

شیمی تجزیه

تهیه کننده:

زهرا دهقانی فیروزآبادی

تعريف شيمي تجزيه

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

تقسیم بندی شیمی تجزیه برحسب آنالیز انجام شده بر روی نمونه

۱- تجزیه کیفی

۲- تجزیه کمی

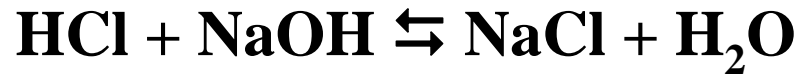
انواع روشهاي تجزيه

۱- تجزيه كلاسيك

۲- تجزيه دستگاهي

مثال تجزیه کلاسیک

الف- روشهای اسیدیمتری یا بازیمتری:



ب- روشهای رسوبی



۲- تجزیه دستگاهی

مثال: تجزیه دستگاهی

دستگاه اسپکتروسکوپی نشر شعله ای

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

روشهای استوکیومتری

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

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

مثال:

مسئله: وزن برحسب گرم مورد نیاز از AgNO_3 را برای تبدیل ۲.۳۳ گرم از Na_2CO_3 به Ag_2CO_3 محاسبه کنید.



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

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

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

روشها و واحدهای بیان غلظت

روشهای متعددی برای بیان غلظت وجود دارد

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

یا تعداد میلی مولهای ماده حل شده در یک میلی لیتر محلول را گویند

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

واحدهای نرمالیتة: eq/l و meq/ml

نماد نرمالیتة: **N**

3- **مولالیتة یا غلظت مولال:** تعداد مولهای ماده حل شده در ۱۰۰۰ گرم حلال و یا تعداد میلی مولهای ماده حل شده در یک گرم حلال را گویند

واحدهای مولالیتة: mol/kg و mmol/g

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

واحدهای ppm: mg/kg , $\mu\text{gr/g}$, $\mu\text{l/l}$, $\mu\text{g/ml}$, mg/l

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

واحدهای ppb: ngr/gr , $\mu\text{gr/kg}$, nl/l , $\mu\text{g/l}$, ng/ml

۶- غلظت درصدی

الف- وزنی - وزنی

واحدهای وزنی - وزنی: $\% \text{kg/kg}$ و $\% \text{gr/gr}$

نماد وزنی - وزنی: $\% \text{W/W}$

ب- وزنی - حجمی

واحدهای وزنی - حجمی: $\% \text{kg/l}$ و $\% \text{g/ml}$

نماد وزنی - حجمی: $\% \text{W/V}$

ج- حجمی - حجمی

واحدهای حجمی - حجمی: $\% \text{l/l}$ و $\% \text{ml/ml}$

نماد حجمی - حجمی: $\% \text{V/V}$

تهیه محلول های رقیق از محلول های غلیظ

۱- اگر غلظت محلول غلیظ مشخص نباشد با توجه به اطلاعات روی برچسب آن باید آن را مشخص کرد ؛ بر روی برچسب شیشه های حاوی مواد شیمیایی اطلاعاتی از قبیل جرم مولکولی ، درصد خلوص و دانسیته ذکر شده است. مولاریته چنین محلول هایی از رابطه زیر بدست می آید:

$$M = \frac{10 \times a \times d}{M_w}$$

M_w = جرم مولکولی

a = درصد خلوص

d = دانسیته محلول

برای تهیه محلول رقیق از رابطه زیر استفاده می شود:

