



## بخش اول: «شیمی تجزیه (۱)»

## فصل اول

## «آمار و خطا در شیمی تجزیه»

کله مثال ۱: دو سری داده‌های زیر توسط دو دانشجوی مختلف برای درصد Mn در یک نمونه فولاد گزارش شده است. مقدار واقعی برابر ۵۱٪ می‌باشد. دقت داده‌های کدام دانشجو بیشتر است؟

دانشجوی الف	دانشجوی ب
۴۸٪	۵۳٪
۴۶٪	۴۹٪
۵۲٪	۴۷٪
۵۰٪	۵۵٪

(۱) دانشجوی الف

(۳) هیچکدام، هر دو دقت یکسان دارند

(۲) دانشجوی ب

(۴) با این داده‌های نمی‌توان تشخیص داد.

پاسخ: گزینه «۱» برای حل مسأله انحراف استاندارد یا انحراف متوسط نسبی هر دو دانشجو را محاسبه کرده و هر کدام کوچکتر باشد، دقت بیشتری خواهد داشت:

$$S_D = \sqrt{\frac{(\frac{0}{48} - \frac{0}{51})^2 + (\frac{0}{46} - \frac{0}{51})^2 + (\frac{0}{52} - \frac{0}{51})^2 + (\frac{0}{50} - \frac{0}{51})^2}{4-1}} = 0.025$$

$$S_D = \sqrt{\frac{(\frac{0}{53} - \frac{0}{51})^2 + (\frac{0}{49} - \frac{0}{51})^2 + (\frac{0}{47} - \frac{0}{51})^2 + (\frac{0}{55} - \frac{0}{51})^2}{4-1}} = 0.031$$

با توجه به انحراف استانداردها، دقت دانشجوی الف بیشتر است.

کله مثال ۲: کدامیک از عبارت زیر صحیح است؟

(۱) واریانس، برابر با مجموع انحراف معیارهای مختلف در یک آزمایش است.

(۲) واریانس، مربع انحراف معیار بوده و خاصیت جمع‌پذیری دارد. (یعنی واریانس کل برابر مجموع واریانس‌های مختلف در یک آزمایش است)

(۳) واریانس، برابر مقدار اشتباه در یک آزمایش است.

(۴) هیچکدام

پاسخ: گزینه «۲»

کله مثال ۳: یک روش تجزیه‌ای نتایج می‌دهد که  $0.5 \text{ mgr}$  کمتر از مقدار واقعی است. در صورتیکه از این روش برای تجزیه  $10/42 \text{ gr}$  از سنگ

معدنی که حاوی  $4/8\%$  مس است، استفاده کنیم، خطای نسبی را تا چه حدی می‌توان تقلیل داد؟

(۴)  $0.5\%$ (۳)  $0.1\%$ (۲)  $-4/8\%$ (۱)  $-0.1\%$ 

پاسخ: گزینه «۱» چون گفته شده است که نتایج کمتر از مقدار واقعی است، در نتیجه داریم:  $X_i - \mu = -0.5 \text{ mgr}$  و واضح است که در این جا،

خطای نسبی دارای علامت منفی است (گزینه‌های (۳) و (۴) حذف می‌گردند). و چون گفته شده است تنها  $4/8\%$  از نمونه دارای مس است، داریم:

$$\mu = 10/42 \text{ gr} \times \left(\frac{4/8}{100}\right) \text{ مس مقدار واقعی}$$

$$\Rightarrow \%E_r = \frac{X_i - \mu}{\mu} \times 100 = \frac{-0.5 \times 10^{-3} \text{ gr}}{10/42 \text{ gr} \left(\frac{4/8}{100}\right)} \times 100 = -0.1\%$$

در نتیجه مقدار خطای نسبی برابر است با:



کله مثال ۴: یک روش تجزیه‌ای خاص، خطای ثابتی به اندازه  $2/5 \text{ mgr}$  در اندازه‌گیری مقدار آهن از خود نشان می‌دهد اگر بخواهیم نمونه‌ای از یک سنگ معدن حاوی  $12/5\%$  آهن را توسط این روش مورد استفاده قرار دهیم و در این کار خطایی بیشتر از یک درصد نداشته باشیم، در این صورت حداقل نمونه مورد نیاز جهت انجام آزمایش برابر است با:

(۱)  $2 \text{ kg}$       (۲)  $2 \text{ gr}$       (۳)  $0/2 \text{ gr}$       (۴)  $3/25 \text{ gr}$

پاسخ: گزینه «۲» موقعی که یک خطا به صورت درصد، ppm یا ppt ذکر شود، منظور خطای نسبی است نه خطای مطلق.

$$\mu = W \times \frac{\text{وزن نمونه}}{\text{خطای ثابت}} \times 100 \Rightarrow 1 = \frac{2/5 \times 10^{-3} \text{ gr}}{\mu} \times 100 \Rightarrow \mu = \frac{2/5 \times 10^{-3} \text{ gr}}{100} \times 100 = 2/5 \times 10^{-1} \text{ gr} \Rightarrow \mu = 2/5 \times 10^{-1} \text{ gr} \Rightarrow w = 2 \text{ gr}$$

کله مثال ۵: دقت و صحت به ترتیب بیانگر کدام است؟

- (۱) هر دو بیانگر نزدیکی اندازه‌گیری‌ها به مقدار پذیرفته شده است.  
 (۲) نزدیکی اندازه‌گیری به مقدار پذیرفته شده و تکرارپذیری  
 (۳) هر دو تکرارپذیری نتایج آزمایش‌های تکراری را بیان می‌کنند.  
 (۴) تکرارپذیری و نزدیکی اندازه‌گیری به مقدار پذیرفته شده

پاسخ: گزینه «۴»

کله مثال ۶: انحراف استاندارد نسبی در اندازه‌گیری نرمالیت یک محلول باز که توسط یک اسید استاندارد تیترو می‌گردد را در شرایطی که مقادیر نرمالیت بدست آمده به صورت مقابل باشند کدام است؟

(۱)  $286 \text{ ppt}$       (۲)  $268 \text{ ppt}$       (۳)  $628 \text{ ppt}$       (۴)  $826 \text{ ppt}$

پاسخ: گزینه «۳» میانگین چهار نرمالیت داده شده و انحراف استاندارد آنها به صورت مقابل است.

$$\bar{x} = \frac{1/0 \cdot 833}{4} = 0/20825 \Rightarrow S_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^4 (x_i - \bar{x})^2}{4-1}} = \sqrt{\frac{0/0869}{3}} = 0/1702$$

$$\text{RSD}(\text{ppt}) = \left(\frac{S_d}{\bar{x}}\right) \times 1000 = \left(\frac{0/1702}{0/20825}\right) \times 1000 = 628/5 \text{ ppt}$$

در نتیجه مقدار انحراف استاندارد نسبی (RSD) برابر است با:

کله مثال ۷: در طی تجزیه یک نمونه کانی Zn، مقدار  $0/4 \text{ mgr}$  از Zn بر اثر بی‌دقتی فرد آزمایش کننده به هدر رفته است. اگر خطای نسبی حاصل از این آزمایش  $0/6$  درصد باشد و اگر تنها  $40\%$  از وزن کانی Zn، بقیه را Mg تشکیل دهد، وزن کانی اولیه کدام است؟

(۱)  $2/4 \text{ gr}$       (۲)  $0/17 \text{ gr}$       (۳)  $0/24 \text{ gr}$       (۴)  $1/7 \text{ gr}$

پاسخ: گزینه «۲» مقداری از نمونه Zn که به هدر رفته است برابر خطای مطلق یا  $x_i - \mu$  می‌باشد و چون از دست رفته است، علامت خطا منفی خواهد بود.

حال با استفاده از خطای نسبی و با توجه به اینکه وزن Zn، تنها  $(\frac{40}{100})$  از وزن نمونه را تشکیل می‌دهد، داریم:

$$\%E_r = \frac{x_i - \mu}{\mu} \Rightarrow -0/6 = \frac{-0/4 \times 10^{-3} \text{ gr}}{\mu} \times 100 \Rightarrow \mu = \frac{-0/4 \times 10^{-3} \text{ gr}}{-0/6} \times 100 = 0/017 \text{ gr}$$

کله مثال ۸: کدام عبارت صحیح است؟

- (۱) خطای معین ثابت مستقل از مقدار نمونه است و درصد آن همواره ثابت است.  
 (۲) خطای معین به طور کلی قابل اندازه‌گیری نیست و تنها می‌توان پی برد که این خطا وجود دارد.  
 (۳) با تغییر مقدار نمونه، درصد خطای معین تغییر می‌کند ولی مقدار آن ثابت است.  
 (۴) با افزایش مقدار نمونه درصد خطای ثابت معین افزایش می‌یابد.

پاسخ: گزینه (۳) همانطور که قبلاً هم توضیح داده شد در خطای معین ثابت، مقدار خطای مطلق (E) همواره ثابت است و در نتیجه طبق رابطه

$$E_r = \frac{x_i - \mu}{\mu} = \frac{E}{\mu}$$

و با تغییر اندازه و مقدار نمونه ( $\mu$ ) خطای نسبی یا درصد خطای معین تغییر می‌کند به گونه‌ای که با افزایش مقدار نمونه ( $\mu$ ) درصد خطای ثابت معین کاهش می‌یابد، نه افزایش.

کجه مثال ۹: انحراف استاندارد یک اندازه‌گیری مس  $0/1 \frac{\mu\text{gr}}{\text{ml}}$  است. احتمال آنکه میانگین ۴ اندازه‌گیری در حدود  $\pm 0/15 \frac{\mu\text{gr}}{\text{ml}}$  از مقدار حقیقی قرار گیرد را تعیین کنید.

- (۱) ۶/۸% (۲) ۹۹/۷% (۳) ۹۵/۵% (۴) ۹۹/۹%

پاسخ: گزینه «۲» ابتدا خوب به صورت سؤال توجه کنید، زیرا این سؤال هم شامل ارتباط بین احتمال رخداد پدیده و محدوده اطراف مقدار واقعی و هم شامل ارتباط بین S و تعداد اندازه‌گیری می‌باشد. برای حل این سؤال ابتدا مقدار S جدید را در حالت ۴ اندازه‌گیری بدست می‌آوریم:

$$S \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \Rightarrow \frac{S_1}{S_2} = \sqrt{\frac{N_2}{N_1}} \Rightarrow \frac{S_1}{0/1} = \sqrt{\frac{1}{4}} \Rightarrow S_1 = 0/5 \frac{\mu\text{gr}}{\text{ml}}$$

حال با توجه به جدول احتمال و اینکه مقدار میانگین در محدوده  $0/15 \frac{\mu\text{gr}}{\text{ml}}$  یعنی ۳ برابر S از مقدار واقعی قرار گرفته است، می‌توان فهمید که احتمال رخداد پدیده ۹۹/۷% می‌باشد. (لازم به ذکر است که جدول احتمال داده شده باید حفظ گردد.)

کجه مثال ۱۰: در مثال قبل برای آنکه با احتمال ۹۵/۵% میانگین اندازه‌گیری‌ها در فاصله  $\pm 0/07 \frac{\mu\text{gr}}{\text{ml}}$  از مقدار حقیقی قرار گیرد حداقل تعداد اندازه‌گیری‌ها باید چند اندازه‌گیری باشد؟

- (۱) ۴ (۲) ۶ (۳) ۸ (۴) ۱۰

پاسخ: گزینه «۳» این مسئله در واقع، عکس مسأله قبل است. در این جا ذکر شده است که  $|\bar{x} - \mu| = 0/07 \frac{\mu\text{gr}}{\text{ml}}$  و می‌دانیم که با احتمال ۹۵/۵% این مقدار باید ۲ برابر S باشد، در نتیجه  $S = \frac{0/07}{2} = 0/035$  و با مقایسه S جدید با S اولیه (۰/۱)، داریم:

$$\frac{S_1}{S_2} = \sqrt{\frac{N_2}{N_1}} \Rightarrow \frac{0/035}{0/1} = \sqrt{\frac{1}{N_2}} \Rightarrow N_2 = \left(\frac{0/1}{0/035}\right)^2 = 8$$

کجه مثال ۱۱: در روش تعیین قند موجود در نوشابه‌ها، میانگین بدست آمده  $0/25 \frac{\mu\text{gr}}{\text{ml}}$  بوده است. اگر تعداد اندازه‌گیری‌ها را ۴ برابر کنیم ملاحظه

می‌شود که انحراف استاندارد به اندازه  $0/02 \frac{\mu\text{gr}}{\text{ml}}$  کاهش یافته است. اگر مقدار واقعی نمونه برابر  $0/20 \frac{\mu\text{gr}}{\text{ml}}$  باشد. چند درصد احتمال دارد که میانگین بدست آمده صحیح باشد؟

- (۱) بیش از ۹۹/۷% (۲) بیش از ۹۵/۵% و کمتر از ۹۹/۷%  
(۳) بیش از ۶۸/۳% و کمتر از ۹۵/۵% (۴) کمتر از ۶۸/۳%

پاسخ: گزینه «۳» برای پی بردن به احتمال مورد نظر، ابتدا باید پی ببریم که انحراف استاندارد موجود چقدر است و در نتیجه اختلاف میانگین و مقدار واقعی، چند برابر انحراف استاندارد می‌باشد. اگر انحراف استاندارد اولیه را برابر  $S_1$  فرض کنیم، آنگاه ۴ برابر شدن تعداد اندازه‌گیری

$$\frac{S_2}{S_1} = \sqrt{\frac{N_1}{N_2}} \Rightarrow \frac{S_1 - 0/02}{S_1} = \sqrt{\frac{1}{4}} \Rightarrow \frac{S_1 - 0/02}{S_1} = \frac{1}{2} \Rightarrow S_1 = 0/04$$

۲  $S_2 = S_1 - 0/02$  می‌گردد. به این ترتیب داریم:

با توجه به اینکه اختلاف مقدار حقیقی و میانگین برابر  $0/05 \frac{\mu\text{gr}}{\text{ml}}$  است یعنی از S بزرگتر و از دو برابر S کوچکتر است در نتیجه میانگین بین  $\mu \pm S$  و  $\mu \pm 2S$  قرار دارد یعنی احتمال آن بین ۶۸/۳% تا ۹۵/۵% قرار دارد.

کجه مثال ۱۲: دانشجویی نتایج زیر را برای تعیین درصد آهن در یک سنگ معدن آهن بدست آورده است. حد اطمینان ۹۹% برای مقدار میانگین ( $\bar{x}$ )

$$\bar{x} = 15/30, n = 4$$

$$S = 0/1, t = 5/841$$

- (۱)  $15/30 \pm 0/03$  (۲)  $15/30 \pm 0/29$  (۳)  $15/30 \pm 0/78$  (۴)  $15/30 \pm 1/11$

پاسخ: گزینه «۲» برای حل این سؤال کافی است که رابطه حد اطمینان را حفظ بوده و مقادیر داده شده را در آن جایگذاری کنید.

$$CL = \bar{x} \pm \frac{tS}{\sqrt{N}} \Rightarrow CL = 15/30 \pm \frac{(5/841)(0/1)}{\sqrt{4}} = 15/30 \pm 0/29$$



کله مثال ۱۳: یک نمونه فلزی جهت تعیین مقدار مولیدن تجزیه و نتایج زیر گزارش شده است.

۰/۵۸۲٪، ۰/۶۰۷٪، ۰/۵۹۸٪، ۰/۶۱۳٪، ۰/۶۲۴٪

حدود اطمینان برای مجموعه نتایج بالا چقدر است؟ (مقدار  $t$  برای  $n = 5$  برابر ۲/۷۸ است).

۰/۶۰۷ ± ۰/۱۹۷ (۴)      ۰/۶۰۴۸ ± ۰/۱۹۷ (۳)      ۰/۶۰۴۸ ± ۰/۱۹۹ (۲)      ۰/۶۰۷ ± ۰/۱۹۹ (۱)

پاسخ: گزینه «۳»

$$\bar{x} = \frac{3/024}{5} = 0/6048, \quad S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^5 (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{1/0068 \times 10^{-3}}{5-1}} = 0/0159$$

$$CL = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} = 0/6048 \pm \frac{(2/78)(0/0159)}{\sqrt{5}} = 0/6048 \pm 0/0197$$

کله مثال ۱۴: انحراف استاندارد pH یک محلول بافر که با استفاده از یک pH متر اندازه‌گیری شده، برابر ۰/۲۵ ± بر حسب واحد pH است. حداقل چه تعداد

اندازه‌گیری بایستی انجام شود تا میانگین pH محلول بدست آمده در محدوده ۰/۵ ± واحد pH (از مقدار حقیقی) با سطح اطمینان ۹۵/۵٪ قرار گیرد؟

۴ (۴)      ۳ (۳)      ۲ (۲)      ۱ (۱)

پاسخ: گزینه «۱» در سطح اطمینان ۹۵/۵٪ میانگین در محدوده  $\pm 2S$  از مقدار حقیقی قرار می‌گیرند. در اینجا  $2S$  برابر ۰/۵ است، در

نتیجه مقدار  $S$  برابر ۰/۲۵ می‌باشد. پس با همان یک اندازه‌گیری می‌توانیم به نتیجه دلخواه برسیم.

کله مثال ۱۵: نتایج ۴ بار اندازه‌گیری غلظت مس در یک نمونه از سنگ معدن مس (در صورتیکه خطای معینی در سیستم وجود نداشته باشد) در گستره

۲/۶۵ تا ۲/۴۵ قرار می‌گیرند، انحراف استاندارد در سطح اطمینان ۹۹٪ چقدر است؟

۰/۵۵۰ (۴)      ۰/۰۳۳ (۳)      ۰/۰۴۲ (۲)      ۰/۱۰۰ (۱)

پاسخ: گزینه «۳» با توجه به عدم حضور خطای معین در سیستم می‌توان نتیجه گرفت که داده‌ها بطور مساوی در اطراف مقدار حقیقی قرار گرفته

باشند (توزیع نرمال) و در نتیجه مقدار حقیقی باید برابر  $\frac{2/45 + 2/65}{2} = 2/55$  باشد و بصورت  $2/55 \pm 0/1$  گزارش می‌شود. در سطح اطمینان

۹۹٪ میانگین در  $\pm 3S$  یا  $\pm 3\sigma$  از مقدار حقیقی می‌تواند قرار گیرد که با توجه به آن  $0/1$  برابر  $3S$  و  $S$  برابر  $0/033$  می‌باشد.

کله مثال ۱۶: اگر مقدار حقیقی آهن موجود در یک نمونه ۱۰/۳۹٪ و میانگین و انحراف استاندارد ۴ اندازه‌گیری به ترتیب ۱۰/۲۱٪ و ۰/۷۸٪

باشد، آیا خطای معین در سطوح اطمینان ۹۹٪ ( $t = 5/84$ ) وجود دارد؟

پاسخ: با توجه به مطالب ذکر شده باید  $t_{exp}$  را محاسبه کرد و سپس آنرا با  $t$  جدول در سطح اطمینان ۹۹٪ مقایسه کرد.

$$t_{exp} = \frac{(\mu - \bar{x})\sqrt{N}}{S} = \frac{(10/39 - 10/21)\sqrt{4}}{0/078} = 4/61, \quad t_{table} = 5/84 \Rightarrow t_{exp} < t_{table}$$

در نتیجه در سطح اطمینان ۹۹٪ خطای معین در اندازه‌گیری وجود ندارد. (اختلاف معنی‌داری بین  $\mu$  و  $\bar{x}$  وجود ندارد).

کله مثال ۱۷: دو شیمیدان بطور جداگانه برای پی بردن به درصد لیدن موجود در یک نمونه حشره‌کش به تجزیه آن پرداختند و به ترتیب مقادیر

۷/۴۸٪ و ۶/۹۴٪ را بدست آوردند. اگر هر یک از آنها آزمایش را ۴ بار تکرار کرده باشند و انحراف استاندارد ادغام‌شده آنها برابر ۰/۲۴

باشد. در سطح اطمینان ۹۹٪ کدامیک از عبارات زیر صحیح است؟ ( $t = 3/36$  برای ۸ اندازه‌گیری و سطح اطمینان ۹۹٪)

(۱) دو نمونه حشره‌کش انتخاب شده برای تجزیه ذاتاً یکسان‌اند.

(۲) دو نمونه حشره‌کش انتخاب شده برای تجزیه ذاتاً متفاوت‌اند.

پاسخ: گزینه «۱» برای حل مسئله باید به مقایسه بین اختلاف میانگین‌های تجربی و تئوری بپردازیم.

$$\text{تجربی } |\bar{x}_2 - \bar{x}_1| = |6/94 - 7/48| \% = 0/54\%$$

$$\text{تئوری } |\bar{x}_2 - \bar{x}_1| = \left| \pm t_{sp} \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}} \right|, \quad N_1 = N_2 = 4, \quad t = 3/36, \quad s_p = 0/24 \Rightarrow |\bar{x}_2 - \bar{x}_1| = \pm (0/24)(3/36) \sqrt{\frac{4+4}{16}}$$

$\Rightarrow |\bar{x}_2 - \bar{x}_1| = 0/57$  تئوری  $\Rightarrow |\bar{x}_2 - \bar{x}_1| > |\bar{x}_2 - \bar{x}_1|$  تجربی  $\rightarrow$  دو نمونه حشره‌کش انتخاب شده ذاتاً یکسان‌اند.

کله مثال ۱۸: بزرگترین عددی که می توان به مجموعه زیر اضافه کرد به گونه ای که در سطح اطمینان ۹۹٪ قابلیت حذف را نداشته باشد، کدام گزینه است؟

$$(25/2, 26/8, 24/3, 25/7, 24/8)$$

$$Q_{cri} = 0/821$$

$$28/3 \quad (4)$$

$$28/8 \quad (3)$$

$$26/35 \quad (2)$$

$$29/1 \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۳» برای پی بردن به بزرگترین مقدار ممکن باید مقدار  $Q_{cri}$  را در حالت برابر با  $Q_{exp}$  فرض کنیم.

$$Q_{exp} = Q_{cri} = \frac{|x_q - x_L|}{w} \Rightarrow 0/821 = \frac{|x_q - 26/8|}{2/5} \Rightarrow x_q = 28/85$$

کله مثال ۱۹: حاصلضرب انحلال پذیری  $k_{sp}$  برای نمک  $AgX$  برابر است با  $0/5 \times 10^{-10} (\pm 0/9)$ . عدم قطعیت در انحلال پذیری (S) رسوب  $AgX$  در آب

چقدر است؟

$$0/1 \times 10^{-10} \quad (4)$$

$$0/1 \times 10^{-5} \quad (3)$$

$$0/05 \times 10^{-10} \quad (2)$$

$$0/05 \times 10^{-5} \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۳» با توجه به روابط موجود در انتشار خطا داریم:

$$k_{sp} = S^2 = [Ag^+][X^-] \Rightarrow S = (k_{sp})^{1/2} \Rightarrow \frac{S_s}{S} = \frac{1}{2} \left( \frac{S_{k_{sp}}}{k_{sp}} \right)$$

$$S = \sqrt{k_{sp}} = \sqrt{9/0 \times 10^{-10}} = 3 \times 10^{-5}, \quad S_{k_{sp}} = 5 \times 10^{-10} \Rightarrow \frac{S_s}{3 \times 10^{-5}} = \frac{1}{2} \left( \frac{0/5 \times 10^{-10}}{9/0 \times 10^{-10}} \right) \Rightarrow S_s = 0/1 \times 10^{-5}$$

کله مثال ۲۰: اگر در یک تیتراسیون اسید و باز حجم ابتدا و انتهای اندازه گیری شده به ترتیب ۱/۲ و ۱۶/۴ باشد انحراف معیار خواندن حجم

$\pm 0/2$  میلی متر باشد، انحراف معیار حجم اندازه گیری شده چند میلی لیتر است؟

$$0/02 \quad (4)$$

$$0/2 \quad (3)$$

$$0/03 \quad (2)$$

$$0/3 \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۱» برای بدست آوردن حجم مصرف شده باید اختلاف  $V_1$  و  $V_2$  را بدست بیاوریم، خواهیم داشت:

$$\Delta V = V_2 - V_1 \Rightarrow S_v = \sqrt{S_1^2 + S_2^2} = \sqrt{(0/2)^2 + (0/2)^2} = 0/3$$

کله مثال ۲۱: تقعر یا تحدب مایع را در داخل یک میکروبوورت  $1/000 \text{ ml}$  را می توان با صحت  $0/01 \text{ ml}$  قرائت کرد. کمترین حجم، بر حسب میلی لیتر که

بایستی در تیتراسیون استفاده کرد تا اینکه مطمئن شویم خطای حجم نسبی از  $0/5\%$  تجاوز نمی کند، چقدر است؟

$$0/246 \quad (4)$$

$$0/822 \quad (3)$$

$$0/282 \quad (2)$$

$$0/426 \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۲» همانطور که در صورت سؤال ذکر شده است عدم قطعیت در قرائت بوورت  $0/01$  است و چون برای اندازه گیری حجم باید دو بار

بوورت را قرائت کرد، خواهیم داشت:

$$S_v = \sqrt{2(0/01)^2} = \sqrt{2 \times 10^{-6}} = 1/41 \times 10^{-3}$$

$$E_r = \frac{\text{عدم قطعیت}}{\mu} \Rightarrow \frac{0/5}{100} = 5 \times 10^{-3} = \frac{1/41 \times 10^{-3}}{V} \Rightarrow V = 0/282 \text{ ml}$$

کله مثال ۲۲: در یک مدار الکتریکی برای اندازه گیری تعداد کولن های الکتریسته عبوری از یک نقطه از مدار، جریانی برابر  $5 \pm 5$  میلی آمپر و در مدت

زمان  $5 \pm 2$  ثانیه عبور داده شد. چه عدم قطعیتی در تعداد کولن های اندازه گرفته شده وجود دارد؟

$$\pm 0/14 \quad (4)$$

$$\pm 0/3 \quad (3)$$

$$\pm 0/5 \quad (2)$$

$$\pm 1 \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۳» می دانیم  $q = i.t$  و  $i$  بر حسب A و  $t$  بر حسب ثانیه می باشد. برای محاسبه عدم قطعیت در  $q$  باید بصورت زیر عمل کرد.

$$\frac{S_q}{q} = \sqrt{\left(\frac{S_i}{i}\right)^2 + \left(\frac{S_t}{t}\right)^2}, \quad q = i.t = (5 \times 10^{-3})(5) = 2/5 \Rightarrow \frac{S_q}{2/5} = \sqrt{\left(\frac{5}{5}\right)^2 + \left(\frac{2}{5}\right)^2}$$

$$\Rightarrow S_q = 2/5(\sqrt{0/0116}) = 0/3 \Rightarrow q = 2/5 \pm 0/3$$



کج مثال ۲۳: در اندازه‌گیری غلظت یک جسم توسط روشهای جذبی، اگر مقدار میانگین جذب برای غلظت C از نمونه، برابر ۴/۲ و انحراف استاندارد آن برابر ۰/۴۲ ± باشد. با فرض آنکه طول مسیر سل ۱ cm و ضریب جذب مولی نمونه برابر  $\frac{\text{lit}}{\text{mol.cm}} \times 10^2 \times 2/1 (\pm 0/04)$  باشد، عدم قطعیت غلظت نمونه اندازه‌گیری شده کدام است؟

$$(۱) \quad 4/2 \times 10^{-2} \quad (۲) \quad 6/2 \times 10^{-4} \quad (۳) \quad 3/5 \times 10^{-2} \quad (۴) \quad 4/3 \times 10^{-4}$$

پاسخ: گزینه «۴» رابطه جذب و غلظت نمونه طبق تعریف بیر-لامبرت بصورت  $A = \epsilon.b.C$  می‌باشد که در آن  $\epsilon$  ضریب جذب مولی و b طول سل و C غلظت نمونه می‌باشد. هدف از طرح این سؤال محاسبه عدم قطعیت در مقدار C با توجه به رابطه  $C = \frac{A}{\epsilon.b}$  است. به این ترتیب خواهیم داشت:

$$C = \frac{4/2}{2/1 \times 10^2 \left( \frac{\text{lit}}{\text{mol.cm}} \right) \times 1 \text{cm}} = 0/02 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$$

و اما عدم قطعیت‌ها نیز بصورت زیر محاسبه می‌گردند.

$$\frac{S_c}{C} = \sqrt{\left(\frac{S_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{S_\epsilon}{\epsilon}\right)^2}$$

$$\frac{S_c}{0/02} = \sqrt{\left(\frac{0/042}{4/2}\right)^2 + \left(\frac{0/04}{2/1}\right)^2} = \sqrt{10^{-4} + (3 \times 10^{-4})} = \sqrt{4/63 \times 10^{-4}} \approx 0/0215 \Rightarrow \frac{S_c}{0/02} = 0/02 \Rightarrow S_c = 4/3 \times 10^{-4}$$

کج مثال ۲۴: از روش جذب اتمی برای تعیین غلظت آهن موجود در یک نمونه فرآورده خونی استفاده شد و معادله زیر حاصل شد. حساسیت تجزیه روش کدام است؟

$$S = 1/8 C_{\text{Fe}} + 0/412$$

غلظت x (ppm) $C_x$	مقدار تکرار N	میانگین S	انحراف استاندارد ppm
۰/۰۰	۲۵	۰/۰۳۱	۰/۷۹
(۱) ۱/۴۵	(۲) ۰/۸۱	(۳) ۰/۷۹	(۴) ۲/۲۸

پاسخ: گزینه «۴» می‌دانیم که حساسیت تجزیه‌ای برابر نسبت شیب منحنی کالیبراسیون به انحراف استاندارد سیگنال شاهد (در غلظت صفر از آهن) می‌باشد، در نتیجه داریم:

$$m = 1/8 \rightarrow \text{از معادله خط} \quad \text{و} \quad S_s = 0/79 \text{ در غیاب نمونه آهن} \Rightarrow \sigma = \frac{m}{S_s} = \frac{1/8}{0/79} = 2/28$$

کج مثال ۲۵: برای اندازه‌گیری غلظت گونه X در یک محلول آبی از یک روش دستگاهی استفاده شده و نتایج زیر حاصل شده است. حد تشخیص روش چقدر است؟

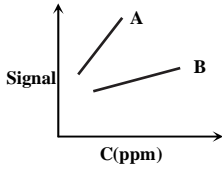
$$S = 1/4 C_x = 0/122$$

غلظت x (ppm) $C_x$	دفعات تکرار	میانگین S	انحراف استاندارد ppm
۰/۰۰۰	۲۵	۱/۳۴۸	۰/۱۱۰
(۱) ۰/۰۵۳۲	(۲) ۰/۰۲۳۵	(۳) ۰/۳۲۵	(۴) ۰/۲۵۳

پاسخ: گزینه «۲» راه ساده برای حل این مسئله از رابطه  $C_{\min} = \frac{S_{\min} - S_{\text{bl}}}{m}$  می‌باشد اما می‌توان  $C_{\min}$  را با استفاده از  $C_{\min} = \frac{k S_{\text{sbl}}}{m}$  بدست آورد و نیازی به محاسبه  $S_{\min}$  که  $S_{\min} = \bar{S}_{\text{bl}} + k S_{\text{sbl}}$  نیست. کافی است که به k مقدار ۳ داده و آن را در انحراف استاندارد سیگنال شاهد که در غلظت صفر از X وجود دارد ضرب کرده و بر m، شیب منحنی کالیبراسیون که از معادله خط داده شده خوانده می‌شود، تقسیم کرد.

$$C_{\min} = \frac{3(0/110)}{1/4} = 0/0235$$

کله مثال ۲۶: اگر منحنی کالیبراسیون برای اندازه‌گیری غلظت نوعی پروتئین در خون، توسط دو روش A و B به صورت زیر باشد، کدام یک از موارد زیر صحیح است؟



(۱) روش A حساس‌تر از روش B است

(۲) روش B حساس‌تر از روش A است.

(۳) دو روش حساسیت برابری دارند ولی انحراف استاندارد آنها متفاوت است.

(۴) حساسیت دو روش قابل مقایسه نیست.

پاسخ: گزینه «۴» با استفاده از شیب منحنی کالیبراسیون، دقیقاً نمی‌توان گفت که کدام یک از دو روش حساس‌تر است.

کله مثال ۲۷: حساسیت یک اسپکترومتر جذب اتمی برای یک عنصر چگونه تعریف می‌گردد؟

(۱) غلظتی از عنصر که جذب معادل ۰/۰۰۴۴ را ایجاد نماید.

(۲) غلظتی از عنصر که ۱۰٪ تابش منبع را جذب نماید.

(۳) غلظتی از عنصر که سیگنالی دو برابر انحراف استاندارد پایه را ایجاد کند.

(۴) غلظتی از نمونه که جذب ۰/۱ را ایجاد کند.

پاسخ: گزینه «۱»

کله مثال ۲۸: برای مقایسه میزان تکرارپذیری دو روش تجزیه‌ای به طریق آماری، معمولاً از کدام تست استفاده می‌شود؟ (سراسری ۷۶)

Q-test (۴)

F-test (۳)

$\chi^2$ -test (۲)

student's t-test (۱)

پاسخ: گزینه «۳» تکرارپذیری همان دقت می‌باشد. برای مقایسه دقت دو روش از F-test تست استفاده می‌شود که از مقایسه واریانس که خود معیاری از دقت یا تکرارپذیری است به دست می‌آید.

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

از دقت یا تکرارپذیری است به دست می‌آید.

F به دست آمده را با جدول F مقایسه می‌کنیم در صورتی که F به دست آمده از F جدول بزرگتر باشد، تکرارپذیری دو روش با یکدیگر یکسان نیست.

کله مثال ۲۹: یکی از مراحل تجزیه شیمیایی، نمونه‌برداری (sampling) است. در این مورد کدامیک از عبارات زیر صحیح نیست؟ (سراسری ۷۷)

(۱) بهبود واریانس تجزیه‌ای به کمتر از  $\frac{1}{3}$  واریانس نمونه‌برداری دست آورد مهمی محسوب نمی‌شود.

(۲) در صورتی که نقش نمونه‌برداری در دقت اندازه‌گیری زیاد باشد باید یک روش سریع با دقت کم به کار برد ولی تعداد نمونه‌ها را افزایش داد.

(۳) نقش واریانس نمونه‌برداری در واریانس کل مهم است، لذا باید به نمونه‌برداری توجه بیشتری کرد.

(۴) واریانس نمونه‌برداری در واریانس کل نقش عمده‌ای ندارد و فقط مراحل مختلف اندازه‌گیری مهم هستند.

پاسخ: گزینه «۴» گزینه «۱» درست است زیرا:  $S_t^2 = S_s^2 + S_m^2$  که در آن  $S_t^2$  واریانس کل،  $S_m^2$  واریانس اندازه‌گیری و  $S_s^2$  واریانس نمونه‌برداری می‌باشد. داده‌های آماری نشان می‌دهد که باید  $S_m < \frac{S_s}{3}$  و بهبود عدم قطعیت یک اندازه‌گیری بیشتر از  $\frac{1}{3}$  واریانس نمونه‌برداری دست آورد مهمی محسوب نمی‌شود. گزینه «۲» درست است و طبق رابطه بالا گزینه «۳» درست و گزینه «۴» نادرست است.

نکته: هر چه دقت نمونه‌برداری و تهیه نمونه معرف بیشتر باشد جواب به مقدار واقعی نزدیکتر است.

کله مثال ۳۰: آزمونهای t و F و Q به ترتیب برای کدام مورد استفاده می‌شوند؟ (سراسری ۷۷)

(۱) حدود اطمینان - دقت روش - مقایسه نتایج با یکدیگر

(۲) حدود اطمینان - دقت - حذف داده‌های مشکوک

(۳) دقت روش - صحت - حذف داده‌های مشکوک

(۴) صحت روش - دقت - مقایسه دقت دو روش

پاسخ: گزینه «۲» t-test برای تخمین حدود اطمینان مورد استفاده قرار می‌گیرد.

$$CL = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$



F-test برای مقایسه دقت یا تکرار پذیری دو روش مورد استفاده قرار می‌گیرد:  $F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$  در صورتی که F به دست آمده از جدول F بزرگتر باشد، دقت دو روش با همدیگر متفاوت است و در غیر اینصورت دقت دو روش یکسان است.

Q-test برای حذف داده‌های مشکوک مورد استفاده قرار می‌گیرد:

$$Q = \frac{|x_q - x_n|}{w}$$

که در آن به  $x_q$ : داده مشکوک و  $x_n$ : نزدیکترین داده به داده مشکوک و  $w$ : گستره می‌باشد. در صورتی که Q به دست آمده از Q بحرانی بزرگتر باشد داده مشکوک حذف می‌شود و در غیر اینصورت حذف نمی‌شود.

**کلمه مثال ۳۱:** وقتی آزمایش  $t$  را برای حالتی که مقدار واقعی معلوم است به کار می‌بریم، از رابطه  $\pm t = [\bar{X} - \mu] \frac{\sqrt{N}}{S}$  استفاده می‌شود. چنانچه خواسته باشیم آزمایش  $t$  را برای دو مجموعه داده استفاده کنیم باید:

(۱)  $\mu$  با مقدار میانگین مجموعه دوم جانشین شود.

$$(۲) \frac{\sqrt{N}}{S} \text{ با } \sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}} / S_p \text{ جانشین شود.}$$

(۳) انحراف استاندارد S با انحراف استاندارد جمع شده،  $S_p$  جانشین شود.

$$(۴) \mu \text{ با مقدار میانگین مجموعه دوم و همچنین } \frac{\sqrt{N}}{S} \text{ با } \sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}} / S_p \text{ جانشین شوند.}$$

پاسخ: گزینه «۴» به جای  $\mu$  باید  $\bar{X}_2$  را قرار داد و همچنین به جای S باید  $S_p$  یا S ادغام شده که مقدار آن به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$S_p = \sqrt{\frac{(N_1 - 1)S_1^2 + (N_2 - 1)S_2^2}{N_1 + N_2 - 2}}$$

را قرار داد و به جای  $\sqrt{N}$  باید  $\sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}}$  را قرار داد. پس صحیح‌ترین پاسخ، گزینه «۴» می‌باشد. دقت کنید گزینه «۱» و «۲» و «۳» نادرست نیستند ولی کامل نیستند و گزینه «۴» کامل می‌باشد.

**کلمه مثال ۳۲:** دو سری داده‌های زیر مقدار درصد منگنز در یک نمونه استیل را که توسط دو دانشجوی مختلف گزارش شده‌اند، نشان می‌دهند. اگر مقدار درست ۵۱٪ درصد باشد، کدام جمله صحیح است؟

(سراسری ۷۹)

۱ دانشجوی ۱ دقت بیشتر و دانشجوی ۲ صحت بیشتری دارند.

۲ دانشجوی ۲ دقت بیشتر و دانشجوی ۱ صحت بیشتری دارند.

۳ دانشجوی ۱ دقت بیشتر و دانشجوی ۲ صحت بیشتری دارند.

۴ دانشجوی ۲ دقت بیشتر و دانشجوی ۱ صحت بیشتری دارند.

پاسخ: گزینه «۱» دقت: نزدیکی نتایج به همدیگر، صحت: نزدیکی میانگین نتایج به مقدار واقعی (۵۱٪)

دقت دانشجوی ۱ بیشتر است. چون داده‌ها به همدیگر نزدیک‌ترند.

میانگین داده‌های دانشجوی ۱: ۴۹۲۵٪، میانگین داده‌های دانشجوی ۲: ۵۰۷۵٪

میانگین داده‌های دانشجوی ۲ به مقدار (۵۱٪) نزدیکتر است پس صحت دانشجوی ۲ بیشتر است.

**کلمه مثال ۳۳:** کدام موارد بیانگر نتیجه محاسبه  $\text{Log}(4/6 \pm 0.4) \times 10^{-4}$  با تعداد صحیح ارقام معنی‌دار می‌باشد؟

(سراسری ۷۹)

۳/۳۳ ± ۰/۰۰۴ (۴)

۳/۳۳ ± ۰/۰۴ (۳)

۳/۳۳۷۲ ± ۰/۰۰۴ (۲)

۳/۳۳۷ ± ۰/۰۰۳۷ (۱)

پاسخ: گزینه «۳»

$$\left. \begin{aligned} y &= \log a \\ y &= \log[4/6(\pm 0.4) \times 10^{-4}] \Rightarrow \log 4/6 \times 10^{-4} = -3/33 \end{aligned} \right\} \Rightarrow S_y = 0/434 \frac{S_a}{a} \Rightarrow S_y = 0/434 \times \frac{0/4 \times 10^{-4}}{4/6 \times 10^{-4}} = 0/0377 \approx 0/04$$

در مورد گرد کردن اعداد جلوی log باید به این نکته اشاره کرد که تعداد ارقام با معنی عدد هر چقدر باشد در جواب نیز بایستی همان تعداد رقم بعد از ممیز قرار گیرد. مثلاً:

$$\log 3/00 = 0/477$$



کله مثال ۳۴: در صورتی که عدم قطعیت در هر قرائت حجم یک بورت ۰/۰۲ میلی لیتر باشد، حجمی از محلول که به وسیله این بورت بایستی اندازه گیری شود تا حداکثر خطای اندازه گیری ۱ ppt (یک قسمت در هزار) باشد، برابر است با:

(۱) ۲۰ میلی لیتر (۲) ۲۴ میلی لیتر (۳) ۳۰ میلی لیتر (۴) ۴۰ میلی لیتر (سراسری ۸۳)

$$\frac{S}{\bar{X}} \times 1000 = 1 \text{ ppt} \Rightarrow \frac{0.02}{\bar{X}} \times 1000 = 1 \Rightarrow \bar{X} = 20 \text{ ml}$$

پاسخ: گزینه «۱»

$$S = 0.02 \text{ ml} \quad \bar{X} = ?$$

نکته ۱: عدم قطعیت یعنی خطای مطلق و عدم قطعیت نسبی یعنی خطای نسبی

نکته ۲: هر جا خطا را بصورت درصد یا ppt یا ppm بیان کردند، منظور خطای نسبی است.

$$\frac{\text{خطای مطلق}}{\text{میانگین}} \times 10^6 = \text{ppm} \quad \frac{\text{خطای مطلق}}{\text{میانگین}} \times 1000 = \text{ppt}$$

کله مثال ۳۵: جواب های بدست آمده از یک سری آزمایشات تجزیه ای به وسیله کدامیک از روشهای زیر تعیین می گردند؟ (آزاد ۸۵)

- (۱) محاسبه خطای مطلق و یا خطای نسبی  
(۲) بوسیله انجام آزمایشات مشابه بر روی مقادیر معلوم  
(۳) محاسبه انحراف معیار استاندارد جواب های بدست آمده  
(۴) محاسبه انحراف از معدل جوابهای بدست آمده

پاسخ: گزینه «۳» دقت یک سری اندازه گیری را می توان به صورت انحراف معیار استاندارد و یا انحراف متوسط (و نه انحراف) از میانگین جواب های به دست آمده بیان کرد. (علت حذف گزینه «۴» - محاسبه خطای مطلق و نسبی بیانگر میزان صحت داده ها می باشد. گزینه «۲» نیز به بررسی داده ها اشاره دارد و نه دقت آنها.)

کله مثال ۳۶: آزمون های t و F و Q به ترتیب برای کدام یک از موارد زیر استفاده می شوند؟ (آزاد ۸۵)

- (۱) حدود اطمینان - دقت روش - مقایسه نتایج بدست آمده با یکدیگر  
(۲) حدود اطمینان - دقت - رد داده های مشکوک  
(۳) دقت روش - دقت نتایج - رد داده های مشکوک  
(۴) صحت نتایج بدست آمده - حدود اطمینان - دقت

پاسخ: گزینه «۲»

$$\text{بیان حدود اطمینان } |x - \mu| = \frac{ts}{\sqrt{N}} \text{ : آزمون t}$$

$$\text{رد داده های مشکوک } Q = \frac{|x_q - x_L|}{w} \text{ : آزمون Q} \quad \text{بیان دقت دو روش } F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \text{ (} S_1 > S_2 \text{) : آزمون F}$$

کله مثال ۳۷: کدام یک از عبارات زیر در مورد ارقام شایستگی زیر، صحیح می باشد؟ (آزاد ۸۸)

- (۱) بایاس (Bias) در واقع معیاری از خطای نامعین، برای یک روش تجزیه ای خاص می باشد.  
(۲) حساسیت توانایی یک روش یا دستگاه در تمیز دادن بین اختلاف های کوچک در غلظت آنالیت می باشد.  
(۳) حد آشکارسازی حداکثر غلظت آنالیت است که می توان آن را با درجه اطمینان معلومی مشخص کرد.  
(۴) گستره دینامیکی (Dynamic Range) بالاترین غلظتی است که در آن اندازه گیری کمی بدون انحراف از حالت خطی می تواند به خوبی انجام شود.

پاسخ: گزینه «۲» حساسیت سیستم بیانگر میزان توانایی روش یا دستگاه در تمایز قائل شدن بین اختلاف های کوچک یا تغییرات کوچک غلظت آنالیت می باشد. بایاس سیستم معیاری از صحت سیستم می باشد و در نتیجه بیانگر خطای مطلق است، نه خطای نامعین (علت حذف گزینه «۱»). حد تشخیص (DL) به حداقل غلظتی از آنالیت گویند که می توان آن را با درجه اطمینان معینی مشخص نمود (علت حذف گزینه «۳»). گستره دینامیکی به دامنه غلظتی گویند که منحنی کالیبراسیون خطی بوده و می توان اندازه گیری کمی را بدون انحراف از حالت خطی، به خوبی انجام داد.

کله مثال ۳۸: کدام یک از جملات زیر صحیح است؟ (سراسری ۸۹)

- (۱) توزین مضاعف باعث حذف خطای تصادفی می شود.  
(۲) توزین مضاعف باعث کاهش خطای تصادفی می شود.  
(۳) توزین مضاعف باعث کاهش خطای تصادفی و حذف خطای معین می شود.  
(۴) توزین مضاعف باعث افزایش خطای تصادفی و حذف خطای معین می شود.

پاسخ: گزینه «۴» در صورتی که فقط یک توزین داشته باشیم، خطای تصادفی نداریم ولی در صورتی که چند تا نتیجه (در اثر تکرار توزین) داشته باشیم، خطای تصادفی خواهیم داشت. پس توزین مضاعف باعث افزایش خطای تصادفی می شود و از طرفی خطای معین نیز کاهش می یابد. خطای معین در اثر ۱- دستگاه ۲- شخص و ۳- روش است و با تکرار کاهش می یابد. خطای تصادفی را هیچ وقت نمی توان به طور کامل حذف کرد، چون این خطا توسط متغیرهای غیر قابل کنترل به وجود می آیند.



## آزمون فصل اول

کله ۱- یک نمونه کانی حاوی ۴۰٪ از فلز Zn می‌باشد. در طی تجزیه این کانی، حدود ۱mgr فلز روی از دست رفته است، حداقل وزن کانی انتخابی چقدر باشد تا خطای نسبی حاصل از این آنالیز، کمتر از ۰/۲٪ - باشد؟

$$(۱) ۱۲/۵mgr \quad (۲) ۵mgr \quad (۳) ۱۲/۵gr \quad (۴) ۵gr$$

کله ۲- انحراف استاندارد اندازه‌گیری قطر یک کره برابر  $\pm ۰/۰۱cm$  می‌باشد. در صورتی که قطر این کره برابر ۶cm باشد، انحراف استاندارد موجود در محاسبه حجم کره کدام است؟

$$(۱) \pm ۰/۱۹cm^3 \quad (۲) \pm ۰/۵۶cm^3 \quad (۳) \pm ۰/۰۲cm^3 \quad (۴) \pm ۰/۰۶cm^3$$

کله ۳- جهت آنالیز میزان سدیم موجود در یک نمونه فرآورده خونی، از تکنیک جذب اتمی استفاده شده است. در صورتی که انحراف استاندارد مربوط به ۴ اندازه‌گیری تکراری برابر  $\frac{۰/۳۲ \mu gr}{ml}$  باشد، حدود اطمینان ۹۵٪ کدام است؟

$$t_{۹۵\%} = ۲/۷۸$$

$$(۱) \pm ۰/۴۴۵ \frac{\mu gr}{ml} \quad (۲) \pm ۰/۲۳ \frac{\mu gr}{ml} \quad (۳) \pm ۰/۸۹ \frac{\mu gr}{ml} \quad (۴) \pm ۰/۷۰ \frac{\mu gr}{ml}$$

کله ۴- انحراف استاندارد مربوط به ۲ اندازه‌گیری تکراری میزان کربن در یک نمونه فولاد، برابر  $۰/۲mgr$  می‌باشد. احتمال آنکه میانگین ۸ اندازه‌گیری در محدوده  $\pm ۰/۲mgr$  قرار گیرد، کدام است؟

$$(۱) ۱۰۰\% \quad (۲) ۹۹/۷\% \quad (۳) ۹۵/۵\% \quad (۴) ۶۸/۳\%$$

کله ۵- جهت تجزیه مقدار کودتین در یک نمونه داروی مسکن از تکنیک‌های جذب اتمی و UV/Vis استفاده شده است. در صورتی که شیب منحنی کالیبراسیون تکنیک جذب اتمی بیشتر از شیب منحنی کالیبراسیون تکنیک UV/Vis باشد، کدام مقایسه در مورد ۲ تکنیک فوق صحیح می‌باشد؟

- (۱) تکنیک جذب اتمی حساس‌تر از تکنیک UV/Vis می‌باشد.
- (۲) تکنیک UV/Vis حساس‌تر از تکنیک جذب اتمی می‌باشد.
- (۳) حساسیت دو روش برابر می‌باشد.
- (۴) امکان مقایسه وجود ندارد.

کله ۶- برای تعیین مقدار کلسیم در یک نمونه سرم خونی، از تکنیک جذبی اتمی (AAS) استفاده شد و نتایج زیر حاصل شده است. حد تشخیص روش کدام است؟

غلظت، ppm Ca	تعداد تکرار آزمایش	مقدار میانگین سیگنال	انحراف استاندارد ppm
$S = ۱/۱۲C_{Ca} + ۰/۱۴۲$	۲۵	۰/۰۳	۰/۰۱۱
(۱) ۰/۱۴۲ ppm	(۲) ۰/۰۳ ppm	(۳) ۰/۰۱۱ ppm	(۴) ۰/۰۲۹۴ ppm

کله ۷- مقدار حساسیت جذب اتمی کمپلکسی از فلز آهن با ضریب جذب مولی  $۷۰۰۰L.cm^{-1}.mole^{-1}$  در طول موج  $۵۸۰nm$  و یک سل  $۱cm$ ، کدام است؟

$$(۱) ۶/۲ \times ۱۰^{-۷} M \quad (۲) ۴/۶ \times ۱۰^{-۶} M \quad (۳) ۷/۳ \times ۱۰^{-۵} M \quad (۴) ۲/۸ \times ۱۰^{-۴} M$$

کله ۸- جهت پی بردن به وجود یا عدم وجود خطای سیستماتیک در آنالیز یک نمونه، از کدام یک از آزمون‌های زیر استفاده می‌شود؟

- (۱) آزمون F
- (۲) آزمون t
- (۳) آزمون Q
- (۴) آزمون  $\chi$

کله ۹- کدام یک از عبارات زیر صحیح تر می‌باشد؟

- (۱) با تکرار یک اندازه‌گیری، مقدار صحت اندازه‌گیری افزایش می‌یابد.
- (۲) با تکرار یک اندازه‌گیری، مقدار دقت اندازه‌گیری افزایش می‌یابد.
- (۳) با تکرار یک اندازه‌گیری، درصد خطای ثابت کاهش می‌یابد.
- (۴) با تکرار یک اندازه‌گیری، مقدار خطای متناسب کاهش می‌یابد.

