

Spreadsheet Summary در سه تمرین پایانی فصل ۷ از:

*Applications of Microsoft<sup>®</sup> Excel in Analytical Chemistry,*

ابتدا از اکسل برای رسم منحنی توزیع گونه‌ها (منحنی  $\alpha$ ) برای اسید ضعیف استفاده می‌کنیم. سپس، مشتقات اول و دوم منحنی تیتراسیون را رسم می‌کنیم تا نقطه پایانی تیتراسیون بهتر معین شود. منحنیها را در یک نمودار ترکیب می‌کنیم تا همزمان تغییرات pH در برابر حجم و همچنین منحنی مشتق دوم را یک جا به نمایش بگذارد. در پایان از نمودار گرن برای تعیین موقعیت نقطه پایانی بر طبق روش رگرسیون خطی استفاده می‌کنیم.

## WEB WORKS

*The Fall of the Proton: Why Acids React with Bases* توسط Stephen Lower را تعیین کنید. این سند، رفتار اسید/باز را برحسب مفهوم انرژی آزاد پروتون توضیح می‌دهد. از این منظر، تیتراسیون اسید/باز چگونه توضیح داده شده است. در تیتراسیون اسید قوی با باز قوی، آفت انرژی آزاد چیست؟ در مخلوطهای پیچیده حاوی سیستمهای اسید/باز ضعیف، مانند سرم، چه بر سر پروتون می‌آید؟

## ۱۴ و سؤالات و مسائل

۱۴-۶ کدام جسم حل شده در تیتراسیون با  $0.10\text{M HCl}$ ، نقطه پایانی تیزتری دارد:

\* (الف)  $0.10\text{M NaOCl}$  یا هیدروکسید آمین  $0.10\text{M}$ ؟

(ب)  $0.10\text{M NH}_3$  یا سدیم فنولات  $0.10\text{M}$ ؟

\* (ج) متیل آمین  $0.10\text{M}$  یا هیدروکسید آمین  $0.10\text{M}$ ؟

(د) هیدرازین  $0.10\text{M}$  یا سدیم سیانید  $0.10\text{M}$ ؟

۱۴-۷ کدام جسم حل شده در تیتراسیون با  $0.10\text{M NaOH}$ ، نقطه پایانی تیزتری دارد؟

\* (الف) اسید نیترو  $0.10\text{M}$  یا یدیک اسید  $0.10\text{M}$ ؟

(ب) آنیلین هیدروکلرید  $0.10\text{M (C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{Cl)}$  یا بنزویک اسید  $0.10\text{M}$ ؟

\* (ج) هیپوکلرواسید  $0.10\text{M}$  یا پیروویک اسید  $0.10\text{M}$ ؟

(د) سالیسیلیک اسید  $0.10\text{M}$  یا استیک اسید  $0.10\text{M}$ ؟

در این فصل، تمام مقادیر محاسبه شده برای pH و pOH را، به استثنای مواردی که یادآوری شده است، تا دو رقم سمت راست ممیز گرد کنید. ۱۴-۱ منحنی تیتراسیون  $0.10\text{M NaOH}$  و  $0.10\text{M NH}_3$  را با  $0.10\text{M HCl}$  در نظر بگیرید.

(الف) تفاوت‌های بین منحنیهای دو تیتراسیون را مختصراً توضیح دهید. (ب) از چه نظر دو منحنی قابل تمایز نیستند؟

۱۴-۲ چه عواملی بر تیزی نقطه پایانی یک تیتراسیون اسید/باز مؤثرند؟ ۱۴-۳ چرا یک شناساگر معمولی طی تغییر گستره ۲ واحد pH تغییر رنگ می‌دهد؟

۱۴-۴ چه متغیرهایی می‌توانند موجب جابه‌جایی گستره pH تغییر رنگ یک شناساگر شوند؟

۱۴-۵ چرا واکنشگرهای استاندارد که در تیتراسیونهای خنثی شدن مصرف می‌شوند، عموماً اسید و باز قوی‌اند و نه اسید و باز ضعیف؟