$$M_1V_1 = M_2V_2 \rightarrow V_1 = \frac{M_2V_2}{M_1}$$

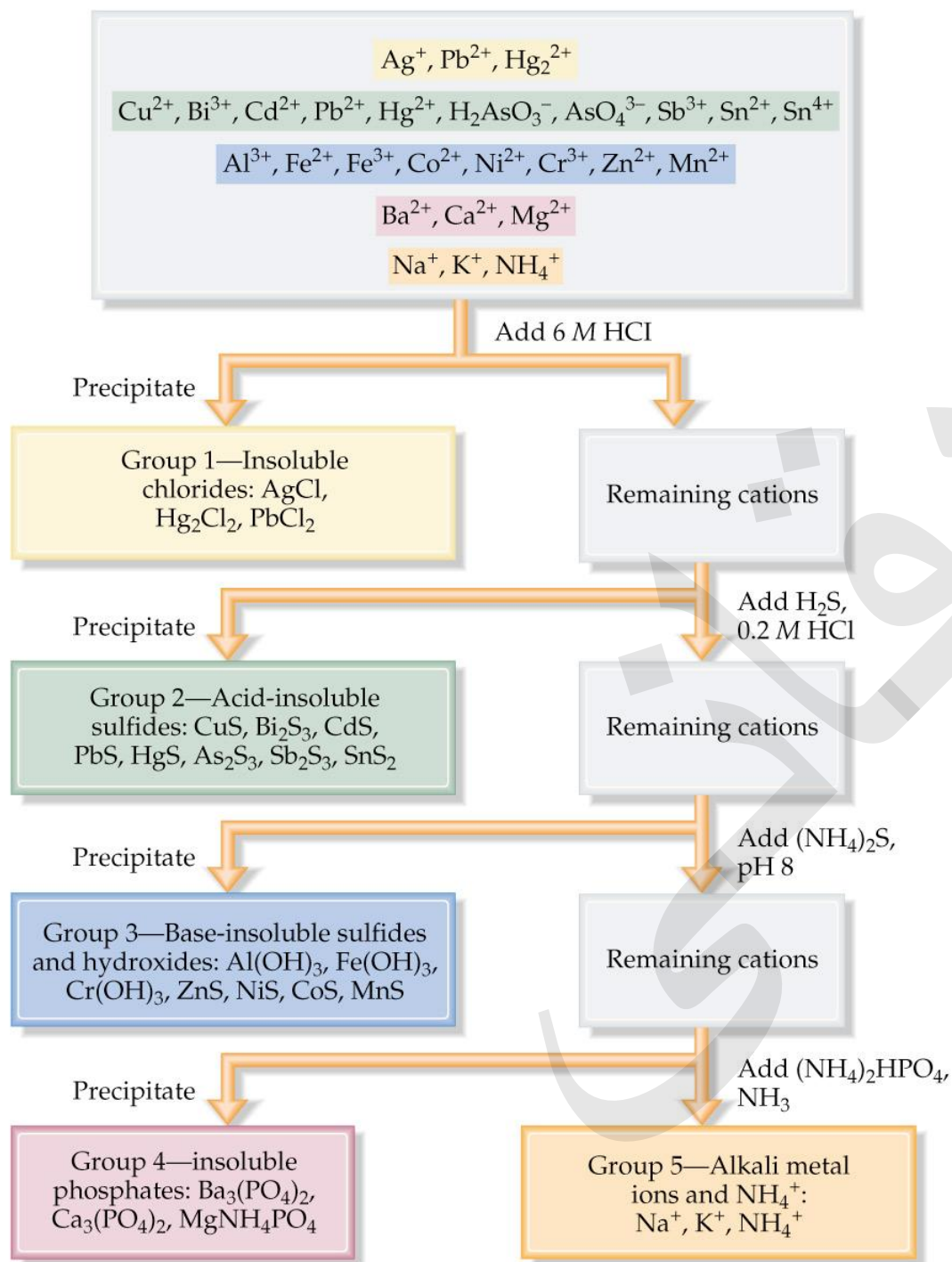
M_2 = غلظت محلول رقیق

V_2 = حجم محلول رقیق

M_1 = مولاریته اسید غلیظ

V_1 = حجم اسید غلیظ مورد نیاز

رسوب و جداسازی یونها



شناسايي کاتیونهاي گروه I (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^+)

روش رسوبگيري

روش جداسازي و شناسايي سرب

روش جداسازي و شناسايي جيوه

روش شناسايي نقره

شناسایی کاتیونهای گروه II

$\text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{As}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{cd}^{2+}$

روش رسوبگیری

روش جداسازی گروه مس (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+}) از
آرسنیک (As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+})

جداسازی آرسنیک از آنتیموان و قلع

جداسازی جیوه از سرب ، بیسموت ، مس و کادمیم

جداسازی سرب از بیسموت ، مس و کادمیم

جداسازی بیسموت از مس و کادمیم

شناسایی کاتیونهای گروه III

(Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+})