کدام یک از موارد زیر جزء خطای راندم در یک اندازه‌گیری تجزیه‌ای می‌باشند؟

(۱) اشتباه محاسباتی در محاسبه غلظت یک نمونه

(۲) آلوده شدن محلول شاهد مورد استفاده برای تصحیح تداخلات زمینه

(۳) اندازه‌گیری جذب نمونه محصول قبل از اتمام کامل واکنش

(۴) خطای  $\text{1/gT}$  در اندازه‌گیری وزن نمونه اولیه

کدام بزرگترین عددی که می‌توان در سطح اطمینان ۹۵٪ به مجموعه زیر اضافه کرد، به گونه‌ای که قابلیت حذف را نداشته باشد، کدام است؟

$$Q_{CF} = 0.625 \quad (8/12, 6/16, 10/41, 9/62, 11/6, 7/10)$$

(۴) ۱۲/۲۶

(۳) ۱۲/۸۴

(۲) ۱۳/۶۲

(۱) ۱۴/۴۱

انحراف استاندارد به دست آمده در اندازه‌گیری pH یک محلول بافر، برابر  $\pm 0.04$  بر حسب واحد pH می‌باشد. در صورتی که اندازه‌گیری

۴ بار تکرار گردد. نتایج به دست آمده در سطح اطمینان ۹۹٪، در چه محدوده‌ای از مقدار حقیقی قرار گرفته‌اند؟

(۴)  $\pm 0.08$

(۳)  $\pm 0.06$

(۲)  $\pm 0.04$

(۱)  $\pm 0.02$

کدام حاصل ضرب انحلال پذیری  $k_{sp}$  نمک  $\text{Al(OH)}_3$  برابر  $10^{-33} \times (0.04 \pm 0.05)$  می‌باشد. عدم قطعیت در انحلال‌پذیری (S) رسوب

$\text{Al(OH)}_3$  در آب کدام است؟

(۴)  $1/0.5 \times 10^{-10}$

(۳)  $6/12 \times 10^{-10}$

(۲)  $4/62 \times 10^{-11}$

(۱)  $7/38 \times 10^{-11}$

کدام یک از عبارات زیر صحیح می‌باشد؟

(۱) حساسیت تجزیه‌ای یک روش، مستقل از آثار بافت ماتریکس می‌باشد.

(۲) حساسیت کالیبراسیون یک روش، مستقل از آثار بافت ماتریکس می‌باشد.

(۳) حساسیت تجزیه‌ای متناسب است با  $\frac{1}{RSD}$

(۴) گزینه‌های ۱ و ۳

برای آنالیز میزان Ca موجود در یک ماده غذایی، از روش جذب اتمی استفاده شده است. در صورتی که انحراف استاندارد نسبی به دست آمده

برای میانگین سیگنال  $1/42 \text{ ppm}$  برابر  $0.1 \text{ ppm}$  باشد، حساسیت تجزیه‌ای روش برای نمودار کالیبراسیون با شیب  $1/8$  برابر است با:

(۴)  $126/7 \text{ ppm}$

(۳)  $90/2 \text{ ppm}$

(۲)  $12/67 \text{ ppm}$

(۱)  $9/02 \text{ ppm}$



کج مثال ۵: کدامیک از گزینه‌های زیر صحیح است؟ در قدرت یونی  $10^{-1}$  مولار ضرائب فعالیت با افزایش .....  
 (۱) بار یونی افزایش می‌یابد.  
 (۲) شعاع یون هیدراته کاهش می‌یابد.  
 (۳) قدرت یونی کاهش می‌یابد.  
 (۴) قدرت یونی افزایش می‌یابد.

$$-\log f_i = \frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + \alpha Z_i \sqrt{I}}$$

پاسخ: گزینه «۳» با توجه به قانون دبای هوکل توسعه یافته داریم:

$$-\log f_i = \frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

برای اکثر یون‌ها شعاع یون هیدراته در حدود  $3 \text{ \AA}$  بوده و در نتیجه رابطه بالا به صورت مقابل در می‌آید.

در قدرت‌های یونی پائین رابطه مقابل به قانون حدی دبای هوکل در می‌آید. چون:

$$1 + \sqrt{I} = 1, \quad 1 \gg \sqrt{I}$$

$$\text{DHLL: } -\log f_i = AZ_i^2 \sqrt{I}$$

با توجه به رابطه فوق با افزایش قدرت یونی ( $I$ ) ضرائب فعالیت  $f_i$  کاهش می‌یابد. همچنین اگر  $Z_i$  افزایش یابد، باز هم  $f_i$  کاهش می‌یابد. معادله فوق مستقل از شعاع یون هیدراته است.

کج مثال ۶: در اندازه‌گیری یون  $\text{Ba}^{2+}$  با استفاده از یون سولفات، چه وزنی از نمونه بایستی برای تجزیه برداشته شود، تا اینکه هر  $10/0 \text{ mgr}$  از رسوب  $\text{BaSO}_4$  بدست آمده  $1\%$  باریم را در نمونه نشان دهد؟

$$\text{BaSO}_4 = 233/40 \frac{\text{gr}}{\text{mole}} \quad ; \quad \text{Ba} = 137/34 \frac{\text{gr}}{\text{mole}}$$

$$1/0 \text{ gr} \quad (4)$$

$$0/8 \text{ gr} \quad (3)$$

$$0/6 \text{ gr} \quad (2)$$

$$0/4 \text{ gr} \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۲»

$$\% \text{Ba} = \frac{W_{\text{رسوب}} \left( \frac{f_w \text{Ba}}{f_w \text{BaSO}_4} \right) \times 100}{S} \Rightarrow 1 = \frac{0/01 \text{ gr} \left( \frac{137/34}{233/40} \right) \times 100}{S} \Rightarrow S = 0/588 \text{ gr}$$

$$S = 10 \text{ mgr} \text{ رسوب} \times \frac{1 \text{ mole BaSO}_4}{233/40 \text{ gr BaSO}_4} \times \frac{1 \text{ mole Ba}}{1 \text{ mole BaSO}_4} \times \frac{137/34 \text{ gr Ba}}{1 \text{ mole Ba}} \times \frac{10/0 \text{ gr نمونه}}{1 \text{ gr Ba}} = 588 \text{ mgr}$$

کج مثال ۷: برای یک آلیاژ نقره حاوی  $16/5\% \text{ Ag}$ ، وزن نمونه بایستی بین چه حدودی باشد تا اینکه وزن  $\text{AgCl}$  حاصل در گستره  $0/200 \text{ gr}$  تا  $0/250 \text{ gr}$  قرار گیرد؟

$$f_w \text{AgCl} = 143/32, \quad f_w \text{Ag} = 107/87$$

$$0/250 \text{ gr} \leq S \leq 0/5 \text{ gr} \quad (4)$$

$$0/90 \text{ gr} \leq S \leq 1/15 \text{ gr} \quad (3)$$

$$2/250 \text{ gr} \leq S \leq 4/250 \text{ gr} \quad (2)$$

$$0/250 \text{ gr} \leq S \leq 0/250 \text{ gr} \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۳» در ابتدا خوب به صورت سؤال توجه کنید. در صورت سؤال خواسته شده تا گستره وزنی از نمونه را بیابیم، پس باید دو وزن از نمونه به ازاء دو وزن رسوب بدست آوریم که برای این کار می‌توان رابطه‌ای به صورت زیر بین وزن رسوب و وزن نمونه برقرار کرد.

راه حل اول:

$$\% \text{Ag} = \frac{w \left( \frac{f_w \text{Ag}}{f_w \text{AgCl}} \right) \times 100}{S} \Rightarrow 16/5 = \frac{w \left( \frac{107/87}{143/32} \right) \times 100}{S} \Rightarrow S = 4/56 w \Rightarrow \begin{cases} 0/200 \text{ gr} \leq w \leq 0/250 \text{ gr} \\ 0/91 \text{ gr} \leq S \leq 1/14 \text{ gr} \end{cases}$$

راه حل دوم:

$$W = 0/2 \text{ gr AgCl} \times \frac{107/87 \text{ gr Ag}}{143/32 \text{ gr AgCl}} \times \frac{10/0 \text{ gr نمونه}}{16/5 \text{ gr Ag}} = 0/913 \text{ gr نمونه}$$

$$W = 0/250 \text{ gr AgCl} \times \frac{107/87 \text{ gr Ag}}{143/32 \text{ gr AgCl}} \times \frac{10/0 \text{ gr نمونه}}{16/5 \text{ gr Ag}} = 1/14 \text{ gr نمونه}$$



کلمه مثال ۸: ۲۵ میلی لیتر محلول  $H_2O_2$  که می تواند مجموعاً ۵۶ سانتی متر مکعب اکسیژن آزاد کند، قادر است چند میلی لیتر پرمنگنات  $0.04M$  را بی رنگ کند؟ (سراسری ۷۶)

۱۰۰ (۴)

۵۶ (۳)

۵۰ (۲)

۲۵ (۱)

پاسخ: گزینه «۲» طبق تعریف: ارزش حجمی عبارت است از حجم گاز آزاد شده از یک لیتر محلول  $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$

$$N(H_2O_2) = \frac{\text{meq}H_2O_2}{\text{ml}} = \frac{56 \text{ ml} O_2}{22400 \text{ ml} O_2} \times \frac{1 \text{ mole} O_2}{2} \times \frac{2 \text{ mole} H_2O_2}{1 \text{ mole} O_2} \times \frac{2 \text{ eq} H_2O_2}{1 \text{ mole} H_2O_2} \times \frac{10^3 \text{ meq}}{1 \text{ eq}} \times \frac{1}{25 \text{ ml}} = 0.04 N$$

$$(H_2O_2)N_1 V_1 = N_2 V_2 (MnO_4^-)$$

$$N(MnO_4^-) = 0.04 \frac{\text{mmole} MnO_4^-}{\text{ml}} \times \frac{\Delta \text{mq}}{1 \text{ mmole}} = 0.02 N \Rightarrow 0.04 \times 25 = 0.02 \times V_2 \Rightarrow V_2 = 50 \text{ ml}$$

کلمه مثال ۹: جهت تهیه ۲۵۰ میلی لیتر سولفوریک اسید ۳٪ نرمال چند میلی لیتر سولفوریک اسید ۹۸ درصد ( $\frac{W}{W}$ ) با جرم حجمی  $1.84 \text{ gr/cm}^3$  مورد نیاز است؟ (سراسری ۷۷)

۴۰/۷۶ (۴)

۲۰/۳۸ (۳)

۱۵/۲۸ (۲)

۱۰/۱۹ (۱)

پاسخ: گزینه «۳» روش اول: ابتدا باید نرمالیت سولفوریک اسید سولفوریک غلیظ به دست آوریم:

$$N = \frac{10 \text{ ad}}{E} = \frac{10 \times 98 \times 1.84}{49} = 36.8 N$$

$$E = \frac{M_w}{n} = \frac{98}{2} = 49 \quad ; \quad C_1 V_1 = C_2 V_2 \Rightarrow 36.8 \times V_1 = 3 \times 250 \Rightarrow V_1 = 20.38 \text{ ml}$$

$$\frac{98 \text{ gr} H_2SO_4}{100 \text{ gr محلول}} \times \frac{1.84 \text{ gr محلول}}{1 \text{ cm}^3} \times \frac{1 \text{ eq}}{49 \text{ gr} H_2SO_4} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ lit}} = 36.8 N$$

روش دوم:

یادآوری: نرمالیت (N) برابر است با تعداد اکی والانهای موجود در یک لیتر محلول (یا عبارتی دیگر  $\frac{\text{eq}}{\text{lit}}$ )

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \quad 3 \times 250 = 36.8 \times V_2 \Rightarrow V_2 = 20.38 \text{ ml}$$

$$250 \text{ ml} \times \frac{3 \text{ eq}}{100 \text{ ml}} \times \frac{49 \text{ gr} H_2SO_4}{1 \text{ eq} H_2SO_4} \times \frac{1 \text{ ml}}{1.84 \text{ gr}} \times \frac{100 \text{ gr}}{98 \text{ gr خالص}} = 20.38 \text{ ml}$$

روش سوم:

کلمه مثال ۱۰: اگر بخواهیم محلول پتاسیم پرمنگنات تقریباً ۰.۱ مولار را با کمک استاندارد اولیه  $Na_2C_2O_4$  ( $MW = 134.00$ ) تیتر کنیم و تنها حدود ۳۰ میلی لیتر پرمنگنات مصرف شود، چه وزنی از استاندارد اولیه باید توزین شود؟ (سراسری ۷۸)

۱۰/۰ (۴)

۱/۰ (۳)

۰/۶ (۲)

۰/۱ (۱)

پاسخ: گزینه «۱» روش اول:

پس هر دو مول پرمنگنات، ۵ مول اگزالات مصرف می کند.

$$2 \text{ MnO}_4^- + 5 \text{ C}_2\text{O}_4^{2-} + 16 \text{ H}^+ \rightarrow 2 \text{ Mn}^{2+} + 10 \text{ CO}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O}$$

$$2 \text{ mmol KMnO}_4 \quad \Delta \text{ mmol C}_2\text{O}_4^{2-} \quad \left| \begin{array}{l} \text{تعداد مول های پرمنگنات} \\ \text{تعداد مول های پرمنگنات} \end{array} \right. = 30 \text{ mLit} \times 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{Lit}} = 0.3 \text{ mmol}$$

$$0.3 \text{ mmol KMnO}_4 \quad x \quad \left| \begin{array}{l} \text{تعداد مول های پرمنگنات} \\ \text{تعداد مول های پرمنگنات} \end{array} \right. = 0.75 \text{ mmol C}_2\text{O}_4^{2-}$$

$$0.75 \text{ mmol C}_2\text{O}_4^{2-} = \frac{\text{wt}}{134.00} \Rightarrow \text{wt} = 100.5 \text{ mg یا } 0.1 \text{ gr}$$

نکته: به یاد داشته باشید که پرمنگنات  $5e^-$  می گیرد پس واکنش دهنده ای که با آن واکنش می دهد همیشه ضریب ۵ می گیرد و اگزالات و آب اکسیژنه  $2e^-$  از دست می دهند پس واکنش دهنده ای که با آن واکنش می دهند همیشه ضریب ۲ می گیرد. با این کار دیگر لازم نیست واکنش کامل را بنویسید و موازنه کنید چون وقت بر است!

$$30 \text{ ml} \times \frac{0.1 \text{ mol KMnO}_4}{1000 \text{ ml}} \times \frac{\Delta \text{ mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2 \text{ mol KMnO}_4} = 0.1 \text{ gr}$$

روش دوم:

کله مثال ۱۱: ۱/۲۰۰ گرم از یک رسوب را که دارای ۵۰٪ درصد کلسیم کربنات، ۲۵ درصد کلسیم اگزالات بدون آب و بقیه سیلیس است تا دمای ۸۰۰°C گرم می‌کنیم تا کلیه ترکیبات کلسیم به کلسیم اکسید تبدیل شوند وزن رسوب باقیمانده چند گرم است؟ (Ca = ۴۰, O = ۱۶, C = ۱۲) (سراسری ۷۸)

۱/۵۳۵۶ (۴)

۰/۷۶۷۳ (۳)

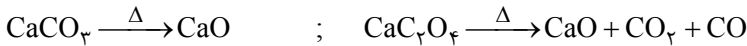
۰/۵۷۵۰ (۲)

۰/۳۸۳۶ (۱)

پاسخ: گزینه «۳»

$$\frac{50}{100} \times 1/2 = 0/6 \text{ gr: (gr) وزن کربنات کلسیم}$$

$$\frac{25}{100} \times 1/2 = 0/3 \text{ gr: وزن اگزالات کلسیم}$$



$$0/6 \text{ gr CaCO}_3 \times \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100 \text{ gr CaCO}_3} \times \frac{1 \text{ mol CaO}}{1 \text{ mol CaCO}_3} \times \frac{56 \text{ gr}}{1 \text{ mol}} = 0/336 \text{ gr CaO}$$

$$0/3 \text{ gr CaC}_2\text{O}_4 \times \frac{1 \text{ mol CaC}_2\text{O}_4}{128 \text{ gr CaC}_2\text{O}_4} \times \frac{1 \text{ mol CaO}}{1 \text{ mol CaC}_2\text{O}_4} \times \frac{56 \text{ gr}}{1 \text{ mol CaO}} = 0/13125 \text{ gr CaO}$$

$$0/7673 = 0/336 + 0/13125 + 0/3 \text{ (سیلیس) پس وزن رسوب باقی‌مانده}$$

کله مثال ۱۲: کدامیک از گزینه‌های زیر صحیح است؟

(سراسری ۷۹)

در قدرت یونی ۰-۱/۰ مولار ضرایب فعالیت با افزایش:

(۱) بار یونی افزایش می‌یابد. (۲) شعاع هیدراته کاهش می‌یابد. (۳) قدرت یونی کاهش می‌یابد. (۴) قدرت یونی افزایش می‌یابد.

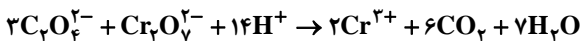
$$-\log f_i = \frac{-0/5 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + 0/328 a_i \sqrt{\mu}}$$

پاسخ: گزینه «۳»  طبق رابطه دبی‌هوک:

مفهوم: وقتی قدرت یونی افزایش می‌یابد یون‌ها به هم می‌چسبند و ضریب فعالیت کاهش می‌یابد (ضریب فعالیت یعنی میزان آزاد بودن یون در محلول)

(سراسری ۸۱)

کله مثال ۱۳: وزن هم‌ارز دی‌کرومات در واکنش زیر چند گرم است؟



$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ MW} = 294$$

۲۹۴ (۴)

۱۴۷ (۳)

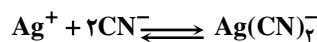
۹۸ (۲)

۴۹ (۱)

پاسخ: گزینه «۱» همواره داریم:  $E = \frac{M.W}{n}$  که در آن E وزن هم‌ارز و M.W وزن مولکولی می‌باشد و n: ۱- برای اسیدها تعداد پروتون‌های

مبادله شده ۲- برای بازها تعداد OH های مبادله شده ۳- برای نمک‌ها ظرفیت فلز × تعداد فلز ۴- برای واکنش‌های اکسایش - کاهش تعداد الکترون‌های مبادله شده می‌باشد. این واکنش، یک واکنش اکسایش - کاهش می‌باشد که در آن  $\text{Cr}^{+6}$  به  $\text{Cr}^{+3}$  تبدیل شده است یعنی  $\bar{e}$  مبادله شده است پس:

$$E = \frac{M.W}{3} \Rightarrow E = \frac{294}{3 \times 2} = 49 \text{ gr}$$



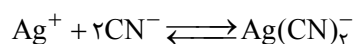
(سراسری ۸۲)

۰/۲ (۴)

۰/۱ (۳)

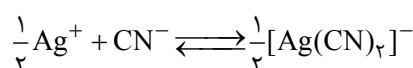
۰/۰۲ (۲)

۰/۰۵ (۱)



پاسخ: گزینه «۴»

$$\text{eqwt} = \frac{\text{grf}_w}{\text{بار معادل کاتیون}}$$



$$\text{ضریب آن} = \left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}$$

$$\text{eqwt} = \frac{\text{grf}_w}{\frac{1}{2}} = 2 \text{grf}_w$$

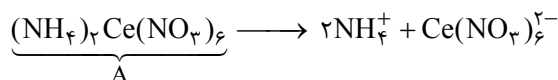
$$F = \frac{\text{grf}_w}{\text{ml}}, \quad N = \frac{\text{eqwt}}{\text{ml}} = \frac{2 \text{grf}_w}{\text{ml}} \Rightarrow N = 2F = 0/2$$



کجه مثال ۱۵: محلولی با حل کردن  $0/1164 \text{ g}$  از  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  ( $\text{fw} = 548/3 \text{ g}$ ) در  $2/5 \text{ L}$  آب تهیه شده است ppm گونه  $\text{NH}_4^+$  در این محلول چقدر است ( $\text{Fw}_{\text{NH}_4^+} = 18/04$ ) (آزاد: ۸۶)

(۱)  $0/17$  (۲)  $0/76$  (۳)  $1/528$  (۴)  $3/06$

پاسخ: گزینه «۴»



$$\text{mgr NH}_4^+ = 0/1164 \text{ gr A} \times \frac{1 \text{ mole A}}{548/3 \text{ gr A}} \times \frac{2 \text{ mole NH}_4^+}{1 \text{ mole A}} \times \frac{18/04 \text{ gr NH}_4^+}{1 \text{ mole NH}_4^+} \times \frac{10^3 \text{ mgr}}{1 \text{ gr}} = 7/66 \text{ mgr NH}_4^+$$

$$\text{ppm NH}_4^+ = \frac{\text{mgr NH}_4^+}{\text{lit محلول}} = \frac{7/66 \text{ mgr}}{2/5 \text{ lit}} = 3/064$$

کجه مثال ۱۶: عبارات زیر کدام صحیح تر می باشد؟ (آزاد: ۸۸)

(۱) ضریب فعالیت گونه  $\text{CH}_3\text{COOH}$  برابر با ۱- می باشد.

(۲) رابطه دبای هوکل تنها برای قدرت های تا  $0/1$ ، ضریب فعالیت رضایت بخشی را نتیجه می دهد.

(۳) در قدرت های یونی پایین، معادله دبای - هوکل ناموفق می باشد.

(۴) ضریب فعالیت میانگین را می توان برای قدرت های یونی بسیار پایین استفاده نمود.

پاسخ: گزینه «۲»  گونه  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ، الکترولیتی ضعیف بوده و ضریب فعالیت آن برابر واحد است (علت حذف گزینه «۱») رابطه دبای هوکل تنها

برای قدرت های یونی پائین و تا  $0/1$  نتایج رضایت بخشی را می دهد (علت حذف گزینه «۳»). از آنجایی که در یک محلول با قدرت یونی پائین کاتیون ها و آنیون ها به صورت مجزا از یکدیگر رفتار نمی کنند، در نتیجه باید ضریب فعالیت میانگین آنیون و کاتیون را محاسبه کرد. در محلول های بسیار رقیق، آنیون ها و کاتیون ها به طور مجزا از یکدیگر وجود دارند و لازم به محاسبه ضریب فعالیت متوسط نمی باشد.

کجه مثال ۱۷: اگر  $250 \text{ mL}$  سدیم کلرید با  $12 \text{ mL}$  نیترات نقره  $0/25 \text{ M}$  تیترا گردد. غلظت سدیم کلرید را بر حسب ppm محاسبه نمائید.

$$\text{O} = 16, \text{Na} = 23, \text{Cl} = 35/5, \text{Ag} = 108, \text{N} = 14$$

(آزاد: ۸۸)

(۱)  $7/02 \text{ ppm}$  (۲)  $70/2 \text{ ppm}$  (۳)  $1/2 \text{ ppm}$  (۴)  $0/12 \text{ ppm}$

پاسخ: گزینه «۲»

$$\text{mmole Cl}^- = \text{m mole Ag}^+ = 0/25 \text{ M} \times 12 \text{ ml} = 0/3$$

$$\text{ppm NaCl} = 0/3 \times 10^{-3} \text{ mole Cl}^- \times \frac{1 \text{ mole NaCl}}{1 \text{ mole Cl}^-} \times \frac{58/5 \text{ gr NaCl}}{1 \text{ mole NaCl}} \times \frac{10^3 \text{ mgr}}{1 \text{ gr}} \times \frac{1}{0/25 \text{ lit محلول کلرید سدیم}} = 70/2$$

$$\text{ppm NaCl} = 70/2$$



## آزمون فصل دوم

کله ۱- جهت به دست آوردن ۲lit محلول ۰/۵M از  $H_2SO_4$ ، چه حجمی ( $V_1$ ) از محلول ۳۷% از  $H_2SO_4$  با دانسیته  $\frac{gr}{mole}$  ۱/۳۴ را با چه حجمی

( $V_2$ ) از محلول ۰/۲۰M از  $H_2SO_4$  را باید مخلوط کرد؟

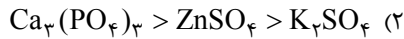
$$V_1 = 1/38 \text{ lit}, V_2 = 0/62 \text{ lit} \quad (2)$$

$$V_1 = 0/835 \text{ lit}, V_2 = 1/165 \text{ lit} \quad (1)$$

$$V_1 = 1/165 \text{ lit}, V_2 = 0/835 \text{ lit} \quad (4)$$

$$V_1 = 0/62 \text{ lit}, V_2 = 1/38 \text{ lit} \quad (3)$$

کله ۲- ترتیب قدرت یونی محلول ۰/۱M از گونه‌های زیر به چه صورت می‌باشد؟



کله ۳- در صورتی که ثابت تعادل غلظتی تفکیک آمونیاک در محلول آبی با قدرت یونی صفر برابر  $1/8 \times 10^{-5}$  باشد. ثابت تعادل ترمودینامیکی این

تفکیک با در نظر گرفتن فعالیت گونه‌ها و در محلولی با قدرت یونی ۰/۱M کدام است؟

$$6/5 \times 10^{-6} \quad (4)$$

$$1/5 \times 10^{-5} \quad (3)$$

$$8/6 \times 10^{-6} \quad (2)$$

$$1/2 \times 10^{-5} \quad (1)$$

کله ۴- کدام یک از عبارات زیر صحیح می‌باشد؟

(۱) در محلول‌هایی با رقت بی‌نهایت، نیازی به محاسبه ضریب فعالیت میانگین نمی‌باشد.

(۲) برای محلول‌هایی با قدرت یونی کمتر از ۰/۱M، با افزایش قدرت یونی، ضرایب فعالیت کاهش می‌یابد.

(۳) ضریب فعالیت ترکیب آنیلین ( $C_6H_5NH_2$ ) در محلول، تقریباً برابر ۱ در نظر گرفته می‌شود.

(۴) همه موارد

کله ۵- هنگامی که نمونه‌ای به وزن ۰/۵۱gr که شامل  $Fe_2O_3$  و  $Al_2O_3$  می‌باشد، در جریان هیدروژن حرارت داده می‌شود، از وزن نمونه

۰/۱۲gr کاسته می‌شود. ( $Fe_2O_3$  به  $Fe$  کاهش یافته، در حالی که  $Al_2O_3$  بدون تغییر باقی می‌ماند). درصد  $Al$  و  $Fe$  در نمونه اولیه کدام است؟

$$Fe_2O_3 = 159/68 \frac{gr}{mole}$$

$$\%Fe = 45/1 \quad (4)$$

$$\%Fe = 54/2 \quad (3)$$

$$\%Fe = 68/9 \quad (2)$$

$$\%Fe = 54/2 \quad (1)$$

$$\%Al = 11/9$$

$$\%Al = 14/6$$

$$\%Al = 14/6$$

$$\%Al = 11/9$$

کله ۶- نمونه‌ای که شامل  $CaCO_3$  و  $MgCO_3$  می‌باشد، حرارت داده می‌شود که در نتیجه آن مخلوط  $MgO$ ،  $CaO$  تولید می‌گردد. در صورتی که وزن

اکسیدهای ترکیب نشده ۵۱/۰٪ از وزن نمونه اولیه باشد، درصد  $CaCO_3$  و  $MgCO_3$  در نمونه اولیه کدام است؟

$$Ca = 40/08 \frac{gr}{mole} \quad Mg = 24/3 \frac{gr}{mole}$$

$$\%CaCO_3 = 39 \quad (2)$$

$$\%CaCO_3 = 55 \quad (1)$$

$$\%MgCO_3 = 61$$

$$\%MgCO_3 = 45$$

$$\%CaCO_3 = 61 \quad (4)$$

$$\%CaCO_3 = 45 \quad (3)$$

$$\%MgCO_3 = 39$$

$$\%MgCO_3 = 55$$

کله ۷- میزان خطای به وجود آمده در محاسبه درصد  $MgO$  در یک نمونه ترکیب، به خاطر حضور ۵/۰٪  $Ca$  که به صورت  $Ca_3(PO_4)_2$  در

$Mg_2P_2O_7$  وزن شده وجود دارد، کدام است؟

$$Mg_2P_2O_7 = 222/57 \frac{gr}{mole}$$

$$1/11 \quad (1)$$

$$Ca_3(PO_4)_2 = 310/2 \frac{gr}{mole}$$

$$2/22 \quad (2)$$

$$MgO = 40/3 \frac{gr}{mole}$$

$$3/33 \quad (3)$$

$$4/44 \quad (4)$$



۸- چه نسبتی از (a) KCl و (b) NaCl بایستی با هم مخلوط شوند تا نمونه‌ای محتوی % ۵۲/۰ کلر به دست آید؟

$$\text{KCl} = 74/56 \frac{\text{gr}}{\text{mole}}, \text{NaCl} = 58/4 \frac{\text{gr}}{\text{mole}}$$

$$\frac{b}{a} = 1/46 \quad (4)$$

$$\frac{a}{b} = 1/46 \quad (3)$$

$$\frac{b}{a} = 1/94 \quad (2)$$

$$\frac{a}{b} = 1/94 \quad (1)$$

۹- در تعیین وزنی آهن در ۱/۵۵۸۴ gr نمونه که محتوی مواد بی‌اثر نیز می‌باشد، مقدار ۰/۲۹۲۲ gr از  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  به دست آمد. اگر درصد واقعی آهن

$$\text{Fe} = 55/85 \frac{\text{gr}}{\text{mole}}$$

در نمونه برابر % ۱۲/۸۵ باشد، خطای نسبی روش کدام است؟

$$4/16\% \quad (4)$$

$$3/42\% \quad (3)$$

$$2/14\% \quad (2)$$

$$1/61\% \quad (1)$$

۱۰- در تیتراسیون ۰/۱ میلی‌لیتر  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  توسط محلول  $\text{KMnO}_4 \cdot 0/2 \text{M}$  در محیط اسیدی، حجم لازم از  $\text{KMnO}_4$  جهت رسیدن به نقطه پایانی کدام است؟

$$12/5 \text{ ml} \quad (4)$$

$$8/5 \text{ ml} \quad (3)$$

$$6/5 \text{ ml} \quad (2)$$

$$2/5 \text{ ml} \quad (1)$$

## فصل سوم

## «اسیدها و بازها»

کله مثال ۱: برای محلول باز ضعیف B، اگر غلظت اولیه آن برابر  $C_B$  باشد و  $K_b$  ثابت تفکیک آن، کدام عبارت زیر صحیح تر است؟

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_B - [OH^-] - [H^+]} \quad (۲) \qquad K_b = \frac{[OH^-]^2}{[B]} \quad (۱)$$

$$K_b = \frac{([OH^-] + [H^+])[OH^-]}{C_B - [OH^-] - [H^+]} \quad (۴) \qquad K_b = \frac{([OH^-] - [H^+])[OH^-]}{C_B - [OH^-] + [H^+]} \quad (۳)$$

پاسخ: گزینه «۳» معادله مورد نظر در بالا اثبات شده است. البته گزینه (۲) هم صحیح است، ولی گزینه (۳) جامع تر و کامل تر است.

کله مثال ۲: pH محلولی را که از اختلاط حجم‌های برابر از محلول‌های اسید نیتریک  $HNO_3$  با  $pH = 1/5$  و  $pH = 3/5$  بدست می‌آید، چقدر است؟

$$2/0 \quad (۴) \qquad 1/8 \quad (۳) \qquad 2/2 \quad (۲) \qquad 1/5 \quad (۱)$$

پاسخ: گزینه «۳» اسید نیتریک یک اسید قوی است و در محلول بطور کامل تفکیک می‌گردد و تعداد مول‌های  $H^+$  حاصل از اختلاط برابر مجموع یون‌های  $H^+$  هر یک از محلول‌هاست.

$$V: \text{ حجم هر یک از محلول‌ها} \qquad mmole H^+ = 3/16 \times 10^{-2} \Rightarrow [H^+] = 3/16 \times 10^{-2} \Rightarrow pH = 1/5 \text{ محلول شماره ۱}$$

$$V: \text{ حجم هر یک از محلول‌ها} \qquad mmole H^+ = 3/16 \times 10^{-4} \Rightarrow [H^+] = 3/16 \times 10^{-4} \Rightarrow pH = 3/5 \text{ محلول شماره ۲}$$

$$V = 2V \Rightarrow [H^+] = \frac{3/16V(10^{-2} + 10^{-4})}{2V} = 1/596 \times 10^{-2}$$

$$\Rightarrow pH = -\log(1/596 \times 10^{-2}) = 1/8$$

کله مثال ۳: جهت محاسبه تقریبی pH محلول اسید ضعیف HA از کدامیک از روابط زیر می‌توان استفاده کرد؟

$$pH = 2 \log K_a + 1 \quad (۱) \qquad pH = -\frac{1}{2} \log K_a - 1 \quad (۲) \qquad pH = -\frac{1}{2} \log(K_a \cdot M_{HA}) \quad (۳) \qquad pH = \frac{1}{2} \log(K_a \cdot M_{HA}) \quad (۴)$$

پاسخ: گزینه «۳» در متن درس نشان داده شد که  $K_a = \frac{[H^+][H^+] - [OH^-]}{C_{HA} - [H^+] + [OH^-]}$  حال اگر فرض گردد که  $[H^+] \gg [OH^-]$  و

$C_{HA} \gg [H_3O^+]$ ، آنگاه معادله ثابت تفکیک اسیدی به صورت مقابل ساده می‌گردد که داریم:

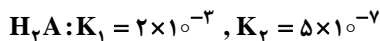
$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_{HA}} \Rightarrow [H^+] = (K_a \cdot C_{HA})^{1/2} \Rightarrow -\log[H^+] = pH = -\frac{1}{2} \log(K_a \cdot C_{HA})$$

کله مثال ۴: اگر ثابت تفکیک بازی آمونیاک برابر  $1/8 \times 10^{-5}$  باشد. غلظت یون هیدرونیوم در محلول  $0.04M$  از  $NH_4Cl$  کدام است؟

$$4/7 \times 10^{-6} \quad (۱) \qquad 8/5 \times 10^{-4} \quad (۲) \qquad 6/4 \times 10^{-5} \quad (۳) \qquad 5/8 \times 10^{-4} \quad (۴)$$

پاسخ: گزینه «۲» گونه  $NH_4Cl$  در محلول آبی بصورت مقابل تفکیک می‌گردد و تولید  $NH_4^+$  می‌کند  $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$ . گونه  $NH_4^+$  یک اسید مزدوج برای گونه  $NH_3$  می‌باشد که در محلول آبی بصورت زیر تفکیک می‌گردد.

$$\left\{ \begin{array}{l} NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \quad K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1/8 \times 10^{-5}} = 8/5 \times 10^{-10} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_{NH_4^+}} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{(0.04)(8/5 \times 10^{-10})} \\ 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \Rightarrow [H^+] = 4/69 \times 10^{-6} \end{array} \right.$$



مثال ۵: در کدام pH، غلظت گونه  $HA^-$  به بیشترین مقدار خود می‌رسد؟

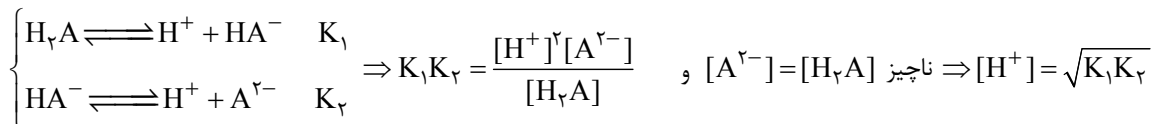
۳/۸ (۴)

۴ (۳)

۴/۵ (۲)

۵/۲ (۱)

پاسخ: گزینه «۲» برای اسید  $H_2A$  ماکزیمم غلظت  $HA^-$  با در نظر گرفتن ناچیز بودن غلظت سایر گونه‌ها می‌تواند برابر  $C_{H_2A}$  باشد. (البته غلظت گونه‌های دیگر min مقدار خود را دارد ولی لزوماً برابر صفر نیست).



$$\Rightarrow [H^+] = \sqrt{5 \times 10^{-7} \times 2 \times 10^{-3}} = 10^{-4.5} \Rightarrow pH = 4.5$$

\* این مطالب که در حالتی که  $[HA^-]$  ماکزیمم باشد، غلظت سایر گونه‌ها min است، در ادامه با نمودارهای مربوط (دیاگرام Stick) اثبات می‌گردد و در واقع طرح سؤال قبل تنها بهانه‌ای بود برای آشنا کردن ذهن دوستان عزیز با مباحث بعدی. اما قبل از ورود به مبحث فوق، بهتر است مروری بر مبحث درجه تفکیک و مسائل مربوط به آن داشته باشیم.

مثال ۶: اگر ثابت تفکیک اسید استیک برابر  $1.8 \times 10^{-5}$  و غلظت آن  $0.04M$  باشد، درجه تفکیک آن چقدر است؟

۲/۱% (۴)

۱/۶ (۳)

۱/۱% (۲)

۰/۵% (۱)

پاسخ: گزینه «۴» با توجه به رابطه بالا داریم:

$$K_a = \alpha^2 \cdot C \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.04}} = 0.0212$$

مثال ۷: برای دو برابر شدن درجه تفکیک اسید  $0.100M$   $HA$  با  $K_a = 10^{-5}$  تقریباً چه حجمی از آنرا باید تا  $750ml$  رقیق کرد؟

۳۷۵ ml (۴)

۲۱۰ ml (۳)

۱۵۰ ml (۲)

۱۹۰ ml (۱)

$$K_a = \alpha^2 C \Rightarrow \alpha_1^2 C_1 = \alpha_2^2 C_2 \Rightarrow \alpha_2 = 2\alpha_1 \Rightarrow \alpha_1^2 C_1 = 4\alpha_2^2 C_2 \Rightarrow C_2 = \frac{C_1}{4}$$

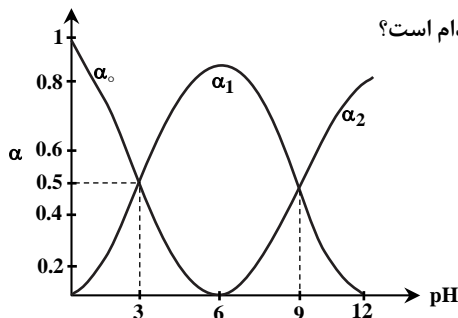
پاسخ: گزینه «۱»

غلظت نهایی محلول  $\frac{1}{4}$  غلظت اولیه آن است. از طرفی غلظت نهایی برابر مول‌های مورد استفاده برای رقیق کردن  $C_1 V_1$  تقسیم بر حجم کل محلول

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \Rightarrow C_1 V_1 = \frac{C_1}{4} V_2 \Rightarrow V_1 = \frac{V_2}{4} = \frac{750}{4} = 187.5 ml$$

(۷۵۰ ml) نیز می‌باشد. در نتیجه داریم:

مثال ۸: با توجه به دیاگرام مقابل، مقادیر  $K_1$  و  $K_2$  برای محلول  $0.1F$  از اسید  $H_2A$  کدام است؟



(۱)  $pK_2 = 7.5, pK_1 = 1.5$

(۲)  $pK_2 = 12, pK_1 = 6$

(۳)  $pK_2 = 9, pK_1 = 3$

(۴)  $pK_2 = 6, pK_1 = 1.5$

پاسخ: گزینه «۳» با توجه به دیاگرام نقطه‌ای که در آن pH برابر ۳ می‌باشد، نقطه‌ای است که در آن  $\alpha_0 = \alpha_1$  می‌باشد. در نتیجه داریم:

$$\alpha_0 = \alpha_1 \Rightarrow \frac{[H_2A]}{C_{H_2A}} = \frac{[HA^-]}{C_{H_2A}} \Rightarrow [H_2A] = [HA^-]$$

اگر عبارت  $[H_2A] = [HA^-]$  را در  $K_1$  قرار دهیم داریم:

$$K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \Rightarrow K_1 = [H^+], [H^+] = 10^{-3} M \Rightarrow K_1 = 10^{-3}, pK_1 = 3$$

به همین ترتیب در  $\text{pH} = 9$ ،  $\alpha_1 = \alpha_2$  بوده و در نتیجه داریم:

$$\alpha_1 = \alpha_2 \Rightarrow \frac{[\text{HA}^-]}{C} = \frac{[\text{A}^{2-}]}{C} \Rightarrow [\text{HA}^-] = [\text{A}^{2-}]$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}, [\text{HA}^-] = [\text{A}^{2-}] \Rightarrow K_2 = [\text{H}^+] = 10^{-9} \Rightarrow \text{p}K_2 = 9$$

از روی دیاگرام فوق مشخص است که در نقطه‌ای که  $\alpha_1$  به ماکزیمم مقدار خود می‌رسد یعنی  $[\text{HA}^-]$  به max مقدار می‌رسد. غلظت بقیه گونه‌های تقریباً صفر است.  $\text{pH}$  مورد نظر را می‌توانستیم از روی  $\text{p}K_1$  و  $\text{p}K_2$  بدست بیاوریم. (قبلاً انجامش دادیم، یادتون هست؟)

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = \frac{1}{2}(9 + 3) = 6$$

**مثال ۹:**  $\text{pH}$  محلول که از انحلال نمک  $\text{NaClO}$  در آب بوجود می‌آید، کدام است؟ (غلظت محلول  $0.1\text{M}$  می‌باشد)

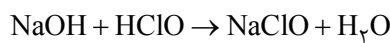
۹/۵۰ (۴)

۴/۲۵ (۳)

۸/۴۵ (۲)

۹/۷۵ (۱)

پاسخ: گزینه «۱» نمک  $\text{NaClO}$  از واکنش بین اسید ضعیف هیپوکلرو و باز قوی هیدروکسید سدیم بوجود آمده‌است.



در نتیجه از انحلال آن در آب تنها آنیون  $\text{ClO}^-$  هیدرولیز می‌گردد. ثابت بازی این آنیون برابر است با:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

$$K_b = \frac{10^{-14}}{3/2 \times 10^{-8}} = 3/12 \times 10^{-7} \quad \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^- \quad K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HClO}]}{[\text{ClO}^-]}, [\text{OH}^-] = [\text{HClO}]$$

$$\Rightarrow K_b = 3/12 \times 10^{-7} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{(0.1)} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{3/12 \times 10^{-9}} = 5/6 \times 10^{-5} \rightarrow \text{pH} = 14 - \log[\text{OH}^-] = 14 - 4/25 = 9/75$$

**مثال ۱۰:**  $\text{pH}$  محلول  $0.4\text{M}$  که از انحلال نمک  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  در آب بوجود می‌آید، کدام است؟

۴/۲۵ (۴)

۵/۳۳ (۳)

۸/۶۷ (۲)

۶/۰۵ (۱)

پاسخ: گزینه «۳» نمک فوق از واکنش بین یک اسید قوی ( $\text{HNO}_3$ ) و باز ضعیف  $\text{NH}_3$  بوجود می‌آید.

در نتیجه از انحلال نمک  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  در آب تنها گروه اسیدی  $\text{NH}_4^+$  هیدرولیز می‌گردد که در نتیجه آن یک محلول اسیدی بوجود می‌آید.

$$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_a \text{NH}_4^+ = \frac{K_w}{K_b \text{NH}_3} = \frac{10^{-14}}{1/8 \times 10^{-5}} = 5/88 \times 10^{-10}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}, [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NH}_3] \Rightarrow K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{5/88 \times 10^{-10} \times 0.4} = \sqrt{2/22 \times 10^{-11}} = 4/71 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 5/33$$

**مثال ۱۱:** اگر حاصل ضرب یونی آب تقریباً  $10^{-14}$  باشد. درجه آبکافت حاصل از انحلال  $0.1$  مول از  $\text{NaA}$  در یک لیتر آب چقدر است؟

۹ × ۱۰<sup>-۲</sup> % (۴)۸ × ۱۰<sup>-۳</sup> % (۳)۳ × ۱۰<sup>-۳</sup> % (۲)۲ × ۱۰<sup>-۲</sup> % (۱)

پاسخ: گزینه «۳» نمک فوق بر اثر واکنش بین باز قوی  $\text{NaOH}$  و اسید ضعیف  $\text{HA}$  بوجود آمده و در محلول، گونه  $\text{A}^-$  به صورت زیر هیدرولیز می‌گردد.

$$\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^- \quad K_{\text{hyd}} = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{C_{\text{A}^-} - [\text{OH}^-]}, [\text{OH}^-] = [\text{HA}], K_{\text{hyd}} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1/5 \times 10^{-5}} = 6/67 \times 10^{-10}$$

$$\Rightarrow 6/67 \times 10^{-10} = \frac{[\text{OH}^-]}{0.1 - [\text{OH}^-]} \Rightarrow [\text{OH}^-]^2 + 6/67 \times 10^{-10} [\text{OH}^-] - 6/67 \times 10^{-11} = 0 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 8/165 \times 10^{-6}$$

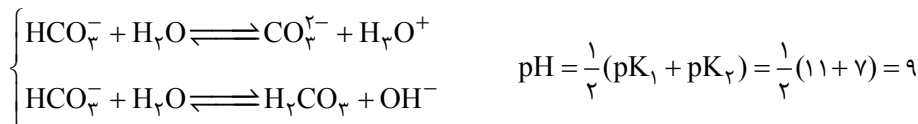
$$\alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{C} = \frac{8/165 \times 10^{-6}}{0.1} = 8/165 \times 10^{-5} \quad \% \alpha = 8/165 \times 10^{-3} \quad \text{درجه تفکیک برابر است با نسبت } [\text{OH}^-] \text{ به } C_{\text{A}^-} \text{ و در نتیجه داریم:}$$



مثال ۱۲: pH محلول ۰/۱ مولار بیکربنات سدیم با فرض ( $K_1 = 10^{-7}$ ,  $K_2 = 10^{-11}$ ) کدام است؟

- ۱ (۱) ۹ (۲) ۱۱ (۳) ۱۳ (۴)

پاسخ: گزینه «۲» با توجه به تعادلات مقابل می‌توان پی برد که بیکربنات سدیم ( $\text{NaHCO}_3^-$ ) یک ذره حد واسط است. در نتیجه pH محلول آن را می‌توان از یکی از دو روش حل دقیق یا تقریبی گفته شده بدست آورد. در نتیجه خواهیم داشت:



مثال ۱۳: کدامیک از گزینه‌های زیر نسبت غلظت  $\text{H}^+$  را در محلولی از  $\text{HA}^-$  به ترتیب با غلظت‌های ۱/۰ M و  $10^{-3}$  M نشان می‌دهد؟

$K_{a1} = 10^{-3}$ ,  $K_{a2} = 10^{-5}$

- ۱ (۱) ۲ (۲)  $\sqrt{2}$  (۳)  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  (۴)

پاسخ: گزینه «۳» در نگاه اول ممکن است تصور گردد که چون ذره  $\text{HA}^-$  حد واسط است، pH محلول آن از رابطه  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$  بدست آمده و در نتیجه مستقل از غلظت گونه بوده و پاسخ صحیح گزینه (۱) است. اما در برخی محاسبات دقیق نباید از فرمول تقریبی فوق استفاده کرد و باید رابطه زیر را بکار برد.

