۱۷ه سؤالات و مسائل

۱۷-۱ موارد زیر را تعریف کنید:

*(الف) کی‌لیت.

(ب) عامل کی‌لیت‌ساز چهاردندانه‌ای.

*(ج) لیگاند.

(د) عدد کوئوردیناسیون.

*(ه) ثابت تشکیل مشروط.

(و) NTA.

*(ز) سختی آب.

(ح) تیتراسیون جانشینی EDTA.

۱۷-۲ سه روش کلی برای انجام تیتراسیونهای با EDTA شرح دهید. مزیت هر کدام چیست؟

*۱۷-۳ چرا لیگاندهای چنددندانه‌ای بر لیگاند تک‌دندانه‌ای برای تیتراسیونهای کمپلکس‌سنجی ترجیح داده می‌شوند؟

۱۷-۴ معادله‌های شیمیایی و روابط ثابتهای تعادلی را برای تشکیل مرحله‌ای موارد زیر بنویسید:

*(الف) $Ni(CN)_4^{2-}$.

(ب) $Cd(SCN)_3^-$.

*۱۷-۵ فرمول شیمیایی برای یونهای کمپلکس زیر را بنویسید:

(الف) هگزامین روی.

(ب) دی‌کلرو آرژنات.

(ج) دی‌سولفاتو کوپرات (II).

(د) تری اکسالوفرات (III).

(ه) هگزاسیانوفرات (II).

۱۷-۶ چگونگی ارتباط بین ثابت تشکیل مشروط و ثابتهای مرحله‌ای را شرح دهید.

۱۷-۷ معادلاتی برحسب ثابتهای تفکیک اسید و $[H^+]$ برای بزرگترین مقادیر آلفای هر یک از لیگاندهای اسیدهای ضعیف زیر بنوسید:

(الف) استات (α_1).

(ب) تارترات (α_2).

(ج) فسفات (α_3).

۱۷-۸ ثابتهای تشکیل مشروط را برای کمپلکسهای ۱ به ۱، Fe(III) با هر یک از لیگاندهای در مسئلهٔ ۱۷ـ۷ بنویسید. این ثابتها را برحسب مقدار α و ثابت تشکیل و برحسب غلظتها، همانند معادلهٔ ۱۷ـ۲۰، بیان کنید.

*۱۷-۹ ثابت تشکیل کلی مشروط برای $Fe(Ox)_3^{3-}$ را برحسب α_2 برای اکسالیک‌اسید و مقدار β را برای کمپلکس بنویسید. همچنین ثابت مشروط را برحسب غلظتها همانند معادلهٔ ۱۷ـ۲۰ بیان کنید.

۱۷-۱۰ یک روش کمپلکس‌سنجی برای تعیین اجزای سازندهٔ منفرد در یک محلول حاوی In^{3+}، Zn^{2+} و Mg^{2+} پیشنهاد کنید.

*۱۷-۱۱ واکنش کلی تشکیل کمپلکس $M + nL \rightleftharpoons ML_n$ را با ثابت تشکیل کلی β_n که نشان دهد رابطهٔ زیر برقرار است، بنویسید:

$$\log \beta_n = pM + npL - pML_n$$

۱۷-۱۲ چرا اغلب مقدار کمی از Mg^{2+} به نمونهٔ آبی می‌افزایند که قرار است برای سختی تیتر شود؟

*۱۷-۱۳ یک محلول EDTA توسط حل کردن ۳٫۱۵۶g از $Na_2H_2Y_2 \cdot H_2O$ خالص و خشک در آب کافی جهت به‌دست آوردن ۱٫۰۰۰L تهیه شد. با توجه به اینکه حل‌شده حاوی ۰٫۳٪ رطوبت اضافی بود، غلظت مولار را حساب کنید.

۱۷-۱۴ محلولی با حل کردن حدود ۳٫۰g از $NaH_2Y \cdot 2H_2O$ در حدود ۱L آب و استاندارد کردن در برابر ۵۰٫۰۰mL از ۰٫۰۰۴۵۱۷M Mg^{2+} تهیه شد. به میانگین تیتراسیون ۳۲٫۲۲mL نیاز بود. غلظت مولار EDTA را حساب کنید.

۱۷-۱۵ حجم مورد نیاز ۰٫۰۵۰۰M EDTA را برای تیتراسیون موارد زیر محاسبه کنید:

*(الف) ۲۷٫۱۶mL از ۰٫۰۷۴۱M $Mg(NO_3)_2$.

(ب) Ca در ۰٫۱۹۷۳g از $CaCO_3$.