- (د) ۳۰۰ mL از ۰.۰۶۰۰ M  $MgCl_2$  و ۰.۰۲۰۰ M  $HCl$  ۲۰۰ mL را با ۲۵۰ mL از محلولهای زیر را محاسبه کنید:
- (الف) آب مقطر.
- (ب) ۰.۱۳۲ M  $AgNO_3$ .
- (ج) ۰.۱۳۲ M  $NaOH$ .
- (د) ۰.۱۳۲ M  $NH_3$ .
- (ه) ۰.۲۳۲ M  $NaOH$ .
- ۱۹-۱۴\* غلظت یون هیدرونیوم و pH محلول ۰.۰۵۰۰ M  $HCl$  را محاسبه کنید:
- (الف) با چشم‌پوشی از تصحیحات مربوط به فعالیت.
- (ب) با استفاده از ضرایب فعالیت.
- ۲۰-۱۴\* غلظت یون هیدروکسید و pH محلول ۰.۱۶۷ M  $Ba(OH)_2$  را محاسبه کنید:
- (الف) با چشم‌پوشی از تصحیحات مربوط به فعالیت.
- (ب) با استفاده از ضرایب فعالیت.
- ۲۱-۱۴\* pH محلول  $HOCl$  را با مولاریته‌های زیر محاسبه کنید:
- (الف)  $1.00 \times 10^{-1} M$ .
- (ب)  $1.00 \times 10^{-2} M$ .
- (ج)  $1.00 \times 10^{-3} M$ .
- ۲۲-۱۴\* pH محلول  $NaOCl$  را در مولاریته‌های زیر محاسبه کنید:
- (الف)  $1.00 \times 10^{-1} M$ .
- (ب)  $1.00 \times 10^{-2} M$ .
- (ج)  $1.00 \times 10^{-3} M$ .
- ۲۳-۱۴\* pH محلول آمونیاک را با مولاریته‌های زیر محاسبه کنید:
- (الف)  $1.00 \times 10^{-1} M$ .
- (ب)  $1.00 \times 10^{-2} M$ .
- (ج)  $1.00 \times 10^{-3} M$ .
- ۲۴-۱۴\* pH محلول  $NH_4Cl$  را با مولاریته‌های زیر محاسبه کنید:
- (الف)  $1.00 \times 10^{-1} M$ .
- (ب)  $1.00 \times 10^{-2} M$ .
- (ج)  $1.00 \times 10^{-3} M$ .
- ۲۵-۱۴\* pH محلولی را که در آن غلظت پی‌یریدین برابر با غلظتهای زیر است محاسبه کنید:

- ۸-۱۴ تا قبل از استفاده گسترده از الکترودهای شیشه‌ای و pH سنج، عمدتاً pH را با اندازه‌گیری غلظت شکلهای اسیدی و بازی شناساگر با روش رنگ‌سنجی تعیین می‌کردند. اگر آبی بروموتیمول به محلولی اضافه شود و نسبت غلظت شکل اسید به باز در آن ۱/۴۳ باشد، pH محلول چه خواهد بود؟
- ۹-۱۴\* از روش مشروح در مسئله ۸-۱۴ برای اندازه‌گیری pH با نارنجی متیل به‌عنوان شناساگر، استفاده شد. نسبت غلظت شکل اسید به باز شناساگر ۱/۶۴ بود. pH محلول را محاسبه کنید.
- ۱۰-۱۴\* مقادیر  $K_w$  در  $50^\circ C$ ،  $100^\circ C$  و به ترتیب برابرند با  $1.0 \times 10^{-14}$ ،  $5.47 \times 10^{-14}$  و  $4.9 \times 10^{-14}$ . pH محلول خنثی را در هر یک از این دماها محاسبه کنید.
- ۱۱-۱۴\* با استفاده از داده‌های مسئله ۱۰-۱۴،  $pK_w$  را در حالت‌های زیر محاسبه کنید:
- (الف)  $50^\circ C$ .
- (ب)  $100^\circ C$ .
- (ج)  $100^\circ C$ .
- ۱۲-۱۴\* با استفاده از داده‌های مسئله ۱۰-۱۴، pH محلول  $1.00 \times 10^{-2} M NaOH$  را در حالت‌های زیر محاسبه کنید:
- (الف)  $50^\circ C$ .
- (ب)  $100^\circ C$ .
- (ج)  $100^\circ C$ .
- ۱۳-۱۴\* pH یک محلول آبی که ۱۴٪ وزنی  $HCl$  با چگالی  $1.054 g/mL$  است، چیست؟
- ۱۴-۱۴\* pH محلولی که دارای ۹۰٪  $NaOH(w/w)$  با چگالی  $1.098 g/mL$  دارد، چیست؟
- ۱۵-۱۴\* pH محلولی که  $2.00 \times 10^{-8} M$  نسبت به  $NaOH$  است، چه مقدار است؟ (راهنمایی: در یک چنین محلول رقیقی، باید سهم  $H_2O$  در غلظت یون هیدروکسید منظور شود).
- ۱۶-۱۴\* pH محلول  $2.00 \times 10^{-8} M HCl$  چیست؟
- ۱۷-۱۴\* pH محلول حاصل از اختلاط ۱۰۲ g از  $Mg(OH)_2$  با هر یک از محلولهای زیر چیست:
- (الف) ۷۵۰ mL از ۰.۰۶۰۰ M  $HCl$ ؟
- (ب) ۱۵۰ mL از ۰.۰۶۰۰ M  $HCl$ ؟
- (ج) ۳۰۰ mL از ۰.۰۶۰۰ M  $HCl$ ؟