برای محلول ۱/۰ M از  $\text{HA}^-$  داریم:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-3}(10^{-5} \times 1/0 + 10^{-14})}{10^{-3} + 1/0}} = \sqrt{\frac{10^{-8}}{1/001}} = \sqrt{\frac{10^{-8}}{1}} = 10^{-4}$$

برای محلول  $10^{-3}$  M از  $\text{HA}^-$  داریم:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-3}(10^{-5} \times 10^{-3} + 10^{-14})}{10^{-3} + 10^{-3}}} = \sqrt{\frac{10^{-3}(10^{-8})}{2 \times 10^{-3}}} = \sqrt{\frac{10^{-8}}{2}} = \frac{10^{-4}}{\sqrt{2}}$$

در نتیجه نسبت غلظت‌های  $\text{H}^+$  برابر است با:

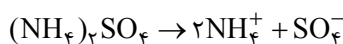
$$\frac{[\text{H}^+] \text{ in } 1/0 \text{ M } \text{HA}^-}{[\text{H}^+] \text{ in } 10^{-3} \text{ M } \text{HA}^-} = \frac{10^{-4}}{\frac{10^{-4}}{\sqrt{2}}} = \sqrt{2}$$

مثال ۱۴: pH یک محلول محتوی  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  با غلظت  $10^{-3}$  M کدام است؟

$\text{p}K_a \frac{\text{NH}_4^+}{\text{NH}_3} = 9/2$ ,  $\text{p}K_a \frac{\text{HSO}_4^-}{\text{SO}_4^{2-}} = 2$

- ۱ (۱)  $\text{pH} = 4/6 - \frac{1}{2} \log 10$  ۲ (۲)  $\text{pH} = 5/6$  ۳ (۳)  $\text{pH} = 4/6 - \frac{1}{2} \log 0/02$  ۴ (۴)  $\text{pH} = 5/6 + \frac{1}{2} \log \frac{1}{2}$

پاسخ: گزینه «۴» با توجه به مطالب ذکر شده در بالا داریم:



$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a \frac{\text{NH}_4^+}{\text{NH}_3} + \text{p}K_a \frac{\text{HSO}_4^-}{\text{SO}_4^{2-}}) - \frac{1}{2} \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1}{2}(9/2 + 2) - \frac{1}{2} \log \left( \frac{2 \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-3}} \right) = 5/6 - \frac{1}{2} \log 2 = 5/6 + \frac{1}{2} \log \frac{1}{2}$$

مثال ۱۵: pH محلول ۰/۱ M نسبت به  $\text{CH}_3\text{COO}^- \text{NH}_4^+$  عبارت است از:

$K_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = 1/76 \times 10^{-5}$

$K_b(\text{NH}_3) = 1/8 \times 10^{-5}$

- ۱ (۱) ۴/۷ ۲ (۲) ۵/۸ ۳ (۳) ۷ ۴ (۴) ۹/۲

پاسخ: گزینه «۳» در این محلول  $\text{NH}_4^+$  اسید مزدوج یک باز ضعیف بوده و  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  نیز باز مزدوج اسید ضعیف  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  است. هم کاتیون  $\text{NH}_4^+$  و هم آنیون  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  هیدرولیز می‌گردند. تعادلات مربوط را بوجود می‌آورند. همانطور که در متن درس ذکر شد، چنین محلولی برابر است با:

$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a \text{NH}_4^+ + \text{p}K_a \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})$

$K_a \text{NH}_4^+ = \frac{K_w}{K_b \text{NH}_3} = \frac{10^{-14}}{1/8 \times 10^{-5}} = 8/56 \times 10^{-10} \Rightarrow \text{p}K_{\text{NH}_4^+} = 9/25$ ,  $\text{p}K_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = 4/75 \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(9/25 + 4/75) = 7$

$$K_a = 10^{-4}$$

کج مثال ۱۶: pH محلولی که از اختلاط حجم‌های برابر  $HA$   $1/0M$  و  $A^-$   $0/01M$  بوجود می‌آید، چقدر است؟

۳ (۴)

۲/۳ (۳)

۲ (۲)

۱/۷ (۱)

پاسخ: گزینه «۳» pH محلول کم بوده و این نشان می‌دهد که بهتر است از معادله (۱) برای تعیین pH استفاده گردد.

$$(1) \text{ pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = 4 + \log \left( \frac{0/01}{1} \right) = 2 \Rightarrow \text{معادله هندرسون}$$

$$(2) [H^+] = 10^{-4} \left( \frac{0/5 - [H^+]}{0/005 + [H^+]} \right) = 10^{-4} \left( \frac{0/5 - [H^+]}{0/005 + [H^+]} \right)$$

$$\Rightarrow [H^+]^2 + 51 \times 10^{-4} x - 5 \times 10^{-5} = 0 \Rightarrow [H^+] = 4/97 \times 10^{-3} \Rightarrow \text{pH} = 2/3 \quad \text{روش دقیقتر}$$

کج مثال ۱۷: برای تهیه  $200 \text{ ml}$  از محلول بافر با  $\text{pH} = 8$ ، تقریباً چه حجمی از هر یک از محلول‌های  $0/5M$  از  $NH_3$  و  $NH_4Cl$  لازم است؟

$$K_b : NH_3 = 1/8 \times 10^{-5}$$

$$V_{NH_3} = 150 \text{ mlit} , \quad V_{NH_4Cl} = 50 \text{ mlit} \quad (2)$$

$$V_{NH_3} = 10 \text{ mlit} , \quad V_{NH_4Cl} = 190 \text{ mlit} \quad (1)$$

$$V_{NH_3} = 190 \text{ mlit} , \quad V_{NH_4Cl} = 10 \text{ mlit} \quad (4)$$

$$V_{NH_3} = 50 \text{ mlit} , \quad V_{NH_4Cl} = 150 \text{ mlit} \quad (3)$$

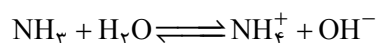
پاسخ: گزینه «۱» با توجه به اینکه pH محلول برابر ۸ است، pOH محلول برابر ۶ بوده و در نتیجه داریم:

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} \Rightarrow 6 = 4/8 + \log \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} \Rightarrow \log \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = 1/2 \Rightarrow \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = 15/84$$

اگر حجم  $NH_4^+$  لازم را  $V_1$  فرض کنیم، آنگاه نسبت غلظت‌ها برابر است با:

$$15/84 = \frac{0/5 \times V_1}{200} = \frac{0/5 V_1}{100 - 0/5 V_1} \Rightarrow V_1 = 88 \text{ mlit} , \quad V_2 = 112 \text{ mlit}$$

راه حل دوم:



$$K_b = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]} \Rightarrow 1/8 \times 10^{-5} = \frac{(10^{-6})(0/5 V_1)}{200} \Rightarrow 18 = \frac{05/V_1}{100 - 0/5 V_1} \Rightarrow V_1 = 190 \text{ mlit}$$

کج مثال ۱۸:  $25$  میلی‌مول از  $NaOH$   $1/0M$  به  $75$  میلی‌لیتر از محلول بافر ( $HA$   $1/20M - NaAYM$ ) اضافه شده است و در نتیجه آن محلولی با

$\text{pH} = 4/7$  بدست می‌آید. pH محلول بافر اولیه کدام است؟ ( $K_a = 10^{-5}$ )

۳/۲ (۴)

۴/۳ (۳)

۳/۹ (۲)

۵/۲ (۱)

پاسخ: گزینه «۲» در اثر افزودن باز  $NaOH$  به محلول مقداری از اسید  $HA$  به باز  $NaA$  تبدیل می‌گردد و به عبارتی غلظت  $HA$  و  $NaA$  در نتیجه آن pH محلول نیز تغییر می‌کند. ابتدا به محاسبه غلظت  $HA$  و  $NaA$  در حالت جدید می‌پردازیم:

$$\text{جدید} \quad [HA] = \frac{((75 \times 1/2) - 25 \times 1/0) \text{ mmole}}{75 + 25 \text{ mlit}} = \frac{65 \text{ mmole}}{100 \text{ mlit}}$$

$$\text{جدید} \quad [A^-] = \frac{((75 \times Y) + 25 \times 1/0) \text{ mmole}}{100 \text{ ml}}$$

حال مقادیر بدست آمده را در معادله هندرسون جایگزین می‌کنیم:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \Rightarrow 4/7 = 5 + \log \frac{(75Y + 25)}{(65)}$$

به این ترتیب مقدار  $Y$  را بدست می‌آوریم و کافی است آنرا در معادله pH محلول اولیه قرار دهیم.



$$\Rightarrow \log \frac{75Y + 25}{65} = -0.3 \Rightarrow \frac{75Y + 25}{65} = 0.5 \Rightarrow Y = 0.101$$

$$\text{pH} = 5 + \log \frac{[y]}{1/2} \Rightarrow \text{pH} = 5 + \log \frac{0.101}{1/2} = 3.925 \approx 3.93$$

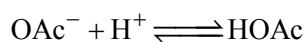
مثال ۱۹: چند گرم از NaOAc باید به یک لیتر محلول ۰/۱M HCl اضافه گردد تا این که  $\text{pH} = 4/4$  گردد؟

$$K_a \text{HOAc} = 1/8 \times 10^{-5} \quad M_w \text{NaOAc} = 82 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}$$

۱۲/۳ gr (۴)                      ۸/۳ gr (۳)                      ۱۷/۶ gr (۲)                      ۴/۱ gr (۱)

پاسخ: گزینه «۴» نمک NaOAc در محلول دارای خاصیت بازی است زیرا تولید آنیون بازی  $\text{OAc}^-$  می‌کند. در اثر افزودن این نمک به محلول HCl در اثر واکنش بین  $\text{H}^+$  و  $\text{OAc}^-$ ، تعادل زیر بوجود می‌آید.

$$\text{pK}_a = 4/7$$



پس از افزودن مقدار نمک بیش از مقدار میلی مول HCl، گونه‌های تشکیل دهنده محلول  $\text{OAc}^-$  و HOAc اند و در نتیجه محلول بافری بوجود می‌آید

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} \Rightarrow 4/4 = 4/7 + \log \frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} \Rightarrow \frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} = \frac{\text{mmole OAc}^-}{\text{mmole HOAc}} = 0.5$$

که pH آن برابر خواهد بود با:

$$\Rightarrow \frac{\text{mmole OAc}^-}{0.1(1000)} = 0.5 \Rightarrow \text{mmole NaOAc} = 50$$

علاوه بر مقدار ۵۰ میلی‌مول از  $\text{Na}^+\text{OAc}^-$  باید مقدار ۱۰۰ میلی‌مول دیگر از NaOAc نیز برای تولید محلول ۰/۱M HOAc از ۰/۱M HCl علاوه بر مقدار ۵۰ میلی‌مول از  $\text{Na}^+\text{OAc}^-$  باید مقدار ۱۰۰ میلی‌مول دیگر از NaOAc نیز برای تولید محلول ۰/۱M HOAc از ۰/۱M HCl مصرف گردد زیرا رابطه هندرسون که در اینجا از آن استفاده کردیم مربوط به تعادل  $\text{HOAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OAc}^-$  است. یعنی ابتدا باید به طور کامل HOAc تولید گردد و به دنبال آن مقدار اضافی ۵۰ میلی‌مول از  $\text{NaOAc}^-$  دیگر مصرف گردد تا بافر مصرف گردد تا بافر مربوط با  $\text{pH} = 4/4$  تولید گردد. پس در مجموع ۱۵۰ میلی‌مول NaOAc مصرف می‌گردد.

$$\text{gr NaOAc} = (150 \times 10^{-3} \text{ mole NaOAc}) \times \frac{82 \text{ gr}}{\text{mole NaOAc}} = 12.3 \text{ gr NaOAc}$$

مثال ۲۰: در صورتی که اگر درجه تفکیک محلول HOAc برابر ۱/۵% باشد، در اثر انحلال ۰/۰۸۲ gr از NaOAc در ۲۰۰ ml از محلول اسید،

$$K_a = 1/8 \times 10^{-5} \quad , \quad M_w = 82 \frac{\text{gr}}{\text{mole}} \quad \text{pH محلول حاصل چقدر است؟}$$

۳/۷ (۴)                      ۴/۲ (۳)                      ۲/۷ (۲)                      ۳/۵ (۱)

پاسخ: گزینه «۱» با استفاده از قانون رقت استوالد، ابتدا غلظت اسید موجود را محاسبه می‌کنیم:

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \Rightarrow 1/8 \times 10^{-5} = \frac{(0.015)^2 \times C}{1 - 0.015} \Rightarrow C_{\text{HOAc}} \approx 0.08 \text{ M}$$

$$C_{\text{OAc}^-} = \frac{0.082 \text{ gr}}{82 \frac{\text{gr}}{\text{mole}} \times 0.2 \text{ lit}} = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

غلظت  $\text{OAc}^-$  در اثر انحلال نمک آن در ۲۰۰ ml از محلول برابر است با:

pH محلول را می‌توان با جایگذاری غلظت‌ها در رابطه هندرسون بدست آورد:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left( \frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} \right) = 4.74 + \log \left( \frac{5 \times 10^{-3}}{0.08} \right) = 3.4 \Rightarrow \text{pH} = 3.54$$

مثال ۲۱: در اثر مخلوط شدن محلول‌هایی شامل  $\text{HCl} \ 0.5 \text{ mole}$  و  $\text{H}_2\text{PO}_4 \ 0.5 \text{ mole}$  و  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \ 0.6 \text{ mole}$  و  $\text{Na}_2\text{PO}_4 \ 0.2 \text{ mole}$  و

$$\text{PK}_1 = 2/1, \text{PK}_2 = 7/2, \text{PK}_3 = 12$$

۲/۸۲ (۴)                      ۵/۵ (۳)                      ۷/۳ (۲)                      ۸/۷ (۱)

pH محلول حاصل چقدر است؟



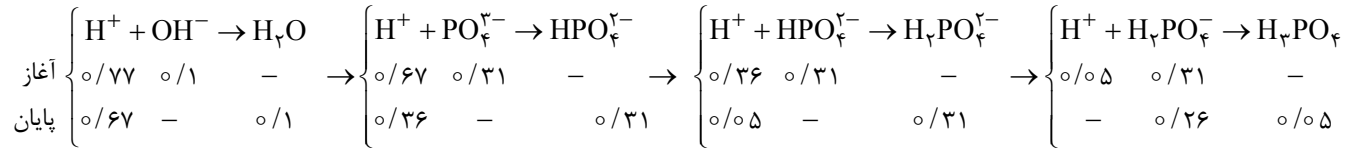
پاسخ: گزینه «۴» راه حل مسأله در این است که ابتدا فرض می‌شود که همه گونه‌ها بطور کامل تفکیک می‌گردند.

$$\text{mole H}^+ = \text{mole HCl} + 3\text{mole H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{mole NaH}_2\text{PO}_4^- = 0/5 + 3(0/05) + 2(0/06) = 0/77$$

$$\text{mol OH}^- = \text{mole NaOH} = 0/1$$

$$\text{mole PO}_4^{3-} = \text{mole H}_2\text{PO}_4^- + \text{mole NaH}_2\text{PO}_4^- + \text{mole Na}_2\text{PO}_4^- = (0/05) + (0/06) + 0/2 = 0/31$$

حال مول‌های  $\text{H}^+$  و  $\text{OH}^-$  و  $\text{PO}_4^{3-}$  را با یکدیگر به صورت زیر واکنش می‌دهیم:



به این ترتیب در محلول حاصل،  $0/05$  مول از  $\text{H}_3\text{PO}_4$  و  $0/26$  مول از  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  وجود دارد و pH آن عبارت است از:

$$\text{pH} = \text{pK}_1 + \log \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 2/1 + \log \frac{0/26}{0/05} \approx 2/82$$

مثال ۲۲: محلول بافری محتوی یک مول  $\text{HOAc}$  و یک مول از  $\text{NaOAc}$  در یک لیتر است. وزن  $\text{NaOH}$  را که بایستی به  $500 \text{ ml}$  محلول  $x$  اضافه گردد تا اینکه تغییرات pH آن به یک واحد برسد حساب کنید.

$$10/2 \text{ gr (1)} \quad 16/4 \text{ gr (2)} \quad 20/5 \text{ gr (3)} \quad 8/2 \text{ gr (4)}$$

پاسخ: گزینه «۲» در  $500 \text{ ml}$  از محلول  $x$  مقدار  $0/5$  مول از  $\text{NaAc}$  و  $0/5$  مول از  $\text{HOAc}$  وجود دارد که در اثر افزودن  $\text{NaOH}$  به این محلول مقداری از  $\text{HOAc}$  به  $\text{NaOAc}$  تبدیل می‌گردد و غلظت‌های جدید آنها بوجود می‌آید.

$$[\text{OAc}^-] = \frac{0/5 + \text{mole NaOH}}{500}, \quad [\text{HOAc}] = \frac{0/5 - \text{mole NaOH}}{500} \Rightarrow \text{pH}_2 = \text{pK}_a + \log \left( \frac{0/5 + \text{mole NaOH}}{0/5 - \text{mole NaOH}} \right)$$

$$\text{pH}_1 = \text{pK}_a + \log \left( \frac{0/5 \text{ mole OAc}^-}{0/5 \text{ mole HOAc}} \right) = \text{pK}_a$$

و pH محلول قبل از اضافه کردن  $\text{NaOH}$  برابر است با:

و تغییرات pH برابر است با:

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_2 - \text{pH}_1 = \log \left( \frac{0/5 + A}{0/5 - A} \right) - \text{pK}_a = \log \left( \frac{0/5 + A}{0/5 - A} \right)$$

$$\Delta \text{pH} = 1 = \log \left( \frac{0/5 + A}{0/5 - A} \right) \Rightarrow \frac{0/5 + A}{0/5 - A} = 10 \Rightarrow A = \text{mmole NaOH} = 0/41$$

$$\text{gr NaOH} = 0/41 \text{ mole} \times \frac{40 \text{ gr NaOH}}{1 \text{ mole NaOH}} = 16/4 \text{ gr NaOH}$$

و در نتیجه گرم  $\text{NaOH}$  برابر است با:

مثال ۲۳: چه نسبتی از محلول  $0/1 \text{ M}$  اسید ضعیف  $\text{HA}$  و محلول  $0/05 \text{ M}$   $\text{NaOH}$  بایستی با هم مخلوط گردند تا بافر با  $\text{pH} = 5$  تهیه گردد؟

$$\text{K}_a = 5/0 \times 10^{-5}$$

$$37/5 \text{ ml HA (4)} \quad 42/5 \text{ ml HA (3)} \quad 20/4 \text{ ml HA (2)} \quad 30/6 \text{ ml HA (1)}$$

$$\text{pK}_a = 4/3$$

پاسخ: گزینه «۴» اگر حجم اسید  $\text{HA}$  را برابر  $V_1$  و حجم محلول باز را برابر  $V_2$  فرض کنیم، خواهیم داشت:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \Rightarrow 5 = 4/3 + \log \left( \frac{0/05 V_2}{0/1 V_1 - 0/05 V_2} \right) \Rightarrow 0/7 = \log \left( \frac{0/05 V_2}{0/1 V_1 - 0/05 V_2} \right)$$

$$\Rightarrow 5 = \frac{0/05 V_2}{0/1 V_1 - 0/05 V_2} \Rightarrow V_1 = \frac{3}{5} V_2, \quad V_1 + V_2 = 100 \text{ ml} \Rightarrow \begin{cases} V_1 = 37/5 \text{ ml HA} \\ V_2 = 62/5 \text{ ml NaOH} \end{cases}$$



مثال ۲۴: چند گرم از NaOH بایستی برای تهیه بافری با pH = ۴ به ۲۵ ml از محلول ۰/۱M تارتاریک اسید اضافه گردد؟

$$K_1 = 9/2 \times 10^{-4}, \quad K_2 = 4/31 \times 10^{-5}$$

(۱) ۰/۵ gr      (۲) ۲/۶ gr      (۳) ۱/۳ gr      (۴) ۳/۱ gr

پاسخ: گزینه «۳» با توجه به اینکه  $pK_2$  برابر ۴/۳۶۶ بوده و در صورتی غلظت  $A^{2-}$  کمتر از  $HA^-$  باشد آنگاه pH می‌تواند برابر ۴ باشد. (به عبارتی در اینگونه سوالات باید تشخیص داد که از کدام K ثابت تفکیک در رابطه هندرسون استفاده گردد) خواهیم داشت:

$$pH = pK_2 + \log \frac{[A^{2-}]}{[HA^-]} \Rightarrow 4 = 4/31 + \log \frac{[A^{2-}]}{[HA^-]} \Rightarrow \frac{[A^{2-}]}{[HA^-]} = 0/4$$

پس ابتدا در اثر افزودن باز به  $H_2A$ ،  $H_2A$  به طور کامل به  $HA^-$  تبدیل شده و سپس در اثر افزودن مجدد باز، مقداری  $HA^-$  به  $A^{2-}$  تبدیل می‌گردد. پس کل مول NaOH به کار رفته برابر مجموع مول‌های  $H_2A$  و مقداری از مول‌های  $HA^-$  است که به  $A^{2-}$  تبدیل شده است. همچنین نسبت مول‌های  $A^{2-}$  به  $HA^-$  برابر است با:

$$\frac{\text{mole } A^{2-}}{\text{mole } A^-} = \frac{\text{mole } OH^-}{0/1(0/5) - \text{mole } OH^-} = 0/4 \Rightarrow \text{mole } OH^- = 7/14 \times 10^{-3} \text{ mole}$$

$$\text{mole } OH^- = (0/025) + (7/14 \times 10^{-3}) = 0/032 \text{ mole}$$

مول لازم برای تبدیل  $H_2A$  به  $HA^-$

$$\text{gr NaOH} = 0/032 \text{ mole} \times \frac{40 \text{ gr NaOH}}{1 \text{ mole NaOH}} \approx 1/3 \text{ gr NaOH}$$

مثال ۲۵: دو بافر HOAc-NaOAc، هر کدام دارای  $[HOAc] + [NaOAc] = 0/1M$  و pH برابر ۴ و ۵ هستند اگر حجم‌های مساوی از دو بافر مخلوط شوند، pH محلول چقدر است؟  $pK_a = 5$

(۱) ۴/۶      (۲) ۴/۲      (۳) ۴/۸      (۴) ۴/۴

پاسخ: گزینه «۱» اگر غلظت‌های HOAc و NaOAc را در هر یک از دو محلول محاسبه کنیم:

$$4 = 5 + \log \frac{[OAc^-]_1}{[HOAc]_1} \Rightarrow \frac{[OAc^-]_1}{[HOAc]_1} = 0/1, \quad [HOAc]_1 + [OAc^-]_1 = 0/1M \Rightarrow [OAc^-]_1 = 0/01, \quad [HOAc]_1 = 0/09M$$

$$5 = 5 + \log \frac{[OAc^-]_2}{[HOAc]_2} \Rightarrow \frac{[OAc^-]_2}{[HOAc]_2} = 1, \quad [HOAc]_2 + [OAc^-]_2 = 0/1M \Rightarrow [HOAc]_2 = [OAc^-]_2 = 0/05M$$

حال با مخلوط کردن گونه‌های  $OAc^-$  و HOAc با یکدیگر خواهیم داشت:

$$[OAc^-] = \frac{(0/05 + 0/01)V}{2V} \quad [HOAc] = \frac{(0/05 + 0/09)V}{2V} \Rightarrow pH = 5 + \log \left( \frac{0/05 + 0/01}{0/05 + 0/09} \right) \approx 5 - 0/4 = 4/6$$

مثال ۲۶: در مخلوط ..... استیک اسید و ..... سدیم استات، ظرفیت بافری بیشتر است.

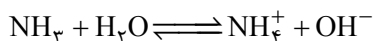
(۱) ۰/۱M - ۰/۱M      (۲) ۰/۱M - ۰/۰۱M      (۳) ۰/۰۱M - ۰/۰۱M      (۴) ۰/۱M - ۰/۲M

پاسخ: گزینه «۴» به طور کلی هر چه مجموع غلظت اسید و باز به کار رفته شده بیشتر باشند و هر چه غلظت اسید و باز به کار رفته به یکدیگر نزدیک‌تر باشند و همچنین هر چه اسید یا باز به کار رفته برای تولید بافر ضعیف‌تر باشد، ظرفیت محلول بافری بالاتر خواهد بود.

مثال ۲۷: ۱۵ ml محلول بافر (NH<sub>3</sub> ۱/۰M - NH<sub>4</sub>Cl ۱/۸M) که حاوی اسید H<sub>2</sub>A می‌باشد، دارای  $\alpha_0 = 0/25$  و  $[H_2A] = 5[A^{2-}]$  می‌باشد. ثابت تفکیک  $K_1$  و  $K_2$  اسید H<sub>2</sub>A کدام است؟  $K_b(NH_3) : 1/8 \times 10^{-5}$

(۱)  $K_1 = 10^{-6}, K_2 = 1/0 \times 10^{-6}$       (۲)  $K_1 = 2 \times 10^{-7}, K_2 = 8 \times 10^{-7}$

(۳)  $K_1 = 8 \times 10^{-9}, K_2 = 10^{-11}$       (۴)  $K_1 = 3 \times 10^{-9}, K_2 = 7 \times 10^{-11}$



پاسخ: گزینه «۴» ابتدا pH محلول بافر فوق را بدست می‌آوریم:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 1/8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{OH}^-](1/8)}{1} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-5} \Rightarrow \text{pH} = 9$$

با توجه به اینکه  $[\text{H}_2\text{A}] = 5[\text{A}^{2-}]$  است، می‌توان نتیجه گرفت که  $\alpha_0 = 5\alpha_2$  و چون  $\alpha_0 = 0/25$  آنگاه  $\alpha_2 = 0/05$  می‌گردد. همچنین چون  $\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$  است با توجه به مقادیر  $\alpha_0$  و  $\alpha_2$  مقدار  $\alpha_1$  برابر  $0/7$  می‌گردد.

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_0} = \frac{K_1}{[\text{H}^+]} \Rightarrow \frac{0/7}{0/25} = \frac{K_1}{10^{-9}} \Rightarrow K_1 = 2/8 \times 10^{-9} \approx 3 \times 10^{-9} \quad \text{همچنین:}$$

$$\frac{\alpha_2}{\alpha_0} = \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} \Rightarrow \frac{0/025}{0/25} = \frac{K_1 K_2}{10^{-18}} \Rightarrow K_1 K_2 = 2 \times 10^{-19}, \quad K_1 \approx 3 \times 10^{-9} \Rightarrow K_2 \approx 7 \times 10^{-11} \quad \text{همچنین:}$$

مثال ۲۸: دو محلول بافر الف و ب با pHهای به ترتیب ۵/۰ و ۶/۰ از اسید HA نمک NaA ساخته شده‌اند. غلظت HA در هر دو بافر برابر

۰/۵M است اگر حجم‌های برابر از دو بافر با هم مخلوط شوند، pH محلول حاصل چقدر است؟  $K_{\text{HA}} = 1/0 \times 10^{-5}$

۵/۹۵ (۴)

۵/۷۴ (۳)

۵/۲ (۲)

۴/۸ (۱)

پاسخ: گزینه «۳» این مسئله را می‌توان بدون استفاده از  $K_{\text{HA}}$  بصورت زیر حل کرد. ابتدا نسبت  $[\text{A}^-]$  را در دو محلول محاسبه می‌کنیم، چون غلظت HA در دو محلول برابر است، در اثر مخلوط کردن دو بافر نیز غلظت HA تغییر نمی‌کند.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \Rightarrow \begin{cases} 5 = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]'}{0/5} - \log \frac{[\text{A}^-]}{0/5} \\ 6 = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]'}{0/5} \end{cases} \Rightarrow 1 = \log \frac{[\text{A}^-]'}{0/5} - \log \frac{[\text{A}^-]}{0/5} \Rightarrow \frac{[\text{A}^-]'}{[\text{A}^-]} = 10, [\text{A}^-]' = 10[\text{A}^-]$$

حال در اثر مخلوط کردن  $[\text{A}^-]$  و  $[\text{A}^-]'$  و با در نظر گرفتن افزایش (دو برابر شدن) حجم محلول خواهیم داشت:

$$[\text{A}^-]'' = \frac{10[\text{A}^-] + [\text{A}^-]'}{2} = \frac{11}{2}[\text{A}^-], \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \left( \frac{11/2[\text{A}^-]}{0/5} \right) = \text{p}K_a + \underbrace{\log \frac{[\text{A}^-]}{0/5}}_{\frac{11}{5}} + \log \frac{11}{2}$$

$$\text{pH} = 5 + \log \frac{11}{2} = 5 + 0/74 = 5/74$$

مثال ۲۹: اگر ثابت تفکیک یک شناساگر  $2/5 \times 10^{-8}$  باشد و pH نقطه پایانی تیتراسیون یک اسید ضعیف با باز ضعیف  $8/3$  باشد، چند درصد

شناساگر در نقطه پایانی تفکیک شده است؟

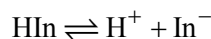
۷۸% (۴)

۸۳% (۳)

۹۱% (۲)

۶۴% (۱)

پاسخ: گزینه «۳» چون شناساگر یک اسید ضعیف است و از باز قوی برای تیتراسیون استفاده شده است، در نقطه پایانی یک محلول بافر به وجود می‌آید، که شامل اسید و باز مزدوج شناساگر است.



$$\text{راه اول: } \text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \Rightarrow 8/3 = -\log(2/5 \times 10^{-8}) + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 7/6 + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 5, [\text{HIn}] + [\text{In}^-] = C_{\text{HIn}}: \text{موازنه جرم} \Rightarrow \frac{[\text{In}^-]}{5} + [\text{In}^-] = C \Rightarrow 1/2[\text{In}^-] = C$$

$$\Rightarrow \alpha_1 = \frac{[\text{In}^-]}{C} = \frac{1}{1/2} = 0/833 \Rightarrow \% \alpha_1 = 83/3 \quad \text{درصد تفکیک شناساگر برابر است با:}$$

$$\text{راه دوم: } \alpha_1 = \frac{[\text{In}^-]}{C_{\text{HIn}}} = \frac{k_a}{k_a + [\text{H}^+]} = \frac{2/5 \times 10^{-8}}{2/5 \times 10^{-8} + 10^{-8/3}} = 0/833 \Rightarrow \% \alpha_1 = 83/3\%$$

- راه حل دوم راهی ساده و آسان‌تر می‌باشد.



کجه مثال ۳۰: شناساگر اسید - باز HIn وقتی تغییر رنگ می‌دهد که ۱۵٪ آن به صورت یون در آید. در صورتی که تغییر رنگ در  $pH = 7/4$  صورت گیرد، ثابت تفکیک شناساگر کدام است؟

(۱)  $3 \times 10^{-9}$  (۲)  $7 \times 10^{-9}$  (۳)  $2 \times 10^{-9}$  (۴)  $4 \times 10^{-9}$

پاسخ: گزینه «۲» این مسئله دقیقاً، عکس مساله قبل است به گونه‌ای که در آن  $\alpha_1$  برابر  $0/15$  می‌باشد.

می‌دانیم که  $\alpha_0, \alpha_1$  به ترتیب برابرند با روابط مقابل:

$$\alpha_0 = \frac{[HIn]}{CHIn}, \alpha_1 = \frac{[In^-]}{CHIn} \Rightarrow \frac{\alpha_1}{\alpha_0} = \frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{0/15}{0/85}$$

طبق رابطه هندرسون خواهیم داشت:

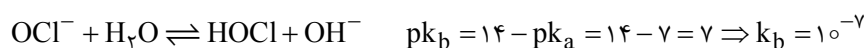
$$pH = pK_{HIn} + \log \frac{[In^-]}{[HIn]} \Rightarrow 7/4 = pK_{HIn} + \log \frac{0/15}{0/85} \Rightarrow pK_{HIn} = 8/15 \Rightarrow K_{HIn} = 7/08 \times 10^{-9}$$

کجه مثال ۳۱: کدام یک از شناساگرهای زیر برای تشخیص اندازه‌گیری سود آزاد در محلول آب ژاول مناسب‌تر است؟ (غلظت NaOCl در آب ژاول

$0/1M$  فرض می‌گردد).  $[ \frac{HOCl}{OCl^-} ]$ ,  $pK_a = 7$

(۱) سرخ متیل (۴/۲ - ۴/۴) (۲) سرخ کلروفنل (۵/۲ - ۶/۸) (۳) تیمول فتالین (۹/۴ - ۱۰/۶) (۴) آبی پورایه (۱۰/۱ - ۱۲)

پاسخ: گزینه «۳» در اثر اضافه کردن سود به محلول آب ژاول، در نقطه پایانی گونه  $OCl^-$  تشکیل می‌گردد که در اثر هیدرولیز تولید گونه  $OH^-$  می‌کند.



$$K_b = \frac{[OH^-][HOCl]}{[OCl^-] - [OH^-]}, [HOCl] = [OH^-], [OCl^-] = 0/1M \Rightarrow 10^{-7} = \frac{[OH^-]^2}{0/1 - [OH^-]}$$

$$\Rightarrow [OH^-] = 10^{-4}, [H^+]^{-10} = 10^{-10}, pH = 10$$

به این ترتیب شناساگری قابل کاربرد است که در حوالی  $pH = 10$  تغییر رنگ دهد و در نتیجه، بهترین شناساگر تیمول فتالین می‌باشد.

کجه مثال ۳۲:  $50/0 ml$  محلول  $0/1M$  از اسید ضعیف HA با محلول  $0/1M$  NaOH تیترو می‌گردد. حداقل مقدار ثابت تعادل خنثی‌سازی چقدر است؟ در صورتی که وقتی  $49/9 ml$  باز اضافه گردد، واکنش خنثی‌سازی عملاً کامل شود و افزایش  $0/2 ml$  دیگر باز، باعث تغییر pH به اندازه ۳ واحد گردد.

(۱)  $7/7 \times 10^{-8}$  (۲)  $4 \times 10^{-9}$  (۳)  $6/7 \times 10^{-8}$  (۴)  $5 \times 10^{-9}$

پاسخ: گزینه «۴» واضح است که حجم اکوی والان برابر  $50 ml$  است چون طبق رابطه مقابل داریم:

$$\begin{cases} \text{باز } N_1 V_1 = N_2 V_2 \text{ اسید} \\ (0/1)(50) = (0/1)V_2 \Rightarrow V_2 = 50 ml \end{cases}$$

بعد از اضافه کردن  $49/9$  میلی لیتر از باز، هنوز قبل از نقطه هم ارزی قرار داریم و در اثر اضافه کردن  $0/2 ml$  دیگر حجم کل  $50/1 ml$  می‌گردد که به اندازه  $0/1$  میلی لیتر بیشتر از نقطه پایانی بوده و در نتیجه مازاد یون  $OH^-$  در محلول حضور دارد. که غلظت آن برابر است با:

$$[OH^-] = \frac{(0/1)ml(0/1)M}{100/1ml} = 10^{-4} M \Rightarrow pOH = 4, pH = 10$$

با توجه به اینکه گفته شده در صورت سوال گفته شده در این حالت pH به اندازه ۳ واحد افزایش می‌یابد. در نتیجه در نقطه پایانی، یعنی بعد از افزایش  $49/9 ml$ ، pH محلول برابر  $7 = 10 - 3$  است. ولی در این نقطه هنوز مقداری از اسید واکنش نداده است که مقدار آن برابر است با:

$$HA = 0/1ml \times 0/1M = 10^{-2} mmole$$

چون در این نقطه هم  $A^-$  و هم HA حضور دارد، محلول بافر به وجود می‌آید و در نتیجه خواهیم داشت:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \Rightarrow 7 = pK_a + \log \left( \frac{mmole A^-}{mmole HA} \right) \Rightarrow 7 = pK_a + \log \frac{(49/9 \times 0/1)}{(0/1)} \Rightarrow pK_a = 4/30 \Rightarrow K_a = 5 \times 10^{-5}$$



برای واکنش خنثی شدن یک اسید، ثابت تعادل واکنش خنثی شدن برابر است با:

$$k = \frac{k_a}{k_w} = \frac{5 \times 10^{-5}}{10^{-14}} = 5 \times 10^9$$

کله مثال ۳۳: ۵۰ ml از محلول HA توسط ۰/۱M NaOH تیترا می‌گردد. وقتی که نصف اسید خنثی شد،  $pH = 5/7$  است. در صورتی که در نقطه هم‌ارزی  $pH = 9$  باشد، غلظت اولیه نمونه اسید چقدر است؟

- (۱) ۰/۰۲۵M (۲) ۰/۰۳M (۳) ۰/۲۵M (۴) ۰/۳M

پاسخ: گزینه «۱» در نیمه‌راه تیتراسیون جایی که  $[A^-]$  برابر  $[HA]$  بوده و نیمی از اسید خنثی شده است داریم:  $k_a = [H^+]$  در نتیجه  $pH = pK_a$  بوده و خواهیم داشت:

همچنین غلظت  $H^+$  در نقطه پایانی برابر  $10^{-9}$  بوده و در نتیجه  $[OH^-] = 10^{-5}$  است.

در نقطه پایانی تنها گونه  $A^-$  در محلول حضور دارد که به صورت مقابل هیدرولیز می‌گردد.

$$k_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}, [OH^-] = [HA], k_b = \frac{k_w}{k_a} \Rightarrow k_b = \frac{10^{-14}}{2 \times 10^{-6}} = \frac{(10^{-5})^2}{[A^-]} \Rightarrow [A^-] = 0/02M$$

غلظت  $A^-$  در نقطه پایانی برابر ۰/۰۲M است. چون از حجم کل مطلع نیستیم نمی‌توانیم تعداد مولهای  $A^-$  را در نقطه پایان محاسبه کنیم و برابر با تعداد مولهای HA اولیه قرار دهیم. اما داریم:

که  $V$  حجم مصرفی از باز تا نقطه پایان است. پس حجم کل محلول برابر  $50 + V$  است و داریم:

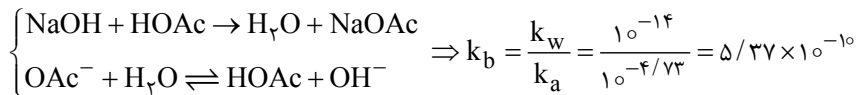
$$[A^-] = \frac{(0/1V)}{50 + V} = 0/02M \Rightarrow V = 12/5 \text{ mlit} \Rightarrow [HA] = 0/02 \left( \frac{62/5}{50} \right) = 0/025M$$

ضریب رقت محلول

کله مثال ۳۴: در یک تیتراسیون بر روی ۱۰۰ ml محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱N چه حجم از محلول استیک اسید ۰/۱N بیافزائیم تا دقیقاً  $pH$  محلول حاصل برابر ۷ می‌شود؟

- (۱) ۱۰۰ ml (۲) ۹۹ ml (۳)  $100 + x$  ml (۴)  $100 - x$  ml

پاسخ: گزینه «۳» نکته این مسئله در این است که در تیتراسیون محلول استیک اسید (اسید ضعیف) و NaOH (باز قوی)، در نقطه پایان گونه  $OAc^-$  تشکیل می‌گردد که یک باز بوده و در نتیجه  $pH$  محلول در نقطه هم‌ارزی بالاتر از ۷ می‌باشد. و به این ترتیب برای رساندن  $pH$  به ۷ باید مقدار اضافی اسید را به محلول اضافه گردد.



با توجه به اینکه حجم اکسی والان ( $V_{eq}$ ) برابر ۱۰۰ ml می‌باشد. ( $V_{eq} = \frac{100 \times 0/1N}{0/1N}$ )، حجم مورد نیاز برای رساندن  $pH$  به ۷ برابر  $100 + x$  ml می‌باشد.

$$k_b = \frac{[HOAc][OH^-]}{[OAc^-]}, [HOAc] = [OH] \Rightarrow k_b = \frac{[HOAc]^2}{0/05 - [HOAc]}$$

اما حل دقیق‌تر مسأله:

$$\Rightarrow 5/37 \times 10^{-10} = \frac{[HOAc]^2}{0/05 - [HOAc]} \Rightarrow [HOAc] = 5/27 \times 10^{-6} M, \{ \text{mmole HOAc} = 200 \times 5/27 \times 10^{-6} = 1/05 \times 10^{-3} \}$$

چون حجم مجهول دو برابر شده است:

$$[OAc^-] = \frac{[OH^-]}{2} = \frac{0/1}{2} = 0/05$$

در نقطه پایانی با اضافه کردن HOAc به محلول حاوی  $OAc^-$  یک تعادل بافوری بدست می‌آید که  $pH$  آن باید برابر ۷ گردد. در نتیجه افزودن  $x$  mmole HOAc اضافی تعداد میلی مولهای HOAc به اندازه  $x$  تغییر می‌کند. در نتیجه داریم:

$$pH = pK_a + \log \frac{\text{mmole } OAc^-}{\text{mmole } HOAc} \Rightarrow 7 = 4/73 + \log \left( \frac{1}{1/05 \times 10^{-3} + x} \right) \Rightarrow x = 4/45 \times 10^{-3} \text{ mmole HOAc اضافی}$$

$$\Rightarrow V = \frac{\text{mmole HOAc}}{M \text{ HOAc}} = \frac{4/4 \times 10^{-3}}{0/1} = 0/05 \text{ ml}$$

مقدار ۰/۰۵ میلی لیتر از HOAc اضافی لازم است.



کحل مثال ۳۵: ۲۰ میلی لیتر محلول HOAc ۰/۱F با سود ۰/۱F تیتر می‌شود ( $k_a = 1/8 \times 10^{-5}$ ). چنانچه نقطه پایانی در  $\text{pH} = 9$  مشخص گردد، چند میلی لیتر سود اضافی ریخته شده است؟

۰/۰۱(۴)

۰/۰۰۲(۳)

۰/۰۲(۲)

۰/۰۰۱(۱)

پاسخ: گزینه «۳» در ابتدا باید پی ببریم که  $\text{pH}$  محلول در نقطه پایانی چند است تا بتوانیم از روی آن به مقدار مورد نیاز سود پی ببریم. همانطور که می‌دانیم در نقطه پایان این تیتراسیون گونه‌ی  $\text{OAc}^-$  تولید می‌گردد که در اثر هیدرولیز آن خواهیم داشت:  $\text{OAc}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOAc} + \text{OH}^-$  به دلیل دو برابر شدن حجم محلول در نقطه پایانی غلظت  $\text{OAc}^-$  نصف HOAc اولیه یعنی برابر  $0.05 \text{ M}$  می‌باشد.

$$k_b = \frac{[\text{HOAc}][\text{OH}^-]}{[\text{OAc}^-]}, \quad k_b = \frac{k_w}{k_a}, \quad [\text{HOAc}] = [\text{OH}^-], [\text{OAc}^-] = 0.05 - [\text{OH}^-]$$

$$\Rightarrow \frac{10^{-14}}{1/8 \times 10^{-5}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0.05 - [\text{OH}^-]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 5/27 \times 10^{-6} \Rightarrow \text{pH} = 14 - \log[\text{OH}^-] = 8/72$$

همانطور که ملاحظه می‌شود  $\text{pH}$  محلول کمتر از ۹ است و در نتیجه مقداری باز لازم است تا  $\text{pH}$  را به ۹ برسانیم. توجه گردد که در این حالت با اضافه کردن باز بافر تشکیل نمی‌گردد، (چرا که محلول اولیه خود بازی است). در نتیجه برای حل مسئله کافی است تعداد میلی مول‌های  $\text{OH}^-$  لازم برای رساندن  $\text{pH}$  به ۹ را محاسبه می‌کنیم و از روی غلظت باز، حجم باز آن را بدست آوریم.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{pH} = 8/72 \Rightarrow \text{تعداد میلی مول‌های باز در محلول اولیه} = 5/27 \times 10^{-6} \times 40 = 2/11 \times 10^{-4} \text{ mmole} \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{pH} = 9 \Rightarrow \text{تعداد میلی مول‌های باز در محلول اولیه} = 10^{-5} \times 40 = 4 \times 10^{-4} \text{ mmole} \end{array} \right. \quad (2)$$

$$\xrightarrow{(1),(2)} \text{تعداد میلی مول‌های باز که باید اضافه گردد} = (4 - 2/11) \times 10^{-4} = (1/89) \times 10^{-4} \text{ mmole}$$

$$\text{حجم بازی که باید اضافه گردد} = \frac{\text{mmole OH}^-}{\text{MOH}^-} = \frac{1/89 \times 10^{-4}}{0/1} = 0.002 \text{ ml}$$

کحل مثال ۳۶: چند میلی لیتر از محلول ۰/۲ NaOH مولار باید به ۱۰۰ میلی لیتر از محلول فسفریک اسید ۰/۱ مولار اضافه گردد تا بافری با  $\text{pH}$  تقریباً ۷/۵ بدست آید؟

$$k_{a_1} = 7/11 \times 10^{-3}, \quad k_{a_2} = 6/34 \times 10^{-8}, \quad k_{a_3} = 4/2 \times 10^{-13}$$

۸۳ (۴)

۷۳ (۳)

۶۳ (۲)

۳۳ (۱)

پاسخ: گزینه «۴» از آنجا که  $\text{pk}_1 = 7/2, \text{pk}_2 = 12/6, \text{pk}_3 = 12/6$  و  $\text{pH}$  بین  $\text{pk}_2, \text{pk}_3$  قرار دارد، می‌توان نتیجه گرفت که سیستم بافر موجود باید به صورت  $(\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-})$  باشد. در این صورت ابتدا باید  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  را به  $\text{HPO}_4^{2-}$  تبدیل کرد که نیاز به ۵۰ ml از محلول NaOH دارد و به دنبال آن مازاد NaOH به محلول اضافه کرد تا مقداری از  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  را به  $\text{HPO}_4^{2-}$  تبدیل کرده و سیستم بافر را به وجود بیاورد. به این ترتیب خواهیم داشت:

$$\text{pH} = \text{pk}_2 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \Rightarrow 7/5 = 7/2 + \log \left( \frac{\text{mmole HPO}_4^{2-}}{\text{mmole H}_2\text{PO}_4^-} \right) \Rightarrow \frac{\text{mmole HPO}_4^{2-}}{\text{mmole H}_2\text{PO}_4^-} = 2$$

از طرفی چون مجموع میلی مولهای  $\text{HPO}_4^{2-}$  و  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  برابر میلی مولهای اسید اولیه یعنی  $(100 \times 0/1 = 100)$  می‌باشد خواهیم داشت:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{mmole HPO}_4^{2-} = 2 \text{ mmole H}_2\text{PO}_4^- \\ \text{mmole HPO}_4^{2-} + \text{mmole H}_2\text{PO}_4^- = 100 \end{array} \right. \Rightarrow \begin{array}{l} \text{mmole HPO}_4^{2-} = \frac{20}{3} \\ \text{mmole H}_2\text{PO}_4^- = \frac{100}{3} \end{array}$$

در نتیجه  $\frac{20}{3}$  میلی مول از  $\text{OH}^-$  نیز صرف تبدیل مقدار مورد نظر از  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  به  $\text{HPO}_4^{2-}$  شده است به این ترتیب کل میلی مولهای  $\text{OH}^-$  برابر

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{50}{0/2 \text{ M}} = 250 \text{ ml}$$

است با  $(100 + \frac{20}{3})$  mmole و با توجه به غلظت ۰/۲ مولار NaOH داریم:

کجه مثال ۳۷: یک نمونه ۵۰ ml از محلول محتوی  $H_3PO_4, H_2SO_4$  به  $0.2M$  میلی لیتر محلول  $NaOH$  با غلظت  $0.2M$  برای رسیدن به نقطه پایان متیل اورانژ و  $0.2M$  میلی لیتر برای رسیدن به نقطه پایان فنل فتالئین نیاز دارد. مولاریته  $H_3PO_4, H_2SO_4$  در محلول فوق به ترتیب کدام است؟

$$H_3PO_4 : k_1 = 7.1 \times 10^{-3}, k_2 = 6.3 \times 10^{-8}, k_3 = 4.2 \times 10^{-13}$$

$$0.16M, 0.45M \quad (4) \quad 0.42M, 0.33M \quad (3) \quad 0.16M, 0.08M \quad (2) \quad 0.45M, 0.42M \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۱» در ابتدا لازم است که بدانیم متیل اورانژ در  $4/5 < pH < 3/5$  و فنل فتالئین نیز در حوالی ۸ تا  $pH = 7$  تغییر رنگ می‌دهد.  $H_2SO_4$  یک اسید قوی است و هر دو پروتون آن به خوبی تفکیک می‌گردند و این قابلیت را دارند که در نقطه تغییر رنگ متیل اورانژ تیترا گردند. ولی  $H_3PO_4$  یک اسید ضعیف است و با توجه به ثابت‌های تفکیک اسیدی آن ( $k_1 = 7.1 \times 10^{-3}$ ) تنها یکی از پروتون‌های آن در حوالی  $pH = 4$  تیترا می‌گردد. و  $H^+$  دیگر آن در حوالی نقطه تغییر رنگ فنل فتالئین، تغییر رنگ می‌دهد. پروتون سوم نیز در  $H_3PO_4$  دارای خاصیت اسیدی بسیار ضعیفی است و معمولاً تیترا نمی‌گردد. به این ترتیب در نقطه هم ارزی اول ۲ پروتون از  $H_2SO_4$  و یک پروتون از  $H_3PO_4$  تیترا می‌گردد و در نقطه هم ارزی دوم پروتون دوم  $H_3PO_4$  به طور کامل با  $NaOH$  تیترا می‌گردد. اگر  $x$  برابر پروتون‌های  $H_2SO_4$  و  $y$  برابر پروتون‌های  $H_3PO_4$  باشد، داریم:

$$\begin{cases} 2x + y = 0.2M(32/0 \text{ ml}) = 6.4 \text{ mmole} \\ y = 0.2M(1/0.2 \text{ ml}) = 2/24 \text{ mmole} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 2/0.8 \text{ mmole } H_2SO_4 \\ y = 2/24 \text{ mmole } H_3PO_4 \end{cases} \xrightarrow[\Delta 0.05 \text{ ml}]{\text{حجم کل محلول اولیه}} \begin{cases} H_2SO_4 = 0.0416M \\ H_3PO_4 = 0.0448M \end{cases}$$

کجه مثال ۳۸: نمونه‌ای به وزن  $0.8 \text{ gr}$  شامل مخلوطی از یک اسید دو ظرفیتی و اسید تک ظرفیتی است. این نمونه توسط محلول سود  $0.2M$  تیترا شد و مقدار  $50 \text{ ml}$  سود تا پایان نقطه هم ارزی فنل فتالئین مصرف شد. اسید دو ظرفیتی چند درصد از نمونه مورد نظر را تشکیل داده

$$M_w H_2A = 150 \frac{\text{gr}}{\text{mole}} \quad M_w HA = 100 \frac{\text{gr}}{\text{mole}} \quad \text{است؟ (تیتراسیون کامل است)}$$

$$75\% \quad (4) \quad 45\% \quad (3) \quad 65\% \quad (2) \quad 25\% \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۴» با توجه به صورت سوال واضح است که هر دو اسید به طور کامل توسط سود تیترا شده‌اند. (چون تنها صحبت از یک نقطه هم ارزی شده و از شناساگر فنل فتالئین استفاده شده است). به این ترتیب در نقطه هم ارزی و با توجه به اینکه واکنش تیتراسیون کامل است، دو پروتون از  $H_2A$  و تک پروتون  $HA$  توسط  $OH^-$  تیترا می‌گردد. و در نتیجه داریم:

$$x \text{ میلی گرم } H_2A \text{ و } y \text{ میلی گرم } HA$$

$$mmole H^+ = mmole OH^- \Rightarrow \frac{2x}{150} + \frac{y}{100} = (0.2 \times 50)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} 2x + 1.5y = 150 \text{ mgr} \\ x + y = 80 \text{ mgr} = 0.8 \text{ gr} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 60 \text{ mgr} \\ y = 20 \text{ mgr} \end{cases} \Rightarrow \%HA = \%x = \frac{60 \text{ mgr}}{80 \text{ mgr}} \times 100 = 75\%$$

کجه مثال ۳۹: ۲۰ میلی لیتر از محلول حاوی مخلوط  $H_3AsO_4, HCl$  (آرسنیک اسید) در حضور شناساگر برموکروزول سبز ( $k_{In} = 10^{-4}$ ) وقتی تغییر رنگ می‌دهد که ۴۰ میلی لیتر از محلول  $0.2M NaOH$  به محلول مورد نظر اضافه شود. نمونه جداگانه دیگری از این محلول به حجم ۳۰ میلی-لیتر در حضور شناساگر فنل فتالئین ( $k_{In} = 8/5$ ) زمانی تغییر رنگ می‌دهد که ۹۰ میلی لیتر از همان باز مصرف گردد. مولاریته هر یک از اسیدها در محلول چگونه است؟

$$H_3AsO_4 = 0.2M, HCl = 0.2M \quad (2) \quad H_3AsO_4 = 0.4M, HCl = 0.2M \quad (1)$$

$$H_3AsO_4 = 0.4M, HCl = 0.4M \quad (4) \quad H_3AsO_4 = 0.2M, HCl = 0.4M \quad (3)$$

پاسخ: گزینه «۲» برای مخلوط دو اسید  $H_3AsO_4, HCl$  با توجه به اینکه  $k_1$  برای  $H_3AsO_4$  دارای مقدار  $6 \times 10^{-4}$  بوده یعنی  $pk_1$  در محدوده  $pk_{In} - 1$  قرار دارد، نتیجه می‌گیریم که  $H_3AsO_4$  این توانایی را دارد که در نقطه تغییر رنگ برموکروزول به همراه  $HCl$  تیترا گردد. به این ترتیب در نقطه تغییر رنگ برموکروزول پروتون اول  $H_3AsO_4$  تیترا می‌گردد و داریم:

$$\overbrace{x}^{\text{mmole HCl}} + \overbrace{y}^{\text{mmole } H_3AsO_4} = \text{mmole } OH^- \Rightarrow x + y = 40 \text{ (mlit)} \times 0.2 \text{ (M)} = 8 \text{ mmole in } 20 \text{ mlit}$$



در مرحله بعد و در حضور فنل فتالئین چون  $pK_p$  مربوط به  $H_3AsO_4$  در محدوده  $pk_{In} - 1$  است، پروتون دوم  $H_3AsO_4$  در این نقطه تیترا می‌گردد. از اختلاف بین حجم فنل فتالئین و برموکروزول حجم لازم برای تیترا پروتون دوم  $H_3AsO_4$  بدست می‌آید. البته نمونه دوم انتخاب شده دارای حجم  $1/5$  برابر نمونه اول است، در نتیجه حجم برموکروزول هم باید  $1/5$  برابر گردد و خواهیم داشت:

$$H_3AsO_4 \text{ پروتون دوم برای تیترا لازم حجم} = 90 - \frac{60}{(1/5 \times 40)} = 30 \text{ ml} \Rightarrow \text{mmole } H_3AsO_4 = \text{mmole NaOH} = 30 \text{ (mlit)} \times 0/2 \text{ (M)} = 6$$

$$\text{mmole } H_3AsO_4 + \text{mmole HCl} = \text{mmole OH}^- = 60 \times 0/2 = 12$$

$$\Rightarrow 6 + \text{mmole HCl} = 12 \Rightarrow \text{mmole HCl} = 6$$

$$M \text{ HCl} = M \text{ H}_3\text{AsO}_4 = \frac{6 \text{ mmole}}{30 \text{ mlit}} = 0/2 \text{ M}$$

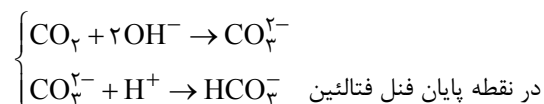
با توجه به اینکه حجم نمونه در این حالت  $30$  میلی‌لیتر است خواهیم داشت:

مثال ۴۰: شیمی‌دانی برای هوادهی یک نمونه  $50 \text{ ml}$  از محلول  $\text{NaOH}$  به جای استفاده از گاز بی اثر، اشتباهاً از کپسول هوای معمولی به مدت  $20$  دقیقه استفاده کرده است، اگر عقربه به فلوسنج روی  $3 \frac{\text{lit}}{\text{min}}$  قرار گرفته باشد و هوای داخل کپسول شامل  $11 \text{ ppm}$  از  $\text{CO}_2$  باشد و اگر بعد از اتمام

هوادهی، به  $100 \text{ ml}$  از  $0/1 \text{ M HCl}$  برای رسیدن به نقطه پایان فنل فتالئین نیاز باشد، غلظت نمونه اولیه  $\text{NaOH}$  کدام است؟

$$0/50 \text{ M (1)} \quad 0/60 \text{ M (2)} \quad 0/70 \text{ M (3)} \quad 0/80 \text{ M (4)}$$

پاسخ: گزینه «۱» وجود  $\text{CO}_2$  در کپسول هوا، موجب ایجاد خطای کربناتی در تیتراسیون محلول  $\text{NaOH}$  می‌گردد، زیرا بر اثر واکنش زیر هر مول  $\text{CO}_2$  دو مول  $\text{OH}^-$  را جذب می‌کند ولی در نقطه پایان فنل فتالئین هر مول  $\text{CO}_3^{2-}$  یک مول  $\text{H}^+$  را جذب می‌کند و در نتیجه اختلاف مول  $\text{OH}^-$  جذب شده توسط  $\text{CO}_2$  برابر یک مول  $\text{OH}^-$  توسط هر مول  $\text{CO}_2$  است.