*(ج) Ca در ۰٫۵۱۴۰g از گونهٔ معدنی که ۸۱٫۴٪ آن بروشیت، $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (۱۷۲٫۹g/mol) است.

(د) Mg در نمونهٔ ۰٫۲۲۲۲ گرمی از هیدرومگنزیت معدنی، $3MgCO_3Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ (۳۶۵٫۳g/mol).

*(ه) Ca و Mg در نمونهٔ ۰٫۱۴۱۴ گرمی که ٪۹۲٫۵ دولومیت، $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (۱۸۴٫۴g/ mol) است.

۱۷-۱۶ محلولی حاوی ۱٫۶۹۴ mg از $CoSO_4$ (۱۵۵٫۰g/ mol) در لیتر است. موارد زیر را محاسبه کنید.

(الف) حجم ۰٫۰۸۶۴۰M EDTA مورد نیاز برای تیتراسیون ۲۵٫۰۰ mL از این محلول را.

(ب) حجم Zn^{2+} ۰٫۰۰۹۴۵۰M مورد نیاز برای تیتراسیون واکنشگر اضافی بعد از افزودن ۵۰٫۰۰ mL از ۰٫۰۰۸۶۴۰M EDTA به ۲۵٫۰۰ mL از این محلول را.

(ج) حجم ۰٫۰۰۸۶۴۰M EDTA مورد نیاز برای تیتراسیون Zn^{2+} جانشین‌شده توسط Co^{2+} متعاقب افزودن اضافی نامعلومی از ZnY^{2-} به ۲۵٫۰۰ mL از محلول $CoSO_4$ را. واکنش به‌صورت زیر است:

$$Co^{2+} + ZnY^{2-} \longrightarrow CoY^{2-} + Zn^{2+}$$

*۱۷-۱۷ Zn موجود در نمونهٔ ۰٫۷۱۶۲ گرمی ازگرد پا با ۲۱٫۲۷ mL از ۰٫۱۶۴۵M EDTA تیتر شد. درصد Zn در این نمونه را حساب کنید.

۱۷-۱۸ روکش Zn روی سطحی که ۴٫۰۰cm × ۳٫۰۰ بود در HCl حل شد. pH به‌طور مناسبی تنظیم شد و سپس متعاقب آن ۱۵٫۰۰ mL از ۰٫۱۷۶۸M EDTA اضافه‌گردید. اضافی واکنشگر برای تیتراسیون معکوس با Cu^{2+} ۰٫۰۰۸۱۲۰M به ۴٫۳۰ mL نیاز داشت. وزن میانگین Cr روی هر سانتیمتر مربع سطح را محاسبه کنید.

*۱۷-۱۹ Tl در یک نمونهٔ ۹٫۷۶ گرمی از موش‌کش به حالت سه‌والانسی کاهیده و با اضافی اندازه‌گیری‌نشده‌ای از محلول EDTA/Mg مورد عمل قرار گرفت. واکنش به‌صورت زیر است:

$$Tl^{3+} + MgY^{2-} \longrightarrow TlY^{-} + Mg^{2+}$$

Mg^{+2} آزاده‌شده به ۱۳٫۳۴ mL از ۰٫۰۳۵۶۰M EDTA نیاز داشت. درصد Tl_2SO_4 (۵۰۴٫۸g/ mol) در نمونه را حساب کنید.

۱۷-۲۰ یک محلول EDTA با حل کردن تقریباً ۴g از نمک دی‌سدیم در تقریباً ۱L آب تهیه شد. برای تیترکردن ۵۰٫۰ mL از یک استاندارد حاوی ۰٫۷۶۸۲g از $MgCO_3$ در لیتر به میانگین ۴۲٫۳۵ mL از این محلول نیاز بود. تیتراسیون ۲۵٫۰۰ mL نمونهٔ آب معدنی در pH = ۱۰ به ۱۸٫۸۱ mL از محلول EDTA نیاز بود. ۵۰٫۰۰ mL از آب معدنی به‌شدت قلیایی شد تا منیزیم به‌صورت $Mg(OH)_2$ رسوب داده شود. تیتراسیون با یک شناساگر ویژهٔ کلسیم به ۳۱٫۵۴ mL از محلول EDTA نیاز داشت. موارد زیر را محاسبه کنید:

(الف) مولاریتهٔ محلول EDTA را.

(ب) غلظت $CaCO_3$ در آب معدنی را (ppm).

(ج) غلظت $MgCO_3$ در آب معدنی را (ppm).