۴۵۰ روشهای کلاسیک تجزیه

(الف)  $10^{-1} M \times 100$ .

(ب)  $10^{-2} M \times 100$ .

(ج)  $10^{-2} M \times 100$ .

۱۴-۲۶ pH محلول یدیک اسید با مولاریته‌های زیر را محاسبه کنید:

(الف)  $10^{-1} M \times 100$ .

(ب)  $10^{-2} M \times 100$ .

(ج)  $10^{-2} M \times 100$ .

۱۴-۲۷ pH محلولی را که با هر یک از روشهای زیر تهیه می‌شود، محاسبه کنید:

(الف) ۴۳g از لاکتیک اسید را در آب حل و تا ۵۰۰ mL رقیق کنید.

(ب) ۲۵۰ mL از محلول بند (الف) را تا ۲۵۰ mL رقیق کنید.

(ج) ۱۰۰ mL از محلول بند (ب) را تا ۱۰۰ mL رقیق کنید.

۱۴-۲۸ pH محلولهای تهیه شده زیر را محاسبه کنید:

(الف) ۱g از پیریک اسید  $(NO_2)_2C_6H_2OH$  (۲۲۹/۱۱g/mol) در ۱۰۰ mL آب حل شود

در ۱۰۰ mL آب حل شود

(ب) ۱۰۰ mL از محلول بند (الف) تا ۱۰۰ mL رقیق شود.

(ج) ۱۰۰ mL از محلول بند (ب) تا ۱۰۰ mL رقیق شود.

۱۴-۲۹ pH محلولی را که از رقیق کردن یا مخلوط کردن ۲۰۰ mL

فرمیک اسید ۰.۲۰ M با هر یک از محلولهای زیر حاصل می‌شود،

محاسبه کنید:

(الف) با آب مقطر تا ۴۵۰ mL رقیق شود.

(ب) با ۲۵۰ mL از محلول ۰.۱۶۰ M NaOH مخلوط شود.

(ج) ۲۵۰ mL از محلول ۰.۲۰۰ M NaOH مخلوط شود.

(د) با ۲۵۰ mL از محلول سدیم فرمات ۰.۲۰۰ M مخلوط شود.

۱۴-۳۰ pH محلولی را که از رقیق کردن یا مخلوط کردن ۴۰۰ mL

از  $NH_3$  ۰.۱۰۰ M با هر یک از محلولهای زیر حاصل می‌شود،

محاسبه کنید:

(الف) با آب مقطر تا ۲۰۰ mL رقیق شود.

(ب) با ۲۰۰ mL از محلول ۰.۲۰۰ M HCl مخلوط شود.

(ج) با ۲۰۰ mL از محلول، ۰.۲۵۰ M HCl مخلوط شود.

(د) با ۲۰۰ mL از محلول ۰.۲۰۰ M  $NH_4Cl$  مخلوط شود.

(ه) با ۲۰۰ mL از محلول ۰.۱۰۰ M HCl مخلوط شود.