در نتیجه کل مولهای  $\text{OH}^-$  موجود در محلول برابر مجموع تعداد مولهای تیترا شده توسط  $\text{HCl}$  و تعداد مولهای  $\text{CO}_2$  موجود در کپسول هوا است.

$$\text{mmole OH}^- = \text{mmole H}^+ = 100(0/1) = 100$$

$$\text{CO}_2 \text{ mmole} = 20 \text{ min} \times \frac{3 \text{ lit}}{\text{min}} \times \frac{11 \text{ mgr CO}_2}{\text{lit}} \times \frac{1 \text{ mmole CO}_2}{44 \text{ mgr CO}_2} = 15 \text{ mmole CO}_2$$

$$\text{کل mmole OH}^- = 15 + 100 = 115 \text{ mmole OH}^-$$

$$V \text{ NaOH} = 50 \text{ ml} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{115 \text{ mmole}}{50 \text{ mlit}} = 0/23 \text{ M}$$

مثال ۴۱: محلول استاندارد  $\text{NaOH}$  با  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  آلوده شده است. در تیتراسیون  $50 \text{ ml}$  از  $0/1 \text{ M HCl}$  به ترتیب  $32/5$ ،  $32/0$  میلی‌لیتر از باز  $\text{NaOH}$  برای رسیدن به نقطه پایان متیل اورانژ و فنل فتالئین مصرف می‌گردد. تعداد میلی مولهای  $\text{NaOH}$ ،  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  را در یک لیتر محلول بدست آورید.

$$\text{mmole Na}_2\text{CO}_3 = 2/4 \times 10^{-3}, \text{mmole NaOH} = 0/152 \quad (2) \quad \text{mmole Na}_2\text{CO}_3 = 2/4 \times 10^{-3}, \text{mmole NaOH} = 0/251 \quad (1)$$

$$\text{mmole Na}_2\text{CO}_3 = 0/0152, \text{mmole NaOH} = 0/251 \quad (4) \quad \text{mmole Na}_2\text{CO}_3 = 0/0152, \text{mmole NaOH} = 0/152 \quad (3)$$

پاسخ: گزینه «۲»  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  به صورت گونه مزاحم در محلول تیترا  $\text{NaOH}$  وجود دارد. در حضور شناساگر فنل فتالئین  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  به صورت باز یک ظرفیتی عمل می‌کند و به ازاء یک مول  $\text{CO}_3^{2-}$ ، یک مول  $\text{H}^+$  جذب می‌گردد.  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$  اما در حضور شناساگر متیل اورانژ،  $\text{CO}_3^{2-}$  به صورت یک باز دو ظرفیتی عمل کرده و به ازاء هر مول آن، دو مول  $\text{H}^+$  جذب می‌گردد.  $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$  اگر تعداد میلی مولهای باز و اسید در نقطه پایان متیل اورانژ و فنل فتالئین برابر باشد، خواهیم داشت.

$$\begin{cases} x \text{ میلی مولی NaOH} & \text{NaOH} \\ y \text{ میلی مولی Na}_2\text{CO}_3 & \text{Na}_2\text{CO}_3 \end{cases} \begin{cases} \text{در حضور فنل فتالئین: mmole باز} = \text{mmole NaOH} + \text{mmole CO}_3^{2-} = 32/5(x+y) = 50 \times 0/1 = m \text{ mole} \\ \text{در حضور متیل اورانژ: mmole باز} = \text{mmole NaOH} + 2\text{mmole CO}_3^{2-} = 32(x+2y) = 50 \times 0/1 = m \text{ mole} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} 32x + 64y = 50 \\ 32/5x + 32/5y = 50 \end{cases} \Rightarrow x = 0/152, y = 0/024$$





کج مثال ۴۲: pH محلولی که از اختلاط ۱۵mmole از  $\text{Na}_2\text{PO}_4$  به غلظت ۰/۲M و ۴۰ml از محلول ۰/۱M  $\text{H}_2\text{PO}_4$  به وجود می‌آید، کدام است؟

$$pk_1 = 2/1, pk_2 = 7/2, pk_3 = 12/4$$

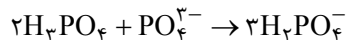
$$10 \text{ (۴)}$$

$$8/4 \text{ (۳)}$$

$$6/8 \text{ (۲)}$$

$$5/2 \text{ (۱)}$$

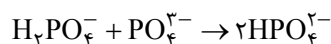
پاسخ: گزینه «۲» راه حل اول: چون گونه‌های  $\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  با هم ناسازگارند، با یکدیگر به صورت مقابل واکنش می‌دهند تا تولید  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  کند.



$$4 \text{ mmole} \quad 3 \text{ mmole} \quad - \quad \text{آغاز}$$

$$- \quad 1 \text{ mmole} \quad 6 \text{ mmole} \quad \text{تعادل}$$

گونه‌های  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  موجود در محلول نیز با یکدیگر ناسازگارند و بر اثر واکنش مقابل تولید گونه‌های سازگار مربوط با می‌کنند.



$$6 \text{ mmole} \quad 1 \text{ mmole} \quad - \quad \text{آغاز}$$

$$5 \text{ mmole} \quad - \quad 2 \text{ mmole} \quad \text{تعادل}$$

حال pH محلول شامل  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  را می‌توان به صورت زیر حساب کرد.

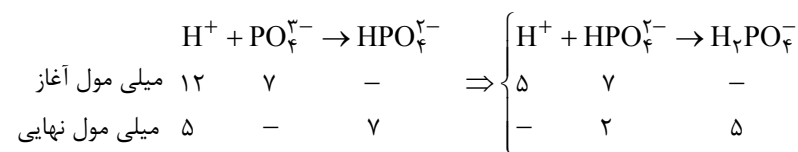
$$\text{pH} = pk_2 + \log \frac{\text{mmole HPO}_4^{2-}}{\text{mmole H}_2\text{PO}_4^-} \Rightarrow \text{pH} = 7/2 + \log \frac{2}{5} = 6/8$$

راه حل دوم: این راه حل قبلاً هم استفاده شده است به صورتی که ابتدا فرض شود که تمام گونه‌ها به طور کامل تفکیک گردند و سپس گونه‌های اسیدی و

بازی با یکدیگر واکنش دهند تا گونه‌های نهایی موجود در محلول شناسایی شوند.

$$\text{mmole H}^+ = 3 \text{ mmole H}_2\text{PO}_4 = 3 \times 40 \times 0/1 = 12$$

$$\text{mmole PO}_4^{3-} = \text{mmole H}_2\text{PO}_4 + \text{mmole Na}_2\text{PO}_4 = 40 \times 0/1 + 15 \times 0/2 = 7$$



محلول نهایی ۲ میلی مول  $\text{HPO}_4^{2-}$  و ۵ میلی مول از  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  است و ادامه کار مشابه به بالا است.

کج مثال ۴۳: نمونه‌ای شامل  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  و مواد بی اثر است، که به صورت زیر تجزیه می‌گردد. ۲۵ml از این نمونه به ۴۰ml از محلول

$\text{HCl } 0/1N$  برای رسیدن به نقطه پایان متیل اورانژ احتیاج دارد. به ۱۰ml دیگر از این نمونه مقدار ۲۵ml از  $\text{NaOH } 0/1N$  اضافه شده و ۱۰ml از

$\text{HCl}$  برای تیتراژ  $\text{NaOH}$  مازاد در محلول تا نقطه پایان فنل فتالتین مصرف می‌شود. ترکیب درصد نمونه اولیه چگونه است؟

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 5 \text{ mmole (۲)}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 3/75 \text{ mmole (۱)}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0/125 \text{ mmole (۴)}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0/375 \text{ mmole (۳)}$$

پاسخ: گزینه «۴» در مرحله اول، نمونه محتوی  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $\text{NaHCO}_3$  توسط  $\text{HCl}$  تیتراژ می‌گردد. در نقطه پایان متیل اورانژ،  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  به

صورت یک باز دو ظرفیتی و  $\text{NaHCO}_3$  به صورت باز تک ظرفیتی عمل می‌کند و در نتیجه داریم:

$$M' = \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ و مولاریته } M = \text{NaHCO}_3$$

$$2 \text{ mmole Na}_2\text{CO}_3 + \text{mmole NaHCO}_3 = \text{mmole HCl}$$

$$(2M' + M)25 = 40(0/1) = 4 \Rightarrow 2M' + M = 0/16$$

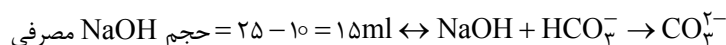
در مرحله دوم، با اضافه کردن  $\text{NaOH}$  به نمونه جدید، در اثر واکنش بین  $\text{NaOH}$  و  $\text{NaHCO}_3$  تیتراژ می‌گردد و مازاد  $\text{NaOH}$  توسط تیتراسیون

برگشتی با  $\text{HCl}$  تیتراژ می‌گردد. به این ترتیب از روی مقدار  $\text{NaOH}$  مصرفی می‌توان به مقدار  $\text{NaHCO}_3$  پی برد و از روی مقدار  $\text{NaHCO}_3$  به مقدار

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  در مرحله اول پی برد.

$$N_1V_1 = N_2V_2 \Rightarrow 0/1(V_1) = 10(0/1) \Rightarrow V_1 = 10 \text{ ml}$$

حجم  $\text{NaOH}$  مازاد در نمونه دوم:



حجم NaOH مصرف شده صرف واکنش بالا شده و در نتیجه آن غلظت  $\text{NaHCO}_3$  برابر است با:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \quad \text{NaOH} \Rightarrow N_1 (10 \text{ mlit}) = 0.1 (15 \text{ mlit}) \Rightarrow N_1 = M = 0.15$$

$$2M' + M = 0.16 \Rightarrow 2M' + 0.15 = 0.16 \Rightarrow M' = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$5 \times 10^{-3} \frac{\text{mole}}{\text{lit}} \times 25 \text{ mlit} = 0.125 \text{ mmole}$$

مثال ۴۴: در آزمایشگاه نمونه‌های مختلف شامل  $\text{NaOH}$ ،  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ،  $\text{NaHCO}_3$  و مخلوط‌های دوتایی از آنها وجود دارند. کدامیک از نتایج تیتراسیونی زیر توسط  $\text{HCl}$  نشان دهنده وجود مخلوط  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  در نمونه است؟

(۱) با استفاده از فنول فتالین به عنوان شناساگر  $24/3$  میلی‌لیتر اسید لازم است در حالی که اگر از قرمز متیل استفاده گردد  $48/6$  میلی‌لیتر اسید مصرف می‌شود.

(۲) افزایش فنول فتالین باعث تغییر رنگ نمی‌شود در حالی که با استفاده از قرمز متیل  $27/8$  میلی‌لیتر اسید لازم است.

(۳) با استفاده از فنول فتالین  $15/3$  میلی‌لیتر اسید لازم دارد در حالی که با اضافه کردن قرمز متیل  $27/8$  میلی‌لیتر دیگر اسید لازم است.

(۴) تیتراسیون نمونه در مجاورت فنول فتالین  $38/5$  میلی‌لیتر اسید لازم دارد در حالی که با اضافه کردن قرمز متیل  $20/4$  میلی‌لیتر دیگر اسید لازم است.

پاسخ: گزینه «۳» همانطور که در متن درس اشاره شد اگر  $V_m < 2V_{ph}$  باشد، مخلوط می‌تواند شامل  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$  باشد که این حالت تنها در گزینه ۳ موجود می‌باشد.

مثال ۴۵: محلولی که محتوی فسفات‌ها می‌باشد. وقتی که در حضور فنل فتالین تیترا می‌گردد،  $12 \text{ ml}$  محلول از  $0.2 \text{ N HCl}$  مصرف می‌گردد. بعد از بی رنگ شدن محلول  $30 \text{ ml}$  دیگر از همان اسید برای رسیدن به نقطه پایان متیل اورانژ مصرف شده است.  $\text{pH}$  محلول اولیه چقدر است؟

$$k_1 = 7.1 \times 10^{-3}, \quad k_2 = 6.34 \times 10^{-8}, \quad k_3 = 4.2 \times 10^{-13}$$

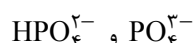
$$11/22 \quad (4)$$

$$12/19 \quad (3)$$

$$9/45 \quad (2)$$

$$10/71 \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۳» ابتدا باید حدس بزنیم که اجزاء تشکیل دهنده محلول کدامند تا بتوانیم  $\text{pH}$  محلول را محاسبه کنیم. حجم لازم برای نقطه پایانی فنل فتالین برابر  $12 \text{ ml}$  و برای رسیدن به نقطه پایان متیل اورانژ برابر  $30 + 12 = 42 \text{ ml}$  است و چون  $V_{ph} < 2V_m$  است، اجزاء محلول عبارتند از:



$$\text{HPO}_4^{2-} \text{ به } \text{PO}_4^{3-} \text{ تیترا برای کار رفته برای تیترا } 12 \text{ ml} \Rightarrow \text{mmole PO}_4^{3-} = 12(0.2) = 2/4$$

و در نتیجه حجم اسید به کار رفته برای تیترا  $\text{HPO}_4^{2-}$  برابر اختلاف بین حجم لازم برای رسیدن به نقطه پایان متیل اورانژ و فنل فتالین است.

$$\text{HPO}_4^{2-} \text{ تیترا برای کار رفته برای تیترا } 30 - 12 = 18 \text{ ml} \Rightarrow \text{mmole HPO}_4^{2-} = 18(0.2) = 3/6$$

به این ترتیب  $\text{pH}$  محلول بافری که شامل  $\text{HPO}_4^{2-}$  و  $\text{PO}_4^{3-}$  است، عبارت است از:

$$\text{pH} = \text{pk}_2 + \log\left(\frac{\text{mmole PO}_4^{3-}}{\text{mmole HPO}_4^{2-}}\right) \Rightarrow \text{pH} = 12/37 + \log\left(\frac{2/4}{3/6}\right) = 12/19$$

مثال ۴۶: محلولی شامل گونه‌های  $\text{NaOH}$ ،  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ،  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  یا مخلوطی از آنهاست. دو نمونه از این محلول را به طور جداگانه با  $\text{HCl}$  استاندارد تیترا می‌کنیم. در حضور مصرف فنل فتالین نمونه اول به مقدار  $16 \text{ ml}$  از  $\text{HCl}$  برای تیتراسیون نیاز دارد و نمونه دوم در حضور سبزر برموکروزول به  $25 \text{ ml}$  از  $\text{HCl}$  برای تیتراسیون نیاز دارد. محتوی این محلول شامل کدام گزینه است؟

$$\text{Na}_3\text{PO}_4 \quad (4)$$

$$\text{Na}_3\text{PO}_4, \text{NaOH} \quad (3)$$

$$\text{Na}_2\text{HPO}_4, \text{NaOH} \quad (2)$$

$$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۳»  $V_{ph} = 42 \text{ ml} > 28 \text{ ml} = V_{bg}$  و این نشان می‌دهد که مخلوط شامل  $\text{NaOH}$ ،  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  است. در نقطه پایانی اول ( $\text{pH}$ )

مخلوط  $\text{NaOH}$  و  $\text{PO}_4^{3-}$  تیترا می‌گردد. ولی در نقطه پایانی دوم تنها  $\text{HPO}_4^{2-}$  تولید شده از  $\text{PO}_4^{3-}$  تیترا خواهد شد و در نتیجه  $V_{ph} > V_{bg}$

می‌گردد. با فرض آنکه مول‌های  $\text{NaOH}$  و  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  اولیه برابر باشند.

$$V_{bg} < 2V_{ph}, \quad V_{bg} = 2V + V, \quad V_{ph} = 2V$$

کج مثال ۴۷: ۵۰ ml محلول حاوی  $\text{HCl}$  ۰/۱M و  $\text{HOAc}$  ۰/۱M با  $\text{NaOH}$  ۰/۲M تیترو می‌گردد. اگر از متیل اورانژ (تغییر رنگ در  $\text{pH} = 4$ ) استفاده شود، درصد خطای تیتراسیون برای  $\text{HCl}$  چقدر است؟

$$k_a = 1/8 \times 10^{-5}$$

(۴) ۲۰%

(۳) ۱۵%

(۲) ۱۰%

(۱) ۵%

پاسخ: گزینه «۳» با توجه به اینکه ثابت تفکیک  $\text{HOAc}$  کوچک است ( $k_a < 10^{-4}$ )، باید دو نقطه هم ارزی مجزا در خلال تیتراسیون مشاهده گردد. در نتیجه ابتدا باید  $\text{HCl}$  به طور کامل با  $\text{NaOH}$  تیترو گردد که حجم  $\text{NaOH}$  لازم برای رسیدن به نقطه پایانی اول برابر ۲۵ ml است. به این ترتیب بعد از نقطه پایانی اول حجم محلول برابر ۷۵ میلی‌لیتر است و غلظت  $\text{OAc}^-$  باقی مانده در این نقطه برابر  $0/067M = \frac{50 \times 0/1}{75}$  می‌باشد.

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}k_a + \text{p}C_a) = \frac{1}{2}(4/74 + 1/176) \approx 2/96$$

از لحاظ تئوری  $\text{pH}$  محلول  $\text{HOAc}$  با غلظت  $0/067M$  برابر است با:

با توجه به اینکه  $\text{pH}$  نقطه پایانی اول برابر ۴ است و  $\text{HOAc}$  در  $\text{pH} = 2/96$  تفکیک می‌گردد، نتیجه می‌گیریم که مقداری از  $\text{HOAc}$  به همراه  $\text{HCl}$  در نقطه پایانی اول تیترو می‌گردد و این خطای مثبت در خلال تیتراسیون  $\text{HCl}$  به وجود می‌آورد.

$$\alpha_1 = \frac{[\text{OAc}^-]}{C_{\text{HOAc}}} = \frac{k_a}{k_a + [\text{H}^+]} = \frac{1/8 \times 10^{-5}}{10^{-4} + (1/8 \times 10^{-5})} \approx 0/152$$

با توجه به درصد تفکیک اسید، میلی مولهای  $\text{OAc}^-$  برابر است با:  $\text{mmole OAc}^- = (0/152 \times 0/067 \times 75) = 0/77$   
و درصد خطا برای تیتراسیون  $\text{HCl}$  برابر است با:

$$\%Er = \frac{\text{مقدار اضافی تیترو شده}}{\text{مقداری که باید تیترو می‌شد}} \times 100 = \frac{0/77}{50 \times 0/1} \times 100 = 15/4\%$$

کج مثال ۴۸: در تیتراسیون ۲۵ ml از محلول  $\text{NH}_3$  ۰/۱M با  $\text{HCl}$  ۰/۰۵M، خطای تیتراسیون را وقتی که از شناساگر فنول فتالین استفاده شود، چقدر خواهد شد؟ (با فرض آنکه شناساگر در  $\text{pH} = 8$  تغییر رنگ دهد.)

$$k_b = 1/8 \times 10^{-5}$$

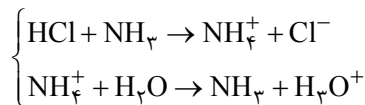
(۴) -۰/۵۳%

(۳) -۵/۳%

(۲) +۵/۳%

(۱) +۰/۵۳%

پاسخ: گزینه «۳» زمانی که یک باز ضعیف مثل  $\text{NH}_3$  با اسید قوی تیترو می‌گردد، در نقطه پایانی  $\text{NH}_4^+$  تولید می‌گردد که یک اسید ضعیف بوده و در اثر تفکیک، موجب می‌شود که  $\text{pH}$  محلول کمتر از ۷ گردد.



با توجه به اینکه  $\text{pH} > 7$  می‌باشد، هنوز مقداری از باز در محلول وجود دارد و در نتیجه یک خطای منفی در خلال تیتراسیون وجود دارد که به موجب آن گزینه‌های ۱ و ۲ که در آنها خطا مثبت است، حذف می‌شوند.

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \Rightarrow V_2 = \frac{0/1 \times 25}{0/05} = 50$$

با توجه به رابطه مقابل پی می‌بریم که حجم اکی‌والان  $\text{HCl}$  برابر ۵۰ ml است.

در نتیجه حجم کل محلول در نقطه پایانی برابر ۷۵ میلی‌لیتر می‌باشد. اگر حجم مصرف شده از اسید برای رسیدن به نقطه پایانی را  $V$  فرض کنیم، مقدار  $\text{NH}_4^+$  تولید شده در نقطه پایانی برابر  $0/05V$  بوده و به همین میزان نیز از مقدار  $\text{NH}_3$  کم شده است. در نتیجه در نقطه پایانی خواهیم داشت:



$$k_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 1/8 \times 10^{-5} = \frac{(0/05V) \times 10^{-6}}{25 \times 0/1 - 0/05V} \Rightarrow 1/8 = \frac{0/05V}{2/5 - 0/05V} \Rightarrow V = 47/37$$

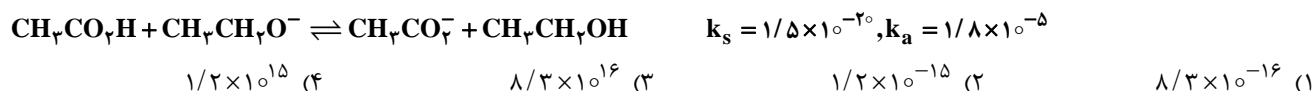
حجم نقطه پایانی برابر  $47/37$  میلی لیتر بوده و با توجه به اینکه  $V_{\text{eq}} = 50 \text{ ml}$  است خطای تیتراسیون برابر است با:

$$\%Er = \frac{47/37 - 50}{50} \times 100 = -5/26\%$$

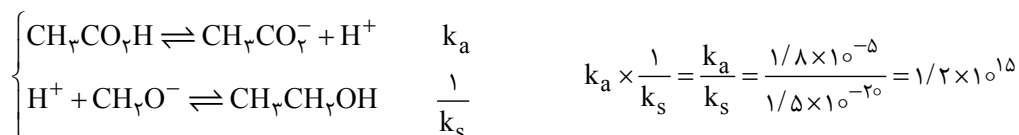
در حل مسائل مربوط به خطای تیتراسیونها قدم اول آن است که تشخیص دهیم نوع خطا مثبت است یا منفی.



مثال ۴۹: ثابت تعادل واکنش خنثی سازی زیر چقدر است؟



پاسخ: گزینه «۲» می‌دانیم اگر واکنشی از جمع دو واکنش به دست آید، ثابت تعادل آن برابر حاصل ضرب ثابتهای تعادل هر یک از واکنش‌ها است. واکنش بالا از جمع واکنش تفکیک استیک اسید و عکس واکنش خود پروتون کافی حلال اتانول به وجود آمده و ثابت تعادل آن برابر حاصل ضرب ثابت‌های تعادل فوق است.



مثال ۵۰:  $\text{NH}_4^+$  را می‌توان به نحو رضایت بخشی در اتانول، ولی نه در آب، تیترا کرد؛ زیرا،

- (۱) اتانول یک حلال اسیدی است.      (۲) ثابت خود پروتونکافی اتانول کمتر از آب است.  
 (۳) ثابت دی الکتریک اتانول از آب کمتر است.      (۴) موارد ۲ و ۳

پاسخ: گزینه «۲» اتانول یک حلال خنثی است و ثابت دی‌الکتریک آن کمتر از آب است ولی این مزیت محسوب نمی‌گردد، بلکه عیب است و مزیت کمتر بودن  $k_s$  اتانول نسبت به آب را نیز تا حدی خنثی می‌کند. به طوری که  $\frac{k'_a}{k_s}$  در اتانول فقط به مقدار کمی از آب مطلوب‌تر است ولی برای تیتراسیون  $\text{NH}_4^+$ ، به این دلیل که تفکیک به جداسازی بار نیاز ندارد، میزان تفکیک چندان وابستگی به  $\epsilon$  اتانول ندارد و تفکیک  $\text{NH}_4^+$  در اتانول چندان کمتر از میزان آن در آب نیست. به این ترتیب به واسطه  $k_s$  بسیار پایین اتانول، تیتراسیون  $\text{NH}_4^+$  در آن رضایت بخشی است.

مثال ۵۱: در تیتراسیون‌های اسید و باز در محیط غیر آبی، کدام موارد مطلوب‌تر است؟

- (۱) افزایش ثابت پروتونکافت حلال      (۲) افزایش ثابت دی‌الکتریک محیط  
 (۳) کاهش ثابت پروتون کافت حلال      (۴) کاهش ثابت دی‌الکتریک محیط

پاسخ: گزینه «۳» همان طور که در متن درس نشان داده شده است. هر چه ثابت خود پروتون کافی حلال ( $k_s$ ) کوچکتر باشد، ثابت تعادل واکنش خنثی شدن افزایش می‌یابد که در نتیجه آن تیتراسیون مطلوب‌تر است. گزینه ۲ هم تا حدی صحیح می‌باشد، اما ثابت دی‌الکتریک حلال تنها بر واکنش‌هایی موثر است که نیاز به تفکیک یا جدایش بار دارند. در نتیجه گزینه صحیح‌تر، گزینه ۳ است.

مثال ۵۲: فنل اسیدی ضعیف است و در محیط‌های آبی دارای  $\text{p}K = 10$  است. این اسید ضعیف را نمی‌توان با روش‌های معمول تیترا کرد، ولی می‌توان آن را با استفاده از ..... به عنوان اسید تیترا کرد.

- (۱) حلال پنتان      (۲) حلال اتیلن دی‌آمین بی‌آب      (۳) حلال آب و الکل      (۴) کلروفرم

پاسخ: گزینه «۲» پنتان و کلروفرم جزء حلال‌های  $\text{aprotic}$  اند و تأثیری بر روی خصلت اسیدی فنول ندارند. در حالی که اتیلن دی‌آمین جزء حلال‌های بازی بوده و خاصیت اسیدی فنول را افزایش می‌دهد.

مثال ۵۳: قدرت اسیدی استیک اسید، فرمیک اسید، پرکلریک اسید و هیدروکلریک اسید در کدام حلال زیر با یکدیگر مساوی است؟

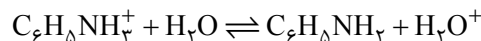
- (۱) آب      (۲) آمونیاک مایع      (۳) فسفریک اسید ۸۵٪      (۴) سولفوریک اسید غلیظ

پاسخ: گزینه «۴» اسید سولفوریک غلیظ یک اسید قوی بوده و تفکیک اسیدهای بالا در این حلال ناچیز و تقریباً برابر است در حالی که در آب و آمونیاک مایع میزان تفکیک اسیدهای فوق به دلیل تفاوت زیاد در قدرت اسیدی آنها متفاوت است. همین تفاوت نیز در حلال فسفریک اسید ۸۵٪ نیز مشاهده می‌گردد.

کجه مثال ۵۴: ثابت بازی ( $k_b$ ) آنیلین در آب،  $4 \times 10^{-10}$  می باشد. بنابراین، غلظت یون هیدرونیوم در محلول  $2 \times 10^{-4}$  M آنیلین هیدروکلرید برابر است با: (سراسری ۷۶)

- (۱)  $2/08 \times 10^{-7}$  M (۲)  $5/33 \times 10^{-4}$  M (۳)  $5/51 \times 10^{-6}$  M (۴)  $7/08 \times 10^{-5}$  M

پاسخ: گزینه «۴» آنیلین یک باز ضعیف است پس  $[H^+]$  برای نمک آن به صورت روبرو محاسبه می شود:



$$[H^+] = \sqrt{K_{hyd} C_{نمک}} \quad k_a = \frac{k_w}{k_b} = \frac{[phNH_2][H^+]}{[phNH_3^+]} = \frac{[H^+]^2}{[phNH_3^+]}$$

$$K_{hyd} = \frac{10^{-14}}{4 \times 10^{-10}} = 2/5 \times 10^{-5} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{2/5 \times 10^{-5} \times 2 \times 10^{-4}} = 7/07 \times 10^{-5}$$

کجه مثال ۵۵: محلولی از بوراکس با غلظت x مولار ( $Na_2B_4O_7$ ) موجود است. در صورتی که ثابت تفکیک بوریک اسید  $k_a = 10^{-9/24}$  باشد و با فرض برابر بودن غلظت و فعالیت، pH این محلول برابر است با: (راهنمایی: بوراکس در آب به صورت زیر تفکیک می شود.) (سراسری ۷۶)



- (۱) ۹/۲۴ (۲) ۹/۲۴ - px (۳) ۹/۲۴ + px (۴) ۹/۲۴ + ۲px

پاسخ: گزینه «۱» از تفکیک x مول بوراکس، ۲x مول اسید ضعیف (اسید بوریک  $H_3BO_3$ ) و ۲x مول نمک آن ( $NaH_2BO_3$ ) به وجود می آید. پس یک محلول بافر تشکیل می شود. برای محلول بافر داریم:

$$[H^+] = K_a \frac{C_{HA}}{C_{A^-}} \quad ; \quad [H^+] = K_a \frac{2x}{2x} \Rightarrow pH = pK_a$$

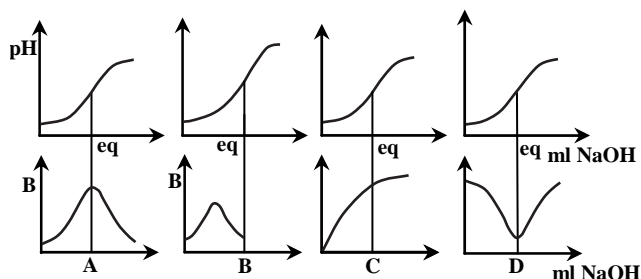
کجه مثال ۵۶: معرف اسید و بازی با ثابت اسیدی  $1 \times 10^{-8}$  موجود است. از نظر تئوری محدوده pH برای تغییر رنگ این معرف کدام است؟ (سراسری ۷۶)

- (۱) ۷/۵ - ۸/۵ (۲) ۷ - ۹ (۳) ۸ - ۹ (۴) ۸/۵ - ۹/۵

پاسخ: گزینه «۲» از نظر تئوری گستره تغییر رنگ معرف از رابطه روبرو محاسبه می شود:

$$pH = pK_a \pm 1 \Rightarrow pH = 8 \pm 1 = 7 - 9$$

کجه مثال ۵۷: در چهار شکل زیر، منحنی تیتراسیون یک اسید ضعیف با سود همراه با تغییرات ظرفیت بافری سیستم در هنگام تیتراسیون نمایش داده شده است. کدام شکل صحیح است؟ (سراسری ۷۶)



A (۱)

B (۲)

C (۳)

D (۴)

پاسخ: گزینه «۱» ظرفیت بافری در نقطه نیمه خنثی شدن ماکزیمم است. چون در این نقطه غلظت اسید ضعیف و باز مزدوج آن با همدیگر برابر است و نیز ظرفیت بافری در نقطه‌ی شروع و نقطه‌ی اکی والان مینیمم باشد.

کجه مثال ۵۸: برای متمایز ساختن قدرت اسیدهای قوی در آب از کدام یک از حلال‌های زیر بایستی استفاده کرد؟ (سراسری ۷۷)

- (۱) استیک اسید (۲) آمونیاک (۳) بوتیل آمین (۴) بنزن

پاسخ: گزینه «۱» قدرت اسیدی اسیدهای قوی در حلال‌های خنثی (بنزن) یا در حلال‌های بازی (گزینه ۲ و ۳) با همدیگر برابر است ولی در مجاورت حلال اسیدی قدرت آن‌ها با همدیگر متفاوت است.

دقت کنید استیک اسید یک اسید است و بیشتر تمایل دارد پروتون از دست بدهد تا پروتون بگیرد. اسیدی قویتر است که بتواند به ترکیبی که تمایل دارد پروتون از دست بدهد، پروتون تحمیل کند.



(سراسری ۷۷)

کدام مثال ۵۹: سه محلول با شرایط زیر در اختیار دارید ظرفیت بافری کدامیک بیشتر است؟

غلظت سدیم استات	غلظت استیک اسید	شماره محلول
۱/۰ M	۱/۰ M	۱
۱/۱ M	۰/۱ M	۲
۰/۱ M	۱/۱ M	۳

۳ و ۲ (۴)

۳ (۳)

۲ (۲)

۱ (۱)

پاسخ: گزینه «۱» نکته ۱: ظرفیت بافری محلولی بیشتر است که مجموع غلظت اسید و باز مزدوج آن بیشتر باشد. پس:

$$۱/۰ + ۰/۱ = ۱/۲ \quad \text{محلول ۱} \quad ۰/۱ + ۱/۱ = ۱/۲ \quad \text{محلول ۲} \quad ۱/۱ + ۰/۱ = ۱/۲ \quad \text{محلول ۳}$$

پس ظرفیت بافری محلول شماره ۱ بیشتر از ظرفیت بافری محلول شماره ۲ و ۳ است.

سوال: اگر محلول ۴ غلظت اسید آن ۱/۵ و غلظت باز مزدوج ۰/۵ بود، ظرفیت بافری کدام بیشتر بود؟

نکته ۲: هرچه غلظت اسید و باز مزدوج به همدیگر نزدیک‌تر باشد و حداکثر باشد. ظرفیت بافری آن بیشتر است. پس  $۱/۰ + ۰/۱ = ۱/۱$  محلول ۱ و

$۱/۵ + ۰/۵ = ۱/۱$  محلول ۴ طبق نکته ۱ نمی‌توان پاسخ صحیح را پیدا کرد ولی طبق نکته ۲ ظرفیت بافری محلول ۱ بیشتر است.

کدام مثال ۶۰: ۳ لیتر هوای شهر را از داخل ۵۰ میلی لیتر محلول  $Ba(OH)_2$  ۰/۱۱۶ N نرمال عبور می‌دهیم. باز باقیمانده در حضور شناساگر فنول

فتالین با ۲۳/۶ میلی لیتر  $HCl$  ۰/۱۱ N نرمال خنثی می‌شود. مقدار  $CO_2$  بر حسب میلی گرم بر لیتر برابر است با:  $O = ۱۶$ ;  $C = ۱۲$  (سراسری ۷۷)

۷/۰۵ (۴)

۴/۷۰ (۳)

۲/۳۵ (۲)

۱/۷۶ (۱)

پاسخ: گزینه «۲»



$$Ba(OH)_2 \text{ مول} = ۵۰ \times \frac{۰/۰۱۱۶}{۲} = ۰/۲۹ \text{ mmol } Ba(OH)_2$$

$$HCl \text{ مول} = ۲۳/۶ \times ۰/۰۱۱ = ۰/۲۵۹۶ \text{ mmol } HCl$$

$$\left. \begin{array}{l} ۲ \text{ mol } HCl \\ ۰/۲۵۹۶ \end{array} \right\} x = ۰/۱۲۹۸ \text{ mmol } Ba(OH)_2$$

هر مول  $Ba(OH)_2$  با دو مول  $HCl$  واکنش می‌دهد پس

$۰/۱۲۹۸ \text{ mmol } Ba(OH)_2$  صرف واکنش با اسید شده است. پس:

$$۰/۲۹ - ۰/۱۲۹۸ = ۰/۱۶۰۲ \text{ mmol } Ba(OH)_2$$

صرف واکنش با  $CO_2$  شده است.

هر مول  $Ba(OH)_2$  با یک مول  $CO_2$  واکنش می‌دهد پس تعداد مول‌های  $CO_2$  برابر است با  $۰/۱۶۰۲$ .

$$۰/۱۶۰۲ \text{ mmol} \times \frac{۴۴ \text{ mg}}{۱ \text{ mmol } CO_2} = ۷/۰۴۸۸ \text{ mg} \quad \Rightarrow \quad \frac{۷/۰۴۸۸}{۳} = ۲/۳۵ \frac{\text{mg}}{\text{lit}}$$

روش دوم:

$$Ba(OH)_2 \text{ اکوی والانهای} = ۵۰ \text{ ml} \times \frac{۰/۰۱۱۶ \text{ eq}}{۱۰۰۰ \text{ ml}} = ۵/۸ \times ۱۰^{-۴} \text{ eq } Ba(OH)_2$$

$$Ba(OH)_2 \text{ اکوی والانهای} = ۲۳/۶ \text{ ml} \times \frac{۰/۰۱۱ \text{ eq}}{۱۰۰۰ \text{ ml}} = ۲/۵۹۶ \times ۱۰^{-۴} \text{ eq}$$

$$Ba(OH)_2 \text{ اکوی والانهای} = ۵/۸ \times ۱۰^{-۴} - ۲/۵۹۶ \times ۱۰^{-۴} = ۳/۲۰۴ \times ۱۰^{-۴}$$

$$۳/۲۰۴ \times ۱۰^{-۴} \text{ eq } Ba(OH)_2 \times \frac{۱ \text{ eq } CO_2}{۱ \text{ eq } Ba(OH)_2} \times \frac{۱ \text{ mol } CO_2}{۲ \text{ eq } CO_2} \times \frac{۴۴ \text{ gr}}{۱ \text{ mol } CO_2} \times \frac{۱۰۰۰ \text{ mg}}{۱ \text{ gr}} = ۷/۰۴۸۸ \text{ mg } CO_2$$

$$\frac{۷/۰۴۸۸ \text{ mg}}{۳ \text{ Lit}} = ۲/۳۴۹۶ \frac{\text{mg}}{\text{Lit}} \quad \text{یا} \quad ۲/۳۵ \text{ ppm}$$

کجه مثال ۶۱: چند میلی لیتر محلول  $\text{NaOH } 0.2\%$  مولار باید به  $100$  میلی لیتر از یک محلول فسفریک اسید  $0.1\%$  مولار اضافه شود تا بافری با  $\text{pH}$  تقریباً  $7.5$  به دست آید؟

$$K_{a_1} = 7/11 \times 10^{-3}, K_{a_2} = 6/34 \times 10^{-8}, K_{a_3} = 4/2 \times 10^{-12}$$

(سراسری ۷۷)

۸۳ (۴)

۷۳ (۳)

۶۳ (۲)

۳۳ (۱)

پاسخ: گزینه «۴» اول باید بدانیم در  $\text{pH}$  مورد نظر ( $7.5$ ) کدام دو گونه بیشترین غلظت را دارند یا در کدام مرحله هستیم:

اسید فسفریک یک اسید سه ظرفیتی می باشد و سه تا نقطه اکی والان دارد.  $C_1 V_1 = C_2 V_2 \Rightarrow 100 \times 0.1 = 0.2 \times V_2 \Rightarrow V_2 = 50 \text{ ml}$  پس با افزایش  $50 \text{ ml}$  به نقطه اکی والان اول می رسیم و بعد از افزایش  $100 \text{ ml}$  (دو برابر حجم اکی والان اول) به نقطه اکی والان دوم می رسیم و پس از افزایش  $150 \text{ ml}$  (سه برابر حجم نقطه ای اکی والان اول) به نقطه اکی والان سوم می رسیم:

	نقطه اکی والان ۱	نقطه نیمه خنثی شدن ۲	نقطه اکی والان ۲	نقطه نیمه خنثی شدن ۳	نقطه اکی والان ۳
	↓	↓	↓	↓	↓
	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$
حجم سود اضافه شده:	0 ml	25 ml	50 ml	75 ml	100 ml
طرز محاسبه $[\text{H}^+]$ :	$k_1$	$\sqrt{k_1 k_2}$	$k_2$	$\sqrt{k_2 k_3}$	$k_3$
$\text{pH}$ :	2/15	4/67	7/2	9/28	11/37

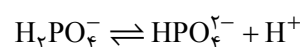
همان طور که مشاهده می کنید در  $\text{pH} = 7.5$ ، حجم سود مصرفی از  $75 \text{ mL}$  بیشتر بوده و از  $100 \text{ mL}$  کمتر می باشد و تنها گزینه صحیح، گزینه «۴» می باشد. بدون محاسبه طولانی می توانیم به نتیجه برسیم فقط کافی است طریقه محاسبه  $\text{pH}$  در نقاط اکی والان و نقاط نیمه خنثی شدن را بدانیم و به خاطر سپردن آن راحت می باشد: در نقطه نیمه خنثی شدن اول  $\text{pH} = \text{p}K_{a_1}$ ، نقطه نیمه خنثی شدن دوم:  $\text{pH} = \text{p}K_{a_2}$  و در نقطه نیمه خنثی شدن سوم:  $\text{pH} = \text{p}K_{a_3}$  و در نقاط اکی والان:  $\text{pH}$  از میانگین  $\text{p}K_a$  ها به دست می آید. محاسبه دقیق:

$$[\text{H}^+] = K_{a_2} \frac{[\text{CH}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \Rightarrow 10^{-7.5} = 6/34 \times 10^{-8} \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \Rightarrow \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 0/499 \cong 0/5$$

$$\frac{0/1 \times 100 - 0/2V}{\frac{100 + 50 + V}{0/27}} = 0/5 \Rightarrow V = 83/4 \text{ mL}$$

۵۰، حجم سود مصرفی تا رسیدن به نقطه اکی والان اول می باشد.

راه حل ساده تر: در اسیدهای چند پروتونی، برای یافتن  $\text{pH}$  مورد نظر، از  $\text{p}K_a$  که به آن  $\text{pH}$  نزدیک است استفاده می کنیم. مثلاً اینجا  $\text{pH} = 7.5$  را خواسته است. بنابراین از  $\text{p}K_a$  دوم استفاده می کنیم که حدود ۷ است.  $\text{p}K_{a_2}$  یعنی اسید دارد  $\text{H}^+$  دوم خود را از دست می دهد)



کجه مثال ۶۲: دو حجم یکسان از محلولی که شامل  $\text{NaOH}$  و  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  با  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  به تنهایی یا به صورت مخلوط دو تایی سازگار است را به طور جداگانه با  $\text{HCl}$  استاندارد تیترو می کنیم. اگر حجم اسید مصرفی در حضور شناساگر فنول فتالین (با  $\text{pH}$  تغییر رنگ ۹)  $21/0$  میلی لیتر و در نمونه دیگر در حضور شناساگر برموکروزول سبز (با  $\text{pH}$  تغییر رنگ ۴)  $28/0$  میلی لیتر باشد این محلول محتوی کدام ترکیبات است؟ (سراسری ۷۷)



پاسخ: گزینه «۳» در صورتی که  $V_{\text{ph}}$  حجم مصرفی در حضور شناساگر فنل فتالین و  $V_{\text{bg}}$  حجم مصرفی در حضور شناساگر برموکروزول باشند:

اگر  $V_{\text{ph}} < \frac{1}{2} V_{\text{bg}}$  باشد  $\text{Na}_2\text{HPO}_4^-$  و  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  داریم. اگر  $V_{\text{ph}} > \frac{1}{2} V_{\text{bg}}$  باشد  $\text{NaOH}$  و  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  داریم.

اگر  $V_{\text{ph}} = \frac{1}{2} V_{\text{bg}}$  باشد فقط  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  داریم.

اگر  $V_{\text{ph}} = 0$  و  $V_{\text{bg}} \neq 0$  باشد  $\text{NaOH}$  و  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  نداریم و ممکن است  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  یا  $\text{Na}_2\text{HPO}_4^-$  یا مخلوطی از این دو داشته باشیم.

در اینجا حجم اسید مصرفی در حضور فنل فتالین  $21/9 \text{ mL}$  و در حضور برموکروزول سبز،  $28 \text{ mL}$  بوده است. یعنی  $V_{\text{ph}} > \frac{1}{2} V_{\text{bg}}$  پس  $\text{NaOH}$  و  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  داریم.



کج مثال ۶۳: در نظر است ۵۰/۰ میلی لیتر محلول  $\text{HCl}$  ۱۰۰/۰ نرمال با محلول سود ۱۰۰/۰ نرمال تیتیر شود. اگر بخواهیم در این تیتراسیون حداکثر برابر ۱/۰ درصد خطا داشته باشیم، محدوده  $\text{pH}$  را که در آن محدوده می توان یک شناساگر مناسب انتخاب نمود، عبارت است از: (سراسری ۷۸)

(۱) ۹/۷ تا ۴/۳ (۲) ۸/۷ تا ۵/۳ (۳) ۷/۷ تا ۶/۳ (۴) ۷/۰ تا ۱۰/۰

پاسخ: گزینه «۱» نکته: منظور از ۱٪ خطا، خطا در اندازه گیری حجم است.

تا نقطه پایانی ۵۰ میلی لیتر سود مصرف می شود که  $\frac{0.1}{100}$  آن می شود:  $0.05 \times 0.1 = 0.005 \text{ mmol}$  تعداد میلی مول سود؛  $\frac{0.1}{100} \times 50 = 0.05 \text{ mL}$

$$[\text{OH}^-] = \frac{0.005 \text{ mmol}}{100 \text{ mL}} = 5 \times 10^{-5} \Rightarrow \text{pOH} = 4.3 \Rightarrow \text{pH} = 9.7$$

$$[\text{H}^+] = \frac{0.05 \times 0.1}{50 + 49.95} \Rightarrow \text{pH} = 4.3$$

کج مثال ۶۴: برای متمایز ساختن قدرت اسیدهای قوی در آب از کدامیک از حلال های زیر بایستی استفاده کرد؟ (سراسری ۷۸)

(۱) هگزان (۲) بنزن (۳) بوتیل آمین (۴) استیک اسید

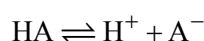
پاسخ: گزینه «۴» برای متمایز ساختن قدرت اسیدی اسیدهای قوی، از یک حلال اسیدی و برای متمایز ساختن قدرت بازهای قوی، از یک حلال بازی استفاده می کنیم؛ زیرا اسیدهای قوی در مجاورت حلال های خنثی ( آب و بنزن و هگزان ) یا بازی (بوتیل آمین) همه آن ها قدرت یکسانی دارند ولی در مجاورت حلالی که آن حلال هم دوست دارد پروتون خود را به ترکیبی دیگر تحمیل کند، اسیدی قویتر است که بتواند پروتون بیشتری را به این اسید تحمیل کند. البته حلال اسیدی باید قدرت اسیدی آن از سایر اسیدها کمتر باشد.

نکته: در مجاورت اسیدهای قوی، استیک اسید به عنوان باز عمل می کند! (ثابت تفکیک اسید دلیل انتخاب این گزینه است)

کج مثال ۶۵: درجه تفکیک یک محلول آبی استیک اسید با افزایش قدرت یونی محلول از ۰/۱ به ۰/۱: (سراسری ۷۸)

(۱) از ۱ تجاوز می کند. (۲) افزایش می یابد. (۳) تغییر نمی کند. (۴) کاهش می یابد.

پاسخ: گزینه «۲» در اکثر تعادلات که حداقل در یک طرف تعادل، یون وجود دارد با افزایش الکترولیت، تعادل به سمت راست یا چپ پیشرفت می کند و مجدداً به تعادل می رسد. این تغییر در تعادل به نوع الکترولیت بستگی ندارد بلکه به پارامتر دیگری به نام قدرت یونی بستگی دارد. برای مثال:



با افزایش قدرت یونی، تاثیر یون های  $\text{H}^+$  و  $\text{A}^-$  بر روی همدیگر کاهش یافته و در نتیجه تعادل بالا به سمت راست پیشرفت می کند و تفکیک افزایش می یابد.

نکته: درجه تفکیک هیچ وقت از ۱ تجاوز نمی کند.