*۱۷-۲۱ ۵۰٫۰۰ mL از یک محلول حاوی آهن (II) و آهن (III) هنگام تیتراسیون در pH = ۲٫۰ به ۱۳٫۷۳ mL و هنگام تیتراسیون در pH = ۶٫۰ به ۲۹٫۶۲ mL از محلول ۰٫۱۲۰۰M EDTA نیاز داشت. غلظت محلول را برحسب قسمت در میلیون هر جسم حل‌شده بیان کنید.

۱۷-۲۲ یک نمونهٔ اورهٔ ۲۴ساعتی تا ۲٫۰۰۰L رقیق شد. بعد از بافری کردن محلول تا pH = ۱۰، یک حجم ۱۰٫۰۰ میلی‌لیتری با ۲۷٫۳۲ mL از ۰٫۰۰۳۹۶۰M EDTA تیتر شد. کلسیم در ۱۰٫۰۰ میلی‌لیتر دوم به‌صورت $CaC_2O_4(s)$ رسوب در اسید مجدداً حل و با ۱۲٫۲۱ mL از محلول EDTA تیتر شد. با فرض اینکه ۱۵ تا ۳۰۰ mg از منیزیم و ۵۰ تا ۴۰۰ mg از کلسیم در روز نرمال است، آیا این نمونه در این گستره‌ها قرار دارد؟

*۱۷-۲۳ نمونهٔ ۱٫۵۰۹ گرمی از آلیاژ Pb/Cd در اسید حل و تا دقیقاً ۲۵۰٫۰ mL در یک بالن حجم‌سنجی رقیق شد. pH ۵۰٫۰۰ mL از محلول رقیق‌شده با بافر NH_3/NH_4^+ به ۱۰٫۰ رسانده شد؛ تیتراسیون هر دو کاتیون در محلول به ۲۸٫۸۹ mL از ۰٫۰۶۹۵۰M EDTA نیاز داشت. pH ۵۰٫۰۰ mL دوم با بافر HCN/NaCN به ۱۰٫۰ رسانده شد که همچنین بافر برای پوشاندن Ca^{2+} به‌کار گرفته شد؛ ۱۱٫۵۶ mL از محلول EDTA برای تیترکردن Pb^{2+} مصرف شد. درصد Pb و Ca در نمونه را حساب کنید.

۱۷-۲۴ یک نمونهٔ ۰٫۶۰۰۴ گرمی از لولهٔ چگالندهٔ Ni/Cu در اسید حل و در یک بالن حجم‌سنجی تا ۱۰۰٫۰ mL رقیق شد. تیتراسیون هر دو کاتیون در یک حجم ۲۵٫۰۰ میلی‌لیتری از این محلول به ۴۵٫۸۱ mL از ۰٫۰۵۲۵۸M EDTA نیاز داشت. سپس پلی‌مرکاپتو استیک‌اسید و NH_3 افزوده شد؛ تولید کمپلکس Cu با اولی به آزادشدن مقدار هم‌ارزی از EDTA منجر شد که به ۲۲٫۸۵ mL

از Mg^{2+} ۰٫۰۷۲۸۳M نیاز داشت. درصد Cu و Ni در آلیاژ را محاسبه کنید.

۱۷-۲۵ کالامین که برای درمان سوزش پوست به‌کار می‌رود، مخلوطی از اکسیدهای روی و آهن است. یک نمونهٔ ۰٫۲۲۰۱ گرمی از کالامین خشک در اسید حل و تا ۲۵٫۰ mL رقیق شد. پتاسیم فلوئورید به ۱۰٫۰۰ mL از محلول رقیق‌شده افزوده شد تا آهن را بپوشاند؛ بعد از تنظیم مناسب pH، ۳۸٫۷۱ mL از ۰٫۰۱۲۹۴M EDTA مصرف شد. یک حجم دوم ۵۰٫۰۰ میلی‌لیتری به‌طور مناسب بافری و با ۲٫۴۰ mL از محلول ۰٫۰۰۲۷۲۷M ZnY^{2-} تیتر شد:

$$Fe^{3+} + ZnY^{2-} \longrightarrow FeY^{-} + Zn^{2+}$$

درصد ZnO و Fe_2O_3 در نمونه را حساب کنید.