۱۴-۳۱ محلولی نسبت به  $NH_4Cl$  ۰.۵۰۰ M و نسبت به

$NH_3$  ۰.۳۰۰ M است. غلظت  $OH^-$  و pH آن را در شرایط زیر محاسبه کنید:

(الف) با چشم‌پوشی از تصمیمات مربوط به فعالیت.

(ب) با در نظر گرفتن ضرایب فعالیت.

۱۴-۳۲ pH محلولهای زیر را محاسبه کنید:

(الف) محلول حاصل از حل کردن ۹.۲۰g لاکتیک اسید

(۹۰.۰۸g/mol) و ۱۱.۱۱g سدیم لاکتات (۱۱۲.۰۶g/mol)

در آب و رقیق کردن آن تا ۱۰۰ mL.

(ب) محلولی که نسبت به استیک اسید ۰.۵۵۰ M و نسبت به سدیم لاکتات ۰.۱۱۰ M است

(ج) محلول حاصل از حل کردن ۳.۰۰g سالیسیلیک اسید،

$C_6H_4(OH)COOH$  (۱۳۸.۱۲g/mol)، در ۵۰.۰ mL از

محلول ۰.۱۱۳ M NaOH و رقیق کردن آن تا ۵۰.۰ mL.

(د) محلولی که نسبت به پیریک اسید ۰.۱۰۰ M و نسبت به سدیم پیکرات ۰.۱۰۰ M است.

۱۴-۳۳ pH هر یک از محلولهای زیر را محاسبه کنید:

(الف) محلول حاصل از حل کردن ۳.۳۰g از  $(NH_4)_2SO_4$  در آب،

افزایش ۱۲.۵۰ mL از ۰.۱۱۱ M NaOH به آن، و رقیق کردن

تا ۵۰.۰ mL.

(ب) محلولی که نسبت به پیپریدین ۰.۱۲۰ M نسبت به نمک کلرید آن ۰.۰۸۰ M است.

(ج) محلولی که نسبت به اتیل آمین ۰.۰۵۰ M نسبت به نمک کلرید آن ۰.۱۶۷ M است.

(د) محلول حاصل از حل کردن ۲.۳۲g از آنیلین (۹۳.۱۳g/mol) در

۱۰۰ mL از ۰.۲۰۰ M HCl و رقیق کردن آن تا ۲۵۰.۰ mL.

۱۴-۳۴ تغییر pH به وجود آمده در هر یک از محلولهای زیر را به علت ده بار رقیق کردن با آب محاسبه کنید. مقادیر محاسبه شده برای pH را تا سه رقم بعد از ممیز گرد کنید.

\* (الف) آب.

(ب) ۰.۰۵۰۰ M HCl

\* (ج) ۰.۰۵۰۰ M NaOH

(د) ۰.۰۵۰۰ M  $CH_3COOH$

\* (ه) ۰.۰۵۰۰ M  $CH_3COON$

(و)  $CH_3COONa$  +  $CH_3COOH$  ۰.۰۵۰۰ M



(ز)  $0.0500\text{ M CH}_3\text{COONa} + 0.0500\text{ M CH}_3\text{COOH}$  را هنگامی که  $1.0\text{ mmol}$  اسید قوی به  $100\text{ mL}$  از هر یک از محلولهای مذکور در مسئله ۱۴-۳۴ افزوده می شود، محاسبه کنید.

۱۴-۳۶ تغییر pH را هنگامی که  $1.0\text{ mmol}$  باز قوی به  $100\text{ mL}$  از هر یک از محلولهای مذکور در مسئله ۱۴-۳۴ افزوده می شود، محاسبه کنید. ۱۴-۳۷ تغییر pH را هنگامی که  $0.5\text{ mmol}$  اسید قوی به  $100\text{ mL}$  از هر یک از محلولهای زیر افزوده می شود، تا سه رقم بعد از ممیز محاسبه کنید.