روش رسوبگيري

جداسازي گروه نیکل (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}) و آلومینیم (Al^{3+} , Cr^{3+})

شناسايي کروم و آلومینیم

به رسوب گروه نیکل اسید سولفوریک و آب اکسیژنه اضافه کرده تا رسوب حل شود حال به آن چند قطره آب مقطر اضافه کرده و محلول را ۴ قسمت می کنیم:

- ۱) شناسایی آهن: افزایش تیوسیانات پتاسیم و ایجاد رنگ قرمز خونی
- ۲) شناسایی کبالت: افزایش NaF و تیوسیانات آمونیوم و آبی رنگ شدن کریستالها
- ۳) شناسایی نیکل: افزایش آمونیاک و دی متیل گلی اکسیم و تشکیل رسوب قرمز روشن
- ۴) شناسایی منگنز: افزایش اسید نیتریک و بیسموتات سدیم و ایجاد رنگ بنفش

شناسایی برخی آنیونها

سولفات

سولفیت

کربنات

کلرید

سولفید

کرومات

تعادلات شیمیایی

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



انواع ثابت تعادل

۱- ثابت تفکیک یا ناپایداری

الف- ثابت تفکیک اسیدی

ب- ثابت تفکیک بازی

۲- ثابت تشکیل (ثابت جمع یا پایداری)

تقسیم بندی ثابت تعادل به مرحله ای و کلی

۱- ثابت تشکیل و یا تفکیک مرحله ای

۲- ثابت تشکیل و یا تفکیک کلی

کاربرد ثابتهای تعادل

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

مسئله: غلظت H^+ موجود در يك محلول آبي ۰/۰۱ مولار اسيد فرميك (HA) را محاسبه کنید $k_a = 1.77 \times 10^{-4}$

معادله شیمیایی برای تفکیک اسید فرمیک عبارتست از



مسئله: غلظت استات A^- را در یک را در محلول آبی اسید استیک HA 0.1 مولار محاسبه کنید. $k_a = 1.8 \times 10^{-5}$

معادله شیمیایی برای تفکیک اسید استیک عبارتست از



k_a برای واکنش بالا از معادله زیر به دست می آید

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

روشهای تجزیه وزنی

gravimetric methods

تجزیه وزنی

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

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

واکنشهای رسوبی تا حدود $99/9\%$ کامل \Leftarrow تعیین دقیق غلظت مواد اولیه واکنش دهنده

رسوب

محصول جامد واکنشی است که در محلول انجام می

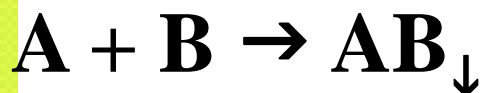
گیرد

رسوب دهنده

واکنشگری است که وقتی به محلول اضافه می شود

باعث تشکیل رسوب میگردد

مثال:



A: آنالیت مورد اندازه گیری

B: واکنشگر رسوب دهنده

AB: محصول رسوب

مراحل تهیه رسوب

- ۱- تهیه محلول
- ۲- رسوبگیری
- ۳- هضم کردن
- ۴- صاف کردن
- ۵- شستن
- ۶- خشک کردن
- ۷- وزن کردن
- ۸- محاسبات

حلالیت یا انحلال پذیری

محلول اشباع

محلول فوق اشباع

فرایند تشکیل رسوب

هسته زایی

رشد هسته

فوق اشباع نسبي (رابطه فون وان یاری):