۱۷-۲۶ نمونهٔ ۳٫۶۵۰ گرمی حاوی برمات و برمید در آب کافی حل شد تا ۲۵۰٫۰ mL محلول به‌دست آید. بعد از اسیدی کردن، نقره‌نیترات به ۲۵٫۰۰ mL از محلول اضافه شد تا AgBr را رسوب دهد که صاف و شسته و سپس در محلول آمونیاکی پتاسیم تتراسیانو نیکلات (II) مجدداً حل شد:

$$Ni(CN)_4^{2-} + 2AgBr(s) \longrightarrow 2Ag(CN)_2^{-} + Ni^{2+} + 2Br^{-}$$

یون نیکل آزادشده به ۲۶٫۷۳ mL از ۰٫۰۲۰۸۹M EDTA نیاز داشت. برمات در ۱۰٫۰۰ mL قبل از افزودن نقره نیترات با آرسنیک (III) کاهیده شد. همان روش دنبال شد و یون نیکل آزادشده به ۲۱٫۹۴ mL از محلول EDTA نیاز داشت. درصد NaBr و $NaBrO_3$ در نمونه را محاسبه کنید.

***۱۷-۲۷** یون پتاسیم در یک نمونهٔ ۲۵۰٫۰۰ میلی‌لیتری از آب معدنی با سدیم تترافنیل بورات رسوب داده شد:

$$K^{+} + B(C_6H_5)_4^{-} \longrightarrow KB(C_6H_5)(s)$$

رسوب صاف، شسته و مجدداً در یک حلال آلی حل شد. مقداری اضافی از کی‌لیت جیوه (II)/EDTA افزوده شد:

$$4HgY^{2-} + B(C_6H_2)_4^{-} + 4H_2O \longrightarrow$$
$$H_3BO_3 + 4C_6H_5Hg^{+} + 4HY^{3-} + OH^{-}$$

EDTA آزادشده با ۲۹٫۶۴ mL از ۰٫۰۵۵۸۱M Hg^{2+} تیتر شد. غلظت یون پتاسیم را برحسب قسمت در میلیون حساب کنید.

۱۷-۲۸ کرومل یک آلیاژ متشکل از نیکل، آهن و کروم است. نمونه‌ای ۰٫۶۴۷۲ گرمی حل و سپس تا حجم ۲۵۰٫۰ mL رقیق شد. هنگامی که ۵۰٫۰۰ mL از ۰٫۰۵۱۸۲M EDTA با حجمی مساوی از نمونهٔ رقیق‌شده مخلوط شد، تمامی هر سه یون کی‌لیت شدند و تیتراسیون معکوس با ۰٫۰۶۲۴۱M از مس (II) به ۵٫۱۱ mL نیاز داشت. کروم در ۵۰٫۰ mL دیگر از محلول توسط افزودن هگزامتیلن تترامین پوشانده شد؛ تیتراسیون Fe و Ni به ۳۶٫۲۸ mL از ۰٫۰۵۱۸۲M EDTA نیاز داشت. آهن و کروم در ۵۰٫۰ mL دیگر از محلول با پیروفسفات پوشانده و نیکل با ۲۵٫۹۱ mL از EDTA تیتر شد. درصد نیکل، کروم و آهن در آلیاژ را محاسبه کنید.

***۱۷-۲۹** نمونهٔ ۰٫۳۲۸۴ گرمی از برنج (حاوی سرب، روی مس و قلع) در نیتریک‌اسید حل شد. $SnO_2 \cdot 4H_2O$ کم‌محلول توسط صاف‌کردن جدا و سپس مجموع محلول زیر صافی و محلولهای شستشو تا ۵۰۰٫۰ mL رقیق شد. ۱۰٫۰۰ mL از محلول به‌طور مناسب بافری شد؛ تیتراسیون سرب، روی و مس در این حجم به ۳۷٫۵۶ mL از ۰٫۰۰۲۵۰۰M EDTA نیاز داشت. مس در ۲۵٫۰۰ mL از محلول با تیوسولفات پوشانده شد؛ سپس سرب دردی با ۲۷٫۶۷ mL از محلول EDTA تیتر شد. از یون سیانید برای پوشاندن مس و روی در ۱۰۰ mL محلول استاده شد؛ تیتراسیون سرب به ۱۰٫۸۰ mL از محلول EDTA نیاز داشت. ترکیب نمونهٔ برنج را تعیین کنید؛ درصد قلع را با تفاضل به‌دست آورید.

***۱۷-۳۰** ثابتهای مشروط را برای تشکیل کمپلکس EDTA و Fe^{2+} در (الف) pH = ۶٫۰ و (ب) pH = ۸٫۰ و (ج) pH = ۱۰٫۰ محاسبه کنید.

***۱۷-۳۱** ثابتهای مشروط برای تشکیل کمپلکس EDTA و Ba^{2+} را در (الف) pH = ۷٫۰، (ب) pH = ۹٫۰ و (ج) pH = ۱۱٫۰ محاسبه کنید.