کج مثال ۶۶: یک نمونه ممکن است دارای  $\text{NaOH}$ ،  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $\text{NaHCO}_3$  به تنهایی یا به صورت مخلوطهای سازگار باشد. نمونه ای به وزن ۸۵/۷۰ میلی گرم را پس از حل کردن، با  $\text{HCl}$  ۱۱۶۳/۰ مولار تیتیر می کنیم. برای رسیدن به نقطه پایانی فنول فتالین ۲۱/۶۴ میلی لیتر اسید مصرف می شود. با اضافه کردن ۱۴/۹۵ میلی لیتر دیگر اسید به همین محلول به نقطه پایانی برموکروزول سبز می رسیم، این نمونه دارای چه ترکیبی است؟ (سراسری ۷۸)

(۱)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $\text{NaHCO}_3$  (۲)  $\text{NaOH}$  (۳)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $\text{NaOH}$  (۴)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

پاسخ: گزینه «۳» در صورتی که  $V_{\text{ph}}$  حجم اسید مصرفی در حضور شناساگر فنول فتالین و  $V_{\text{bg}}$  حجم اسید مصرفی در حضور شناساگر برموکروزول باشد:

\* اگر  $V_{\text{ph}} < \frac{1}{3} V_{\text{bg}}$  باشد  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $\text{NaHCO}_3$  داریم. \* اگر  $V_{\text{ph}} < \frac{1}{3} V_{\text{bg}}$  باشد  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $\text{NaOH}$  داریم.

\* اگر  $V_{\text{ph}} = \frac{1}{3} V_{\text{bg}}$  باشد  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  داریم. \* اگر  $V_{\text{ph}} = 0$  و  $V_{\text{bg}} \neq 0$  باشد  $\text{NaHCO}_3$  داریم.

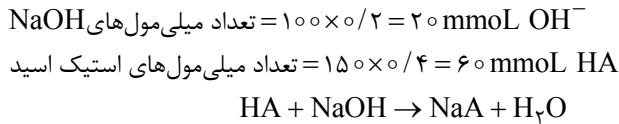
یادآوری: در اینجا  $V_{\text{ph}} = 21.64 + 14.95$  و  $V_{\text{bg}} = 21.64$  می باشد.



مثال ۶۷: pH محلولی که از مخلوط کردن ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۲۰۰ مولار سدیم هیدروکسید با ۱۵۰ میلی لیتر محلول ۰/۴۰۰ مولار استیک اسید به دست می آید برابر است با: ( $K_a = 1/8 \times 10^{-5}$ )

(۱) ۲/۷۳ (۲) ۳/۸۶ (۳) ۴/۴۴ (۴) ۵/۶۳ (سراسری ۷۸)

پاسخ: گزینه «۳»



قبل از واکنش	۶۰	۲۰	-	-
بعد از واکنش	۴۰	-	۲۰	-

پس بعد از واکنش مخلوط استیک اسید و استات سدیم (اسید ضعیف و نمک آن) را داریم پس محلول مورد نظر یک بافر است پس:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}^-}} \Rightarrow [\text{H}^+] = 1/8 \times 10^{-5} \frac{20}{40} = 1/8 \times 10^{-5} \times 0.5$$

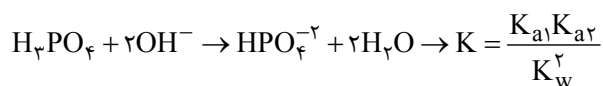
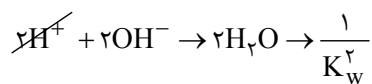
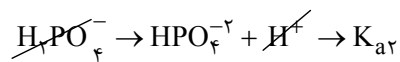
$$\text{pH} = 4.4437$$

مثال ۶۸: ثابت تعادل واکنش مقابل کدام است؟

(سراسری ۷۹)



پاسخ: گزینه «۱» نکته ۱: در صورتی که دو واکنش با همدیگر جمع شوند، ثابت تعادل آن‌ها در همدیگر ضرب می شود و در صورتی که از همدیگر کم شوند ثابت تعادل آن‌ها بر همدیگر تقسیم می شود. واکنش نشان داده شده از حاصل جمع روابط زیر به دست آمده است:



نکته ۲: در صورتی که عدد ثابتی در یک واکنش ضرب شود، ثابت تعادل به توان آن عدد ثابت می رسد.

مثال ۶۹: در جریان رقیق کردن تامپونهایی که از زوج اسید-باز تشکیل یافته اند کدامیک از تغییرات زیر صورت می گیرد؟ (سراسری ۷۹)

(۱) نیروی تامپونی افزایش می یابد ولی pH کم می شود.

(۲) pH محلول تغییر می کند و کارائی تامپون از بین می رود.

(۳) نیروی تامپونی تقلیل یافته و pH تقریباً ثابت می ماند.

(۴) pH تقلیل یافته و نیروی تامپونی ثابت می ماند.

پاسخ: گزینه «۳» با کاهش غلظت، ظرفیت بافری یا نیروی تامپونی کاهش می یابد ولی pH به نسبت غلظت‌های اسید و باز مزدوج آن وابسته

است  $\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$  نه مقدار مطلق غلظت [HA] و [A<sup>-</sup>]. (یادآوری:  $[\text{H}^+] = K_a \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}^-}}$  برای محلول بافر). پس با رقیق شدن ظرفیت بافری کاهش می یابد

ولی pH تغییر نمی کند.

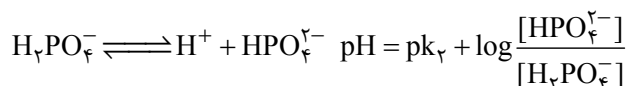


کج مثال ۷۰: محلول حاوی اسید فسفریک ۰/۰۱ را بوسیله‌ی محلول سود سنجیده‌ی غلیظ سنجش می‌کنیم (از تغییرات حجم صرف نظر کنید). وقتی که  $\text{pH} = 7/5$  می‌گردد، سنجش را متوقف می‌کنیم. در این شرایط غلظت  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  برابر است با:

$\text{pK}_a$ های اسید فسفریک به ترتیب مساوی ۲/۱، ۷/۲ و ۱۲/۳ است. (آزاد ۸۳)

$$\frac{1}{4} \times 10^{-2} \quad (۴) \quad \frac{1}{3} \times 10^{-2} \quad (۳) \quad \frac{1}{2} \times 10^{-2} \quad (۲) \quad \frac{1}{5} \times 10^{-2} \quad (۱)$$

پاسخ: گزینه «۳» در خلال تیتراسیون اسید ضعیف  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  توسط باز قوی، محلول بافر تشکیل می‌گردد. با توجه به اینکه  $\text{pH}$  محلول کمی بالاتر از  $\text{pK}_a$  اسید می‌باشد، بعد از نیمه راه دوم تیتراسیون قرار داریم و در این نقطه خواهیم داشت:



اگر از تغییرات حجم محلول صرف نظر گردد، غلظت اولیه  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  برابر غلظت اسید اولیه می‌باشد و در این نقطه، غلظت تعادلی  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  برابر  $x - 0.01M$  (که  $x$  غلظت  $\text{HPO}_4^{2-}$  تولید شده است) می‌باشد.

$$7/5 = 7/2 + \log \frac{x}{0.01 - x} \Rightarrow x = 0.0067, [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.01 - 0.0067 = 3/3 \times 10^{-3} = \frac{1}{3} \times 10^{-2}$$

کج مثال ۷۱: محلول حاوی  $\text{HCl } 0.01M + \text{H}_2\text{SO}_4 \ 0.01M + \text{CH}_3\text{COOH } 0.01M$  را به‌وسیله‌ی محلول سود سنجیده به روش  $\text{pH}$  متری سنجش می‌کنیم. منحنی  $\text{pH} = f(\text{ml})$  چند نقطه‌ی عطف معرفی می‌کند:

اطلاعات:  $\text{pK}_a \text{CH}_3\text{COOH} = 4/8$  و  $\text{pK}_a \text{HSO}_4^- = 2$

سود اضافه شده

(۱) یک نقطه‌ی عطف (۲) سه نقطه‌ی عطف (۳) چهار نقطه‌ی عطف (۴) دو نقطه‌ی عطف

پاسخ: گزینه «۱» محلول فوق شامل مخلوط دو اسید قوی و یک اسید ضعیف می‌باشد که در حضور سود، تنها یک نقطه هم‌ارزی که در آن تمام  $\text{H}^+$ ها توسط سود تیتیر می‌شود و در نتیجه یک نقطه‌ی عطف در نمودار تیتراسیون آن مشاهده می‌گردد.

کج مثال ۷۲: در سنجش اسیداستیک  $0.01M$  به توسط  $\text{NaOH}$  (از تغییرات حجم صرف نظر کنید) کدامیک از معرف‌های رنگی  $\text{pH}$ ، برای تشخیص نقطه‌ی هم‌ارزی مناسب‌تر است.

$\text{pK}_a \text{CH}_3\text{COOH} = 4/8$

(آزاد ۸۳)

(۱) آبی تیمول (۲) آبی برموتیمول (۳) آبی زرد (۴) تیمول فتالئین (۵) آبی بی‌رنگ

(۱) آبی تیمول (۲) آبی زرد (۳) قرمز فنل (۴) قرمز زرد

(آبی زرد)

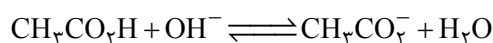
(آبی زرد)

(آبی بی‌رنگ)

(قرمز فنل)

(آبی بی‌رنگ)

(قرمز زرد)



پاسخ: گزینه «۱»

در نقطه پایانی، گونه  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  با غلظت  $0.01M$  در محلول حضور دارد و در نتیجه  $\text{pH}$  محلول پایانی برابر است با:

$$\text{CH}_3\text{CO}_2^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}^- \quad k_b = \frac{k_w}{k_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}$$

$$\Rightarrow \frac{10^{-14}}{10^{-4/8}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0.01 - [\text{OH}^-]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 7/94 \times 10^{-6} \Rightarrow \text{pH}_{\text{En}} = 8/9$$

با توجه به  $\text{pH}_{\text{En}}$ ، بهترین شناساگر مورد استفاده آبی تیمول است که در دامنه  $8 \leq \text{pH} \leq 9/6$  تغییر رنگ می‌دهد.

کج مثال ۷۳: چند گرم از نمک سدیم استات ( $MW = 82 \text{ gmol}^{-1}$ ) باید به  $\text{HCl } 200 \text{ mL}$  به غلظت  $0.05 \text{ M}$  اضافه شود تا بافری با  $\text{pH} = 5$  به دست آید؟  $K_a = 1/8 \times 10^{-5}$

(سراسری ۸۴)

۱/۴۸ (۴)

۰/۲۳۰ (۳)

۰/۱۴۸ (۲)

۰/۰۸۲ (۱)

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}^-}}$$

پاسخ: گزینه «۲» برای محلول بافر داریم:

$$\text{pH} = 5 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-5} \quad ; \quad 10^{-5} = 1/8 \times 10^{-5} \times \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}^-}} \Rightarrow \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}^-}} = 0.056$$

نکته:  $C = \frac{n}{V}$  که در آن  $C$ : غلظت بر حسب مول بر لیتر و  $n$ : تعداد مول و  $V$ : حجم بر حسب لیتر می‌باشد. از آنجا که حجم محلول برای  $\text{HA}$

$$\frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}^-}} = \frac{n_{\text{HA}}}{n_{\text{A}^-}} = 0.056$$

و  $\text{A}^-$  یکسان است پس همواره در محلول بافر داریم:

$$n_{\text{HA}} = 200 \text{ mL} \times 0.05 \text{ M} = 10 \text{ mmol HA} \quad ; \quad \frac{n_{\text{HA}}}{n_{\text{A}^-}} = 0.056 \Rightarrow \frac{1}{n_{\text{A}^-}} = 0.056 \Rightarrow n_{\text{A}^-} = 1/8 \text{ mmol}$$

$$1/8 \times 10^{-3} \text{ mol} = \frac{\text{wt}(\text{gr})}{82} \Rightarrow \text{wt}(\text{gr}) = 0.1475 \text{ gr}$$

(سراسری ۸۴)

کج مثال ۷۴:  $\text{pH}$  محلول  $0.1 \text{ M HCl}$  چقدر است؟

۲ (۴)

۲/۰ (۳)

۲/۰۰ (۲)

۲/۰۰۰ (۱)

پاسخ: گزینه «۲»  $\text{pH} = -\text{Log}(0.1) = 2.00$ ، سه رقم بعد از اعشار دارد پس پاسخ باید سه رقم معنادار داشته باشد.

کج مثال ۷۵:  $\text{pH}$  محلول بافر حال از انحلال ۶ گرم اسیداستیک و ۱۶/۴ گرم استات سدیم در یک لیتر برابر است با: ( $K_a = 1/75 \times 10^{-5}$ ) (آزاد ۸۴)

۶/۷۴ (۴)

۵/۰۵ (۳)

۴/۸۰ (۲)

۵/۴۰ (۱)

$$M_w \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} = 60 \frac{\text{gr}}{\text{mole}} \quad \text{mole CH}_3\text{CO}_2\text{H} = \frac{6 \text{ gr}}{60 \frac{\text{gr}}{\text{mole}}} = 0.1$$

پاسخ: گزینه «۳»

$$M_w \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} = 82 \frac{\text{gr}}{\text{mole}} \quad \text{mole CH}_3\text{CO}_2\text{Na} = \frac{16.4 \text{ gr}}{82 \frac{\text{gr}}{\text{mole}}} = 0.2$$

$$\text{pH} = \text{pk}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = 4.76 + \log \frac{0.2}{0.1} = 5.05$$

کج مثال ۷۶: در تیتراسیون اسید - باز در محیط غیر آبی، ثابت خود پروتونه شدن حلال و ثابت دی‌الکتریک چه وضعیتی باشند. (آزاد ۸۴)

(۲) هر دو هر چه بزرگتر  
(۴) فقط اولی هر چه بزرگتر

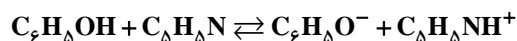
(۱) هر دو هر چه کوچکتر  
(۳) اولی هر چه کوچکتر و دومی هر چه بزرگتر

پاسخ: گزینه «۳» در تیتراسیون‌های اسید و باز در محیط غیر آبی، هر چه ثابت خود پروتونکافتی حلال ( $k_s$ ) کوچکتر باشد، ثابت تعادل واکنش

خنثی شدن بیشتر است و در نتیجه تیتراسیون مطلوب‌تر می‌باشد. هم‌چنین، هر چه ثابت دی‌الکتریک حلال نیز بالاتر باشد، ظرفیت حلال برای جدا کردن بارها افزایش می‌یابد که در نتیجه آن ثابت تفکیک اسید و باز افزایش یافته و ثابت تعادل واکنش خنثی شدن نیز افزایش می‌یابد.



کج مثال ۷۷: ثابت تعادل واکنش زیر برابر است با:



$$k_a = 1/6 \times 10^{-10} \quad k_b = 2 \times 10^{-9}$$

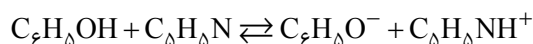
(آزاد: ۸۵)

$$3/3 \times 10^{-7} \quad (۴)$$

$$1/25 \times 10^{-1} \quad (۳)$$

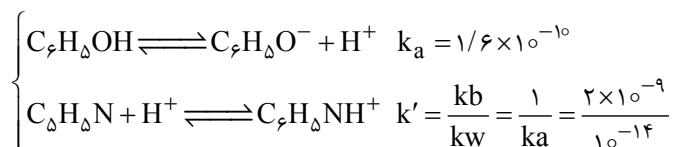
$$3/2 \times 10^{-5} \quad (۲)$$

$$3/1 \times 10^{-4} \quad (۱)$$



پاسخ: گزینه «۲» واکنش مقابل یک واکنش خنثی شد:

بین اسید و باز است که از جمع دو واکنش زیر به دست می‌آید.



$$k = k_a \cdot k' = 1/6 \times 10^{-10} \left( \frac{2 \times 10^{-9}}{10^{-14}} \right) = 3/2 \times 10^{-5}$$

کج مثال ۷۸: pH در نقطه اکی‌والان تیتراسیون ۲۵ میلی‌لیتر از محلول ۰/۱ m اسید کلریدریک با ۲۵ میلی‌لیتر از محلول ۰/۱ m سود یا در نظر گرفتن قدرت یونی آنها برابر است با: (در صورتیکه  $f_{OH^-} = 0/81$  و  $f_{H_3O^+} = 0/86$  باشد). (آزاد: ۸۵)

$$6/92 \quad (۴)$$

$$7/01 \quad (۳)$$

$$7/00 \quad (۲)$$

$$6/98 \quad (۱)$$

پاسخ: گزینه «۱» در نقطه اکی‌والان، pH محلول از روی ثابت تفکیک آب محاسبه می‌شود. در اینجا با در نظر گرفتن فعالیت به جای غلظت خواهیم داشت:

$$k_w = a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-} \Rightarrow 10^{-14} = (0/86[H^+])(0/81[OH^-]) \quad [H^+] = [OH^-]$$

$$\Rightarrow [H^+] = \sqrt{1/436 \times 10^{-14}} = 1/198 \times 10^{-7}, \quad a_{H^+} = (0/86)(1/198 \times 10^{-7}) = 1/03 \times 10^{-7}$$

$$pH = -\log a_{H_3O^+} = -\log(1/03 \times 10^{-7}) = 6/98$$

کج مثال ۷۹: کدام یک از حلال‌های زیر برای تیتراسیون فنل  $C_6H_5OH$  مناسب‌تر است؟ (آزاد: ۸۵)

(۴) کلروفرم

(۳) اتیلن دی‌آمین (بدون آب)

(۲) آب و الکل

(۱)  $n^-$  پنتان

پاسخ: گزینه «۳» فنل ترکیبی اسیدی با قدرت اسیدی بسیار ضعیف است ( $pK_a = 10$ ) که به راحتی توسط بازها تیتر نمی‌گردد. با استفاده از یک حلال بازی ضعیف نظیر اتیلن دی‌آمین، می‌توان قدرت اسیدی فنل را افزایش داد و به این ترتیب تیتراسیون آن در این محیط مناسب‌تر می‌باشد.

کج مثال ۸۰: pH محلولی را که از حل کردن ۲۰/۰ mL از ۰/۲۰ M HCl با ۲۵/۰ mL از ۰/۱۳۲ M  $AgNO_3$  حاصل می‌شود. چقدر است؟ (آزاد: ۸۶)

$$0/795 \quad (۴)$$

$$0/699 \quad (۳)$$

$$1/81 \quad (۲)$$

$$1/05 \quad (۱)$$

پاسخ: گزینه «۱» HCl اسید قوی بوده و در محلول به طور کامل حل می‌گردد و در اثر مخلوط کردن آن با  $AgNO_3$ ، رسوب  $AgCl$  تشکیل می‌گردد که تأثیری بر روی pH محلول ندارد. اما حجم کل محلول در این حالت از ۲۰ ml به ۴۵ ml افزایش می‌یابد و خواهیم داشت:

$$[H^+] = 0/2M \times \frac{20 \text{ ml}}{45 \text{ ml}} = 0/089M \Rightarrow pH = -\log(0/089) = 1/05$$

کجه مثال ۸۱: با تغییر pH محلول، حلالیت  $\text{CaCO}_3$  را با نصف مقدار اولیه رسانده ایم. با این تغییر،  $\alpha_2$  چند برابر شده است؟ (سراسری ۸۷)

$$K_{sp} = 4/9 \times 10^{-9}, \quad H_2CO_3 : K_{a1} = 4 \times 10^{-7}, \quad K_{a2} = 5 \times 10^{-11}$$

۴ (۴)

۲ (۳)

 $\frac{1}{2}$  (۲) $\frac{1}{4}$  (۱)

پاسخ: گزینه «۱»



$$S = \sqrt{K_{sp} \times \alpha} \Rightarrow \frac{S_2}{S_1} = \frac{\sqrt{\alpha_2}}{\sqrt{\alpha_1}} \Rightarrow \frac{0/5}{1} = \frac{\sqrt{\alpha_2}}{\sqrt{\alpha_1}} \quad \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = 0/25 \quad \text{یا} \quad \frac{1}{4}$$

$$k_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad k_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{کل}} = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{تعدادی}} + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$S = [\text{CO}_3^{2-}] + \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{k_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{k_{a1}k_{a2}} = [\text{CO}_3^{2-}] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{k_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{k_{a1}k_{a2}} \right)$$

$$k_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{k_{sp}}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{k_{sp}}{S} \quad ; \quad S^2 = k_{sp} \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{k_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{k_{a1}k_{a2}} \right) \quad S = \sqrt{k_{sp} \alpha}$$

کجه مثال ۸۲: عبارات زیر کدام صحیح تر می باشند؟ (آزاد ۸۸)

(۱) آب و اتانول در برابر اسیدهای معدنی حلال همتراز کننده می باشند.

(۲) درجه تفکیک اسیدهای معدنی مختلف در اتانول تقریباً برابر می باشد.

(۳) اتانول در برابر اسیدهای معدنی یک حلال متمایز کننده می باشد.

(۴) آب یک حلال متمایز کننده است چون بین قدرت اسیدها تفاوت قائل می شود.

پاسخ: گزینه «۱»  اسیدهای معدنی معمولاً اسیدهایی نسبتاً قوی اند و قدرت اسیدی آن‌ها در آب تقریباً با یکدیگر برابر است. در نتیجه آب توانایی

همتراز کردن این اسیدها را دارد. اتانول نیز حلالی با خاصیت بازی ضعیف است و در نتیجه قدرت اسیدی اسیدهای معدنی در آن تقریباً برابر می باشد و در آن همتراز می شوند.

کجه مثال ۸۳: برای تعیین غلظت هیدروکلریک اسید (HCl) موجود در نمونه‌ای از فسفریک اسید روش تیتراسیون با محلول استاندارد

سود (NaOH) را در حضور یک شناساگر رنگی مناسب پیشنهاد می کنند. با توجه به معلومات زیر، روش مناسب کدام است؟

$$\text{H}_3\text{PO}_4 : pK_{a1} = 2/15 \quad pK_{a2} = 7/2 \quad pK_{a3} = 12/4$$

– سبز برموکروزول: آبی  $5/4 \leq \text{pH} \leq 8/3$  زرد – آبی برموتیمول: آبی  $6/6 \leq \text{pH} \leq 8/2$  زرد

(سراسری ۹۰)

فنل فتالین: ارغوانی  $10 \leq \text{pH} \leq 13/8$  بیرنگ

(۱) تیتراسیون در حضور آبی برموتیمول  $V_1 +$  تیتراسیون در حضور فنل فتالین،  $V_2$ . محاسبه غلظت HCl از روی حجم  $2V_1 - V_2$

(۲) تیتراسیون در حضور سبز برموکروزول  $V_1 +$  تیتراسیون در حضور آبی برموتیمول،  $V_2$ . محاسبه غلظت HCl از روی حجم  $V_2 - V_1$

(۳) تیتراسیون در حضور سبز برموکروزول  $V_1 +$  تیتراسیون در حضور فنل فتالین،  $V_2$ . محاسبه غلظت HCl از روی حجم  $2V_1 - V_2$

(۴) تیتراسیون در حضور سبز برموکروزول  $V_1 +$  تیتراسیون در حضور آبی برموتیمول،  $V_2$ . محاسبه غلظت HCl از روی حجم  $2V_1 - V_2$



پاسخ: گزینه «۴» در حضور معرف سبز برموکروزول HCl به طور کامل خنثی می‌شود و  $H_3PO_4$  به  $H_2PO_4^-$  تبدیل می‌شود.

یادآوری ۱: pH محلولی که در آن  $H_3PO_4$  به طور کامل به  $H_2PO_4^-$  تبدیل شود برابر است با:  $pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = \frac{2/15 + 7/2}{2} = 4/67$

پس در حضور سبز برموکروزول  $H_3PO_4$  به  $HPO_4^{2-}$  تبدیل می‌شود.

یادآوری ۲: pH لازم برای اینکه  $H_2PO_4^-$  به  $HPO_4^{2-}$  تبدیل شود برابر است با:  $pH = \frac{1}{2}(pK_2 + pK_3) = \frac{7/2 + 12/4}{2} = 9/8$

در حضور آبی برموتیمول  $H_2PO_4^-$  به  $HPO_4^{2-}$  تبدیل نمی‌شود ولی در حضور فنل فتالئین  $H_2PO_4^-$  به  $HPO_4^{2-}$  تبدیل می‌شود. در صورتی که حجم NaOH مصرفی در حضور سبز برموکروزول با  $V_1$  و حجم NaOH مصرفی در حضور فنل فتالئین با  $V_2$  نشان داده شود:

$$\left. \begin{aligned} V_1 &= V_{HCl} + V_{H_3PO_4} \\ V_2 &= V_{HCl} + 2V_{H_3PO_4} \end{aligned} \right\} \Rightarrow 2V_1 - V_2 = V_{HCl}$$

که در آن  $V_{HCl}$  حجم سود مصرفی برای خنثی کردن HCl و  $V_{H_3PO_4}$  حجم مصرفی برای خنثی کردن  $H_3PO_4$  می‌باشد.

یادآوری ۳: در حضور سبز برموکروزول  $H_3PO_4$  فقط یک مرحله واکنش می‌دهد ولی در حضور فنل فتالئین در دو مرحله

(مرحله ۱:  $H_3PO_4 \rightarrow H_2PO_4^-$ ، مرحله ۲:  $H_2PO_4^- \rightarrow HPO_4^{2-}$ ) واکنش می‌دهد به همین دلیل در حضور فنل فتالئین  $2V_{H_3PO_4}$  نوشته شده است.

مثال ۸۴: برای تهیه بافر آمونیاک - یون آمونیوم با pH برابر ۸/۵ چه غلظت‌هایی باید مورد استفاده قرار گیرد؟ (آزاد ۹۰)

برای آمونیاک:  $K_b = 1/8 \times 10^{-5}$

$$[NH_4^+]/[NH_3] = 1/77 \times 10^{-5} \quad (2)$$

$$[NH_4^+]/[NH_3] = 1/77 \quad (1)$$

$$[NH_4^+]/[NH_3] = 5/75 \quad (4)$$

$$[NH_4^+] = [NH_3] = 0/56 \quad (3)$$

$$PoH = pK_b + \log \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

پاسخ: گزینه «۴» با استفاده از رابطه هندرسون - هاسلباخ خواهیم داشت:

$$PoH = 14 - 8/5 = 5.5, \quad pK_b = -\log(1/8 \times 10^{-5}) = 4/744 \Rightarrow 5/5 = 4/744 + \log \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} \Rightarrow \log \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} \approx 0/756$$

$$\Rightarrow \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = 5/70$$

در نتیجه نزدیک‌ترین گزینه به جواب به دست آمده، گزینه «۴» می‌باشد.

## آزمون فصل سوم

کدام یک از گونه های زیر به عنوان استاندارد اولیه مورد استفاده قرار نمی گیرد؟

- (۱) پتاسیم هیدروژن فتالات (۲) سدیم هیدروکسید (۳) سدیم تیوسولفات (۴) سدیم کربنات

در صورتیکه درجه تفکیک محلول اسید ضعیف  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$  برابر  $3/2\%$  باشد، ثابت تفکیک اسید کدام است؟

- (۱)  $7/0 \times 10^{-6}$  (۲)  $4/8 \times 10^{-6}$  (۳)  $5/1 \times 10^{-5}$  (۴)  $2/6 \times 10^{-5}$

pH محلول حاصل از انحلال ۲ میلی مول از گونه  $NaClO$  در ۵۰۰ میلی لیتر آب کدام است؟  $k_a = 3/2 \times 10^{-8}$

- (۱) ۱۰/۱۲ (۲) ۹/۵۵ (۳) ۸/۶۴ (۴) ۷/۵۳

تغییر pH ۲۰۰ ml از محلول  $(NaOAc \ 0/1M - HOAc \ 0/1M)$ ، در اثر افزودن  $NaOH \ 15mgr$  جامد به این محلول کدام است؟

- (۱) ۲/۴ (۲) ۰/۲۴ (۳) ۰/۱۶ (۴) ۰/۰۱۶

در اثر افزودن مقدار  $12/3$  گرم از نمک  $NaOAc$  به یک لیتر محلول  $HCl \ 0/2M$ ، pH محلول حاصل چقدر خواهد شد؟

$$k_a HOAc = 1/8 \times 10^{-5}, M_w NaOAc = 82 \frac{gr}{mole}$$

- (۱) ۴/۱ (۲) ۴/۴ (۳) ۴/۷ (۴) ۷/۶

pH محلول حاصل از اختلاط ۱۰ ml از هر یک از محلول های  $HCl \ 0/2M$ ،  $NaOH \ 0/1M$ ،  $H_3PO_4 \ 0/5M$ ،  $Na_2HPO_4 \ 0/4M$  کدام است؟

$$H_3PO_4 : pK_1 = 2/1, pK_2 = 7/2, pK_3 = 12$$

- (۱) ۱/۸۱ (۲) ۲/۶۴ (۳) ۳/۱۲ (۴) ۴/۸۱

محلول های بافر A و B که از مخلوط اسید ضعیف  $HA \ (0/4M)$  نمک و  $NaA$  به وجود آمده اند، به ترتیب دارای pH برابر ۴ و ۶ می باشند. در صورتی که حجم های یکسانی از هر دو محلول با یکدیگر مخلوط شوند، pH محلول بافر حاصل کدام است؟

- (۱) ۴/۷ (۲) ۵ (۳) ۵/۵ (۴) ۵/۷

برای محلول اسید ۳ پروتونه  $H_3A$ ، در کدام گستره pH، گونه  $H_2A^-$  فرم اصلی محلول را تشکیل می دهد؟

$$k_{a1} = 1/0 \times 10^{-2} \quad k_{a2} = 1/0 \times 10^{-6} \quad k_{a3} = 1/0 \times 10^{-10}$$

- (۱)  $pH = 1-3$  (۲)  $pH = 3-5$  (۳)  $pH = 5-7$  (۴)  $pH = 7-9$

۹- شناساگر کروموزول قرمز در گستره  $14-0$  pH دارای دو تغییر رنگ به صورت زیر می باشد.

pH	رنگ فرم اسیدی	رنگ فرم بازی
۰/۲-۱/۸	قرمز	زرد
۷/۲-۸/۸	زرد	قرمز

رنگ محلول شامل این شناساگر در pH های  $1/0$  و  $6/0$  و  $9/0$ ، به چه صورت خواهد بود؟

- (۱) قرمز ۱/۰، قرمز ۶/۰، زرد ۹/۰  
 (۲) قرمز ۱/۰، زرد ۶/۰، زرد ۹/۰  
 (۳) نارنجی ۱/۰، زرد ۶/۰، قرمز ۹/۰  
 (۴) زرد ۱/۰، نارنجی ۶/۰، قرمز ۹/۰

۱۰- شناساگر اسید- باز  $HIn$ ، زمانی تغییر رنگ می دهد که  $5\%$  آن به فرم یونی در آید. در صورتی که تغییر رنگ این شناساگر در نقطه پایان

تیتراسیون یک اسید ضعیف با باز قوی در  $pH = 8/1$  رخ دهد، ثابت تفکیک شناساگر کدام است؟

- (۱)  $4/8 \times 10^{-5}$  (۲)  $6/4 \times 10^{-6}$  (۳)  $1/5 \times 10^{-7}$  (۴)  $7/9 \times 10^{-9}$

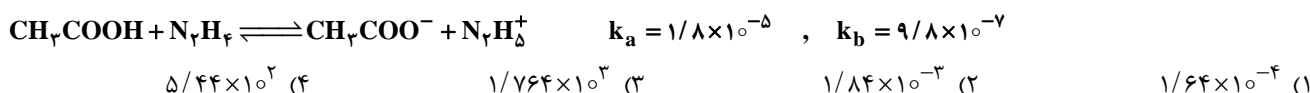
۱۱- در تیتراسیون ۲۵ ml از محلول یک باز ضعیف، توسط محلول  $HCl \ 0/1M$ ، pH محلول در نیمه راه تیتراسیون برابر ۹/۲۵ می گردد. در

صورتی که pH محلول در نقطه هم ارزی برابر ۵/۴۷ باشد، غلظت اولیه نمونه باز کدام است؟

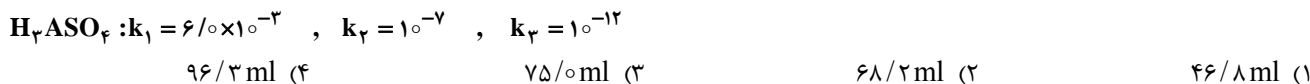
- (۱)  $0/025M$  (۲)  $0/04M$  (۳)  $0/25M$  (۴)  $0/4M$



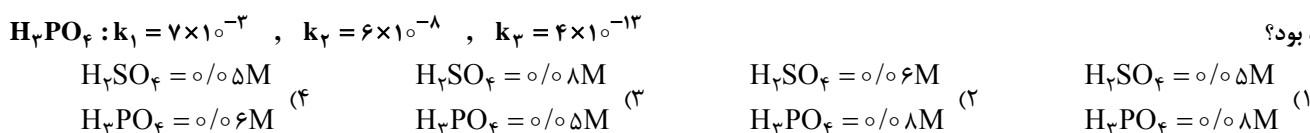
۱۲- ثابت تعادل واکنش زیر کدام است؟



۱۳- چند میلی‌لیتر از محلول  $0/1M$  NaOH باید به  $50\text{ml}$  از محلول  $0/1M$   $\text{H}_2\text{AsO}_4$  اضافه گردد تا محلولی با  $\text{pH} = 8/2$  به دست آید؟



۱۴- یک نمونه  $25\text{ml}$  از مخلوط دو اسید  $\text{H}_2\text{SO}_4$  و  $\text{H}_3\text{PO}_4$  برای رسیدن به نقطه پایان متیل اورانژ به  $45$  میلی‌لیتر از  $0/1M$  NaOH نیاز دارد. در صورتی که برای رسیدن به نقطه پایان فنل فتالین، به  $20$  میلی‌لیتر دیگر از NaOH نیاز داشته باشد، غلظت اسیدهای اولیه به چه صورت خواهد بود؟



۱۵- محلول استاندارد NaOH توسط  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  آلوده شده است. در تیتراسیون  $25/0\text{ml}$  از محلول  $0/1M$  HCl توسط محلول استاندارد، برای رسیدن به نقطه پایان شناساگرهای برموکروزول و فنل فتالین، به ترتیب  $12/25$  و  $12/27$  میلی‌لیتر از محلول استاندارد احتیاج است. تعداد میلی‌مول‌های NaOH و  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  مصرفی کدام‌اند؟



۱۶- حاصل اختلاط محلولی که نسبت  $0/6M$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  و نسبت به  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  است، برابر کدام نسبت زیر است؟



۱۷- خطای تیتراسیون  $50\text{ml}$  از محلول  $0/2M$  توسط  $0/1M$  HCl در حضور شناساگری با  $k_a = 5 \times 10^{-8}$  کدام است؟  $k_b \text{NH}_3 = 1/8 \times 10^{-5}$

(۱)  $-0/11\%$  (۲)  $-2/3\%$  (۳)  $+0/11\%$  (۴)  $+2/3\%$

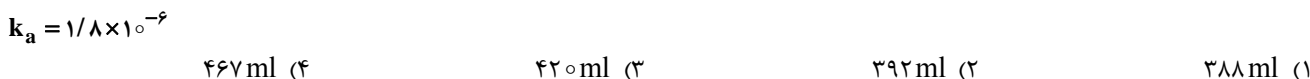
۱۸- در صورتی که ثابت تفکیک استیک اسید در حلال اتانول برابر  $2 \times 10^{-12}$  باشد،  $\text{pH}$  محلول  $0/1M$  از اسید، کدام است؟  $k_s = 8 \times 10^{-20}$

(۱)  $6/35$  (۲)  $9/12$  (۳)  $12/76$  (۴)  $14/89$

۱۹- استفاده از کدام یک از حلال‌های زیر جهت تیتراسیون آمینواسید گلیسین توسط محلول استاندارد یک باز، مناسب‌تر است؟

(۱) آب (۲) استیک اسید (۳) آمونیاک (۴) کلروفرم

۲۰- برای تهیه  $50\text{ml}$  از محلول بافر با  $\text{pH} = 4$ ، چه حجم از محلول  $0/2M$  از اسید HA باید با محلول  $0/5M$  NaOH مخلوط گردد؟





## فصل چهارم

## «رسوب‌ها»

کج مثال ۱: شستن رسوب‌ها با محلول الکترولیت منجر به .... می‌گردد.

(۱) کلونید شدن رسوب‌ها (۲) کاهش حلالیت رسوب‌ها (۳) افزایش جذب سطحی (۴) تجمع رسوب‌های کلونیدی

پاسخ: گزینه «۴» همان طور که در متن درس هم به طور مفصل اشاره شد، افزودن محلول الکترولیت به محلول حاوی رسوب‌های کلونیدی موجب تجمع آنها می‌گردد.

کج مثال ۲: کدامیک از عبارات زیر صحیح می‌باشد؟

(۱) هم رسوبی موجب بروز خطای مثبت در روشهای گراویمتری می‌گردد.

(۲) هم رسوبی باعث بروز خطای منفی در روشهای گراویمتری می‌گردد.

(۳) هم رسوبی پدیده‌ای مطلوب است، زیرا باعث می‌گردد تمام گونه‌های موجود در محلول رسوب کنند.

(۴) خطای ایجاد شده بر اثر هم رسوبی، به نوع گونه‌های موجود در محلول و گونه‌هایی که در هم رسوبی شرکت می‌کنند، بستگی دارد.

پاسخ: گزینه «۴» خطای هم رسوبی بستگی به نوع آنالیت و گونه مزاحم دارد. به عنوان مثال در فرآیند افزودن  $Cl^-$  به محلول  $Ag^+$  و تشکیل رسوب  $AgCl$ ، اگر کاتیون مزاحم دارای جرم مولکولی بالاتری نسبت به  $Ag^+$  بوده و بتواند با  $Cl^-$  تشکیل رسوب دهند و باعث آلودگی رسوب  $AgCl$  گردد، خطای مثبت ایجاد می‌کند چرا که این یون به جای  $Ag^+$  در ساختار  $AgCl$  قرار می‌گیرد. ولی اگر دارای جرم مولکولی کمتری نسبت به  $Ag^+$  باشد، باعث ایجاد خطای منفی می‌گردد.

کج مثال ۳: تعداد مولهای مورد نیاز از نمک  $NH_4Cl$  که بایستی به  $50\text{ ml}$  از محلول  $0.1\text{ M}$   $NH_3$  اضافه گردد، تا محلولی به وجود آید که در اثر

افزودن به  $100\text{ ml}$  از محلول  $0.2\text{ M}$   $MnCl_2$  رسوب  $Mn(OH)_2$  تشکیل نگردد، کدام است؟

(۱)  $23\text{ میلی مول}$  (۲)  $30\text{ میلی مول}$  (۳)  $20\text{ میلی مول}$  (۴)  $26\text{ میلی مول}$

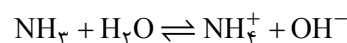
پاسخ: گزینه «۱» برای جلوگیری از تشکیل رسوب باید:



در اثر اختلاط دو محلول حجم کل برابر  $150\text{ ml}$  می‌گردد و داریم:

از رابطه مقابل، حداکثر غلظت  $(OH^-)$  در محیط برابر است با:

در اثر مخلوط کردن نمک  $NH_4Cl$  با محلول  $NH_3$  محلول بافری به وجود می‌آید که بر اساس آن داریم:



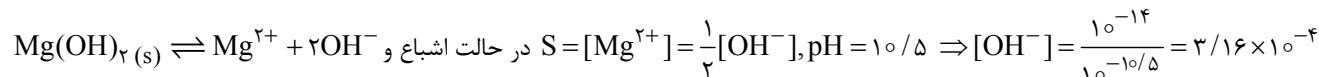
$$k_b = 1/8 \times 10^{-5} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{[NH_4^+](3/9 \times 10^{-6})}{0.1} \Rightarrow [NH_4^+] \approx 0.46\text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{mole } NH_4^+ = 0.46 \frac{\text{mole}}{\text{lit}} \times 50 \times 10^{-3} \text{ lit} = 23 \times 10^{-3} \text{ mole} = 23\text{ mmole}$$

کج مثال ۴: اگر  $pH$  محلول اشباع هیدروکسید منیزیم  $Mg(OH)_2$  برابر  $10/5$  باشد، حاصلضرب حلالیت این نمک کدام است؟

(۱)  $1/58 \times 10^{-11}$  (۲)  $3/16 \times 10^{-32}$  (۳)  $3/16 \times 10^{-11}$  (۴)  $6/3 \times 10^{-11}$

پاسخ: گزینه «۱» هدف این سوال به دست آوردن  $k_{sp}$  می‌باشد و برای این کار باید رابطه بین  $k_{sp}$  و غلظت یا حلالیت گونه‌ها را به صورت زیر نوشت:



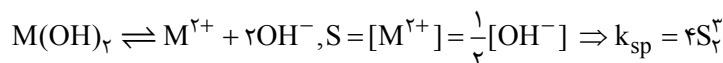
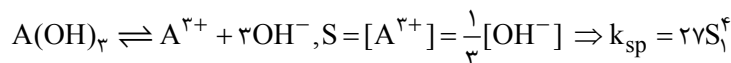
$$k_{sp} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 4S^3, S = \frac{1}{2}[OH^-] \Rightarrow k_{sp} = \frac{1}{4}[OH^-]^3 = \frac{1}{4}(3/16 \times 10^{-4})^3 = 1/58 \times 10^{-11}$$



مثال ۵: هیدروکسیدهای  $A(OH)_3$  و  $M(OH)_3$  دارای حاصلضرب حلالیت یکسان اند. در محلولهای اشباع هر یک از دو ترکیب، انحلال پذیری و pH به ترتیب به چه صورت است؟

- (۱)  $A(OH)_3$  بیش از  $M(OH)_3$  pH،  $M(OH)_3$  بالاتر است.  
 (۲)  $A(OH)_3$  بیش از  $M(OH)_3$  pH،  $A(OH)_3$  بالاتر است.  
 (۳)  $M(OH)_3$  بیش از  $A(OH)_3$  pH،  $M(OH)_3$  بالاتر است.  
 (۴)  $M(OH)_3$  بیش از  $A(OH)_3$  pH،  $A(OH)_3$  بالاتر است.

پاسخ: گزینه «۲» با مقایسه  $k_{sp}$  داریم:



$k_{sp}$  های دو رسوب برابر است ولی چون  $k_{sp}$  کوچکتر از یک است، واضح است که  $S_1 = \sqrt[4]{\frac{k_{sp}}{27}}$  از  $S_2 = \sqrt[4]{\frac{k_{sp}}{27}}$  بزرگتر است. در نتیجه  $S_1 > S_2$  می باشد. همچنین چون در محلول  $A(OH)_3$ ،  $[OH^-] = 3S_1$  و در  $M(OH)_3$ ،  $[OH^-] = 3S_2$  می باشد، pH محلول  $A(OH)_3$  نیز بالاتر است.

مثال ۶: نمک  $CaF_2$  در کدامیک از محلولهای زیر بیشترین حلالیت را دارد؟

- (۱)  $0.1M MgCl_2$  (۲)  $0.1M Al(NO_3)_3$  (۳)  $0.1M ZnCl_2$  (۴)  $0.1M KCl$

پاسخ: گزینه «۱» در اینجا ۴ محلول متفاوت داریم که قدرت یونی آنها با یکدیگر متفاوت است و ممکن است تصور گردد که عامل اصلی در حلالیت نمک نقش قدرت یونی است «اگر اینجور فکر کردید، پس طراح از شما زرنگ تر بود!!» البته این گفته صحیح است ولی اگر کمی به گزینه‌ها دقت کنید متوجه خواهید شد که در گزینه ۱، کاتیون  $Mg^{2+}$  حضور دارد و با حل شدن نمک  $CaF_2$  در  $MgCl_2$  محلول، تشکیل رسوب شناخته شده  $MgF_2$  به عنوان نیروی محرکه برای حل کردن بیشتر رسوب  $CaF_2$  خواهد بود، زیرا  $CaF_2(s) + Mg^{2+} \rightleftharpoons MgF_2 + Ca^{2+}$ . در باقی گزینه‌ها این اتفاق رخ نمی‌دهد.

مثال ۷: حلالیت کدامیک از نمک‌های زیر، در محلول حاوی الکترولیت  $NaCl$  افزایش بیشتری نشان می‌دهد؟

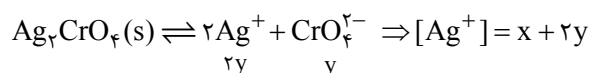
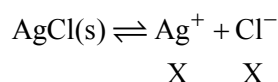
- (۱)  $AlPO_4$  (۲)  $AgCl$  (۳)  $BaSO_4$  (۴)  $Ba(IO_3)_2$

پاسخ: گزینه «۱» با توجه به دیگرام نشان داده شده در مطالب قبلی، با افزایش بار آنیون و کاتیون در یک نمک، حلالیت آن نمک در محلول حاوی یک الکترولیت مشخص، با افزایش غلظت الکترولیت، افزایش بیشتری نشان می‌دهد. به این ترتیب در مورد  $AlPO_4$  که در آن نسبت بار آنیون و کاتیون ۳:۳ می‌باشد، تأثیر الکترولیت در افزایش حلالیت بیشتر است.

مثال ۸: انحلال پذیری مولی  $AgCl$  و  $Ag_2CrO_4$  را در محلولی که نسبت به هر دو نمک اشباع شده است، به ترتیب کدام است؟ (از آبکافت یونها صرف نظر گردد).  $k_{sp} AgCl = 1/8 \times 10^{-10}$ ،  $k_{sp} Ag_2CrO_4 = 10^{-12}$

- (۱)  $10^{-3}$ ،  $5 \times 10^{-8}$  (۲)  $2 \times 10^{-4}$ ،  $4 \times 10^{-6}$  (۳)  $5 \times 10^{-8}$ ،  $10^{-3}$  (۴)  $4 \times 10^{-6}$ ،  $2 \times 10^{-4}$

پاسخ: گزینه «۱» در این مثال بین دو رسوب یون شرکت  $Ag$  وجود دارد و در نتیجه برای حل مساله باید از روابط موازنه جرم استفاده کرد.



- حال غلظت‌ها را در روابط  $k_{sp}$  جایگذاری می‌کنیم:

$$\begin{cases} k_{sp} AgCl = [Ag^+][Cl^-] = (x + 2y)(x) = 1/8 \times 10^{-10} \\ k_{sp} Ag_2CrO_4 = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = (x + 2y)^2(y) = 10^{-12} \end{cases}$$

برای حل معادلات می‌توان فرض کرد که  $x \gg 2y$  است و در نتیجه داریم:

$$\Rightarrow 2y \gg x \Rightarrow (2y)^2 y = 10^{-12} \Rightarrow y = 1/6 \times 10^{-3} \xrightarrow{\text{جابجگاری در رابطه}} x = 5/6 \times 10^{-8}, y = 1/6 \times 10^{-3} \gg 5/6 \times 10^{-8} = x \Rightarrow \text{فرض تایید شد.}$$

مثال ۹: مقادیر  $pCrO_4, pAg$  را بیابید، در صورتی که  $50 \text{ ml}$  از  $0.05 \text{ M}$   $AgNO_3$  و  $40 \text{ ml}$  از  $0.04 \text{ M}$   $Na_2CrO_4$  مخلوط شوند؟

$$k_{sp} Ag_2CrO_4 = 10^{-12}$$

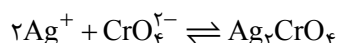
$$pCrO_4 = 3/6, pAg = 2/4 \quad (2)$$

$$pCrO_4 = 4/8, pAg = 2/4 \quad (1)$$

$$pCrO_4 = 2/4, pAg = 3/6 \quad (4)$$

$$pCrO_4 = 2/4, pAg = 4/8 \quad (3)$$

پاسخ: گزینه «۳» اولین قدم در حل این مساله محاسبه تعداد میلی مولهای هر یک از یونهای  $CrO_4^{2-}, Ag^+$  است. و سپس واکنش تشکیل رسوب

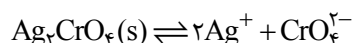


بین این یونها.