(الف) لاکتیک اسید  $0.0200\text{ M}$  + سدیم لاکتات  $0.0800\text{ M}$ .  
 (ب) لاکتیک اسید  $0.0800\text{ M}$  + سدیم لاکتات  $0.0200\text{ M}$ .  
 (ج) لاکتیک اسید  $0.0500\text{ M}$  + سدیم لاکتات  $0.0500\text{ M}$ .  
 ۱۴-۳۸  $0.0500\text{ M NaOH}$  را با  $0.1000\text{ M HCl}$  تیترو می کنند. pH محلول را بعد از افزایش:  $0.00$ ،  $0.1000$ ،  $0.2500$ ،  $0.4000$ ،  $0.4500$ ،  $0.4900$ ،  $0.5000$ ،  $0.5100$ ،  $0.5500$  و  $0.6000\text{ mL}$  اسید محاسبه و با استفاده از داده ها یک منحنی تیتراسیون رسم کنید.

۱۴-۳۹ در تیتراسیون  $0.0500\text{ M}$  فرمیک اسید با  $0.0500\text{ M KOH}$  خطای تیتراسیون باید کمتر از  $0.5\%$  باشد. چه شناساگری را می توان برای رسیدن به این هدف انتخاب کرد؟  
 ۱۴-۴۰ در تیتراسیون  $0.0500\text{ M}$  اتیل آمین با  $0.1000\text{ M HClO}_4$  خطای تیتراسیون نباید بیش از  $0.5\%$  باشد. چه شناساگری را می توان برای رسیدن به این هدف انتخاب کرد؟  
 ۱۴-۴۱ pH را بعد از افزایش  $0.00$ ،  $0.0500$ ،  $0.1500$ ،  $0.2500$ ،  $0.4000$ ،  $0.4500$ ،  $0.4900$ ،  $0.5000$ ،  $0.5100$ ،  $0.5500$  و از  $0.6000\text{ mL}$  از  $0.1000\text{ M NaOH}$  برای تیتراسیون  $0.0500\text{ mL}$  از هر یک از محلولهای زیر محاسبه کنید:

(الف)  $0.1000\text{ M HNO}_3$ .  
 (ب) لاکتیک اسید  $0.1000\text{ M}$ .  
 (ج) پیریدینیوم کلرید  $0.1000\text{ M}$ .

۱۴-۴۲ pH را بعد از افزایش  $0.00$ ،  $0.0500$ ،  $0.1500$ ،  $0.2500$ ،  $0.4000$ ،  $0.4500$ ،  $0.4900$ ،  $0.5000$ ،  $0.5100$ ،  $0.5500$  و  $0.6000\text{ mL}$  از  $0.1000\text{ M HCl}$  برای تیتراسیون  $0.0500\text{ mL}$  از هر یک از محلولهای زیر محاسبه کنید:

\* (الف) آمونیاک  $0.1000\text{ M}$ .  
 (ب) هیدرازین  $0.1000\text{ M}$ .  
 (ج) سدیم سیانید  $0.1000\text{ M}$ .  
 ۱۴-۴۳ pH را بعد از افزایش  $0.00$ ،  $0.0500$ ،  $0.1500$ ،  $0.2500$ ،  $0.4000$ ،  $0.4500$ ،  $0.4900$ ،  $0.5000$ ،  $0.5100$ ،  $0.5500$  و  $0.6000\text{ mL}$  از واکنشگر برای تیتراسیون  $0.0500\text{ mL}$  از هر یک از محلولهای زیر محاسبه کنید:

\* (الف) آنیلین کلرید  $0.1000\text{ M}$  با  $0.1000\text{ M NaOH}$ .  
 (ب) کلرواستیک اسید  $0.1000\text{ M}$  با  $0.1000\text{ M NaOH}$ .  
 (ج) هیپوکلرواسید  $0.1000\text{ M}$  با  $0.1000\text{ M NaOH}$ .  
 (د) هیدروکسیل آمین  $0.1000\text{ M}$  با  $0.1000\text{ M HCl}$ . بر پایه داده ها، منحنی تیتراسیون رسم کنید.

۱۴-۴۴  $\alpha_0$  و  $\alpha_1$  در موارد زیر را محاسبه کنید:

\* (الف) برای گونه های استیک اسید در محلولی با pH برابر با  $0.320$ .  
 (ب) برای گونه های پیکریک اسید در محلولی با pH برابر با  $0.125$ .  
 (ج) برای گونه های هیپوکلرواسید در محلولی با pH برابر با  $0.700$ .  
 (د) برای گونه های هیدروکسیل آمین اسید در محلولی با pH برابر با  $0.120$ .