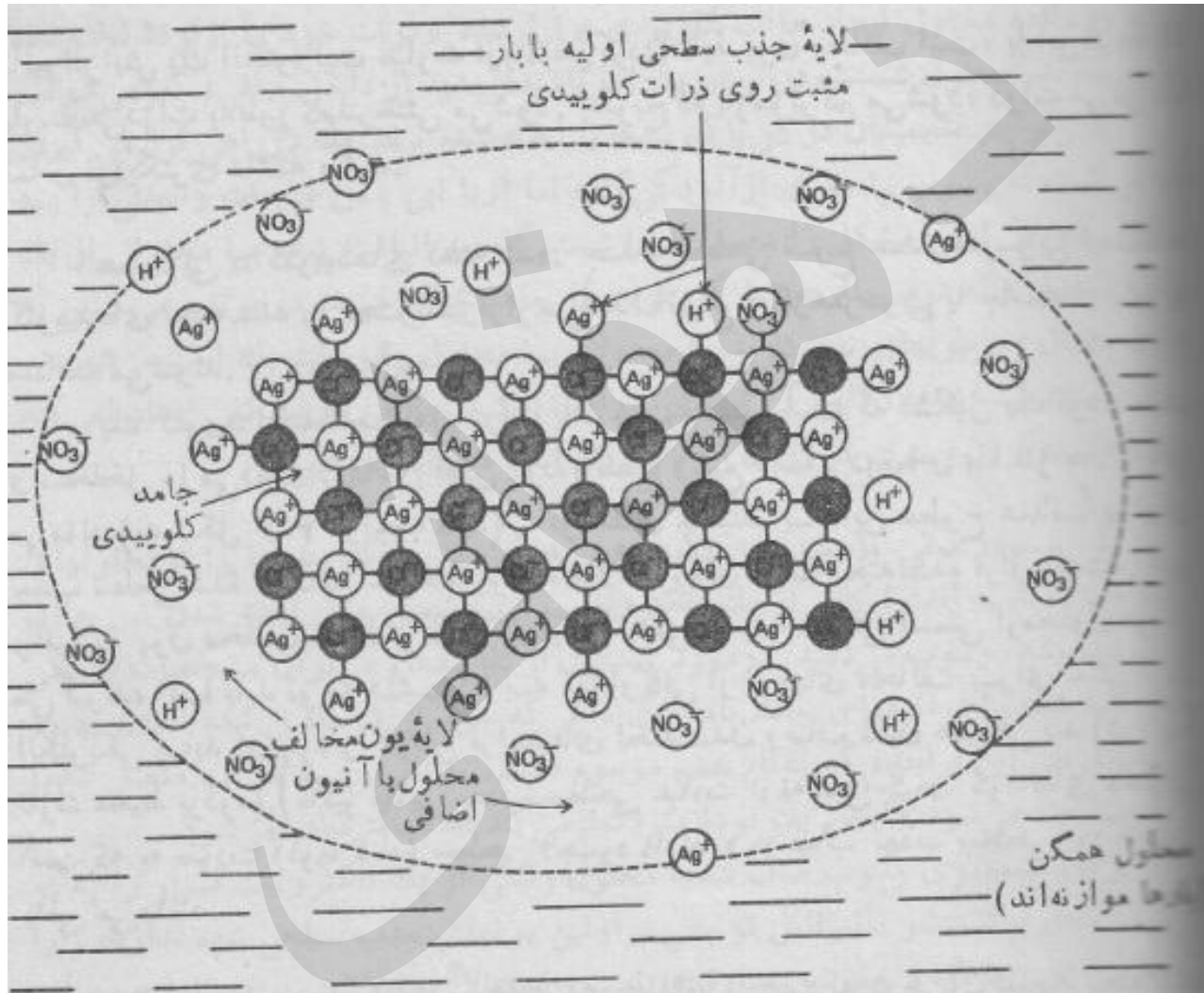
اگر فوق اشباع نسبي زیاد باشد رسوب ریزتر شده و تعداد هسته ها زیاد مي شود. اگر فوق اشباع نسبي کم باشد تعداد هسته ها کم و هسته ها درشت تر مي شوند. براي اينکه فوق اشباع نسبي را کم کنیم طبق رابطه بايد Q را کم و يا S را زياد کنیم

مراحل کاهش فوق اشباع نسبی

- ۱- رسوبگیری در محلول رقیق $\Leftarrow Q$ کم می شود
- ۲- رسوبگیری در محلول داغ $\Leftarrow S$ زیاد می شود
- ۳- افزایش معرف رسوب دهنده به آهستگی $\Leftarrow Q$ کم می شود
- ۴- رسوبگیری در حداقل pH $\Leftarrow S$ زیاد می شود