$\left\{ \begin{array}{l} \text{mmole } Ag^+ = 50 \times (0/5) = 2/5 \\ \text{mmole } CrO_4^{2-} = 40 \times (0/4) = 1/6 \end{array} \right. \Rightarrow$	آغاز	۲/۵	۱/۶	-	
	پایان	-	۰/۳۵	۱/۲۵	

براساس روابط بالا  $0.35 \text{ M}$   $CrO_4^{2-}$  به صورت اضافه در محلول وجود دارد و حجم نهایی محلول نیز  $90 \text{ mlit}$  است در نتیجه  $\frac{0.35}{90} = 3/9 \times 10^{-3} \text{ M}$

اما بر اثر تفکیک رسوب تشکیل شده، مقداری  $Ag^+$  تولید می‌گردد که از روی آن می‌توان به  $pAg$  پی برد. مقدار  $CrO_4^{2-}$  تولید شده از تفکیک رسوب



در مقابل مقدار مازاد آن در محلول ( $3/9 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) قابل صرف نظر کردن است.

$$2x \quad x$$

$$\Rightarrow k_{sp} = 10^{-12} = (2x)^2 (x + 3/9 \times 10^{-3}) \Rightarrow x = 8 \times 10^{-6} < 3/9 \times 10^{-3} \Rightarrow \text{فرض تایید شد}$$

$$\Rightarrow [Ag^+] = 2x = 1/6 \times 10^{-5} \Rightarrow pAg = 4/8, [CrO_4^{2-}] = 3/9 \times 10^{-3} \Rightarrow pCrO_4 = 2/4$$

مثال ۱۰: در محلول سیر شده از یدید جیوه ( $HgI_2$ ) و یدید سرب ( $PbI_2$ )، با فرض آنکه یونها هیدرولیز نگرند، کدام یک از گزینه‌ها صحیح است؟

$$[I^-] = \sqrt[3]{2(k_{sp1} + k_{sp2})} \quad (4) \quad [I^-] = \sqrt[3]{\frac{k_{sp1}}{4} + \frac{k_{sp2}}{4}} \quad (3) \quad [I^-] = \sqrt[3]{\frac{k_{sp1} + k_{sp2}}{4}} \quad (2) \quad [I^-] = \sqrt[3]{k_{sp1} + k_{sp2}} \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۴» مطابق مثالهای قبل با استفاده از روابط موازنه جرم داریم:

$$HgI_2(s) \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2I^- \quad k_{sp1} = [Hg^{2+}][I^-]^2$$

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2I^- \quad k_{sp2} = [Pb^{2+}][I^-]^2$$

$$\Rightarrow [I^-] = 2\left(\frac{k_{sp1}}{[I^-]^2} + \frac{k_{sp2}}{[I^-]^2}\right) \Rightarrow [I^-]^3 = 2(k_{sp1} + k_{sp2}) \Rightarrow [I^-] = \sqrt[3]{2(k_{sp1} + k_{sp2})}$$

مثال ۱۱: با تغییر pH محلول، حلالیت رسوب  $CaC_2O_4$  را به  $\frac{1}{4}$  مقدار اولیه رسانده‌ایم، مقدار  $\alpha_2$  آن چگونه تغییر می‌کند؟

$$k_{sp} CaC_2O_4 = 1/3 \times 10^{-9} \quad H_2C_2O_4: k_{a1} = 3/8 \times 10^{-2}, k_{a2} = 5/0 \times 10^{-5}$$

$$\frac{1}{16} \quad (4) \quad \text{برابر شده است.}$$

$$4 \quad (3) \quad \text{برابر شده}$$

$$16 \quad (2) \quad \text{برابر شده}$$

$$\frac{1}{4} \quad (1) \quad \text{برابر شده}$$

پاسخ: گزینه «۲» با توجه به رابطه اثبات شده در بالا، حل مساله فوق بسیار آسان می‌گردد.

$$\alpha_2 = \frac{[C_2O_4^{2-}]}{[C_2O_4^{2-}]_0}, CaC_2O_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}, k_{sp} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}]$$



$$\Rightarrow k_{sp} = \underbrace{[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}]}_{S^2} \cdot \alpha_{C_2O_4^{2-}} \Rightarrow S = \sqrt{\frac{k_{sp}}{\alpha_{C_2O_4^{2-}}}} \Rightarrow \frac{S'}{S} = \sqrt{\frac{\alpha_{C_2O_4^{2-}}}{\alpha_{C_2O_4^{2-}}'}}$$

$$S' = \frac{1}{4} S \Rightarrow \frac{1}{4} = \sqrt{\frac{\alpha_{C_2O_4^{2-}}}{\alpha_{C_2O_4^{2-}}'}} \Rightarrow \alpha_{C_2O_4^{2-}}' = 16\alpha_{C_2O_4^{2-}}$$

چون ذکر شد که حلالیت به  $\frac{1}{4}$  مقدار اولیه رسیده است، خواهیم داشت:

$$k_{sp} : 1/3 \times 10^{-9}$$

کمال مثال ۱۲: انحلال مولی  $CaC_2O_4$  را در محلولی که  $[H^+] = 1/2 \times 10^{-4} M$  است، چقدر است؟

$$H_2C_2O_4 : k_1 = 3/8 \times 10^{-2}, k_2 = 5 \times 10^{-5}$$

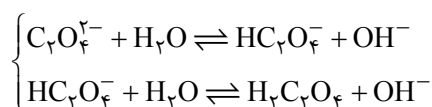
$$8/4 \times 10^{-4} \quad (4)$$

$$3/6 \times 10^{-5} \quad (3)$$

$$4/2 \times 10^{-4} \quad (2)$$

$$6/7 \times 10^{-5} \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۱» تعادلات مقابل در اثر تفکیک رسوب و  $k_{sp} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = S^2$   $CaC_2O_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$  به دنبال آن هیدرولیز آنیون آن در محلول رخ می‌دهد. با استفاده از تعادلات جرم و پروتون می‌توان نشان داد که:



که  $S = \sqrt{k_{sp} \left(1 + \frac{[H^+]}{k_2} + \frac{[H^+]^2}{k_1 k_2}\right)}$  و با توجه به اینکه  $[H^+] = 1/2 \times 10^{-4} M$  خواهیم داشت:

$$S = \sqrt{1/3 \times 10^{-9} \left(1 + \frac{1/2 \times 10^{-4}}{5 \times 10^{-5}} + \frac{(1/2 \times 10^{-4})^2}{(3/8 \times 10^{-2})(5 \times 10^{-5})}\right)} = 6/7 \times 10^{-5} \frac{\text{mole}}{\text{lit}}$$

انحلال مولی با در نظر گرفتن هیدرولیز در pH فوق برابر  $6/7 \times 10^{-5}$  مولار است، در حالی که بدون هیدرولیز برابر  $3/6 \times 10^{-5}$  است. یعنی در حضور هیدرولیز حدود ۲ برابر شده است.

کمال مثال ۱۳: در ۱۰۰ ml از محلول با غلظت ۰/۱ M نسبت به  $Zn^{2+}$  درجه pH ای ۹۹٪ به صورت هیدروکسید رسوب می‌کند؟  $k_{sp} = 4 \times 10^{-16}$

$$6/5 \quad (4)$$

$$8/3 \quad (3)$$

$$5/7 \quad (2)$$

$$(1) \text{ رسوب تشکیل نمی‌گردد}$$

پاسخ: گزینه «۳» وقتی ۹۹٪ از یون  $Zn^{2+}$  رسوب می‌کند یعنی ۱٪ یا معادل  $10^{-2}$  برابر مقدار اولیه آن هنوز رسوب نکرده است و با توجه به مقدار اولیه  $Zn^{2+}$  داریم.  $[Zn^{2+}] = 10^{-2} (10^{-2}) = 10^{-4} M$  باقی مانده

$$k_{sp} = [Zn^{2+}][OH^-]^2 = 4 \times 10^{-16} \Rightarrow [OH^-]^2 = \frac{4 \times 10^{-16}}{10^{-4}} = 4 \times 10^{-12} \Rightarrow [OH^-] = 2 \times 10^{-6} \Rightarrow pOH = 5/7, pH = 8/3$$

کمال مثال ۱۴: برای جداسازی انتخابی  $Cd^{2+}$  از  $Tl^+$  در یک محلول  $10^{-2} M$  از هر کدام، به کمک ته‌نشین  $CdS$  به وسیله  $(0/1M)H_2S$ ، pH مناسب عبارت است از:

$$(CdS, k_{sp} = 10^{-26/1}), (Tl_2S, k_{sp} = 10^{-20/3}), (H_2S : pK_{a_1} = 7, pK_{a_2} = 13)$$

$$pH \text{ مناسب وجود ندارد.} \quad (4)$$

$$4/0 \quad (3)$$

$$1/5 \quad (2)$$

$$0/5 \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۲»

$$CdS(s) \rightleftharpoons Cd^{2+} + S^{2-} \Rightarrow [Cd^{2+}] = [S^{2-}] \Rightarrow k_{sp} = S^2, S = \sqrt{k_{sp}} = \sqrt{10^{-26/1}} = 8/91 \times 10^{-14}$$

$$Tl_2S(s) \rightleftharpoons 2Tl^+ + S^{2-} \Rightarrow \frac{1}{2}[Tl^+] = [S^{2-}] \Rightarrow k_{sp} = 4S^3, S = \sqrt[3]{\frac{k_{sp}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-20/3}}{4}} = 1/0.78 \times 10^{-7}$$

همان طور که مشخص است انحلال پذیری  $CdS$  بسیار کمتر از  $Tl_2S$  است و در نتیجه ابتدا رسوب می‌کند. لازم به ذکر است که برای آنکه گونه دارای انحلال پذیری کمتری است، همواره نیاز نیست که محاسبات فوق را انجام دهیم، بلکه با توجه به رابطه  $S, k_{sp}$  می‌توان به راحتی این موضوع را تشخیص داد. جداسازی انتخابی یعنی ۹۹/۹۹٪ از گونه رسوب کند و غلظت آن به  $10^{-4}$  برابر غلظت ابتدایی آن برسد.

$$[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-2} (10^{-4}) = 10^{-6} \text{ M}$$

$$k_{\text{sp}} \text{ CdS} = 10^{-26/1} = (10^{-6} \text{ M})[\text{S}^{2-}] \Rightarrow [\text{S}^{2-}] = 7/94 \times 10^{-21}, [\text{S}^{2-}] = \frac{k_1 k_2 [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}, k_1 = 10^{-7}, k_2 = 10^{-13}$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+]^2 = \frac{10^{-20} (0/1)}{7/94 \times 10^{-21}} \Rightarrow [\text{H}^+]^2 = 0/126 \Rightarrow [\text{H}^+] = 0/355 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 0/45 \approx 0/5$$

pH ای که در آن  $\text{Cd}^{2+}$  به طور کامل رسوب می کند.

$$\text{TI}_2\text{S} \quad k_{\text{sp}} \text{ TI}_2\text{S} = \frac{10^{-20/3}}{10^4} = 5/01 \times 10^{-17} \Rightarrow [\text{H}^+]^2 = \frac{10^{-21}}{5/01 \times 10^{-17}} \approx 2 \times 10^{-5}$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = 4/47 \times 10^{-3} \Rightarrow \text{pH} = 2/35 \quad \text{TI}_2\text{S} \text{ لازم جهت رسوب کردن}$$

صحیح ترین گزینه ۲ است که pH آن کمتر از pH لازم برای رسوب دهی  $\text{TI}^+$  است چون با افزایش pH غلظت  $[\text{S}^{2-}]$  افزایش می یابد، در نتیجه سرعت رسوب دهی  $\text{Cd}^{2+}$  نیز در این pH نسبت به pH = 0/5 افزایش می یابد.

کله مثال ۱۵: محلولی محتوی  $0/05 \text{ M X}^{2+}$  و  $0/05 \text{ M Zn}^{2+}$  تا غلظت  $[\text{H}^+] = 0/2 \text{ M}$  اسیدی می شود و با  $\text{H}_2\text{S}$  اشباع می گردد. کمترین مقدار

نسبت  $\frac{k_{\text{sp}}(\text{XS})}{k_{\text{sp}}(\text{ZnS})}$  بایستی چقدر باشد تا بتوان  $\text{Zn}^{2+}$  را بدون هم رسوبی  $\text{X}^{2+}$  تا ۹۹/۹۹٪ رسوب داد؟ ( $\text{H}_2\text{S} : \text{pk}_1 = 7, \text{pk}_2 = 13$ )

$$1/0 \times 10^{12} \quad (4) \quad 1/0 \times 10^8 \quad (3) \quad 1/0 \times 10^4 \quad (2) \quad 1/0 \times 10^2 \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۲» پس از اشباع شدن محلول توسط  $\text{H}_2\text{S}$ ، تنها یک غلظت از  $\text{S}^{2-}$  می تواند در محلول وجود داشته باشد که ناشی از تفکیک دو رسوب  $\text{ZnS}$ ،  $\text{XS}$  است. در نتیجه داریم:

$$\begin{cases} \text{ZnS(S)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} & k_{\text{sp}} = [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] \\ \text{XS(S)} \rightleftharpoons \text{X}^{2+} + \text{S}^{2-} & k_{\text{sp}} = [\text{X}^{2+}][\text{S}^{2-}] \end{cases} \Rightarrow \frac{k_{\text{sp}} \text{ ZnS}}{k_{\text{sp}} \text{ XS}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}]}{[\text{X}^{2+}][\text{S}^{2-}]} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{X}^{2+}]}$$

برای آنکه  $\text{Zn}^{2+}$  به صورت ۹۹/۹۹٪ رسوب کند، غلظت آن باید به ۰/۰۱٪ یا  $10^{-4}$  برابر غلظت اولیه آن برسد. در این حالت داریم:

$$[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-4} (0/05 \text{ M}) = 5 \times 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow \frac{k_{\text{sp}}(\text{XS})}{k_{\text{sp}}(\text{ZnS})} = \frac{5 \times 10^{-2} \text{ M}}{5 \times 10^{-6} \text{ M}} = 10^4$$

کله مثال ۱۶: در مخلوطی که شامل  $\text{Zn}^{2+}$ ،  $\text{Sn}^{2+}$  می باشد و نسبت به هر یک از آنها  $0/01 \text{ M}$  است، در چه گستره ای از pH، جداسازی کمی  $\text{Zn}^{2+}$  به وسیله  $\text{H}_2\text{S}$  امکان پذیر است؟

(غلظت  $\text{H}_2\text{S}$  در حالت اشباع  $0/1 \text{ M}$ ،  $k_1 = 10^{-8}$ ،  $k_2 = 10^{-13}$  و  $k_{\text{sp}} \text{ ZnS} = 10^{-23}$ ،  $k_{\text{sp}} \text{ SnS} = 10^{-26}$ )

$$3/5 \leq \text{pH} \leq 4 \quad (1) \quad 4 \leq \text{pH} \leq 4/5 \quad (2)$$

$$3 \leq \text{pH} \leq 4/5 \quad (3) \quad (4) \text{ جداسازی امکان پذیر نیست.}$$

پاسخ: گزینه «۴» در ابتدا باید مشخص کرد که کدامیک از دو گونه ابتدا رسوب می کند و در نتیجه دارای حلالیت کمتری است.

$$\text{ZnS(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} \quad k_{\text{sp}} = [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}], \text{S} = [\text{S}^{2-}] = [\text{Zn}^{2+}] \Rightarrow k_{\text{sp}} = \text{S}^2 = 10^{-23} \Rightarrow \text{S} = 3/16 \times 10^{-12}$$

$$\text{SnS(s)} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + \text{S}^{2-} \quad k_{\text{sp}} = [\text{Sn}^{2+}][\text{S}^{2-}], \text{S} = [\text{Sn}^{2+}] = [\text{S}^{2-}] \Rightarrow k_{\text{sp}} = \text{S}^2 = 10^{-26} \Rightarrow \text{S} = 10^{-13}$$

با توجه به مقادیر حلالیت دو گونه، ابتدا  $\text{Sn}^{2+}$  رسوب می کند (البته بدون نیاز به محاسبات هم می شد به طور ذهنی به این مطلب پی برد).

در حالتی که  $\text{Sn}^{2+}$  به صورت کمی رسوب کند یعنی غلظت آن به ۰/۰۱٪ مقدار اولیه آن یا  $10^{-4}$  برابر برسد. در این حالت:

$$[\text{Sn}^{2+}] = 10^{-4} (0/01) = 10^{-6} \text{ M}$$

$$k_{\text{sp}} \text{ ZnS} = 10^{-23} = [\text{Sn}^{2+}][\text{S}^{2-}] \Rightarrow 10^{-23} = (10^{-6})^2 [\text{S}^{2-}] \Rightarrow [\text{S}^{2-}] = 10^{-14}, k_1 k_2 = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$



$$\Rightarrow 10^{-8} \times 10^{-13} = 10^{-21} = \frac{[H^+]^2 (10^{-14})}{0/1} \Rightarrow [H^+] = 10^{-4} \Rightarrow pH = 4 \Rightarrow$$

pH زمانی که  $Sn^{2+}$  به طور کامل رسوب کند

pH در لحظه‌ای که ZnS شروع به رسوب کند:

$$k_{sp} ZnS = 10^{-23} = [Zn^{2+}][S^{2-}] \Rightarrow 10^{-23} = (0/01)[S^{2-}] \Rightarrow [S^{2-}] = 10^{-21}$$

مقدار  $S^{2-}$  مورد نیاز برای شروع رسوب دهی ZnS کمتر از مقداری است که در پایان رسوب دهی  $Sn^{2+}$  وجود داشت و در نتیجه قبل از اینکه  $Sn^{2+}$  به طور کامل رسوب کند،  $Zn^{2+}$  شروع به رسوب کردن کرده و جداسازی دو یون امکان پذیر نمی‌باشد.

مثال ۱۷: بعد از اینکه  $AgCl$  ۱۴۳۳gr با  $50\text{ml}$  محلول  $1/5M$   $Na_2CO_3$  واکنش داد، معلوم شد که محلول محتوی  $Cl^-$   $0/0026 \frac{gr}{L}$  است. حاصلضرب انحلال  $AgCl$  کدام است؟

$$M_w Cl^- = 35/5 \frac{gr}{mol}$$

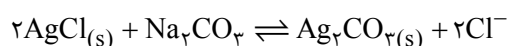
$$1/7 \times 10^{-10} \quad (4)$$

$$6/2 \times 10^{-10} \quad (3)$$

$$8/1 \times 10^{-11} \quad (2)$$

$$1/1 \times 10^{-11} \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۴» معادله واکنش  $AgCl$  و  $Na_2CO_3$  به صورت زیر است.



که ثابت تعادل واکنش فوق برابر  $k = \frac{[Cl^-]^2}{[CO_3^{2-}]}$  می‌باشد.

$$[Cl^-] = \frac{0/0026 \frac{gr}{L}}{35/5 \frac{gr}{mole}} = 7/32 \times 10^{-5} M$$

غلظت  $Cl^-$  در این حالت از تقسیم غلظت وزنی آن بر جرم مولکول آن بدست می‌آید.

و غلظت  $CO_3^{2-}$  برابر  $1/5M$   $[CO_3^{2-}] = 1/5 - (7/32 \times 10^{-5} / 2) \approx 1/5M$  می‌باشد.

اگر صورت و مخرج ثابت تعادل را در  $[Ag^+]^2$  ضرب کنیم، داریم:

$$k = \frac{[Cl^-]^2 [Ag^+]^2}{[CO_3^{2-}] [Ag^+]^2} = \frac{(k_{sp} AgCl)^2}{k_{sp} Ag_2CO_3} = \frac{[Cl^-]^2}{[CO_3^{2-}]} \Rightarrow \frac{(k_{sp} AgCl)^2}{8/2 \times 10^{-12}} = \frac{(7/32 \times 10^{-5})^2}{1/5} \Rightarrow k_{sp} AgCl = 1/7 \times 10^{-10}$$

مثال ۱۸:  $50\text{ml}$  محلول  $0/1M$   $NaX$  با محلول  $AgNO_3$  با غلظت  $0/1M$  تیترو می‌گردد. وقتی که  $49/9\text{ml}$  تیترانت اضافه شد، واکنش کامل می‌گردد و  $pX$  با افزایش  $0/2\text{ml}$  تیترانت اضافی ۳ واحد افزایش می‌یابد. مقدار ثابت حاصلضرب حلالیت  $(k_{sp} AgX)$  چقدر است؟

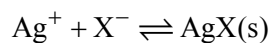
$$1 \times 10^{-11} \quad (4)$$

$$2 \times 10^{-12} \quad (3)$$

$$4/5 \times 10^{-11} \quad (2)$$

$$9/2 \times 10^{-12} \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۴» در هنگامی که واکنش تیتراسیون متوقف می‌گردد غلظت  $X^-$  باقیمانده برابر است با:



$$[X^-] = \frac{(50 \times 0/1) \text{mmole} - 49/9(0/1) \text{mmole}}{50 + 49/9} = 10^{-4} M \Rightarrow pX = 4$$

اگر  $0/2\text{ml}$  از تیترانت اضافه کنیم از نقطه هم ارزی عبور می‌کنیم (چون  $V_{eq} = 50\text{ml}$   $50/1\text{ml}$  از تیترانت اضافه کردیم). در این حالت مازاد

$$[Ag^+] = \frac{(0/1\text{ml})(0/1M)}{100/1} = 10^{-4} M$$

$Ag^+$  در محلول حضور دارد که غلظت آن برابر است با:

در این نقطه  $[X^-] = 10^{-4} M$ ,  $pX = 4 + 3 = 7$  در نتیجه داریم:

$$AgX(s) \rightleftharpoons Ag^+ + X^- \quad k_{sp} = [Ag^+][X^-] \Rightarrow k_{sp} = (10^{-4})(10^{-7}) = 10^{-11}$$

مثال ۱۹: محلول  $\text{NaCl}$   $0.1\text{M}$  با محلول استاندارد  $\text{AgNO}_3$   $0.100\text{M}$  در حضور  $\text{Na}_2\text{X}$  به عنوان شناساگر تیترومی گردد.  $[\text{X}^{2-}]$  بایستی چقدر باشد تا رسوب دادن  $\text{Ag}_2\text{X}$  در نقطه هم ارزی شروع به تشکیل شدن کند؟

$$k_{sp} \text{Ag}_2\text{X} = 2/1 \times 10^{-14}$$

$$k_{sp} \text{AgCl} = 1/8 \times 10^{-10}$$

$$1/8 \times 10^{-4} \quad (4)$$

$$2/1 \times 10^{-5} \quad (3)$$

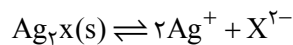
$$1/17 \times 10^{-4} \quad (2)$$

$$2/1 \times 10^{-4} \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۲» تشکیل رسوب  $\text{Ag}_2\text{X}$  در نقطه هم ارزی نشانه پایان تیتراسیون است. در نقطه هم ارزی غلظت  $\text{Ag}^+$  در محلول برابر است با:

$$\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \quad [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \Rightarrow k_{sp} = [\text{Ag}^+]^2, [\text{Ag}^+] = \sqrt{1/8 \times 10^{-10}} = 1/34 \times 10^{-5}$$

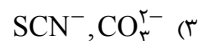
و برای رسوب شناساگر، رابطه  $k_{sp}$  به صورت زیر می‌باشد. اگر از تغییرات حجم محلول در اثر افزودن تیترانت صرف نظر گردد، غلظت  $\text{Ag}^+$  که باید در رابطه  $k_{sp}$  مقابل جایگذاری شود برابر غلظت  $\text{Ag}^+$  ناشی از تفکیک رسوب  $\text{AgCl}$  می‌باشد.



$$k_{sp} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{X}^{2-}]$$

$$[\text{Ag}^+] = (1/34 \times 10^{-5}) \Rightarrow [\text{X}^{2-}] = \frac{k_{sp}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{2/1 \times 10^{-14}}{(1/34 \times 10^{-5})^2} = 1/17 \times 10^{-4}$$

مثال ۲۰: از روش موهر برای تشخیص نقطه پایان کدام یک از گونه‌های زیر نمی‌توان استفاده کرد؟



پاسخ: گزینه «۴» از روش موهر برای تشخیص نقطه پایان یونهای  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{I}^-$  نمی‌توان استفاده کرد. آنیون‌های کربنات ( $\text{CO}_3^{2-}$ )، اگسالات ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ )، به دلیل خنثی بودن محیط تیتراسیون در روش موهر، قابلیت تشکیل نمک‌های نقره و ایجاد مزاحمت در خلال تیتراسیون را ندارند. این گونه‌ها تنها در محیط اسیدی مانند شرایط تیتراسیون در روش ولهارد قابلیت تشکیل نمک و ایجاد مزاحمت را ندارند.

مثال ۲۱: اگر  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  در نقطه پایانی روش موهر برابر  $5 \times 10^{-4}\text{M}$  باشد،  $[\text{Cl}^-]$  در نقطه پایان تیتراسیون چقدر است؟

$$k_{sp} \text{AgCl} = 1/8 \times 10^{-10}$$

$$k_{sp} \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 10^{-12}$$

$$6 \times 10^{-6}\text{M} \quad (4)$$

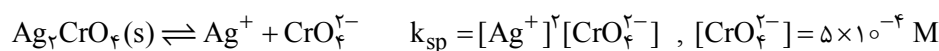
$$4 \times 10^{-6}\text{M} \quad (3)$$

$$4 \times 10^{-5}\text{M} \quad (2)$$

$$2 \times 10^{-5}\text{M} \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۳» در روش موهر: همانطور که گفته شده نقطه پایان زمانی فرا می‌رسد که اولین قطرات از مازاد  $\text{Ag}^+$  با  $\text{CrO}_4^{2-}$  تولید رسوب

قرمز آجری  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  کند. در این حالت داریم:



$$\Rightarrow [\text{Ag}^+]^2 = \frac{k_{sp} \text{Ag}_2\text{CrO}_4}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{10^{-12}}{5 \times 10^{-4}} = 2 \times 10^{-9}, [\text{Ag}^+] = \sqrt{2 \times 10^{-9}} = 4/17 \times 10^{-5}$$

$$\xrightarrow{\text{جایگذاری } [\text{Ag}^+] \text{ در رابطه } k_{sp} \text{AgCl}} [\text{Cl}^-] = \frac{k_{sp} \text{AgCl}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1/8 \times 10^{-10}}{4/17 \times 10^{-5}} = 4 \times 10^{-6}\text{M}$$



مثال ۲۲: محلول حاوی  $I^-$ ،  $Br^-$  است که غلظت هر یک  $0.1M$  است این محلول را به وسیله محلول  $Ag^+$  سنجش می‌کنیم. در شرایطی که  $pI = 13/3$ ،  $pAg = 2/7$  می‌باشد سنجش را متوقف می‌کنیم. در این شرایط:

$$k_{sp} AgBr = 10^{-12/7}$$

$$k_{sp} AgI = 10^{-16}$$

(۲) ۱٪ بعد از دومین نقطه هم ارزی

(۱) نقطه هم ارزی (اکی والان) اول

(۴) ۱٪ بعد از اولین نقطه هم ارزی

(۳) دومین نقطه هم ارزی

پاسخ: گزینه «۲» برای یافتن گزینه صحیح در این سوال بهتر است که تک تک گزینه‌ها را امتحان کنیم. در نقطه هم ارزی اول  $[Ag^+] = [I^-]$

بوده و در نتیجه  $pAg = pI$  که با گفته مسئله در تناقض است. در نقطه هم ارزی دوم نیز  $[Ag^+] = [Br^-] = \sqrt{10^{-12/6}}$  بوده که  $pAg$  آن یقیناً بالاتر از  $2/7$  است. همچنین بین نقطه هم ارزی اول و دوم نیز  $pAg$  بسیار بالاتر از مقدار  $2/7$  است، زیرا که  $Ag^+$  اضافه شده در محلول در اثر تشکیل رسوب  $AgBr$  مصرف می‌گردد و مقدار آن بسیار ناچیز است. همچنین بعد از نقطه هم ارزی دوم که مازاد  $Ag^+$  در محلول وجود دارد، غلظت آن بالاتر رفته و  $pAg$  آن کاهش می‌یابد. در نتیجه تنها حالتی که در آن  $pI = 13/3$  و  $pAg = 2/7$  باشد بعد از نقطه هم ارزی دوم است.

مثال ۲۳: در تیتراسیون  $100$  میلی لیتر محلول حاوی  $KSCN$  و  $KBr$  که نسبت به هر دو  $0.1M$  است، از محلول  $AgNO_3$  استفاده می‌شود، غلظت  $SCN^-$ ،  $Br^-$  بعد از ریختن  $200$  میلی لیتر  $AgNO_3$ ، به ترتیب برابر است با:

$$k_{sp} AgSCN = 1/1 \times 10^{-12}$$

$$k_{sp} AgBr = 5/2 \times 10^{-13}$$

$$2/89 \times 10^{-7}, 5/0 \times 10^{-6} \quad (2)$$

$$1/05 \times 10^{-6}, 5/0 \times 10^{-7} \quad (1)$$

$$8/6 \times 10^{-7}, 4/1 \times 10^{-7} \quad (4)$$

$$2/89 \times 10^{-6}, 1/37 \times 10^{-6} \quad (3)$$

پاسخ: گزینه «۱» چون  $100$  ml محلول نسبت به هر یک از یونها  $0.1M$  است، با اضافه کردن  $200$  ml از  $AgNO_3$  با غلظت برابر هر یک از یونها، در واقع در نقطه هم ارزی دوم قرار داریم. با توجه به مقادیر  $k_{sp}$  دو رسوب به راحتی می‌توان پی برد که ابتدا  $AgBr$  رسوب می‌کند، چرا که حالیت آن کمتر است. غلظت  $SCN^-$  در نقطه هم ارزی دوم از روی  $k_{sp}$  آن قابل محاسبه است.

$$k_{sp} AgSCN = [Ag^+][SCN^-], [Ag^+] = [SCN^-] \Rightarrow [SCN^-] = \sqrt{k_{sp}}$$

$$\Rightarrow [SCN^-] = \sqrt{1/1 \times 10^{-12}} \Rightarrow [SCN^-] = [Ag^+] = 1/05 \times 10^{-6} M$$

با قرار دادن  $[Ag^+]$  در معادله مربوط به  $k_{sp}$  آن به راحتی غلظت  $Br^-$  را بدست آورد.

$$k_{sp} AgBr = [Ag^+][Br^-] \Rightarrow [Br^-] = \frac{5/2 \times 10^{-13}}{1/05 \times 10^{-6}} = 5 \times 10^{-7}$$

مثال ۲۴:  $pI, pCl$  به ترتیب از راست به چپ، در محلولی که از اختلاط  $25$  ml از  $0.2M NaCl$ ،  $5$  ml از  $0.4M NaI$ ،  $5$  ml از  $0.5M AgNO_3$  بدست می‌آید، کدام است؟

$$k_{sp} AgI = 8 \times 10^{-17}$$

$$k_{sp} AgCl = 1/8 \times 10^{-10}$$

$$7/25, 2/4 \quad (4)$$

$$8/05, 1/7 \quad (3)$$

$$1/7, 8/05 \quad (2)$$

$$2/4, 7/25 \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۳» با توجه به اینکه انحلال پذیری  $AgI$  کمتر از  $AgCl$  است،  $AgI$  ابتدا رسوب می‌کند. با توجه به تعداد میلی مولهای گونه‌ها، تمام  $I^-$  و  $5$  میلی مول از  $Cl^-$  در واکنش تشکیل رسوب شرکت می‌کند.

$$\begin{cases} \text{mmole } I^- = 5 \times 0.4 = 20 \\ \text{mmole } Cl^- = 25 \times 0.3 = 7.5 \\ \text{mmole } Ag^+ = 5 \times 0.5 = 25 \end{cases}$$

$$\text{mmole } Cl^- = 7.5 - 5 = 2.5 \quad \text{باقیمانده}$$

$$V_{\text{کل}} = 125 \text{ ml} \Rightarrow [Cl^-] = \frac{2.5 \text{ mmole}}{125 \text{ mlit}} = 0.02 M \Rightarrow pCl = 1/7$$

$$k_{sp} AgCl = [Ag^+][Cl^-] \Rightarrow [Ag^+] = \frac{1/8 \times 10^{-10}}{0.02} = 9 \times 10^{-9} M \Rightarrow pAg = 8/04$$

$$\xrightarrow{\text{جایگذاری غلظت } [Ag^+]} [I^-] = \frac{k_{sp} AgI}{[Ag^+]} = \frac{8/10^{-17}}{9 \times 10^{-9}} = 8/89 \times 10^{-9} \Rightarrow pI = 8/05$$



کله مثال ۲۵: اگر ۵۰ ml از محلول  $\text{NaCl}$  ۰/۱M با  $\text{AgNO}_3$  ۰/۱M تیتراژ گردد و از شناساگر با  $pCl = 4/2$  استفاده شود، درصد خطای

تیتراسیون چقدر است؟  
 (۱) ۰/۲۳% (۲) ۰/۴۷% (۳) ۰/۴۷% (۴) ۰/۲۳%  
 $k_{sp} \text{AgCl} = 1/8 \times 10^{-10}$

پاسخ: گزینه «۳» با توجه به داده‌های مسئله، شناساگر زمانی نقطه پایانی را مشخص می‌کند که  $pCl = 4/2$  باشد. به این ترتیب داریم:

غلظت  $\text{Cl}^-$  در نقطه پایانی:  $pCl = 4/2 \Rightarrow [\text{Cl}^-] = 10^{-4/2} = 6 \times 10^{-5}$

غلظت  $\text{Cl}^-$  در نقطه هم ارزی نیز به راحتی از رابطه  $k_{sp}$  بدست می‌آید زیرا که:

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = \sqrt{k_{sp}} = \sqrt{1/8 \times 10^{-10}} \Rightarrow [\text{Cl}^-]_{eq} = 1/34 \times 10^{-5} \text{ M}$$

درصد خطای نسبی نیز از اختلاف غلظت‌ها تقسیم بر غلظت کل یا ابتدایی  $[\text{Cl}^-]$  بدست می‌آید.

$$\%e = \frac{[\text{Cl}^-]_{en} - [\text{Cl}^-]_{eq}}{[\text{Cl}^-]_{\text{ابتدایی}}} \times 100 = \frac{(6 \times 10^{-5} - 1/34 \times 10^{-5}) \text{ M}}{0/1 \text{ M}} \times 100 = 0/47$$

کله مثال ۲۶: می‌خواهیم محلولی که شامل یون کلرید و نمک  $\text{NaX}$  است را به وسیله محلول استاندارد  $\text{AgNO}_3$  ۰/۱M تیتراژ کنیم. با فرض آنکه حجم نهایی محلول ۱۰۰ ml باشد. حداکثر مقداری از نمک  $\text{NaX}$  که می‌تواند در این محلول وجود داشته باشد، بدون آنکه هیچ مزاحمتی در تیتراسیون یون

کلرید ایجاد کند، چقدر است؟  
 $k_{sp} \text{AgCl} = 1/8 \times 10^{-10}$ ,  $k_{sp} \text{AgX} = 1/34 \times 10^{-5}$ ,  $M_w \text{NaX} = 120$

(۱) ۱۴ mgr (۲) ۱۰ mgr (۳) ۱۲ mgr (۴) ۱۳ mgr

پاسخ: گزینه «۳»

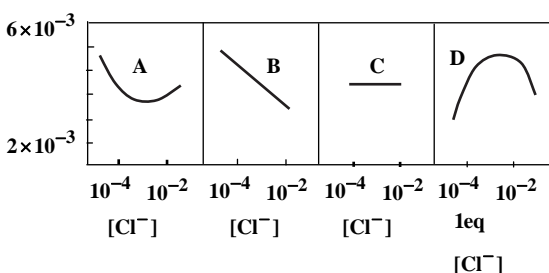
عدم مزاحمت یون  $X^-$  در خلال تیتراسیون یون کلرید به معنی آن است که خطای تیتراسیون صفر باشد، یعنی در نقطه هم ارزی یون کلرید، هنوز یون  $X^-$  رسوب نکرده باشد. غلظت یون کلرید در نقطه هم ارزی برابر  $[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = \sqrt{k_{sp}} = \sqrt{1/8 \times 10^{-10}} = 1/34 \times 10^{-5}$  می‌باشد. و در این

نقطه ماکزیمم مقدار غلظت یون  $X^-$  برابر  $X^- = \frac{k_{sp} \text{AgX}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1/34 \times 10^{-5}}{1/34 \times 10^{-5}} = 10^{-3} \text{ M}$  می‌باشد. با توجه به اینکه حجم کل محلول برابر ۱۰۰ ml است.

تعداد میلی مولهای  $X^-$  برابر  $100 \times 10^{-3} = 0/1 \text{ mmole}$  می‌باشد و در نتیجه وزن آن برابر است با:

$$\text{mgr } X^- = 0/1 \text{ mmole} \times \frac{120 \text{ gr}}{1 \text{ mole}} = 12 \text{ mgr}$$

کله مثال ۲۷: با در نظر گرفتن اثر یون مشترک در حلالیت رسوب‌ها، کدام یک از منحنی‌های زیر برای حلالیت نقره کلرید در حضور یون کلرید صادق است؟ (سراسری ۷۶)

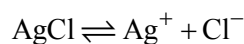


(۱) A

(۲) B

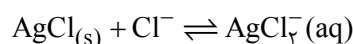
(۳) C

(۴) D



پاسخ: گزینه «۱»

برای اکثر رسوب‌ها با افزایش یون مشترک حلالیت رسوب کاهش می‌یابد. مثلاً در معادله بالا با افزایش  $\text{Cl}^-$  یا  $\text{Ag}^+$  حلالیت  $\text{AgCl}$  کاهش می‌یابد ولی در این مورد خاص با افزایش  $\text{Cl}^-$  ابتدا حلالیت کاهش می‌یابد ولی پس از مدتی  $\text{AgCl}$  با  $\text{Cl}^-$  تشکیل کمپلکس می‌دهد که محلول است:



ولی در صورتی که  $\text{Ag}^+$  افزوده شود گزینه «۲» پاسخ صحیح بود.



(سراسری ۷۶)

مثال ۲۸: هم‌رسوبی (coprecipitation). پدیده‌ای است که می‌تواند:

- (۱) بدون ایجاد خطا به رشد رسوب کمک کند.  
 (۲) موجب بروز خطای مثبت یا منفی در روش‌های گراویمتری شود.  
 (۳) موجب بروز خطای منفی در روش‌های گراویمتری شود.  
 (۴) موجب بروز خطای مثبت در روش‌های گراویمتری شود.

**پاسخ:** گزینه «۲» هم‌رسوبی پدیده‌ای است که در آن ترکیباتی که در حالت عادی محلول هستند، همراه با رسوب از محلول خارج می‌شوند. چهار نوع هم‌رسوبی وجود دارد: جذب سطحی، تشکیل بلور مختلط، محبوس و مندرج. ناخالصی‌های هم‌رسوبی در یک تجزیه ممکن است خطایی منفی یا مثبت ایجاد کند. در صورتی که آلوده کننده ترکیبی از یون آنالیت نباشد، خطای حاصل همیشه مثبت است.

مثال ۲۹: هرگاه به محلولی که نسبت به  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  هر کدام یک دهم مولار باشد قطره قطره محلول سرب نترات بیفزاییم کدام یون ابتدا با سرب رسوب می‌کند.

(سراسری ۷۷)



**پاسخ:** گزینه «۱» مقدار سرب لازم برای رسوب هر یک از یون‌ها را محاسبه می‌کنیم، هر کدام سرب کمتری برای رسوب کردن لازم داشت ابتدا رسوب می‌کند.

$$K_{sp}(\text{PbCO}_3) = [\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow 2 \times 10^{-3} = [\text{Pb}^{2+}] \times 0/1 \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = 2 \times 10^{-2}$$

$$K_{sp}(\text{Pb(OH)}_2) = [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \Rightarrow 3 \times 10^{-14} = [\text{Pb}^{2+}] \times (0/1)^2 \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = 3 \times 10^{-12}$$

$$K_{sp}(\text{Pb(IO}_3)_2) = [\text{Pb}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 \Rightarrow 1 \times 10^{-12} = [\text{Pb}^{2+}] \times (0/1)^2 \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = 1 \times 10^{-10}$$

در این مثال از بین  $\text{Pb(OH)}_2$ ،  $\text{Pb(IO}_3)_2$  و  $K_{sp}(\text{Pb(OH)}_2)$  کوچک‌تر است پس زودتر رسوب می‌کند و  $\text{Pb}^{2+}$  کمتری لازم دارد.

$\text{Pb(OH)}_2$  مقدار سرب کمتری برای رسوب کردن لازم دارد، پس ابتدا  $\text{OH}^-$  رسوب می‌کند و سپس  $\text{IO}_3^-$  رسوب خواهد کرد.

مثال ۳۰: در یک محلول که توسط دو جسم  $\text{PbF}_2$  و  $\text{SrF}_2$  اشباع شده است. نسبت‌های  $[\text{Pb}^{2+}]/[\text{Sr}^{2+}]$  و  $[\text{F}^-]/[\text{Sr}^{2+}]$  به ترتیب از راست به

چپ عبارتند از:  $K_{sp} \text{SrF}_2 = 3 \times 10^{-8}$  و  $K_{sp} \text{PbF}_2 = 3 \times 10^{-9}$

(سراسری ۷۷)

۰/۱۰ و ۰/۲ (۱)      ۲/۵ و ۰/۱۰ (۲)      ۰/۱۰ و ۲/۵ (۳)      ۲/۲ و ۰/۱۰ (۴)

**پاسخ:** گزینه «۲» برای محلول‌هایی که از مخلوط دو یا چند نمک که یون مشترک دارند تشکیل شده‌اند، ابتدا باید غلظت یون مشترک را محاسبه کرد و از روی غلظت آن، غلظت سایر یون‌ها را محاسبه کرد.

**نکته:** برای محاسبه غلظت یون مشترک از نمکی استفاده می‌کنیم که غلظت یون مشترک در آن بیشتر باشد.

مثلا از بین دو نمک  $\text{SrF}_2$  و  $\text{PbF}_2$ ، نمک  $\text{SrF}_2$  حاصل‌ضرب حلالیت بزرگتری داشته و غلظت یون مشترک  $\text{F}^-$  را از روی حاصل‌ضرب حلالیت این نمک محاسبه می‌کنیم. در نتیجه:

$$3 \times 10^{-8} = [\text{Sr}^{2+}][\text{F}^-]^2 : 2[\text{Sr}^{2+}] = [\text{F}^-] \Rightarrow 3 \times 10^{-8} = 2[\text{Sr}^{2+}]^3 \Rightarrow [\text{Sr}^{2+}] = 1/96 \times 10^{-3} ; [\text{F}^-] = 3/915 \times 10^{-3}$$

$$3 \times 10^{-9} = [\text{Pb}^{2+}] \times (3/915 \times 10^{-3})^2 \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = 1/957 \times 10^{-4}$$

پس:

$$\frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Sr}^{2+}]} = \frac{1/957 \times 10^{-4}}{1/96 \times 10^{-3}} = 0/10 ; \quad \frac{[\text{F}^-]}{[\text{Sr}^{2+}]} = \frac{3/915 \times 10^{-3}}{1/96 \times 10^{-3}} = 2$$

مثال ۳۱: اگر یک محلول سیر شده از  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  با  $\text{pH} = 3/0$  دارای  $2/24 \text{ ppm}$  یون  $\text{Fe}^{3+}$  باشد، حاصلضرب انحلال پذیری  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  چقدر

(سراسری ۷۸)

است؟  $\text{Fe} = 55/85 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}$

$$2/0 \times 10^{-38} \quad (4) \quad 2/0 \times 10^{-38} \quad (3) \quad 4/0 \times 10^{-14} \quad (2) \quad 2/0 \times 10^{-14} \quad (1)$$



$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{2/24 \text{ mg}}{\text{Lit}} \times \frac{1 \text{ mol}}{55/85 \text{ gr}} \times \frac{1 \text{ gr}}{1000 \text{ mg}} = 4/01 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 3/0 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-3} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ M}$$

$$K_{sp} = 4/01 \times 10^{-5} \times (10^{-11})^3 = 4/01 \times 10^{-38}$$

$$\text{ppm} = 1000 \cdot \text{f.w.M}$$

فرمول محاسبه ppm از روی غلظت مولار یا برعکس:

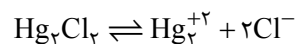
f.w: جرم مولی M: غلظت مولار

مثال ۳۲: اگر C مقدار انحلال پذیری  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  در یک محلول سیر شده از آن بر حسب مول بر لیتر باشد، کدام گزینه زیر بیانگر حاصلضرب

(سراسری ۷۸)

انحلال پذیری برای چنین سیستمی است؟

$$[\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = C^3 \quad (4) \quad [\text{Hg}^+][\text{Cl}^-]^2 = 4C^4 \quad (3) \quad [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 4C^3 \quad (2) \quad [\text{Hg}^+][\text{Cl}^-]^2 = 8C^4 \quad (1)$$



$\checkmark$  پاسخ: گزینه «۲»

$$K_{sp} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = S \times (2S)^2 = 4S^3$$

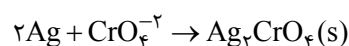
نکته: دقت کنید Hg به صورت  $\text{Hg}^+$  نداریم بلکه به صورت  $\text{Hg}_2^{2+}$  است.

(سراسری ۷۹)

مثال ۳۳: در نقطه اکی والان تیتراسیون  $\text{CrO}_4^{2-}$  با یون نقره کدام معادله صحیح است؟

$$3\text{pCrO}_4^{2-} = \text{pK}_{sp} + 2 \log 2 \quad (2) \quad \text{pAg} + 2\text{pCrO}_4^{2-} = \text{pK}_{sp} \quad (1)$$

$$\text{pCrO}_4^{2-} = \frac{1}{3} \text{pK}_{sp} + 2 \log 2 \quad (4) \quad 3\text{pAg} + 2\text{p} \log 2 = \text{pK}_{sp} \quad (3)$$



$\checkmark$  پاسخ: گزینه «۲»

در نقطه اکی والان طبق رابطه بالا  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  داریم که رسوب است و دارای حاصلضرب حلالیت  $K_{sp}$  می باشد:

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] \Rightarrow -\log K_{sp} = -\log([\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}])$$

$$-\log K_{sp} = -\log((2[\text{CrO}_4^{2-}])^2[\text{CrO}_4^{2-}]) = -\log(4 \times [\text{CrO}_4^{2-}]^3)$$

در نقطه اکی والان:  $[\text{Ag}^+] = 2[\text{CrO}_4^{2-}]$  پس:

$$-\log K_{sp} = -\log 2^2 - \log [\text{CrO}_4^{2-}]^3 \Rightarrow \text{pK}_{sp} = -2 \log 2 + 3\text{pCrO}_4^{2-}$$

$$3\text{pCrO}_4^{2-} = \text{pK}_{sp} + 2 \log 2$$

یا

(سراسری ۷۹)

مثال ۳۴: رسوبگیری تحت کدامیک از شرایط زیر منجر به تشکیل رسوبهای ریز می شود؟

(۱) اضافه کردن معرف رسوب ساز همراه با هم زدن

(۲) رسوبگیری از محلولهای رقیق

(۳) رسوبگیری در مجاورت معرفهایی که حلالیت رسوب را کم می کند.

(۴) رسوبگیری از محلولهای داغ

$\checkmark$  پاسخ: گزینه «۳» نکته: ۱: فوق اشباع نسبی یا ابر سیری نسبی (Relative supersaturation) به صورت روبرو محاسبه می شود:  $\text{RSS} = \frac{Q-S}{S}$

که در آن Q: غلظت جسم حل شده در هر لحظه، S: انحلال پذیر تعادلی آن است.



مشاهدات تجربی نشان داده‌اند که اندازه رسوب‌ها به‌طور معکوس با ابر سیری نسبی رابطه دارند یعنی هر چه RSS کوچکتر شود اندازه رسوب‌ها درشت‌تر خواهد بود و برعکس.

**نکته ۲:** S تنها با تغییر دما تغییر می‌کند و با دما رابطه مستقیم دارد.

Q با سرعت افزایش عامل رسوب دهنده و غلظت نمونه رابطه مستقیم دارد.

**یادآوری:** برای اینکه رسوب درشت داشته باشیم باید RSS کوچک باشد پس S باید بزرگ و Q کوچک باشد.

پس برای داشتن رسوب درشت باید:

۱ دما بالا باشد (S ↑ و در نتیجه RSS ↓).

۲ از محلول‌های رقیق استفاده شود (Q ↓ و در نتیجه RSS ↓).

۳ عامل رسوب دهنده به کندی اضافه شود. (Q ↓ و در نتیجه RSS ↓).

۴ محلول همزده شود (Q ↓ و در نتیجه RSS ↓).

همچنین در صورتی که انحلال پذیری رسوب به pH بستگی داشته باشد باید pH نیز کنترل شود.

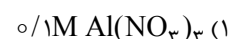
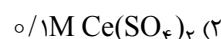
پس گزینه «۱» نادرست است چون همزدن باعث افزایش اندازه رسوب‌ها می‌شود.

گزینه «۲» نادرست است چون محلول رقیق نیز باعث درشت‌تر شدن رسوب می‌شود.

گزینه «۴» نادرست است چون در دمای بالا رسوب درشت تشکیل می‌شود.

گزینه «۳» درست است چون هرچه حلالیت رسوب (S) کمتر باشد RSS بزرگتر خواهد بود و رسوب ریزتر می‌شود.

**کلمه مثال ۳۵:** حلالیت رسوب  $\text{CaF}_2$  در کدامیک از محلولهای زیر بیشتر است؟ (سراسری ۷۹)



پاسخ: گزینه «۲» طبق روابط زیر هر چه قدرت یونی بیشتر باشد (برای یون‌های غیر مشترک با یون‌های حاصل از رسوب)، حلالیت بیشتر است:

$$K_{sp} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{F}^-}^2 = [\text{Ca}^{2+}] \times f_{\text{Ca}^{2+}} \times [\text{F}^-]^2 \times f_{\text{F}^-}^2 \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = \frac{K_{sp}}{f_{\text{F}^-}^2 \times f_{\text{Ca}^{2+}}}$$

طبق رابطه دمای هرچه قدرت یونی بیشتر شود ضریب فعالیت کاهش می‌یابد پس با افزایش قدرت یونی مخرج کسر کوچکتر شده و حلالیت رسوب افزایش می‌یابد:

قدرت یونی نمک‌ها به ترتیب برابر است با:

$$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 = \frac{1}{4} [0.1 \times 3^2 + 0.3 \times 1^2] = 0.6 \text{ یا } 6\text{C} \quad ; \quad \text{Ce}(\text{SO}_4)_2 = \frac{1}{4} [0.1 \times 4^2 + 0.2 \times 2^2] = 1.2 \text{ یا } 12\text{C}$$

$$\text{MgSO}_4 = \frac{1}{4} [0.1 \times 2^2 + 0.1 \times 2^2] = 0.4 \text{ یا } 4\text{C} \quad ; \quad \text{KNO}_3 = \frac{1}{4} [0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2] = 0.1 \text{ یا } 1\text{C}$$

پس قدرت یونی  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  از همه بیشتر است و حلالیت در حضور این نمک بیشترین مقدار را دارد.

**کلمه مثال ۳۶:** نمونه‌ای به وزن،  $0.2386\text{g}$  گرم که تنها شامل  $\text{NaCl}$  و  $\text{KBr}$  می‌باشد را در آب حل کرده و تا نقطه پایان هر دو یون هالید،

مقدار  $0.45/40$  میلی‌لیتر  $0.4837\text{M}$   $\text{AgNO}_3$  مولار مصرف می‌کند. درصد وزنی  $\text{Br}$  در نمونه جامد اولیه چقدر است؟ (سراسری ۷۹)

( $\text{Br} = 79/90, \text{Cl} = 35/45, \text{Na} = 22/99, \text{K} = 39/10$ )

۴)  $56/28\%$

۳)  $28/14\%$

۲)  $21/03\%$

۱)  $14/07\%$

پاسخ: گزینه «۴» با استفاده از روش دو معادله، دو مجهول حل می‌شود:

۱)  $W_{\text{NaCl}} + W_{\text{KBr}} = 0.2386\text{gr}$

۲)  $n_{\text{NaCl}} + n_{\text{KBr}} = 45/40 \times 0.4837$

$$\frac{W_{\text{NaCl}}}{58/44} + \frac{W_{\text{KBr}}}{119} = 2/196$$

که در آن n تعداد میلی‌مول می‌باشد، رابطه (۲) را می‌توان به‌صورت روبرو نوشت:

$$W_{\text{KBr}} = 0.2166$$

با حل کردن معادله خواهیم داشت:

$$\% \text{Br} = \frac{0.2166 \times \frac{79/9}{119}}{0.2386} \times 100 = 60.97\%$$

کجه مثال ۳۷: ۵۰ میلی لیتر نیترات نقره  $2/5 \times 10^{-2} N$  به ۵۰ میلی لیتر محلول کلرید سدیم  $5 \times 10^{-2} N$  افزوده می شود. غلظت یون  $Ag^+$  چند مولکول گرم به لیتر است؟  $(AgCl)K_{sp} = 1/8 \times 10^{-10}$  (سراسری ۸۰)

$$1/24 \times 10^{-5} \quad (1) \quad 1/34 \times 10^{-6} \quad (2) \quad 1/44 \times 10^{-8} \quad (3) \quad 7/2 \times 10^{-9} \quad (4)$$

پاسخ: گزینه «۳» نکته: مولکول گرم در لیتر همان مولاریته است.