\* (ه) برای گونه های پیریدین در محلولی با pH برابر با  $0.800$ .  
 ۱۴-۴۵ غلظت تعادلی  $\text{HCOOH}$  تفکیک نشده را در یک محلول فرمیک اسید با غلظت تجزیه ای فرمیک اسید  $0.850\%$  و pH مساوی  $0.3200$  محاسبه کنید.

۱۴-۴۶ غلظت تعادلی متیل آمونیا را در محلولی که دارای  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  با غلظت تجزیه ای  $0.120\%$  و pH مساوی  $0.471$  است، محاسبه کنید. ۱۴-۴۷ داده های غایب در جدول زیر را تکمیل کنید.

غلظت تجزیه ای مولار، $c_T$					
اسید	$\text{pH}$	$[\text{HA}]$	$[\text{A}^-]$	$\alpha_0$	$\alpha_1$
لاکتیک	$0.120$	—	—	$0.640$	—
یدیک	$0.200$	—	—	—	$0.765$
بوتانویک	—	$0.0500$	$0.0644$	—	—
هیپوکلرو	$0.280$	—	$0.0700$	—	—
نیترو	—	—	—	$0.105$	$0.413$
هیدروژن سیانید	—	—	$0.145$	$0.221$	—
* سولفامیک	$0.250$	—	—	—	$0.120$



اگر حجم را از نشان پایینی بخوانیم، در آن صورت خطای نسبی چه خواهد بود؟ همین محاسبه را برای آخرین خواندن حجم در نشان  $48.00 \text{ mL}$  انجام دهید. این محاسبات در خصوص نوع خطای حاصل در اثر نقص بورت، چه توضیحی می‌دهند؟

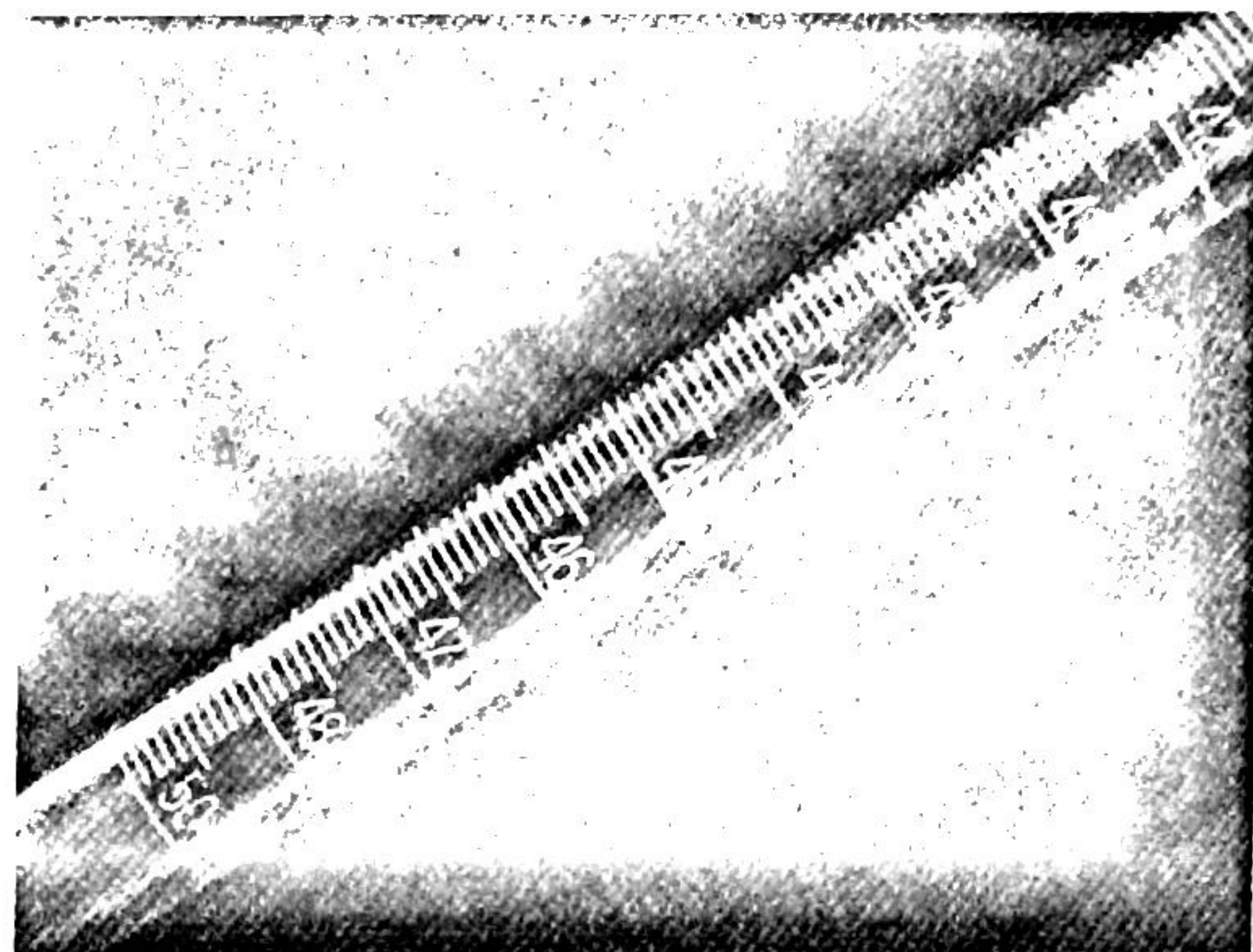
(د) در مورد قدمت بورت دقت و اندیشه کنید. حدس می‌زنید که درجه‌بندی روی شیشه چگونه انجام شده است؟ آیا احتمال می‌دهید که همین نوع نقص در بورتی که امروزه تولید می‌شود، ایجاد شود؟ در این رابطه توضیح دهید.