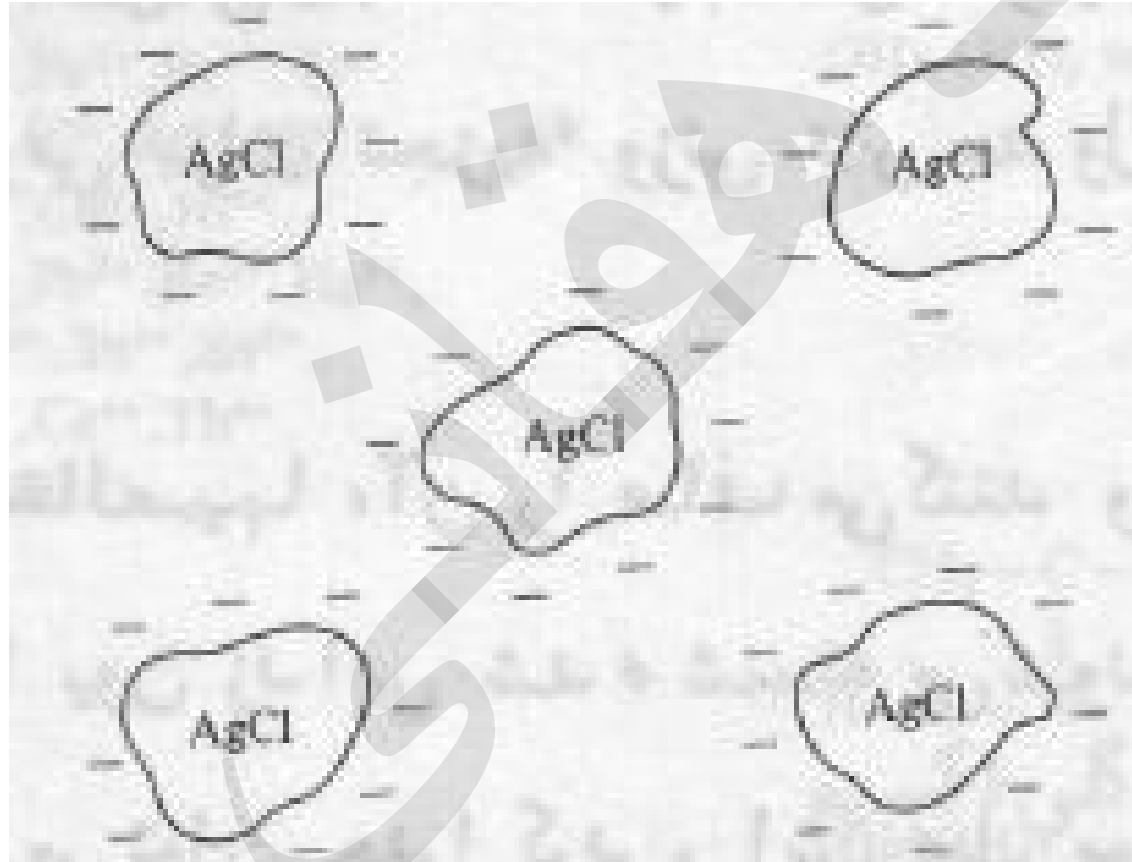
رسوبهای کلوئیدی

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



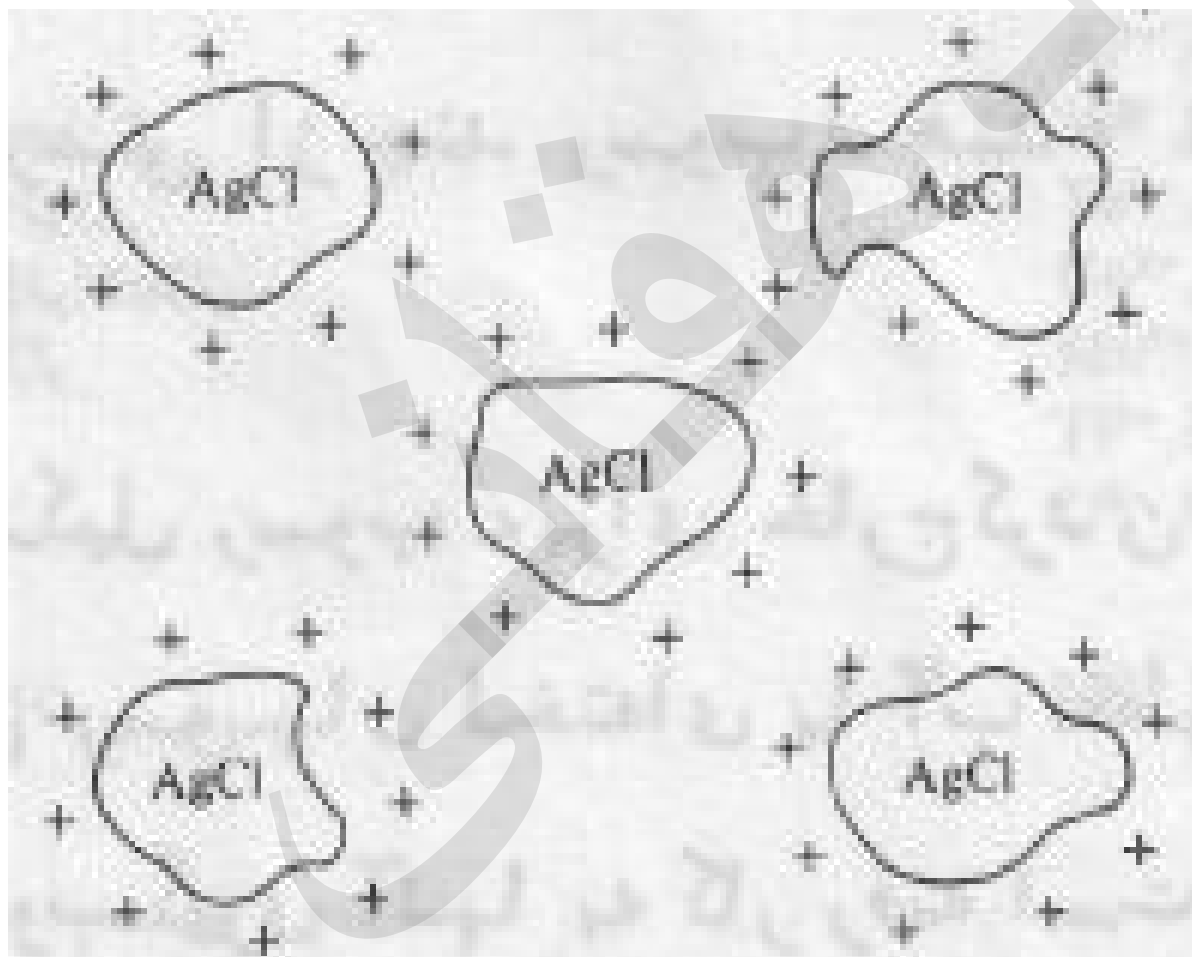
مثال ۱: رسوبگیری AgCl در حضور Cl^- مازاد

⇐ بدلیل جذب سطحی یونهای کلرید هسته‌ها بار منفی دارند.



مثال ۲: رسوبگیری AgCl در حضور Ag^+ مازاد

← بدلیل جذب سطحی یونهای نقره هسته‌ها بار مثبت دارند.