تعداد میلی مول نیترات نقره  $= 50 \times 2/5 \times 10^{-2} = 1/25 \text{ mmol } AgNO_3$

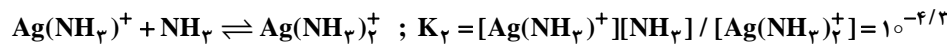
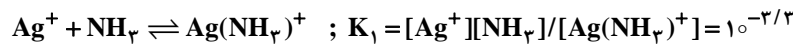
تعداد میلی مول کلرید سدیم  $= 50 \times 5 \times 10^{-2} = 2/5 \text{ mmol } NaCl$

پس در نقطه پایانی  $1/25 - 2/5 = 1/25 \text{ mmol } Cl^-$  از یون  $Cl^-$  باقی می ماند پس:

$$[Cl^-] = \frac{1/25 \text{ mmol}}{50 + 50 \text{ ml}} = 0/0125 M$$

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] \Rightarrow 1/8 \times 10^{-10} = [Ag^+] \times 0/0125 \Rightarrow [Ag^+] = 1/44 \times 10^{-8}$$

کجه مثال ۳۸: یون نقره با آمونیاک بترتیب زیر تولید کمپلکس می کند: کدام گزینه صحیح است؟ (سراسری ۸۱)



(۱) با توجه به مقادیر  $K, Ag(NH_3)^+$  بسیار پایدار است.

(۲) با توجه به مقادیر  $K, Ag(NH_3)^+$  ناپایدار است و قسمت اعظم آن به  $Ag^+$  و  $Ag(NH_3)_2^+$  تبدیل می شود.

(۳) با توجه به مقادیر  $K, Ag(NH_3)_2^+$  و  $Ag^+$  ترکیب شده تولید  $Ag(NH_3)^+$  می کنند.

(۴) با توجه به مقادیر  $K, Ag(NH_3)_2^+$  قابل تشکیل نیست.

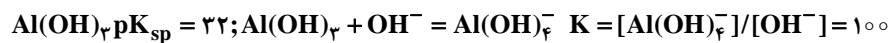
پاسخ: گزینه «۲» ثابت های داده شده عکس ثابت های پایداری می باشند پس با عکس کردن این ثابت ها، ثابت پایداری یا ثابت تشکیل بدست می

آید. برای یک کمپلکس هر چه ثابت تشکیل آن بزرگتر باشد، پایدارتر است.

ثابت تشکیل  $Ag(NH_3)_2^+$  ( $10^{4/3}$ ) ده برابر بزرگتر از ثابت تشکیل  $Ag(NH_3)^+$  ( $10^{2/3}$ ) است پس  $Ag(NH_3)_2^+$  ده برابر پایدارتر است.

در حضور  $NH_3$  کافی محصول اصلی  $Ag(NH_3)_2^+$  است. دقت کنید که در صورتی که  $NH_3$  کافی نباشد محصول پایداری است.

کجه مثال ۳۹: pH محلول محتوی یون  $Al^{3+}$  به غلظت  $0/01 M$  را با افزایش سود سوزآور در ۹ تنظیم می کنیم. چند درصد آلومینیم بصورت رسوب باقی



می ماند؟

(سراسری ۸۱)

$$1/1 \quad (1) \quad 1 \quad (2) \quad 10 \quad (3) \quad 90 \quad (4)$$

پاسخ: گزینه «۴»  $Al^{3+}$  مورد نظر ابتدا به صورت رسوب  $Al(OH)_3$  می باشد و در صورتی که حل شود بصورت  $Al(OH)_4^-$  می باشد.

$$\frac{[Al(OH)_4^-]}{[OH^-]} = 100 \quad ; \quad [OH^-] = 10^{-5} \leftarrow [H^+][OH^-] = 10^{-14}, [H^+] = 10^{-9} \leftarrow pH = 9$$

$$\frac{[Al(OH)_4^-]}{10^{-5}} = 100 \Rightarrow [Al(OH)_4^-] = 10^{-3} M$$

$$\text{مقدار درصد } Al^{3+} \text{ که بصورت رسوب باقی مانده} = \frac{0/01 - 10^{-3}}{0/01} \times 100 = 90\%$$

پس ۹۰٪ بصورت رسوب و ۱۰٪ بصورت محلول می باشد.



کحل مثال ۴۰: در پتانسیومتری محلول حاوی  $0.1M S^{2-}$  و  $0.1M Cl^-$  بوسیله یون  $Ag^+$  سنجیده غلیظ با انتخاب یک الکتروود شناساگر نقره و یک الکتروود مرجع (از تغییرات حجم صرف نظر کنید) وقتیکه  $3/23 = \text{آزاد} = -\log[Ag^+]$ ،  $P_{Ag} = -\log[Ag^+]$  می‌گردد سنجش را متوقف می‌کنیم در این شرایط:

$$K_{sp}AgCl(s) = 10^{-9/7} \quad K_{sp}Ag_2S(s) = 10^{-49/2}$$

(آزاد ۸۳)

(۱) نقطه‌ی هم‌ارزی دوم (۲) نقطه‌ی هم‌ارزی اول (۳) ۱٪ بعد از نقطه هم‌ارزی اول (۴) ۲٪ بعد از نقطه هم‌ارزی دوم

پاسخ: گزینه «۴» ابتدا باید پی ببریم که کدام یون سریع‌تر به صورت نمک نقره رسوب می‌کند.

$$k_{sp}AgCl = 10^{-9/7} = [Ag^+][Cl^-] \Rightarrow [Ag^+] = \frac{10^{-9/7}}{0.01}$$

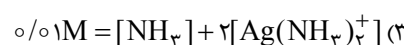
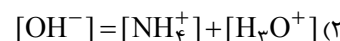
$$k_{sp}Ag_2S = 10^{-49/2} = [Ag^+]^2[S^{2-}] \Rightarrow [Ag^+] = \sqrt{\frac{10^{-49/2}}{0.01}}$$

با توجه به مقادیر مورد نیاز از  $Ag^+$  برای تشکیل رسوب، واضح است که ابتدا گونه  $S^{2-}$  به صورت  $Ag_2S$  رسوب خواهد کرد.

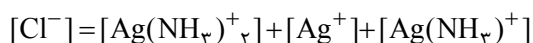
$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{k_{sp}AgCl} = \sqrt{10^{-9/7}} = 1/41 \times 10^{-5}$$

با توجه به اینکه مقدار یون  $Ag^+$  که به صورت آزاد در محلول حضور دارد، برابر  $10^{-3/23}$  بوده و از مقدار موجود در نقطه هم‌ارزی دوم بیشتر می‌باشد، بعد از نقطه هم‌ارزی دوم قرار داریم.

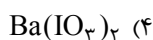
کحل مثال ۴۱: کدام رابطه در محلول اشباع  $AgCl$  حاوی  $0.01$  مولار آمونیاک، صحیح نمی‌باشد؟ (سراسری ۸۴)



پاسخ: گزینه «۱» گزینه «۴» و «۲» قانون موازنه بار را نشان می‌دهند که غلظت کاتیونها برابر است با غلظت آنیونها به شرطی که غلظت هر کدام در بار آنها ضرب شده باشد. پس درست است. گزینه «۳» نیز درست می‌باشد چون قانون موازنه جرم را به درستی نشان می‌دهد ولی گزینه «۴» نادرست است. زیرا قانون موازنه بار را به درستی نشان نمی‌دهد. درست آن بصورت زیر است:

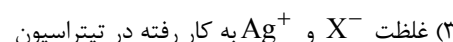
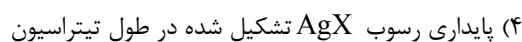
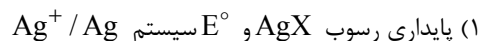
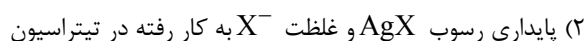


کحل مثال ۴۲: حلالیت کدام یک در محلول الکتروولیت  $NaCl$  با افزایش غلظت الکتروولیت افزایش بیشتری می‌یابد؟ (آزاد ۸۴)



پاسخ: گزینه «۲» با افزایش غلظت الکتروولیت حامل، حلالیت نمکی که در آن بار آنیون و کاتیون بیشترین مقدار خود را داشته باشد، افزایش بیشتری نشان می‌دهد. از بین نمک‌های فوق بار آنیون و کاتیون در  $AlPO_4$  بیشترین مقدار است.

کحل مثال ۴۳: در تتراسیون پتانسیومتری هالید  $X^-$  با  $Ag^+$  استفاده از یک الکتروود شناساگر نقره و یک الکتروود شاهد، جهش پتانسیل در نقطه پایانی تابعی است از:



پاسخ: گزینه «۲» عوامل مؤثر بر روی میزان جهش نقطه پایانی تیتراسیون‌های پتانسیومتری رسوبی عبارتند از: ۱- ثابت تعادل واکنش یا پایداری

رسوب  $(\frac{1}{k_{sp}})$  ۲- غلظت آنالیت و تیرانت  $(X^-, Ag^+)$  ۳- اختلاف در  $E^\circ$  آنالیت و تیرانت

(سراسری ۸۶)

کجه مثال ۴۴: در چه غلظتی از  $H^+$ ، حلالیت باریم کرومات دو برابر مقدار آن در آب خواهد شد؟



$2/4 \times 10^{-5}$  (۴)

$1/2 \times 10^{-6}$  (۳)

$3/0 \times 10^{-7}$  (۲)

$3/8 \times 10^{-8}$  (۱)



پاسخ: گزینه «۳» (۱) پاسخ مد نظر طراح: حلالیت در آب:

$K_{sp} = [Ba^{2+}][CrO_4^{2-}] = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_{sp}} \quad S_1 = \sqrt{1/2 \times 10^{-10}}$

$S_2 = \sqrt{K_{sp} \times \alpha}$

حلالیت در pH مورد نظر دو برابر  $S_1$  می‌باشد. پس  $S_2 = 2S_1$

$\frac{S_1}{S_2} = \frac{\sqrt{K_{sp}}}{\sqrt{K_{sp} \times \alpha}} \Rightarrow \frac{1}{2} = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \Rightarrow \alpha = 4 \quad \alpha = 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \Rightarrow [H^+] = 1/2 \times 10^{-6}$

(۲) پاسخ دقیق‌تر: حلالیت در آب برابر است با:

$\alpha = 1 + \frac{[H^+]}{K_a} = 1 + \frac{10^{-6}}{4 \times 10^{-7}} \Rightarrow \alpha = 1/25$

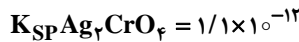
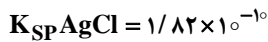
$S_1 = \sqrt{4 \times 10^{-7} \times 1/25}$  حلالیت در آب

$S_2 = \sqrt{4 \times 10^{-7} \times \alpha} \Rightarrow \frac{S_1}{S_2} = \frac{1}{2} = \frac{\sqrt{4 \times 10^{-7} \times 1/25}}{\sqrt{4 \times 10^{-7} \times \alpha}} \Rightarrow \sqrt{\alpha} = 2 \times \sqrt{1/25} \Rightarrow \alpha = 5$

$\alpha = 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \Rightarrow [H^+] = 1/6 \times 10^{-7}$

پاسخ دقیق که در گزینه‌ها وجود ندارد.

کجه مثال ۴۵: غلظت  $CrO_4^{2-}$  لازم برای آغاز تشکیل رسوب  $Ag_2CrO_4$  در نقطه هم‌ارزی یک تیتراسیون موهر برای اندازه‌گیری  $Cl^-$  را محاسبه کنید.



(آزاد ۸۶)

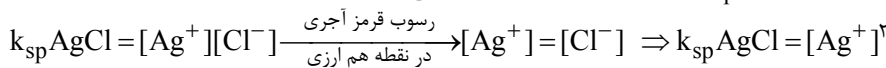
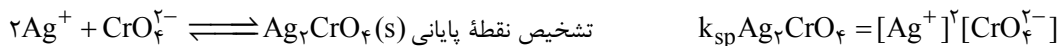
$8/46 \times 10^{-6} M$  (۴)

$8/15 \times 10^{-8} M$  (۳)

$6/0 \times 10^{-3} M$  (۲)

$4/23 \times 10^{-6} M$  (۱)

پاسخ: گزینه «۲» در تیتراسیون موهر، برای اندازه‌گیری مقدار یون  $Cl^-$  با استفاده از تیترانت  $Ag^+$ ، خواهیم داشت:



$[CrO_4^{2-}] = \frac{k_{sp} Ag_2CrO_4}{[Ag^+]^2} = \frac{k_{sp} Ag_2CrO_4}{k_{sp} AgCl} = \frac{1/1 \times 10^{-12}}{1/82 \times 10^{-10}} = 6 \times 10^{-3}$

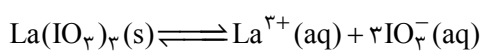
کجه مثال ۴۶: مطلوب است مقدار انحلال‌پذیری بر حسب  $\frac{mg}{L}$  برای ترکیب  $(K_{sp} = 6/2 \times 10^{-12})(fw = 664g) La(IO_3)_3$  (آزاد ۸۶)

$5/8 \times 10^{-2}$  (۴)

۴۶۰ (۳)

$69/10^{-1}$  (۲)

$38/8$  (۱)



حلالیت:  $S = [La^{3+}] = \frac{1}{3}[IO_3^-]$

پاسخ: گزینه «۳»

$k_{sp} = [La^{3+}][IO_3^-]^3 = (S)(3S)^3 = 27S^4 \Rightarrow S = \sqrt[4]{\frac{6/2 \times 10^{-12}}{27}} = 6/92 \times 10^{-4} \frac{mole}{lit}$

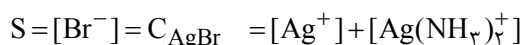
اما در صورت سؤال، حلالیت را بر حسب  $\frac{mgr}{L}$  خواسته شده، نه  $\frac{mole}{L}$  در نتیجه با تبدیل mgr به مول خواهیم داشت:

$S = [La^{3+}] = 6/92 \times 10^{-4} \frac{mole}{lit}$

$S(\frac{mgr}{L}) = \frac{6/92 \times 10^{-4} \frac{mole}{lit} \times 1 \frac{mole}{mole} \times 664 \frac{gr}{mole}}{1 \frac{mole}{mole} \times 1 \frac{mole}{mole}} \times \frac{10^3 \frac{mgr}{gr}}{1 \frac{gr}{gr}} = 460 \frac{mor}{lit}$



(سراسری ۸۷)

مثال ۴۷: کدام یک از روابط موازنه‌ی جرم زیر، در محلول اشباع  $\text{AgBr}$  حاوی  $0/010$  مولار  $\text{NH}_3$  صحیح است؟پاسخ: گزینه «۳» 

پس گزینه ۱ اشتباه است و همچنین گزینه ۲



پس گزینه ۴ نیز اشتباه است.

(آزاد ۸۸)

مثال ۴۸: کدام یک از موارد زیر صحیح‌تر می‌باشد؟

(۱) افزودن یون مشترک تنها تشکیل رسوب کامل را موجب می‌شود و نمی‌توان از آن برای جلوگیری از تشکیل رسوب استفاده نمود.

(۲) موادی که کم محلول هستند را می‌توان با تشکیل یون کمپلکس رسوب داد.

(۳) یون  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$  در  $\text{H}^+(\text{aq})$  موجب تشکیل یون  $\text{Zn}(\text{OH})_2^{2-}$  می‌شود.

(۴) جداسازی هیدروکسید فلزی که آموتر است از هیدروکسید فلزی که آمفوتر نیست، با استفاده از محلول قلیایی کامل می‌گردد.

پاسخ: گزینه «۴» کمپلکس محلول  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  تولید می‌گردد که از رسوب  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  قابل جداسازی است. ایجاد کمپلکس به حل شدن مواد کم محلول کمک می‌کند،نه رسوب کردن آن‌ها (علت حذف گزینه «۲»). یون  $\text{Zn}^{2+}$  در محیط قلیایی ( $\text{OH}^-$ ) ابتدا به صورت  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  رسوب می‌کند و با افزایش غلظت $\text{OH}^-$  در محیط به کمپلکس  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  تبدیل می‌گردد (علت حذف گزینه «۳»)مثال ۴۹: تیتراسیون  $0/97\text{g}$  از یک نمونه با روش Mohr به  $36/8\text{ mL}$  از محلول  $0/1060\text{ M AgNO}_3$  نیاز دارد. درصد کلرید را در نمونه

(آزاد ۸۸)

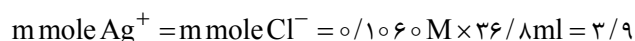
محاسبه کنید  $\text{Ag} = 107/8, \text{Cl} = 35/5$ 

/۱۴/۲ (۴)

/۷/۲ (۳)

/۲۵/۵ (۲)

/۵۷ (۱)

پاسخ: گزینه «۴» 

$$\% \text{Cl} = 3/9 \times 10^{-3} \text{ mole Cl}^- \times \frac{35/5 \text{ gr Cl}^-}{1 \text{ mole Cl}^-} \times \frac{100}{0/97 \text{ gr نمونه}} = 14/27$$

(آزاد ۸۸)

مثال ۵۰: عبارات زیر کدام صحیح‌تر می‌باشند؟

(۱) والختی (peptization) فرایندی است که طی آن یک کلئوئید لخته شده به حالت پاشیده اولیه خود باز می‌گردد.

(۲) با شستن کلئوئید لخته شده با یک محلول الکترولیت به جای آب خالص، می‌توان موجب والختی آن شد.

(۳) واکنشگر گزینشی تحت یک مجموعه شرایط معین با یک آنالیت منفرد واکنش می‌دهد.

(۴) هم‌رسوبی همواره موجب ایجاد خطای مثبت در اندازه‌گیری‌های وزنی خواهد شد.

پاسخ: گزینه «۱» 

طی فرآیند والختی، کلئوئید لخته شده به حالت اولیه خود واپاشیده می‌شود. این حالت معمولاً زمانی رخ می‌دهد که کلئوئید لخته

شده توسط یک محلول غیر الکترولیت نظیر آب شسته شود که در این حالت الکترولیت‌هایی که موجب لخته شدن کلئوئید شده‌اند، از بین کلئوئید خارج

شده و نیروهای دامنه بین ذرات کلئوئید، مجدداً ظاهر می‌شوند (علت حذف گزینه «۲»). واکنشگر گزینشی با چند آنالیت منفرد واکنش می‌دهد. (علت

حذف گزینه «۳» - بسته به جرم مولکولی و نوع رسوب و نوع و جرم مولکولی گونه مزاحم، هم‌رسوبی ممکن است منجر به خطای منفی یا مثبت گردد.



کج مثال ۵۱: محلول  $\text{HCl}$   $0/10\text{M}$  از  $\text{H}_2\text{S}$  سیر شده است. غلظت  $\text{S}^{2-}$  را تعیین کرده و همچنین غلظت  $\text{HS}^-$  را معین نمایید. (آزاد ۹۰)

$\text{H}_2\text{S}$  برای  $K_{a1} = 1/1 \times 10^{-7}$  ،  $K_{a2} = 1 \times 10^{-14}$

$$1/1 \times 10^{-7} \text{ M} , 1/1 \times 10^{-20} \text{ M} \quad (۲) \quad 0/0000128 \text{ M} , 1/1 \times 10^{-20} \text{ M} \quad (۱)$$

$$0/0000128 \text{ M} , 1/1 \times 10^{-21} \text{ M} \quad (۴) \quad 1/1 \times 10^{-7} \text{ M} , 1/1 \times 10^{-21} \text{ M} \quad (۳)$$

پاسخ: گزینه «۲» غلظت  $\text{H}_2\text{S}$  در محلول سیر شده آن در حدود  $0/1\text{m}$  است.

$$k_{a1} = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} , \quad k_{a2} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HS}^-]}$$

$$[\text{H}^+] = 0/1\text{M}$$

$$k_{a1} \cdot k_{a2} = 1/1 \times 10^{-7} \times 10^{-14} = 1/1 \times 10^{-21} \times 10 = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]} \Rightarrow 1/1 \times 10^{-21} = \frac{[\text{S}^{2-}](0/1)^2}{(0/1)} \Rightarrow [\text{S}^{2-}] = 1/1 \times 10^{-20} \text{ M}$$

$$10^{-14} = \frac{(1/1 \times 10^{-20})(0/1)}{[\text{HS}^-]} \Rightarrow [\text{HS}^-] = 1/1 \times 10^{-7} \text{ M}$$

با جایگذاری مقدار فوق در رابطه  $k_{a2}$  خواهیم داشت:



## آزمون فصل چهارم

کدام یک از عبارات زیر صحیح می باشد؟

- (۱) افزایش pH محلول موجب افزایش حلالیت رسوب می گردد.
- (۲) حجم لایه مضاعف الکتریکی در حضور الکترولیت نسبت به عدم حضور الکترولیت، افزایش می یابد.
- (۳) شستن رسوب تشکیل شده از لخته شدن کلونیدها با محلول الکترولیت، موجب والختی می شود.
- (۴) هیچ کدام

کدام یک از عبارات زیر صحیح می باشد؟

- (۱) در طی فرآیند هضم رسوب، اندازه ذرات رسوب کاهش می یابد.
- (۲) هم رسوبی از نوع تشکیل بلور مختلط، جزء فرآیندهای ترمودینامیکی می باشد.
- (۳) هنگامی که سرعت تشکیل رسوب بسیار پائین باشد، هم رسوبی از نوع مندرج به حداقل مقدار خود می رسد.
- (۴) افزایش قدرت یونی محیط، موجب کاهش حلالیت رسوب می گردد.

حداقل چند گرم از نمک  $\text{NH}_4\text{Cl}$  باید به محلولی که در اثر مخلوط کردن  $50 \text{ ml}$  از  $0.2 \text{ M}$   $\text{MgCl}_2$  و  $50 \text{ ml}$  از  $0.4 \text{ M}$   $\text{NaOH}$  تشکیل شده است اضافه گردد تا تمام رسوب  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  تشکیل شده حل گردد؟

$$k_{sp} \text{Mg}(\text{OH})_2 = 9 \times 10^{-12} \quad M_w \text{NH}_4\text{Cl} = 53.5 \frac{\text{gr}}{\text{mole}} \quad \text{CaF}_2 \text{ در حلالیت نمک } \text{CaF}_2 \text{ در کدام یک از محلول های به بیشترین مقدار خود می رسد؟}$$

(۱)  $0.9631 \text{ gr}$  (۲)  $9.631 \text{ gr}$  (۳)  $0.483 \text{ gr}$  (۴)  $4.83 \text{ gr}$

حلالیت نمک  $\text{CaF}_2$  در کدام یک از محلول های به بیشترین مقدار خود می رسد؟

(۱)  $0.2 \text{ M AgNO}_3$  (۲)  $0.3 \text{ M ZnCl}_2$  (۳)  $0.1 \text{ M MgCl}_2$  (۴)  $0.2 \text{ M K}_2\text{SO}_4$

در محلولی که توسط  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  و  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  اشباع شده است، نسبت های  $\frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$  و  $\frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$  به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

$$k_{sp} \text{CaC}_2\text{O}_4 = 1/3 \times 10^{-9} \quad ; \quad k_{sp} \text{FeC}_2\text{O}_4 = 2 \times 10^{-7}$$

(۱)  $2.6/5 \times 10^{-3}$  (۲)  $2.154$  (۳)  $1.6/5 \times 10^{-3}$  (۴)  $1/54 \times 10^{-2}$

مقدار می نیمم حلالیت رسوب  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  تولید شده در جریان افزودن  $\text{OH}^-$  به محلول حاوی  $\text{Zn}^{2+}$ ، چه مقداری است؟

$$k_{sp} \text{Zn}(\text{OH})_2 = 5 \times 10^{-17} \quad k_f \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} = 0.2$$

(۱)  $2/2 \times 10^{-3}$  (۲)  $3/4 \times 10^{-4}$  (۳)  $2/3 \times 10^{-6}$  (۴)  $7/1 \times 10^{-9}$

حلالیت رسوب  $\text{ZnS}$  در  $\text{pH} = 3$  چند برابر حلالیت این رسوب در  $\text{pH} = 6$  می باشد؟

$$\text{ZnS} : k_{sp} = 10^{-21} \quad \text{H}_2\text{S} : \text{pk}_{a_1} = 7, \text{pk}_{a_2} = 13$$

(۱)  $10^2$  (۲)  $10$  (۳)  $10^{-2}$  (۴)  $1/10$

محلولی محتوی یون  $0.2 \text{ M X}^{2+}$ ،  $0.04 \text{ M Y}^{2+}$  می باشد. این محلول در  $\text{pH} = 1$  اسیدی شده و توسط  $\text{H}_2\text{S}$  اشباع می گردد. حداقل

نسبت  $\frac{k_{sp}(\text{XS})}{k_{sp}(\text{YS})}$  بایستی چقدر باشد تا بتوان گونه  $\text{X}^{2+}$  را بدون هم رسوبی گونه  $\text{Y}^{2+}$  تا  $99/99\%$  رسوب داد؟

(۱)  $2 \times 10^{-4}$  (۲)  $5 \times 10^{-4}$  (۳)  $5 \times 10^{-3}$  (۴)  $2 \times 10^{-3}$

محلولی حاوی یون های  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{Cd}^{2+}$  می باشد که غلظت هر یک  $10/0 \frac{\text{mgr}}{\text{ml}}$  است. گستره مجاز غلظت یون  $\text{H}^+$  را برای جداسازی کامل

$\text{Cd}^{2+}$  (رسوب گیری تا  $99/99\%$ ) از  $\text{Fe}^{2+}$  به شکل  $\text{Cds}$  و به وسیله اشباع کردن محلول با  $\text{H}_2\text{S}$  کدام است؟

$$\text{CdS} : k_{sp} = 6 \times 10^{-27} \quad \text{FeS} : k_{sp} = 5 \times 10^{-18} \quad \text{H}_2\text{S} : [\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = 10^{-22}$$

(۱)  $2/7 > \text{pH} > 0/4$  (۲)  $3/9 > \text{pH} > 0/7$  (۳)  $4/5 > \text{pH} > 1/2$  (۴)  $3/8 > \text{pH} > 1/6$

غلظت  $\text{CrO}_4^{2-}$  لازم جهت تشخیص نقطه هم ارزی در تیتراسیون موهر برای اندازه گیری یون  $\text{Br}^-$  کدام است؟

$$k_{sp} \text{AgBr} = 5 \times 10^{-13} \quad k_{sp} \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 1/1 \times 10^{-12}$$

(۱)  $0.1 \text{ M}$  (۲)  $6/0 \times 10^{-3} \text{ M}$  (۳)  $8/4 \times 10^{-3} \text{ M}$  (۴)  $2/2 \text{ M}$



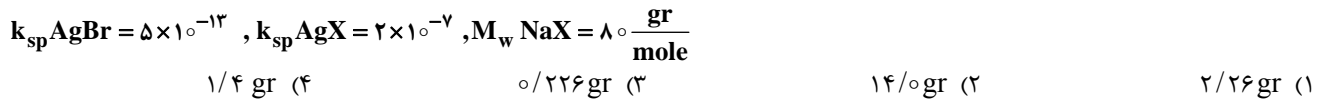
کدام یک از آنیون‌های زیر قابلیت اندازه‌گیری به واسطه تیتراسیون موهر را دارند؟



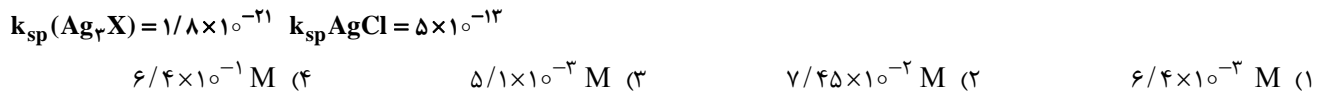
کدام یک از ۵۰ ml از محلول  $0.1M KI$  با محلول  $0.1M AgNO_3$  در حضور  $0.2M Na_2X$  به عنوان شناساگر تیتراسیون می‌شود. حاصل ضرب انحلال  $k_{sp}(Ag_2X)$  چقدر باشد تا رسوب شناساگر  $Ag_2X$  در  $0.2\%$  - نقطه هم‌ارزی تشکیل شود؟



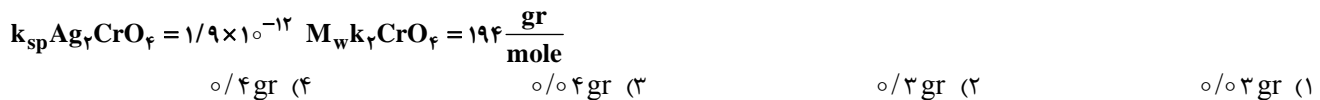
کدام یک در تیتراسیون محلول شامل یون  $Br^-$  و  $X^-$  به وسیله محلول استاندارد  $0.1M AgNO_3$ ، با فرض آنکه حجم نهایی محلول برابر  $100 ml$  باشد، حداکثر مقداری از نمک  $NaX$  که می‌تواند بدون هیچ‌گونه مزاحمتی در تیتراسیون یون  $Br^-$  در محلول حضور داشته باشد، کدام است؟



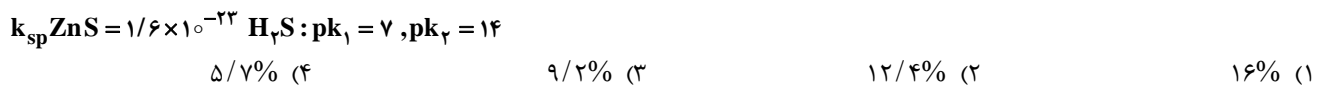
کدام یک محلول  $NaBr$  با محلول استاندارد  $0.1M AgNO_3$  در حضور شناساگر  $Na_2X$  که تشکیل رسوب  $Ag_2X$  با رنگ متفاوت از  $AgBr$  می‌دهد، تیتراسیون می‌شود.  $[X^{2-}]$  در نقطه هم‌ارزی بایستی چقدر باشد تا رسوب دادن  $Ag_2X$  در نقطه هم‌ارزی شروع شود؟



کدام یک چند گرم از نمک  $k_2CrO_4$  به یک لیتر محلول  $Ag_2CrO_4$  اشباع شده اضافه شود تا اینکه  $[CrO_4^{2-}] = 2[Ag^+]$  شود؟



کدام یک محلول  $0.1M ZnCl_2$  توسط  $0.1M H_2S$  اشباع می‌شود. چند درصد  $Zn^{2+}$  در محلول باقی می‌ماند؟



کدام یک از عبارات زیر صحیح می‌باشد؟

(۱) تیتراسیون‌های اولهارد معمولاً در محیط بازی انجام می‌شود.

(۲) تیتراسیون‌های موهر معمولاً در محیط بازی انجام می‌شود.

(۳) در تیتراسیون یون  $Br^-$  توسط روش ولهارد، باید رسوب  $AgBr$  تشکیل شده را قبل از تیتراسیون برگشتی توسط محلول استاندارد  $SCN^-$  جدا کرد.

(۴) خطای تیتراسیون به وجود آمده ناشی از غلظت شناساگر در روش ولهارد، معمولاً بسیار ناچیز می‌باشد.

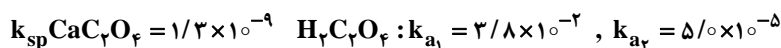
کدام یک ۵۰ ml محلول  $0.1M KIO_3$  با محلول  $0.1M AgNO_3$  در حضور شناساگر  $CrO_4^{2-}$  تیتراسیون می‌شود. غلظت  $CrO_4^{2-}$  چه مقدار باشد تا رسوب  $Ag_2CrO_4$  در  $1\%$  + نقطه هم‌ارزی تشکیل شود؟



کدام یک در محلول سیر شده‌ای از مخلوط  $CaC_2O_4$  و  $FeC_2O_4$ ، با فرض آنکه از هیدرولیز یون‌ها صرف نظر گردد، غلظت یون  $C_2O_4^{2-}$  در محلول برابر است با:



کدام یک در صورتی که با تغییر pH محلول، حلالیت رسوب  $CaC_2O_4$  را به نصف برسانیم، مقدار  $\alpha_1$  چگونه تغییر می‌کند؟





## فصل پنجم

## «تیتراسیون‌های کمپلکسومتری»

کج مثال ۱: در کمپلکسومتری کاتیون‌ها، تثبیت pH برای کدامیک از منظورهای زیر انجام می‌گیرد؟

(۱) فقط کاهش اثر  $H^+$  (۲) فقط کاهش اثر  $OH^-$

(۳) فراهم آوردن شرایط مناسب برای فعالیت شناساگری‌های چشمی (۴) هر سه مورد فوق

پاسخ: گزینه «۴» واضح است که تثبیت pH برای جلوگیری از اثرات  $H^+$  و  $OH^-$  بر روی  $k_f$  انجام می‌گیرد. همچنین می‌دانیم که فعالیت هر شناساگری وابسته به pH ای که در آن تغییر رنگ می‌دهد.

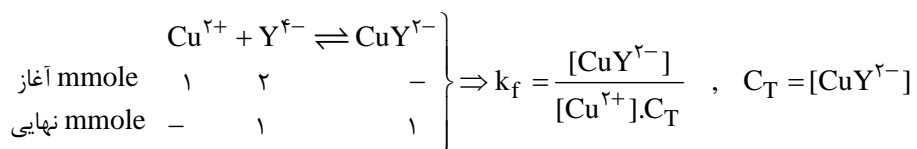
کج مثال ۲: ۴۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۲۵M از یون  $Cu^{2+}$  توسط محلول EDTA (۰/۰۴M) تیترا گردیده است. چنانچه ۵۰ میلی‌لیتر از محلول EDTA اضافه شود، کدام گزینه صحیح است؟

$$\log[Cu^{2+}] = \frac{pk_{eff}}{\alpha Y^{4-}} \quad (۴) \quad \log[Cu^{2+}] = k_{eff} \quad (۳) \quad \log[Cu^{2+}] = pk_{eff} \quad (۲) \quad \log[Cu^{2+}] = -\log k_{eff} \alpha Y^{4-} \quad (۱)$$

پاسخ: گزینه «۲» ابتدا باید متوجه شویم که در اثر افزودن ۵۰ ml از EDTA در کدام ناحیه از تیتراسیون قرار داریم.

$$\left. \begin{aligned} \text{mmole } Cu^{2+} &= 40 \times 0.025 = 1.0 \\ \text{mmole EDTA} &= 50 \times 0.04 = 2.0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \text{دقیقاً به اندازه دو برابر نقطه هم‌ارزی از EDTA اضافه کردیم}$$

در این حالت مقدار اضافی از EDTA ( $C_T$ ) در محلول برابر مقدار کمپلکس بوجود آمده است زیرا که:



$$\Rightarrow k_{eff} = \frac{1}{[Cu^{2+}]} \Rightarrow \log k_{eff} = \log \frac{1}{[Cu^{2+}]} = -\log[Cu^{2+}] \Rightarrow \log[Cu^{2+}] = pk_{eff}$$

کج مثال ۳: محلول ۰/۰۰۴M از  $Fe^{3+}$  توسط محلول EDTA با غلظت ۰/۰۰۱M تیترا می‌گردد. اگر حجم محلول اولیه برابر ۵۰ میلی‌لیتر باشد، و ثابت تشکیل مشروط کمپلکس  $1/4 \times 10^{10}$  باشد. غلظت فرم‌های فلز در نقطه هم‌ارزی و در حضور لیگاند آمونیاک و محلول  $NH_4Cl$ ، کدام است؟

$$(۱) 2 \times 10^{-7} \quad (۲) 8 \times 10^{-5} \quad (۳) 7 \times 10^{-6} \quad (۴) 2 \times 10^{-5}$$

پاسخ: گزینه «۱» چون لیگاند کمکی آمونیاک در محلول حضور دارد ثابت تشکیل مشروط کمپلکس برابر است با:

$$k_{f,eff} = \frac{[Complex]}{C_M \cdot C_T}$$

که در آن  $C_M$  مجموع غلظت‌های تمام فرم‌های  $Fe^{3+}$  است. غلظت کمپلکس در نقطه هم‌ارزی برابر است با:



چون حجم نهایی محلول برابر با ۲۵۰ میلی‌لیتر می‌باشد، غلظت کمپلکس در نقطه پایانی برابر است با:

$$[FeY^{-}] = \frac{0.2 \text{ mmole}}{250 \text{ mlit}} = 8 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$k_{eff} = \frac{[FeY^{-}]}{C_M^2} \Rightarrow [C_M] = \sqrt{\frac{8 \times 10^{-4}}{1/4 \times 10^{10}}} = 2/4 \times 10^{-7}$$

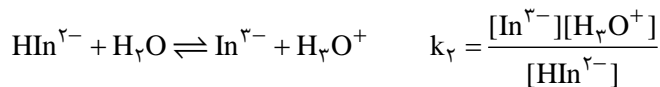
همچنین در نقطه پایانی  $C_M = C_T$  در نتیجه داریم:

کج مثال ۴: گستره pM مناسب برای تغییر رنگ شناساگر EBT در  $pH = 10$  کدام است؟ (با فرض آنکه در این گونه  $HIn^{2-}$  سازنده اصلی است.)

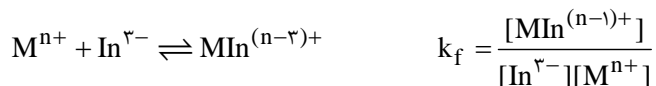
$$pk_f HIn^{2-} = 6/3 \quad pk_f MIn^{(n-2)+} = -7$$

$$2/5 < pM < 4/5 \quad (4) \quad 6/5 < pM < 8/5 \quad (3) \quad 4/5 < pM < 6/5 \quad (2) \quad 5/5 < pM < 7/5 \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۲» در  $pH = 10$  گونه  $HIn^{2-}$  سازنده اصلی است و تفکیک آن به صورت زیر است.



$In^{3-}$  آزاد شده از تفکیک اسید با  $M^{n+}$  تشکیل کمپلکس می‌دهد که معادله آن به صورت زیر است.



$$k_f \cdot k_f = 10^{-11/5} \times 10^7 = \frac{[H_3O^+][MIn^{(n-3)+}]}{[M^{n+}][HIn^{2-}]} \quad \text{از حاصلضرب } k_f \cdot k_f \text{ داریم:}$$

$$[M^{n+}] = \frac{10^{-10} [MIn^{(n-3)+}]}{10^{-18/5} [HIn^{2-}]} \quad \text{در معادله فوق داریم: با جایگذاری } [H^+] = 10^{-10} \text{، آنگاه } pH = 10$$

$$-\log[M^{n+}] = pM = 5/5 - \log \frac{[MIn^{(n-3)+}]}{[HIn^{2-}]}$$

$$pM = 5/5 \pm 1 \quad \text{چون در صورت سؤال داشتیم } \frac{[MIn^{(n-3)+}]}{[HIn^{2-}]} \text{ برابر } 100 \text{ یا } \frac{1}{10} \text{ است، با جایگذاری مقادیر فوق در رابطه بدست آمده داریم:}$$

$$5/5 \leq pM \leq 6/5$$

کج مثال ۵: ۵۰ میلی لیتر از یک نمونه آب که شامل یون‌های سختی آور بود، توسط ۱۶ میلی لیتر از نمک دی سدیک EDTA به غلظت  $0.04M$  و در

pH مناسب تیتر شد. سختی کل محلول بر حسب ppm کربنات کلسیم کدام است؟ ( $Mw \text{ CaCO}_3 = 100 \frac{gr}{mole}$ )

$$86 \text{ ppm} \quad (4) \quad 112 \text{ ppm} \quad (3) \quad 142 \text{ ppm} \quad (2) \quad 97 \text{ ppm} \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۱» سختی کل معمولاً شامل یون‌های  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  اند که هر دو در pH مناسب توسط EDTA تیتر شده‌اند. در نتیجه تعداد میلی‌مول‌های EDTA مصرفی باید برابر تعداد میلی‌مول‌های این دو گونه باشد.



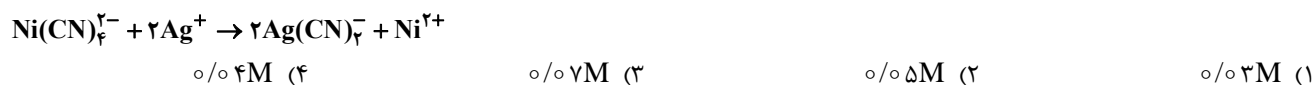
$$mmoleEDTA = V.C = 16 \times 0.004 = 0.064 mmole$$

برای بدست آوردن سختی کل کافی است که تعداد میلی‌مول‌های بدست آمده  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  را برابر میلی‌مول‌های کربنات کلسیم قرار داده و به صورت زیر محاسبه کنیم:

$$\text{سختی کل} = 0.064 mmoleCaCO_3 \times \frac{100 grCaCO_3}{1 moleCaCO_3} \times \frac{1}{60 mlit} \times \frac{10^3 mlit}{1 lit} = \frac{6/4 mgr}{0.064 lit} = 96/6 \approx 97 ppm$$

کج مثال ۶: یون نقره موجود در یک نمونه  $25/0 ml$  با افزایش مقدار اضافی از محلول شامل  $Ni(CN)_4^{2-}$  به صورت یون دی‌سیانوآرژنات در آمد:

یون نیکل آزاد شده بوسیله  $45 ml$  از  $0.02M$  EDTA در حضور شناساگر مناسب تیتر شد. غلظت مول نقره چقدر است؟



پاسخ: گزینه «۳» یون  $Ni^{2+}$  آزاد شده در واکنش تشکیل کمپلکس با EDTA به صورت مقابل شرکت می‌کند.

با توجه به این که تشکیل کمپلکس بین EDTA و  $Ni^{2+}$  به صورت یک‌به‌یک است تعداد میلی‌مول‌های  $Ni^{2+}$  برابر تعداد میلی‌مول‌های مصرفی EDTA می‌باشد.

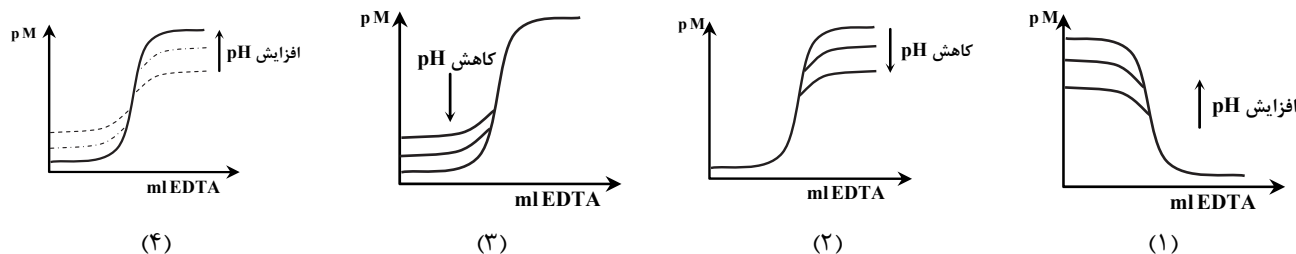
$$mmoleNi^{2+} = mmoleEDTA = 45 \times 0.02 = 0.9 mmole$$



با توجه به واکنش در صورت سؤال، تعداد میلی‌مول‌های  $Ag^+$  دو برابر تعداد میلی‌مول‌های  $Ni^{2+}$ ، یعنی برابر  $1/8 = 2 \times 0/9$  می‌باشد و در نتیجه غلظت

$$[Ag^+] = \frac{\text{mmole } Ag^+}{\text{mlit}} = \frac{1/8}{25} = 0/072 \quad Ag^+ \text{ در نمونه اولیه برابر است با:}$$

کدام شکل وابستگی تغییرات غلظت فلز آزاد را به pH در تیترانت فلز  $M^{n+}$  توسط EDTA نشان می‌دهد؟ (فرض گردد که با افزایش pH، هیدروکسید تشکیل نمی‌گردد.)



پاسخ: گزینه «۲» غلط است چون اصلاً منحنی سیر نزولی ندارد بلکه سیر صعودی دارد. چون در خلال تیتراسیون  $[M^{n+}]$  کاهش می‌یابد و در نتیجه  $pM = -\log[M^{n+}]$  افزایش می‌یابد. گزینه (۳) و (۴) غلطاند چون تأثیر pH روی  $\alpha_4$  بوده که همانطور که ذکر شد تأثیر  $\alpha_4$  بر pM بعد از نقطه هم‌ارزی خود را نشان می‌دهد و قبل از هم‌ارزی pH تأثیری بر روی pM ندارد.

مثال ۸: در تیتراسیون کمپلکسومتری (با نمک دی‌سدیک EDTA)، روش برگشتی را در صورتی انجام می‌دهند که:

(سراسری ۷۶)

- (۱) اصولاً نمک EDTA تیترانت مناسبی نیست.
- (۲) شناساگر مناسب جهت تیتراسیون موجود نباشد.
- (۳) کمپلکس به وجود آمده پایدار نباشد.
- (۴) یون‌های فلزی دیگری در محلول وجود داشته باشد.

پاسخ: گزینه «۲» تیتراسیون برگشتی در کمپلکسومتری وقتی انجام می‌شود که:

الف - شناساگر مناسب جهت تیتراسیون موجود نباشد یا ب - واکنش تیتراسیون مستقیم کند باشد یا ج - غلظت اولیه تیترا شونده کم باشد.

مثال ۹: در تیتراسیون کمپلکسومتری روی  $(Zn(II))$  با EDTA از غلظت‌های نسبتاً بالای آمونیاک و کلرید آمونیوم در محلول تیترا شونده استفاده می‌گردد، زیرا لازم است که:

(سراسری ۷۶)

- (۱) قدرت یونی محلول ثابت و در محدوده بالایی نگهداشته شود.
- (۲) pH محلول ثابت نگهداشته شود.
- (۳) pH محلول ثابت نگهداشته شود و کمپلکس آمین از رسوب هیدروکسید روی جلوگیری کند.
- (۴) هر سه مورد فوق

پاسخ: گزینه «۳» تیتراسیون کمپلکسومتری برای همه یون‌ها باید در pH ثابت صورت گیرد، همچنین حضور آمین با تشکیل کمپلکس محلول، مانع از تشکیل رسوب هیدروکسید فلزات می‌شود. زیرا محلول مورد استفاده بافر آمونیاکی است.

مثال ۱۰: ۲۵ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۴ مولار  $Co^{2+}$  را که در  $pH = 9$  بافر شده است با ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۵ مولار  $H_2Y^{2-}$  با همان pH مخلوط می‌کنیم. پس از برقراری تعادل  $pCo^{2+}$  برابر است با:  $(K'_{CoY^{2-}} = 5/7 \times 10^{13})$

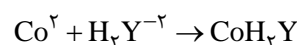
(سراسری ۷۸)

۱۴/۷۲ (۴)

۸/۸۷ (۳)

۲/۴۸ (۲)

۱/۸۲ (۱)



پاسخ: گزینه «۱»

$$Co^{2+} = 25 \times 0/04 = 1 \text{ میلی مول اولیه}$$

با محاسبه تعداد میلی‌مول‌ها متوجه می‌شویم که هنوز به نقطه هم‌ارزی نرسیده‌ایم:

$$10 \times 0/05 = 0/5 \text{ میلی مول اضافه شده تیترانت}$$

$$[Co^{2+}] = \frac{(25 \times 0/04) - (10 \times 0/05)}{35} = 0/0143M \quad ; \quad pCo^{2+} = -\log 0/0143 = 1/84$$

مثال ۱۱: ثابت‌های تشکیل کمپلکس یون نقره (I) و مس (II) با EDTA بترتیب برابر است با  $2 \times 10^{17}$  و  $8/3 \times 10^{18}$ . با استفاده از جدول زیر، بهترین محدوده pH برای اندازه‌گیری یون مس در کنار مقدار کمی یون نقره برابر است با: (سراسری ۷۹)

Values of  $\alpha_f$  for EDTA as a function of pH

pH	$\alpha_f$	pH	$\alpha_f$
۲/۰	$3/7 \times 10^{-14}$	۷/۰	$4/8 \times 10^{-4}$
۳/۰	$2/5 \times 10^{-11}$	۸/۰	$5/4 \times 10^{-3}$
۴/۰	$3/6 \times 10^{-9}$	۹/۰	$5/2 \times 10^{-2}$
۵/۰	$3/5 \times 10^{-5}$	۱۰/۰	$3/5 \times 10^{-1}$
۶/۰	$2/2 \times 10^{-4}$	۱۱/۰	$8/5 \times 10^{-1}$
		۱۲/۰	$9/8 \times 10^{-1}$

$$10 < \text{pH} < 12 \quad (1)$$

$$8 < \text{pH} < 10 \quad (2)$$

$$7 < \text{pH} < 8 \quad (3)$$

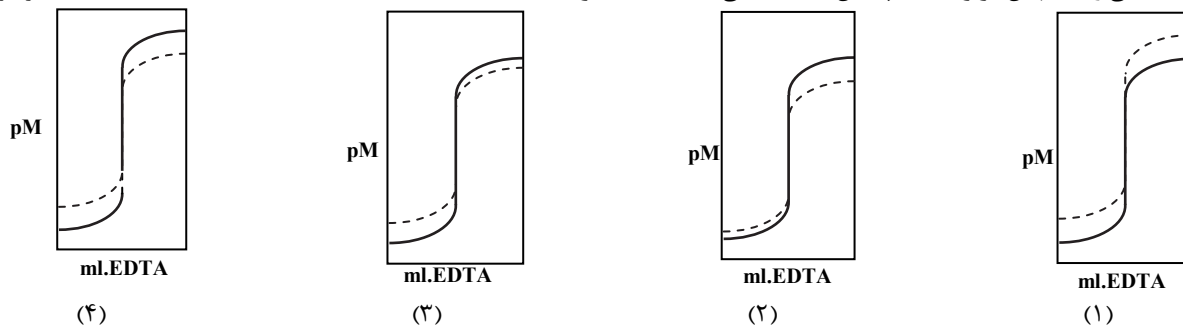
$$4 < \text{pH} < 5 \quad (4)$$

پاسخ: گزینه «۴»  $K'_f = K_f \times \alpha_f$ ، با توجه به جدول در  $\text{pH} = 5$  مقدار  $K'_f$  برای کمپلکس  $\text{Ag}^+$  تقریباً صفر است و احتمال مزاحمت نیز حداقل می‌باشد. نکته: معمولاً تیتراسیون‌های شامل EDTA در محیط بازی انجام می‌شود ولی اگر ثابت تشکیل کمپلکس فلز - EDTA بزرگ باشد جریان تیتراسیون را در Ph های پایین تیتراژ کرد. با توجه به جدول کمپلکس  $\text{Cu}^{2+}$  از  $\text{Ag}^+$  پایدارتر است لذا می‌توان مس را در محیط کمی اسیدی تیتراژ کرد.

$$\text{pH} = 4 \quad K'_{\text{AgY}^3} = k \times \alpha_f = 2 \times 10^7 \times 3/1 \times 10^{-9} = 7$$

$$\text{pH} = 5 \quad K'_{\text{AgY}^{2-}} = K \times \alpha_f = 8/3 \times 10^{18} \times 3/1 \times 10^{-5} = 2/9 \times 10^{12}$$

مثال ۱۲: کدام یک از منحنی‌های تیتراسیون کمپلکس‌متری نشان دهنده تأثیر غلظت کمپلکس‌کننده کمکی است؟ خط پر مربوط به غلظت کم کمپلکس‌کننده کمکی و خط چین مربوط به کمپلکس‌کننده کمکی با غلظت بیشتر است؟ (سراسری ۸۴)



پاسخ: گزینه «۳» بسیاری از تیتراسیون‌های EDTA، به دلیل تمایل یون آنالیت به رسوب کردن به صورت اکسید بازی یا هیدروکسید در pH موردنیاز برای یک تیتراسیون مطلوب، پیچیدگی‌هایی به همراه دارند. برای نگه داشتن یون حل شده در داخل محلول به خصوص در اوایل تیتراسیون، لازم است که یک عامل کمپلکس‌کننده کمکی به محلول اضافه کنند. غلظت یون آنالیت قبل از شروع تیتراسیون خیلی به حضور عامل کمپلکس‌کننده کمکی بستگی دارد (غلظت آن کاهش می‌یابد یا pM افزایش می‌یابد) ولی در آخر تیتراسیون تقریباً مستقل از حضور عامل کمپلکس‌کننده کمکی است.