۱۷-۳۲ یک منحنی تیتراسیون برای ۵۰٫۰۰ mL از ۰٫۰۱۰۰۰M Sr^{2+} با ۰٫۰۲۰۰۰M EDTA را در محلول بافری‌شده تا pH = ۱۱٫۰ رسم کنید. مقادیر pSr را بعد از افزودن ۰٫۰۰، ۱۰٫۰۰، ۲۴٫۰۰، ۲۴٫۹۰، ۲۵٫۰۰، ۲۵٫۱۰، ۲۶٫۰۰ و ۳۰٫۰۰ mL از تیتران محاسبه کنید.

۱۷-۳۳ یک منحنی تیتراسیون برای ۵۰٫۰۰ mL از ۰٫۰۱۵۰M Fe^{2+} با ۰٫۰۳۰۰M EDTA را در محلول بافری‌شده

تا pH = ۷٫۰ رسم کنید. مقادیر pFe را بعد از افزودن ۰٫۰۰، ۱۰٫۰۰، ۲۴٫۰۰، ۲۴٫۹۰، ۲۵٫۰۰، ۲۵٫۱۰، ۲۶٫۰۰ و ۳۰٫۰۰ mL از تیتران محاسبه کنید.

۱۷-۳۴ تیتراسیون Ca^{2+} و Mg^{2+} در یک نمونهٔ ۵۰٫۰۰ میلی‌لیتری از آب سخت به ۲۳٫۶۵ mL از ۰٫۰۱۲۰۵M EDTA نیاز داشت. ۵۰٫۰۰m دیگر از محلول با NaOH به‌شدت بازی شد تا Mg^{2+} را به‌صورت $Mg(OH)_2(s)$ رسوب دهد. محلول بالای رسوب با ۱۴٫۵۳ mL از محلول EDTA تیتر شد. موارد زیر را محاسبه کنید:

(الف) سختی کل نمونهٔ آب برحسب ppm $CaCO_3$ را.

*(ب) غلظت برحسب ppm $CaCO_3$ در نمونه را.

(ج) غلظت برحسب ppm $MgCO_3$ در نمونه را.

۱۷-۳۵ مسئلهٔ چالشی. روی سولفید، ZnS، در اکثر شرایط کم‌محلول است. Zn^{2+} با آمونیاک چهار کمپلکس $Zn(NH_3)^{2+}$، $Zn(NH_3)_2^{2+}$، $Zn(NH_3)_3^{2+}$ و $Zn(NH_3)_4^{2+}$ را تشکیل می‌دهد. البته آمونیاک یک باز است و S^{2-} آنیون اسید دوپروتونی ضعیف، H_2S، است. انحلالپذیری مولار روی سولفید را در موارد زیر محاسبه کنید:

(الف) آب با pH = ۷٫۰.

(ب) محلول حاوی ۰٫۱۰۰M NH_3.

(ج) بافر آمونیاک/یون آمونیوم در pH = ۹٫۰۰ با کل غلظت NH_3/NH_4^+ برابر ۰٫۱۰۰M.

(د) همان محلول در قسمت (ج) بجز اینکه محلول همچنین حاوی ۰٫۱۰۰M EDTA است.

(ه) با استفاده از یک موتور جستجو یک برگهٔ Materials Safety Data sheet (MSDS) برای ZnS پیدا کنید. خطرات برای سلامتی موجود در ZnS را تعیین کنید.

(و) تعیین کنید آیا یک رنگدانهٔ فسفرسان حاوی ZnS وجود دارد. چه چیز رنگدانه را فعال می‌کند تا در تاریکی بدرخشد؟

(ز) تعیین کنید چه کاربردی ZnS در ساختن اجزای نوری دارد. چرا ZnS برای این اجزای نوری مفید است؟

InfoTrac College Edition

InfoTrac College Edition

برای مطالعهٔ بیشتر، به
InfoTrac College Edition، کتابخانه پژوهشی در خط خود، در
http://infotrac.thomsonlearning.com

مراجعه کنید.

مراجع

1. R. Pribil, *Applied Complexometry*. New York: Pergamon, 1982; A. Ringbom and E. Wanninen, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed., I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part 1, Vol. 2, Chapter 11. New York: Wiley, 1979.
2. G. Schwarzenbach, *Complexometric Titrations*, p. 8. London: Chapman and Hall, 1957.
3. C. N. Reilley and R., W. Schmid, *Anal. Chem.*, **1958**, *30*, 947. Copyright 1958 American Chemical Society.
4. J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, p.