شرایط حذف محیط کلونی

۱ - گرم کردن یا هضم نمودن

۲ - افزودن ترکیب یونی

۳ - بهم زدن محلول

عوامل مؤثر بر انحلال پذیری رسوبها یا K_{sp}

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

اسیدھا، بازھا و بافرھا

انواع تعاریف مختلف اسیدھا و بازھا

۱- تعریف آرنیوس

۲- تعریف برونستدولوری

۳- تعریف لوئیس

تقسیم بندی انواع محلول بر حسب قدرت اسیدی و بازی

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

$$[H^+] = [OH^-] \Leftrightarrow pH = 7 \Leftrightarrow$$

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

$$pH < 7 \Leftrightarrow [H^+] > [OH^-] \Leftrightarrow$$

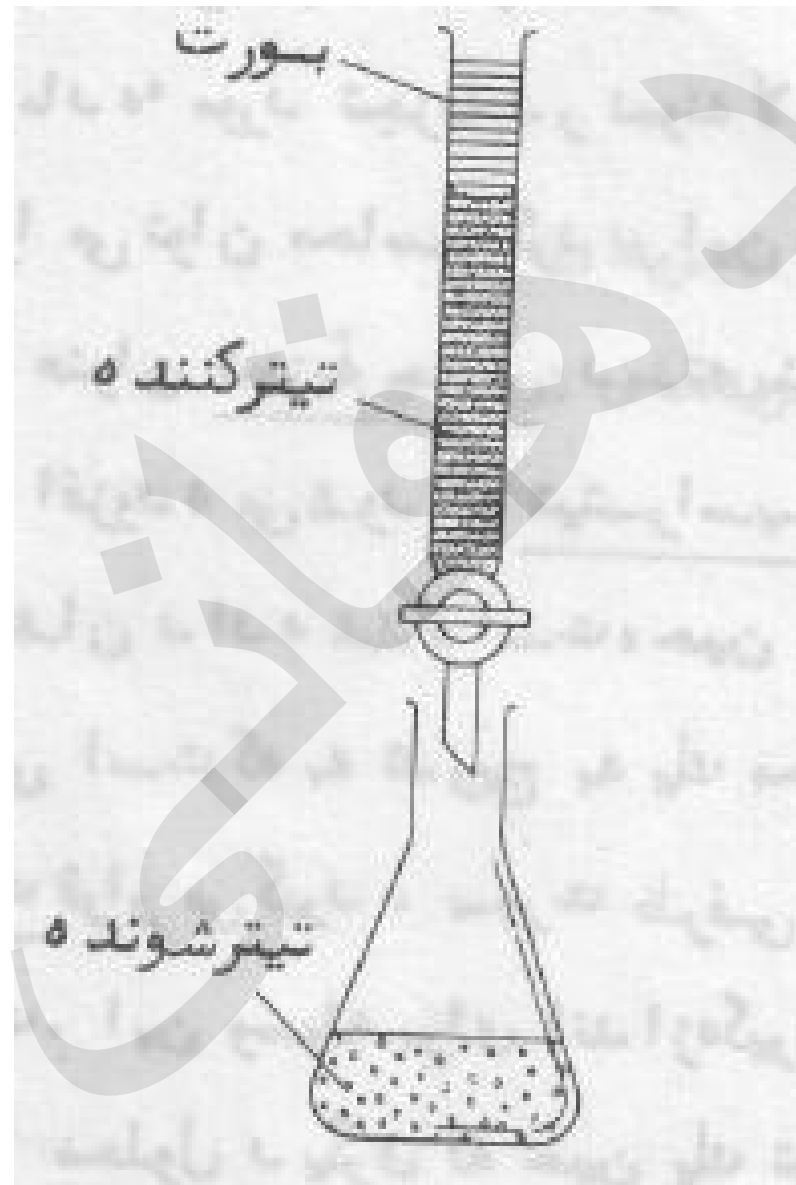
محلول بازی: غلظت $[H^+]$ کوچکتر از غلظت $[OH^-]$ است

$$pH > 7 \Leftrightarrow [H^+] < [OH^-] \Leftrightarrow$$

تجزیه حجمی

تجزیه حجمی

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



تیتراکننده

تیتراشونده

تیتراسیون

نقطه هم‌ارزی یا اکی‌والان

نقطه پایان تیتراسیون

استاندارد نمودن

استاندارد اولیه

استاندارد ثانویه

شرایط محلولهای استاندارد

شرایط مهم یک استاندارد اولیه

انواع تیتراسیون‌ها

بر حسب واکنشهایی که بین محلول تیترا شونده و استاندارد صورت می‌گیرد تجزیه‌های حجمی به دو دسته تقسیم می‌شوند.

