تقریباً عبارت است از:

$\text{M}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{M}(\text{s}) \quad E^{\circ} = +0.0118 \text{ v}$

(۱) 7.50×10^{-5} (۲) قابل محاسبه نیست (۳) 7.74×10^{-9} (۴) 5×10^{-9}

۱۳ - پیللی که واکنش درونی‌اش بصورت $\text{Ag}^+ + \text{CN}^- \longrightarrow \text{AgSCN}(\text{s})$ باشد کدام یک از موارد زیر است؟ (۱۳۶۸)

(۱) $\text{Ag}|\text{Ag}^+ || \text{AgSCN}(\text{s}), \text{SCN}^-|\text{Ag}$ (۲) $\text{pt}|\text{Ag}^+, \text{AgSCN}(\text{s})||\text{SCN}^-, \text{AgSCN}(\text{s})|\text{pt}$

(۳) $\text{Ag}|\text{AgSCN}(\text{s}), \text{SCN}^-||\text{Ag}^+|\text{Ag}$ (۴) هیچ کدام

۱۴ - پتانسیل پیل $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 (1.0\text{M}) || \text{CuSO}_4 (0.1\text{M}) | \text{Cu}$ را می‌توان از رابطه $E = \frac{0.050}{2} \log \frac{1.0}{0.1}$ به دست آورد. (۱۳۶۷)

(۱) درست (۲) نادرست

۱۵ - پیل که واکنش درونی آن به صورت $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} (s)$ باشد کدام یک از موارد زیر است؟ (۱۳۶۷)

(۱) $\text{Ag} | \text{Ag}^+ || \text{AgCl} (s) , \text{Cl}^- | \text{Ag}$

(۲) $\text{pt} | \text{Ag}^+ , \text{AgCl} || \text{Cl}^- , \text{AgCl} (s) | \text{pt}$

(۳) $\text{Ag} | \text{AgCl} (s) , \text{Cl}^- || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$

(۴) هیچکدام

۱۶ - پیل با واکنش درونی $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4 (s)$ کدام است؟ (۱۳۷۴)

(۱) $\text{Ag} | \text{Ag}^+ || \text{Ag}_2\text{CrO}_4 (\text{sat'd}) , \text{CrO}_4^{2-} | \text{Ag}$

(۲) $\text{Ag} | \text{CrO}_4^{2-} , \text{Ag}_2\text{CrO}_4 (\text{sat'd}) || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$

(۳) $\text{Ag} | \text{Ag}^+ || \text{CrO}_4^{2-} | \text{Cr}$

(۴) $\text{Ag} | \text{Ag}^+ || \text{Ag}_2\text{CrO}_4 (\text{sat'd}) , \text{CrO}_4^{2-} | \text{pt}$

۱۷ - پتانسیل پیل زیر 0.52057 است. پتانسیل الکترود استاندارد نسیم واکنش $\text{AgCl} (s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$ کدام است؟ (۱۳۷۵)

$f_{\text{H}^+} = 0.945$, $f_{\text{Cl}^-} = 0.939$

$\left[\text{pt} , \text{H}_2 (1.00 \text{ atm}) | \text{HCl} (3.215 \times 10^{-3} \text{ M}) , \text{AgCl} (\text{sat'd}) | \text{Ag} \right]$

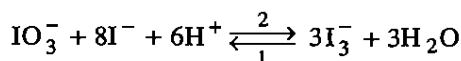
+0.799V (۴)

+0.521V (۳)

+0.222V (۲)

+0.000V (۱)

۱۸ - واکنش زیر در جهت 1، واکنش عملکرد کدام یک از پیل‌ها است؟ (۱۳۷۷)



(۲) $\text{pt} | \text{I}_3^- , \text{H}^+ || \text{IO}_3^- , \text{H}^+ | \text{pt}$

(۱) $\text{pt} | \text{IO}_3^- , \text{I}_3^- , \text{H}^+ || \text{I}_3^- , \text{I}^- | \text{pt}$

(۴) $\text{pt} | \text{H}^+ , \text{IO}_3^- || \text{I}_3^- , \text{H}^+ | \text{pt}$

(۳) $\text{pt} | \text{I}_3^- , \text{I}^- || \text{IO}_3^- , \text{I}_3^- , \text{H}^+ | \text{pt}$

۱۹ - پیل زیر جهت تعیین حاصل ضرب حلالیت نمک کم محلول MX به کار گرفته شده است. (۱۳۷۷)

$\text{M} | \text{MX} (\text{اشباع}) , \bar{\text{X}} (0.1\text{M}) || \text{SCE} E_{\text{cell}} = +0.10$

$\text{M}^+ / \text{M} E^\circ = 0.80 \text{ v} \quad E_{\text{SCE}} = 0.294 \text{ v}$

مقدار K_{sp} نمک MX چقدر است؟

(۲) 8.3×10^{-13}

(۱) 1.69×10^{-15}

(۴) 1.69×10^{-9}

(۳) 8.3×10^{-9}

برای تهیه کامل این جزوه به صفحه محصول (لینک زیر) مراجعه فرمایید

<https://iranpuyesh.ir/products/analytical-chemistry-2-pamphlet/>