(ه) معمولاً فرض می‌کنند که دستگاههای شیمیایی الکترونیکی جدید مانند pH سنج، ترازو، تیتراکننده، و طیف نورسنج، عاری از نقص تولید شده که در عکس ملاحظه کردید، هستند. نسبت به عاقلانه بودن چنین فرضیاتی نظر دهید.

(و) بورت در تیتراکننده‌های خودگردان یک موتور دارد که به یک پیستون با رانش پیچ‌گوشتی مانند متصل است. این بورت به همان صورتی که سرنگهای معمولی مایعات را منتقل می‌کنند، عمل می‌کند. میزان حرکت پیستون متناسب با حجم مایع منتقل شده است. چند نوع نقص تولیدی باعث کاهش دقت یا کاهش صحت در مقدار حجم منتقل شده به وسیله این دستگاهها می‌شود؟

(ز) هنگام استفاده از دستگاههای شیمیایی جدید، چه اقداماتی را می‌توانید برای اجتناب از خطاهای اندازه‌گیری انجام دهید؟

۴۸-۱۴ مسئله چالشی. عکس زیر بورتی را نشان می‌دهد که حداقل دو نقص در درجه‌بندی دارد که در هنگام تولید آن ایجاد شده است. سئوالات زیر را در رابطه با بورت، منشأ آن، و کاربرد آن جواب دهید:



- (الف) در چه شرایطی بورت قابل استفاده است؟
- (ب) فرض کنید که کاربر متوجه نقص بورت نشده باشد، چه نوع خطایی ایجاد می‌شود اگر سطح مایع در داخل بورت بین دو مین نشان  $43 \text{ mL}$  و نشان  $48 \text{ mL}$  باشد؟
- (ج) فرض کنید که حجم ابتدایی که در تیتراسیون می‌خوانیم  $0.00 \text{ mL}$  باشد (احتمال آن خیلی کم است). اگر حجم نهایی  $43 \text{ mL}$  باشد (نشان فوقانی)، مقدار خطای نسبی برای حجم را محاسبه کنید.

### InfoTrac College Edition

برای مطالعه بیشتر، به InfoTrac College Edition، در کتابخانه تحقیقاتی در خط خود به آدرس

<http://infotrac.thomsonlearning.com>

مراجعه کنید.

### مراجع

1. H. A. Laitinen and W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2nd ed., pp. 48-51. New York: McGraw-Hill, 1975.