الف) روشهایی که بر اساس ترکیب یونها هستند یعنی تغییر ظرفیت در فعل و انفعالات مربوط به آن صورت نمی‌گیرد این روشها عبارتند از:

۱- تیتراسیون‌های اسید - باز (خنثی شدن)

۲- تیتراسیون‌های رسوبی

۳- تیتراسیون‌های کمپلکسومتری

ب) روشهایی که بر اساس انتقال الکترون هستند

- تیتراسیون‌های اکسایش - کاهش

تیتراسیونهای خنثی شدن

- شامل تیترا کردن قلیا با اسید استاندارد (اسیدیمتری) و تیترا کردن اسید با قلیای استاندارد (الکالیمتری) می باشد. بطور کلی این واکنشها در برگیرنده ترکیب یونهای H^+ و OH^- برای تشکیل آب می باشند.
- معمولا تیترا نتي که برای تجزیه حجمی در واکنش خنثی شدن اسید و باز بکار می رود اسید قوی و یا باز قوی می باشد. عموما محلول هیدروکسید سدیم برای تیتراسیون اسیدها و هیدروکلریک اسید برای تیتراسیون بازها بکار می رود.

تیتراسیونهای رسوبی

- روش های حجم سنجی که منجر به تشکیل رسوب در محلول می شود را تیتراسیون رسوبی می گویند. تیتراسونهای نقره سنجی نمونه ای از این روشها است.

انواع تیتراسیون‌های رسوبی نقره‌سنجی

۱- روش مور (Mohr)

تولید رسوب رنگی

۲- روش ولهارد Volhard

تولید محصول رنگی انحلال پذیر

۳- روش فاجانز

شناساگر شیمیایی جذب سطحی رنگی رسوب

واکنشهاي اکسایش کاهش

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

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

اکسنده: گونه‌ای که الکترون می‌گیرد (احیا شده)

کاهنده: گونه‌ای که الکترون می‌دهد (اکسید شده)

تیتراسیونهای کمپلکسومتری

یا پیچیده سنجی

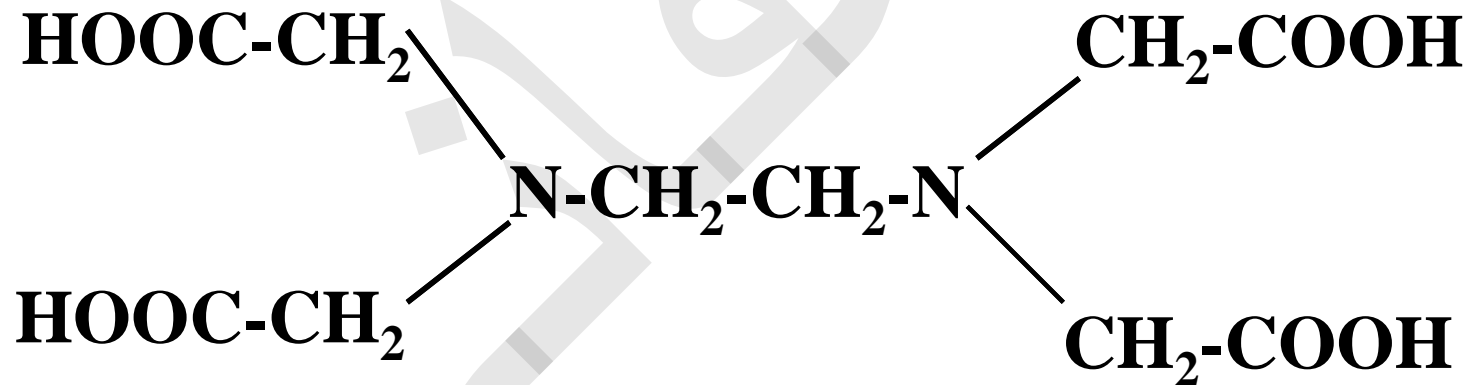
در تیتراسیونهای کمپلکسومتری هدف تعیین غلظت یک
گونه (عمدتاً کاتیون فلزی) از طریق تشکیل کمپلکس با
یک لیگاند می باشد

انواع لیگاندها:

۱- لیگاند تک دندانه ای

۲- لیگاند چند دندانه ای

ساختاراتيلن دي آمين تترا استيك اسيد EDTA



ساختمان یک کاتیون دو ظرفیتی - EDTA