مثال ۱۳: در تیتراسیون کمپلکس‌متری با نمک دی‌سدیک EDTA، روش برگشتی را در صورتی انجام می‌دهند که: (آزاد ۸۴)

(۱) اصولاً نمک EDTA تیتراژ مناسبی نباشد.

(۲) شناساگر مناسب جهت تیتراسیون موجود نباشد.

(۳) کمپلکس به وجود آمده پایدار نباشد.

(۴) یون‌های فلزی دیگری در محلول وجود داشته باشند.

پاسخ: گزینه «۲» تیتراسیون‌های برگشتی با EDTA برای اندازه‌گیری کاتیون‌هایی مفید است که با EDTA کمپلکس پایداری می‌دهند، اما شناساگر مناسبی برای شناسایی آن‌ها در دسترس نمی‌باشد.



مثال ۱۴: در تیتراسیون  $50 \text{ ml } 0.01 \text{ M } \text{Ca}^{2+}$  با  $0.01 \text{ M EDTA}$  در یک محلول بافر شده با  $\text{pH}$  ثابت  $10$ ،  $\text{PCa}$  در نقطه هم‌ارزی محاسبه کنید.  $\text{pH} = 10, \alpha_Y = 0.25, K_{\text{CaY}} = 5 \times 10^{10}$  (آزاد ۸۴)

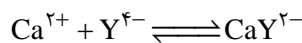
(۴) ۸/۴

(۳) ۱۱/۱۴

(۲) ۶/۲۷

(۱) ۹/۶

پاسخ: گزینه «۲» با توجه به غلظت‌های  $\text{Ca}^{2+}$  و  $\text{EDTA}$ ، واضح است که حجم لازم از  $\text{EDTA}$  برای رسیدن به نقطه پایانی،  $50 \text{ ml}$  می‌باشد. با در نظر گرفتن دو برابر شدن حجم محلول در اثر تیتراسیون، غلظت کمپلکس حاصل، نصف غلظت  $\text{Ca}^{2+}$ ، یعنی  $0.005 \text{ M}$  می‌باشد.



$$k'_f = k_f \cdot \alpha_Y = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}, \text{ در نقطه پایانی } [\text{Ca}^{2+}] = C_T$$

$$5 \times 10^{10} \times 0.25 = \frac{(0.005)}{[\text{Ca}^{2+}]^2} \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = 5/34 \times 10^{-7} \Rightarrow \text{pCa} = -\log[\text{Ca}^{2+}] = -\log(5/34 \times 10^{-7}) = 6/27$$

مثال ۱۵: در تیتراسیون کمپلکس‌سنجی با نمک دی‌سدیم  $\text{EDTA}$  با روش تیتراسیون برگشتی کدامیک از موارد زیر را به کار می‌برند؟ (آزاد ۸۵)

(۱) شناساگر مناسب جهت تیتراسیون موجود نباشد و کمپلکس بسیار پایداری تشکیل شود.

(۲) اصولاً نمک  $\text{EDTA}$  تیترا کننده مناسبی نیست.

(۳) شناساگر مناسب جهت تیتراسیون موجود نباشد و کمپلکس ناپایدار تشکیل شود.

(۴) در هنگام تشکیل کمپلکس یونهای فلزی دیگری در محلول داشته باشند.

پاسخ: گزینه «۱» تیتراسیون برگشتی با  $\text{EDTA}$ ، برای اندازه‌گیری کاتیون‌هایی مفید است که با  $\text{EDTA}$  کمپلکس پایداری می‌دهند، اما شناساگر مناسبی برای شناسایی آن‌ها در دسترس نمی‌باشد.

مثال ۱۶: در تیتراسیون‌های کمپلکسومتری ب.  $\text{E.D.T.A.}$  کدامیک از موارد زیر صحیح است؟ (آزاد ۹۰)

(۱) اغلب تیتراسیون‌های کمپلکسومتری با  $\text{E.D.T.A.}$  در محلول‌هایی با  $\text{pH}$  بالا انجام می‌شود. زیرا  $\text{pH}$  درجه یونیزاسیون گروه‌های اسیدی  $\text{E.D.T.A.}$  را تعیین می‌کند.

(۲) مهمترین شرط انجام واکنش‌های کمپلکسومتری داشتن ثابت یونیزاسیون بالا است تا کمپلکس تشکیل شده پایدارتر باشد.

(۳) در تیتراسیون‌های با  $\text{E.D.T.A.}$  هر چه  $\text{pH}$  افزایش یابد درجه یونیزاسیون گروه‌های اسیدی و پایداری کمپلکس کمتر می‌شود.

(۴)  $\text{Making agent}$  عاملی است که با یون‌های مزاحم واکنش محصولی می‌دهد که در واکنش کمپلکسومتری شرکت می‌کند.

پاسخ: گزینه «۱» از بین ساختارهای  $\text{EDTA}$  ( $\text{H}_4\text{Y}, \text{H}_3\text{Y}^-, \dots, \text{Y}^{4-}$ )، تنها ساختار  $\text{Y}^{4-}$  در فرآیند تشکیل کمپلکس مستقیماً کار برد دارد و

با توجه به دی‌اگرام استوک (فصل ۵ تجزیه)،  $\text{Y}^{4-}$  تنها در مقادیر  $\text{pH}$  بالاتر از ۱۰ ترکیب اصلی محلول را تشکیل می‌دهد به همین دلیل مطلوب‌تر است که تیتراسیون‌های  $\text{EDTA}$  در  $\text{pH}$ ‌های بالا (معمولاً بالاتر از ۷) انجام شود.



## آزمون فصل پنجم

کله ۱- ۲۵ میلی لیتر محلول  $Mg^{2+}$  با غلظت اولیه  $0.2M$  توسط محلول  $0.1M$  EDTA در  $pH = 10$  تیترو می گردد. نسبت  $\frac{[HY^{3-}]}{[Y^{4-}]}$  در نیمه راه

تیتراسیون کدام است؟

$$EDTA : k_1 = 10^{-2}, k_2 = 2 \times 10^{-3}, k_3 = 7 \times 10^{-7}, k_4 = 5 \times 10^{-11}$$

$$2/0 \quad (4)$$

$$1/5 \quad (3)$$

$$1/0 \quad (2)$$

$$0/5 \quad (1)$$

کله ۲- کدام یک از عبارات زیر صحیح می باشد؟

(۱) هر چه ثابت تشکیل کمپلکس فلز - EDTA بیشتر باشد، می توان حداقل  $pH$  لازم برای انجام تیتراسیون را افزایش داد.

(۲) با افزایش بار یون فلزی، حداقل  $pH$  جهت انجام تیتراسیون کاهش می یابد.

(۳) با افزایش غلظت لیگاند کمکی، ثابت تشکیل کمپلکس فلز به EDTA افزایش می یابد.

(۴) غلظت یون فلز آزاد در نقطه هم ارزی ( $pM$ ) مستقل از غلظت لیگاند کمکی بوده و در عوض به  $pH$  محیط وابسته است.

کله ۳- ۲۰ میلی لیتر از محلول  $0.5M$  از فلز  $M^{n+}$  توسط محلول  $0.2M$  EDTA تیترو می گردد. زمانی که  $49/5$  میلی لیتر از EDTA مصرف شده

است، واکنش تیتراسیون کامل شده و در حضور  $1$  میلی لیتر از تیرانت اضافی، غلظت کاتیونی فلزی آزاد به  $\frac{1}{1000}$  مقدار خود در نقطه هم ارزی می رسد.

ثابت تشکیل کمپلکس فلز EDTA کدام است؟

$$8 \times 10^{12} \quad (4)$$

$$1/0 \times 10^{10} \quad (3)$$

$$7/0 \times 10^7 \quad (2)$$

$$4 \times 10^5 \quad (1)$$

کله ۴- ۲۰ میلی لیتر از محلول  $0.2M$   $Ni^{2+}$  در  $pH = 10$  و در حضور  $0.1M$   $(NH_3 - NH_4Cl)$  توسط محلول  $0.1M$  EDTA تیترو می گردد.

غلظت  $Ca^{2+}$  در نقطه هم ارزی کدام است؟

$$k_f'' = 1/5 \times 10^{-11}$$

$$pM = 8/91 \quad (4)$$

$$pM = 8/64 \quad (3)$$

$$pM = 5/42 \quad (2)$$

$$pM = 6/68 \quad (1)$$

کله ۵- ثابت تشکیل مشروط کمپلکس  $(k'_{NiY^{2-}})[NiY]^{2-}$  در محلول بافر حاوی  $0.05M$   $NH_3$  و  $0.090M$   $NH_4Cl$  کدام است؟

$$Ni(NH_3)_6^{2+} : k_1 = 10^{2/75}, k_2 = 10^{2/2}, k_3 = 10^{1/69}, k_4 = 10^{1/5}, k_5 = 10^{0/71}, k_6 = 10^{-0/01}$$

$$6/6 \times 10^{12} \quad (4)$$

$$1/1 \times 10^{13} \quad (3)$$

$$4/2 \times 10^{13} \quad (2)$$

$$1/7 \times 10^{14} \quad (1)$$

کله ۶- با توجه به جدول زیر، حداقل  $pH$  قابل قبول جهت تیتراسیون محلول  $10^{-3}M$   $Ni^{2+}$  را با محلول  $0.1M$  EDTA در صورتی که  $99/9$  درصد

کامل بودن واکنش با  $1\%$  EDTA اضافی ( $0.1\%$  خطا) برای ما معیار باشد، کدام است؟ (لیگاند کمکی در محلول حضور ندارد و از رقت محلول نیز صرف نظر می گردد).

$-\log \alpha_f$	$pH$	
۱۱/۸۹	۲/۵	۲/۳ (۱)
۹/۴۸	۳/۵	۳/۴ (۲)
۷/۴۴	۴/۵	۴/۶ (۳)
۵/۵۱	۵/۵	۵/۷ (۴)

کله ۷- در صورتی که  $x$  کسری از مقدار استوکیومتری EDTA مصرف شده در تیتراسیون فلز  $Ni^{2+}$  با غلظت اولیه  $C_M^0$  و در محلول بافری

$0.1M$   $(NH_3 - NH_4Cl)$  باشد، کدام یک از روابط زیر برای نقاط قبل از نقطه هم ارزی صادق می باشد؟

$$pM = -\log \alpha_f + \log C_M^0(1-x) \quad (2)$$

$$pM = -\log \beta - \log C_M^0(1-x) \quad (1)$$

$$pM = \log \beta(1-x) - \log C_M^0 \quad (4)$$

$$pM = -\log \frac{\alpha_f}{\beta} - \log C_M^0(1-x) \quad (3)$$

کله ۸- جهت پی بردن به مقدار  $Ni^{2+}$  موجود در  $25/0$  میلی لیتر از یک محلول، از نمک دی سدیک  $(Na_2H_2Y)$  استفاده شده است و در خلال واکنش

$pH$  محلول کاهش یافته است. چنانچه  $20$  ml از محلول  $0.1M$   $NaOH$  جهت بازگرداندن  $pH$  محلول به مقدار اولیه لازم باشد، غلظت محلول اولیه

$Ni^{2+}$  کدام است؟

$$0/04M \quad (4)$$

$$0/03M \quad (3)$$

$$0/02M \quad (2)$$

$$0/01M \quad (1)$$



۹- در جریان تیتراسیون محلول  $Mg^{2+}$   $1.0 \times 10^{-3} M$  توسط محلول  $EDTA$   $0.05 M$  در  $pH = 10$  و در حضور شناساگر EBT، چنانچه در نقطه پایان تنها ۹۱٪ از شناساگر از فرم  $[MgIn]^-$  به فرم  $In^-$  تبدیل شده باشد، خطای تیتراسیون کدام است؟  
 (۱) +۱/۶% (۲) -۳/۲% (۳) -۶/۷% (۴) +۱۴/۱%

۱۰- مقدار ۵۰ میلی‌لیتر از محلول  $EDTA$   $0.01 M$  به محلول حاوی ۶۲ ppm از یون سرب افزوده شده و محلول حاصل توسط  $MgSO_4$   $0.02 M$  تیتر شده است. حجم  $MgSO_4$  مصرفی کدام است؟  
 $M_w Pb = 207.2 \frac{gr}{mole}$   
 (۱) ۱۰ ml (۲) ۱۵ ml (۳) ۲۰ ml (۴) ۲۵ ml

۱۱- فلز  $Ni$  ( $d = 8.9 \frac{gr}{cm^3}$ ) رسوب داده شده در ته یک بوتله چینی دایره‌ای شکل به شعاع ۲ cm، توسط محلول  $HCl$  حل شده و تا حجم ۵۰ ml رقیق شده است. ۱۰ ml از محلول مورد نظر در  $pH = 6$  بافری شده و ۳۰ ml از  $EDTA$   $0.01 M$  به آن اضافه شده است. تیتراسیون مازاد  $EDTA$  به ۱۰ ml از  $Zn^{2+}$   $0.015 M$  نیاز دارد. ضخامت لایه تشکیل شده در ته بوتله چینی چه مقداری است؟  
 $M_w Ni = 58.7 \frac{gr}{mole}$   
 (۱) ۰/۱۵ mm (۲)  $1.5 \times 10^{-3}$  cm (۳) ۰/۳ mm (۴)  $3 \times 10^{-4}$  cm

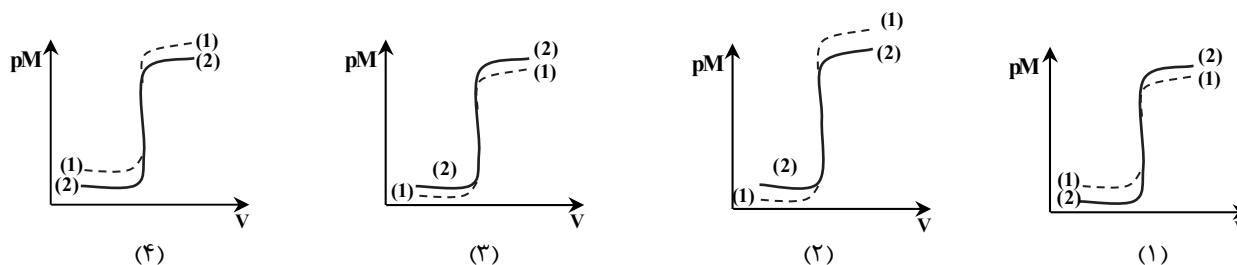
۱۲- جهت اندازه‌گیری میزان سختی یک نمونه ۵۰ ml از آب موجود در یک بویلر، از تیتراسیون متوسط محلول  $EDTA$   $0.01 M$  استفاده شده است. ۲۵ ml از نمونه اولیه در  $pH = 10$  به ۴۰ میلی‌لیتر از  $EDTA$  و در  $pH = 12$  به ۱۵ میلی‌لیتر از  $EDTA$  جهت تیتر شدن نیاز دارد. مقدار سختی یون‌های  $Ca$  و  $Mg$  بر حسب ppm کربنات کلسیم به ترتیب از راست به چپ کدام است؟  
 $CaCO_3 : 100 \frac{gr}{mole}$   
 (۱) ۵۰۰ ppm, ۳۰۰ ppm (۲) ۱۰۳ ppm, ۶۰۰ ppm (۳) ۳۰۰ ppm, ۵۰۰ ppm (۴) ۶۰۰ ppm, ۱۰۳ ppm

۱۳- یک بافر یون فلزی، از اختلاط ۱۰۰ ml محلول  $Ca^{2+}$   $0.02 M$  و ۸۰۰ ml محلول  $EDTA$   $0.01 M$  تهیه شده و سپس محلول حاصل در  $pH = 10$  تا حجم یک لیتر رقیق شده است. در صورتی که  $Ca^{2+}$  از  $1.0 mmole$  به محلول فوق اضافه گردد، تغییرات  $pCa$  کدام است؟  
 $k_f CaY^{2-} = 10^{10.7}$   $\log \alpha_f = 0.45$   
 (۱) ۰/۰۱ (۲) ۰/۰۲ (۳) ۰/۰۳ (۴) ۰/۰۴

۱۴- ۲۵ میلی‌لیتر از محلول  $Ni^{2+}$   $0.01 M$  در دو شرایط متفاوت توسط محلول  $EDTA$   $0.01 M$  تیتر شده است.

	pH	غلظت $NH_3$
(۱)	۶	۰/۱ M
(۲)	۱۰	۰/۰۱ M

کدامیک از نمودارهای تیتراسیون بدست آمده زیر صحیح می‌باشد؟



۱۵- استفاده از تیتراسیون‌ها کمپلکسومتری جهت تیتراسیون کدامیک از یون‌های زیر مرسوم نمی‌باشد؟

- (۱)  $Zn^{2+}$  (۲)  $Fe^{2+}$  (۳)  $Cs^+$  (۴)  $Ni^{2+}$

## پاسخنامه آزمون‌ها

## فصل اول: «آمار و خطا در شیمی تجزیه»

۱- گزینه «۳»	۲- گزینه «۲»	۳- گزینه «۱»	۴- گزینه «۲»	۵- گزینه «۴»
۶- گزینه «۴»	۷- گزینه «۱»	۸- گزینه «۲»	۹- گزینه «۲»	۱۰- گزینه «۲»
۱۱- گزینه «۱»	۱۲- گزینه «۳»	۱۳- گزینه «۱»	۱۴- گزینه «۴»	۱۵- گزینه «۴»

## فصل دوم: «غلظت و محلول‌ها»

۱- گزینه «۴»	۲- گزینه «۲»	۳- گزینه «۲»	۴- گزینه «۴»	۵- گزینه «۱»
۶- گزینه «۲»	۷- گزینه «۳»	۸- گزینه «۱»	۹- گزینه «۲»	۱۰- گزینه «۱»

## فصل سوم: «اسید و باز»

۱- گزینه «۲»	۲- گزینه «۳»	۳- گزینه «۲»	۴- گزینه «۴»	۵- گزینه «۱»
۶- گزینه «۲»	۷- گزینه «۴»	۸- گزینه «۲»	۹- گزینه «۳»	۱۰- گزینه «۳»
۱۱- گزینه «۱»	۱۲- گزینه «۳»	۱۳- گزینه «۴»	۱۴- گزینه «۱»	۱۵- گزینه «۲»
۱۶- گزینه «۱»	۱۷- گزینه «۱»	۱۸- گزینه «۴»	۱۹- گزینه «۳»	۲۰- گزینه «۴»

## فصل چهارم: «رسوب‌ها»

۱- گزینه «۴»	۲- گزینه «۲»	۳- گزینه «۱»	۴- گزینه «۳»	۵- گزینه «۳»
۶- گزینه «۴»	۷- گزینه «۱»	۸- گزینه «۳»	۹- گزینه «۱»	۱۰- گزینه «۴»
۱۱- گزینه «۴»	۱۲- گزینه «۴»	۱۳- گزینه «۱»	۱۴- گزینه «۳»	۱۵- گزینه «۱»
۱۶- گزینه «۴»	۱۷- گزینه «۴»	۱۸- گزینه «۲»	۱۹- گزینه «۱»	۲۰- گزینه «۲»

## فصل پنجم: «تیتراسیون‌های تشکیل کمپلکس»

۱- گزینه «۴»	۲- گزینه «۲»	۳- گزینه «۲»	۴- گزینه «۱»	۵- گزینه «۱»
۶- گزینه «۲»	۷- گزینه «۱»	۸- گزینه «۴»	۹- گزینه «۱»	۱۰- گزینه «۱»
۱۱- گزینه «۲»	۱۲- گزینه «۲»	۱۳- گزینه «۳»	۱۴- گزینه «۱»	۱۵- گزینه «۳»



## بخش دوم: «شیمی تجزیه (۲)»

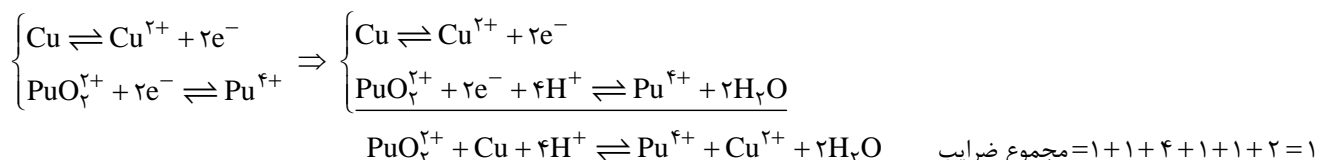
## فصل اول

## «مقدمه‌ای بر الکتروشیمی»

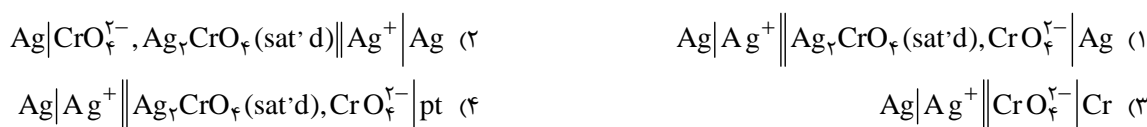
کله مثال ۱: مجموع ضرایب مواد اولیه و محصولات در معادله‌ی موازنه شده‌ی زیر کدام است؟  

$$\text{PuO}_7^{2+} + \text{Cu(s)} \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + \text{Cu}^{2+}$$
۱۲ (۴)
۱۰ (۳)
۸ (۲)
۶ (۱)

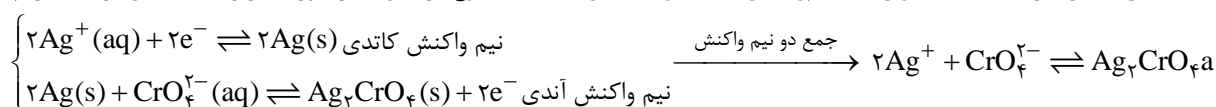
پاسخ: گزینه «۳» با توجه به مطالب ذکر شده در بالا، معادله‌ی موازنه شده‌ی معادله‌ی صورت سوال به صورت زیر می‌باشد.



کله مثال ۲: پیلای با واکنش درونی  $2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$  کدام است؟

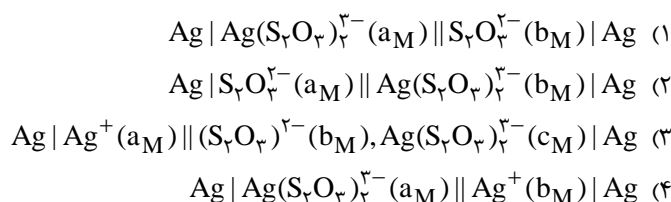


پاسخ: گزینه «۲» برای حل این مساله باید بتوان یک نیم‌واکنش کاتدی و آندی نوشت که مجموع آن‌ها واکنش مورد نظر را بدهد. بدین ترتیب داریم:

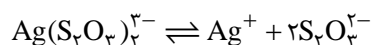
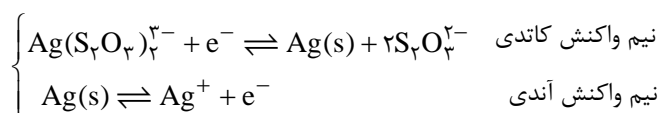


با توجه به نیم واکنش‌های کاتدی و آندی در بالا، سل مورد نظر باید سل موجود در گزینه ۲ باشد.

کله مثال ۳: پیلای را مشخص کنید که از روی آن بتوان ثابت تعادل واکنش  $\text{Ag} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$  را بدست آورد.

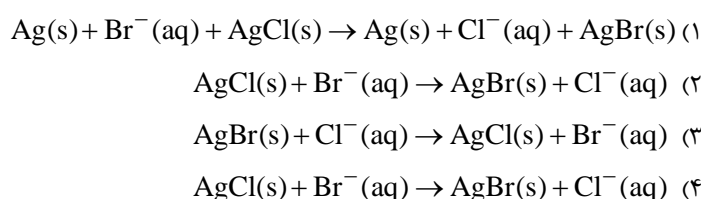


پاسخ: گزینه «۳» با کمی خلاقیت در نوشتن نیم واکنش‌های آندی و کاتدی خواهیم داشت:

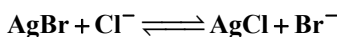
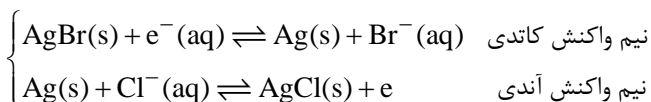


\* همانطور که ملاحظه می‌شود، گونه  $\text{Ag(s)}$  تولید شده در نیم واکنش کاتدی، در نیم واکنش آندی مصرف می‌گردد.

کله مثال ۴: واکنش کلی پیل  $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{HCl(aq)} || \text{HBr(aq)} | \text{AgBr} | \text{Ag}$  کدام است؟

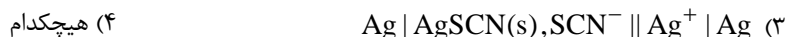


پاسخ: گزینه «۳» نیم واکنش‌های آندی و کاتدی در حال انجام در پیل داده شد به صورت مقابل‌اند.

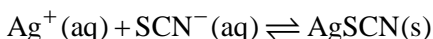
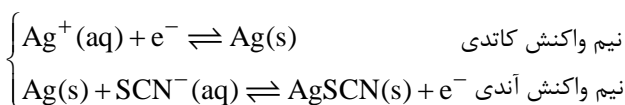


همانطور که مشخص است، واکنش بدست آمده از مجموع دو نیم واکنش برابر واکنش موجود در گزینه ۳ می‌باشد.

مثال ۵: پیلی که واکنش درونی‌اش به صورت  $\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{SCN}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgSCN(s)}$  باشد، کدامیک از موارد زیر است؟

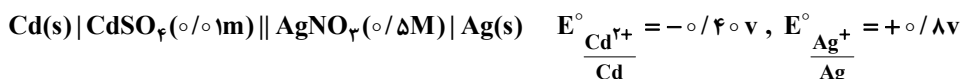


پاسخ: گزینه «۳» نیم واکنش‌های مربوط به واکنش اصلی به صورت زیر است.

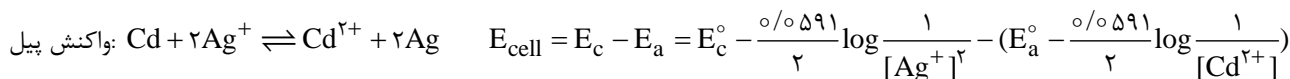
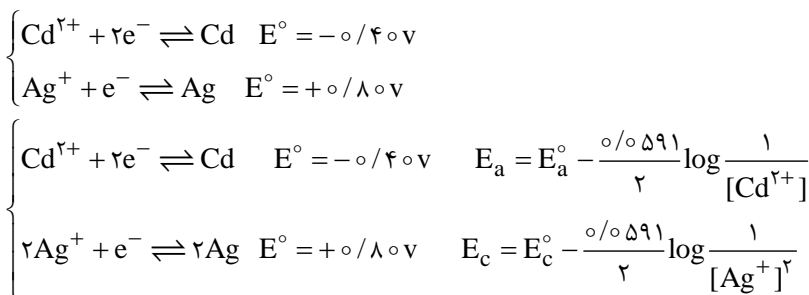


به این ترتیب نیم واکنش‌های مقابل تنها در پیل مربوط به گزینه ۳ در حال انجام‌اند.

مثال ۶: مقدار پتانسیل را برای سلول زیر بدست آورید.



پاسخ: گزینه «۴» به راحتی می‌توان از روی مقادیر مربوط به  $E^{\circ}$  پی برد که Cd در نقش آند و Ag در نقش کاتد می‌باشد.

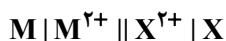


$$\Rightarrow E_{\text{cell}} = \frac{E_{\text{cell}}^{\circ}}{2} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Ag}^{+}]^2} = \frac{(0.80 + 0.40)}{2} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{(0/01)}{(0/5)} \Rightarrow E_{\text{cell}} = 1/25 \text{ V}$$

مثبت بودن پتانسیل سلول به معنی آن است که سلول یک سلول گالوانی است.

\* برای سلول‌های گالوانی چنانچه  $E_{\text{cell}} \geq 0.2 \text{ V}$  باشد، پیل به صورت خودبه‌خودی و با راندمان بالا کار می‌کند.

مثال ۷: emf پیل فرضی زیر، وقتی که  $\frac{[\text{M}^{2+}]}{[\text{X}^{2+}]}$  برابر ۱۰ باشد، مقدار  $0.180 \text{ V}$  می‌باشد. اگر  $[\text{M}^{2+}] = 0.10 \text{ M}$  و  $[\text{X}^{2+}] = 10^{-5} \text{ M}$  باشد،



emf پیل کدام است؟





پاسخ: گزینه «۴» واکنش کلی سلول به صورت  $M + X^{2+} \rightleftharpoons X + M^{2+}$  می‌باشد. در نتیجه براساس رابطه نرنست نیروی الکتروموتوری پیل

$$emf = E_{cell}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[M^{2+}]}{[X^{2+}]}$$

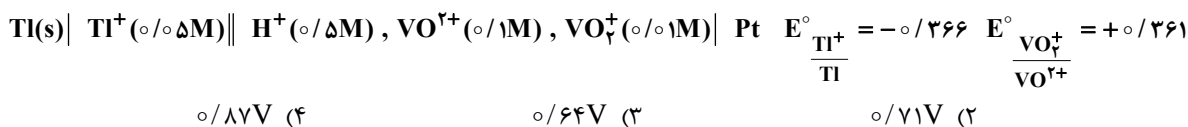
به صورت مقابل است.

مرحله اول:  $\frac{[M^{2+}]}{[X^{2+}]} = 10 \Rightarrow 0.180V = E_{cell}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log 10 \Rightarrow E_{cell}^{\circ} = 0.210V$

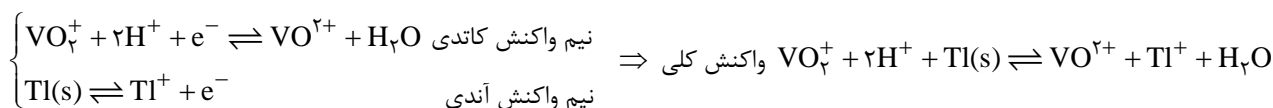
مقدار  $E_{cell}^{\circ}$  بدست آمده را برای بدست آوردن  $emf$  در مرحله دوم، در رابطه بالا قرار می‌دهیم.

مرحله دوم:  $emf = 0.210 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{0.10M}{10^{-5}M} = 0.210 - \frac{0.0591}{2} (4) = 0.092V$

مثال ۸: پتانسیل سلول زیر کدام است؟



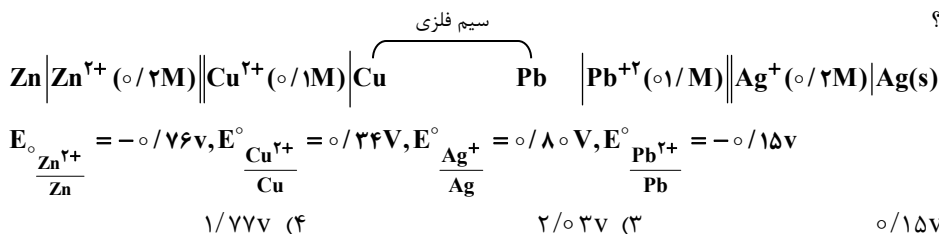
پاسخ: گزینه «۲» در ابتدا نیم واکنش‌های آندی و کاتدی مربوطه را می‌نویسیم.



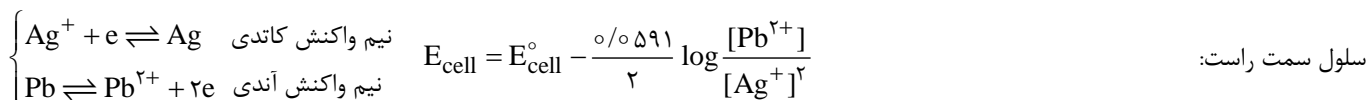
براساس رابطه نرنست، معادله پتانسیل سلول فوق به صورت زیر است.

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{0.0591}{1} \log \frac{[Ti^{+}][VO_2^{+}]}{[VO_2^{+}][H^{+}]^2} \Rightarrow E_{cell} = (0.361 - (-0.366)) - \frac{0.0591}{1} \log \frac{(0.05)(0.1)}{(0.01)(0.5)^2} = 0.71V$$

مثال ۹: پتانسیل کل سلول زیر کدام است؟

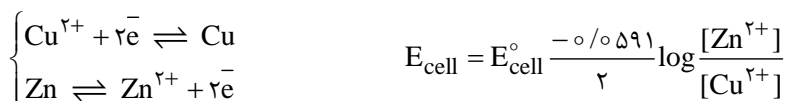


پاسخ: گزینه «۳» سلول فوق متشکل از دو سلول است که به طور سری به یکدیگر متصل‌اند و در نتیجه پتانسیل کل برابر جمع پتانسیل هر یک از سلول‌هاست.



$$E_{cell} = (0.80 - (-0.15)) - \frac{0.0591}{2} \log \frac{(0.1)}{(0.2)^2} = 0.94V$$

سلول سمت چپ

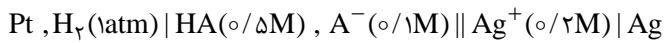


$$E_{cell} = (0.34 - (-0.76)) - \frac{0.0591}{2} \log \frac{(0.2)}{(0.1)} = 1.09V$$

کل  $E = 1.09 + 0.94 = 2.03$

در نتیجه پتانسیل کل برابر است با:

مثال ۱۰: با توجه به اینکه پتانسیل سلول زیر  $0.08$  ولت می‌باشد. ثابت تفکیک اسید HA کدام است؟



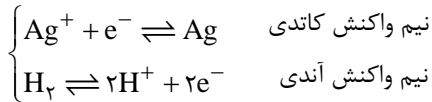
$$2/5 \times 10^{-5} \quad (4)$$

$$6/0 \times 10^{-6} \quad (3)$$

$$2/0 \times 10^{-4} \quad (2)$$

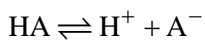
$$1/5 \times 10^{-5} \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۲» نیم واکنش‌های موجود در خانه‌های آندی و کاتدی به صورت زیر است.



در نتیجه رابطه پتانسیل سلول به صورت  $E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Ag}^+]^2 P_{\text{H}_2}}$  می‌باشد که با جایگذاری مقادیر مربوط در آن  $[\text{H}^+]$  عبارت است از:

$$0.09 = 0.08 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{(0.02)^2 (1)} \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ M}$$



و با جایگذاری  $[\text{H}^+]$  در رابطه ثابت تفکیک اسید خواهیم داشت:

$$k_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(10^{-3})(0.1)}{(0.05)} = 2 \times 10^{-4}$$

مثال ۱۱: پتانسیل پیل:  $\text{Pt}, \text{H}_2(1\text{atm}) | \text{HA}(0.025\text{M}), \text{NaA}(0.186\text{M}) || \text{S.C.E}$  برابر  $0.0797$  - ولت است. اگر پتانسیل اتصال در این پیل

$$E_{\text{S.C.E}} = 0.241\text{V}$$

برابر صفر فرض گردد، ثابت تفکیک اسید HA برابر است با:

$$2/2 \times 10^{-10} \quad (4)$$

$$2/2 \times 10^{-11} \quad (3)$$

$$2/2 \times 10^{-12} \quad (2)$$

$$2/2 \times 10^{-13} \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۴» S.C.E یک الکتروود مرجع بوده که در فصل بعد به آن اشاره می‌گردد. برای حل مساله باید پتانسیل نیم سلول دیگر و سپس

$[\text{H}^+]$  را از روی آن محاسبه کرد.

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{r}} \Rightarrow -0.0797 = E_{\text{ind}} - 0.241 \Rightarrow E_{\text{ind}} = -0.556$$

$$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) \Rightarrow E_{\text{ind}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} \Rightarrow -0.556 = 0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = 3/9 \times 10^{-10}, k_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(3/9 \times 10^{-10})(0.186)}{(0.025)} \Rightarrow k_a = 2/9 \times 10^{-10} \rightarrow \text{که به گزینه ۴ نزدیک تر است}$$

مثال ۱۲: پتانسیل سل زیر  $0.213$  ولت است.  $\text{pk}_a$  برای اسید ضعیف HA چقدر است؟



$$6/3 \quad (4)$$

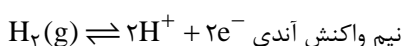
$$7/2 \quad (3)$$

$$5/2 \quad (2)$$

$$3/6 \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۲» برای حل مساله ابتدا  $E_a$  را پیدا می‌کنیم و از روی آن  $[\text{H}^+]$  را بدست می‌آوریم و سپس  $k_a$  را محاسبه می‌کنیم.

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a \Rightarrow 0.213 = 0 - E_a \Rightarrow E_a = -0.213$$



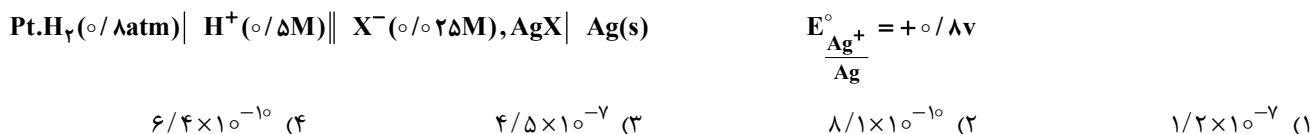
$$E_a = E_a^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} \Rightarrow -0.213 = 0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2} \Rightarrow [\text{H}^+] = 2/5 \times 10^{-4}$$

$$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^- \quad k_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}, [\text{H}^+] = [\text{A}^-] \Rightarrow k_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HA}]} = \frac{(2/5 \times 10^{-4})^2}{(0.01)} = 10^{-5/2} \Rightarrow \text{pk}_a = 5/2$$

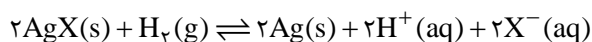
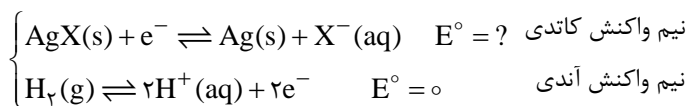
با توجه به اینکه  $[\text{A}^-]$  در سلول داده نشده، می‌توان غلظت آن را برابر  $[\text{H}^+]$  فرض کرده و مسئله را حل نمود.



مثال ۱۳: با فرض این‌که پتانسیل سلول زیر ۰/۳۱۸ ولت است، ثابت حاصلضرب حلالیت گونه‌ی  $AgX$  کدام است؟



پاسخ: گزینه «۳» نیم واکنش‌های مربوط به واکنش کلی سل به این صورت‌اند.



برای حل مساله باید ابتدا  $E_{AgX}^{\circ}$  را بدست آورد و از روی ارتباط آن با  $E_{Ag^+}^{\circ}$  مقدار  $k_{sp}$  را بدست آورد.

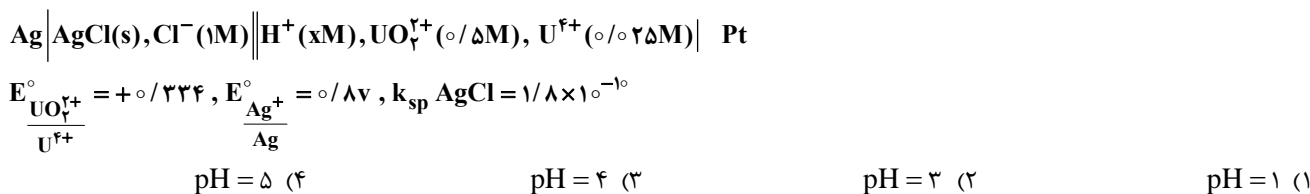
$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{0/0591}{n} \log \frac{[H^+]^2 [X^-]^2}{P_{H_2}} \quad \text{با توجه به معادله نرنست خواهیم داشت:}$$

$$0/318 = E_{cell}^{\circ} - \frac{0/0591}{2} \log \frac{(0/5)^2 (0/025)^2}{(0/1)^2} \Rightarrow E_{cell}^{\circ} = 0/425 = E_{AgX}^{\circ} - \overbrace{E_{H^+}^{\circ}}^{0} = E_{AgX}^{\circ} - \frac{0}{H_2(g)}$$

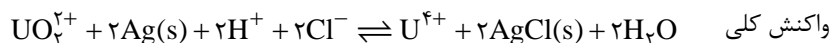
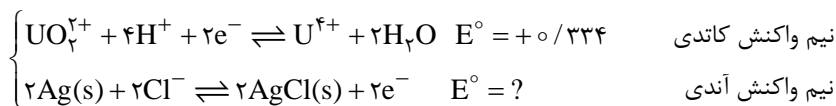
$$E_{AgX}^{\circ} = E_{Ag^+}^{\circ} + \frac{0/0591}{1} \log k_{sp} \quad \text{با توجه به رابطه بین } E_{AgX}^{\circ} \text{ و } k_{sp} \text{، مقدار } k_{sp} \text{ برابر است با:}$$

$$0/425 = 0/8 + \frac{0/0591}{1} \log k_{sp} \Rightarrow \log k_{sp} = -6/345 \Rightarrow k_{sp} = 4/5 \times 10^{-7}$$

مثال ۱۴: با توجه به این‌که پتانسیل سلول زیر ۰/۰۹ ولت باشد، pH محلول در نیم پیل سمت راست کدام است؟



پاسخ: گزینه «۱» نیم واکنش‌های موجود و واکنش کلی در حال انجام در سل به این صورت است:



$$E_{AgCl}^{\circ} = E_{Ag^+}^{\circ} + \frac{0/0591}{1} \log k_{sp} \quad \text{* اولین گام در حل مساله محاسبه } E_{AgCl}^{\circ} \text{ از روی } E_{Ag^+}^{\circ} \text{ می‌باشد.}$$

$$E_{AgCl}^{\circ} = 0/8 + \frac{0/0591}{1} \log (1/8 \times 10^{-10}) = 0/224V$$

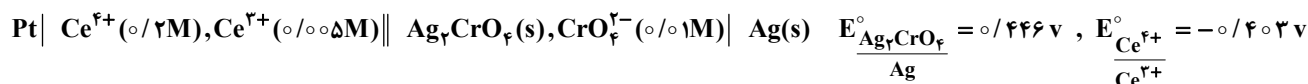
\* حال با توجه به این‌که در معادله کلی واکنش، حضور دارد، می‌توان غلظت آن را روی معادله نرنست محاسبه کرد. به این ترتیب خواهیم داشت:

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{0/0591}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[Cl^-]^2 [H^+]^2 [UO_2^{2+}]} \Rightarrow 0/09 = (0/334 - 0/224) - \frac{0/0591}{2} \log \frac{(0/025)}{(1)^2 [H^+]^2 (0/5)}$$

$$\Rightarrow [H^+] = 10^{-1} M, \text{ pH} = 1$$



کحل مثال ۱۵: در پیل زیر، الف) با افزایش مقداری کرومات نقره جامد به داخل نیم‌پیل سمت راست و ب) افزایش مقداری آب به نیم‌پیل سمت چپ، پتانسیل سلول به ترتیب، چه تغییری خواهد کرد؟



۱) افزایش می‌یابد - تغییری نمی‌کند

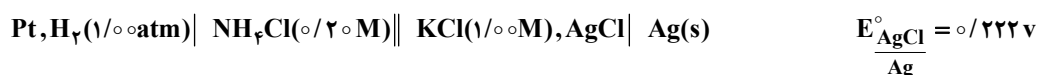
۲) تغییری نمی‌کند - تغییری نمی‌کند

۳) کاهش می‌یابد - ممکن است افزایش یا کاهش یابد

کحل پاسخ: گزینه «۲» در نیم‌سلول سمت راست، محلول به حالت اشباع رسیده است در نتیجه افزایش نمک نقره کرومات تاثیری روی غلظت  $\text{CrO}_4^{\text{II}}$  و در نتیجه پتانسیل نیم‌سلول ندارد. همچنین در نیم‌سلول سمت چپ نیز چون با اضافه کردن آب نسبت غلظت‌ها در معادله نرنست ثابت می‌ماند، پس

$$E_{\text{half-cell}} = E_{\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}}^\circ - \frac{0.0591}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{\text{III}}]}{[\text{Ce}^{\text{IV}}]}, \quad \frac{\text{mole Ce}^{\text{III}}}{\text{mole Ce}^{\text{IV}}} = \text{ثابت} = \text{پتانسیل تغییری نخواهد کرد.}$$

کحل مثال ۱۶: emf پیل گالوانی زیر  $+0.574\text{V}$  ولت است. ثابت تفکیک آمونیاک کدام است؟



$$2/81 \times 10^{-4} \quad (4)$$

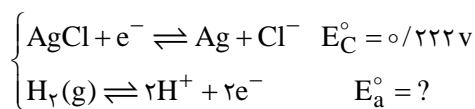
$$1/65 \times 10^{-3} \quad (3)$$

$$1/07 \times 10^{-5} \quad (2)$$

$$1/07 \times 10^{-4} \quad (1)$$

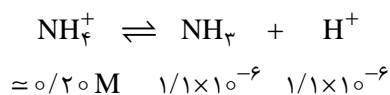
کحل پاسخ: گزینه «۳» برای حل مساله باید پتانسیل نیم سلول آندی را بدست آورد و از روی ارتباط پتانسیل با  $\text{H}^+$ ، مقدار غلظت  $\text{H}^+$  و سپس ثابت

تفکیک را با توجه به ارتباط  $\text{H}^+$  و  $\text{NH}_4^+$  محاسبه کرد. به این ترتیب خواهیم داشت:

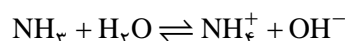


$$E_{\text{cell}} = E_C - E_a \Rightarrow 0.574 = 0.222 - E_a \Rightarrow E_a = -0.352\text{V}$$

$$E_a^\circ = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ - \frac{0.0591}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} \Rightarrow -0.352 = 0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1/0}{[\text{H}^+]^2} \Rightarrow [\text{H}^+] = 1/11 \times 10^{-6}$$



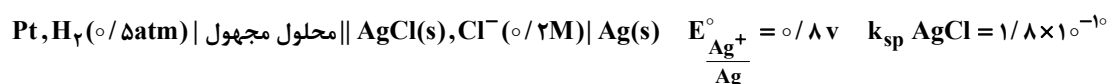
$\text{NH}_4^+$  یک اسید ضعیف است که به صورت زیر تفکیک می‌گردد:



درحالی که  $\text{NH}_3$  یک باز ضعیف بوده و تفکیک تعادلی آن به صورت مقابل است:

$$[\text{OH}^-] = \frac{k_w}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{1/1 \times 10^{-6}} = 9/1 \times 10^{-9} \text{M} \Rightarrow k_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(0.2)(9/1 \times 10^{-9})}{(1/1 \times 10^{-6})} = 1/65 \times 10^{-3}$$

کحل مثال ۱۷: چنانچه پتانسیل سلول زیر  $0.6\text{V}$  ولت باشد، pH محلول مجهول کدام است؟



$$\text{pH} = 5/8 \quad (4)$$

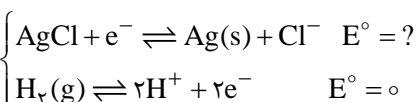
$$\text{pH} = 4/2 \quad (3)$$

$$\text{pH} = 5 \quad (2)$$

$$\text{pH} = 3/8 \quad (1)$$

کحل پاسخ: گزینه «۴» واکنش کلی سل به صورت  $\text{H}_2 + \text{AgCl} \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$  بوده و معادله نرنست مربوط به آن به صورت

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\circ - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^2}{P_{\text{H}_2}}$$



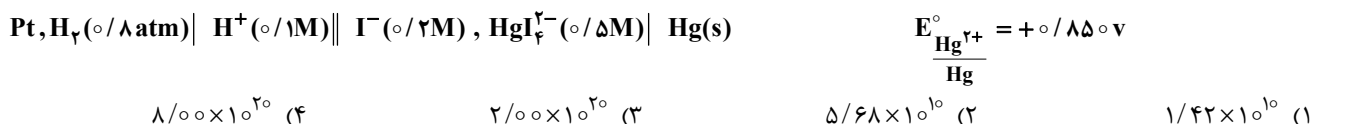


$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{c}}^{\circ} - E_{\text{a}}^{\circ} = E_{\text{c}}^{\circ} \quad , \quad E_{\text{c}}^{\circ} = E_{\text{Ag}^+}^{\circ} + \frac{0.0591}{1} \log k_{\text{sp}} \text{AgCl}$$

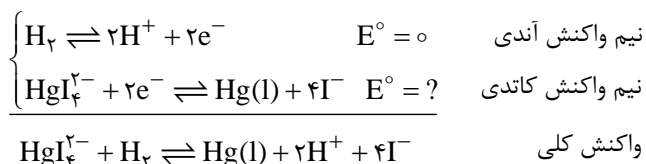
$$\Rightarrow E_{\text{c}}^{\circ} = 0.8 + \frac{0.0591}{1} \log(1/8 \times 10^{-10}) = 0.224 \text{ v}$$

$$\Rightarrow 0.6 = 0.224 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2 (0.2)^2}{0.5} \Rightarrow [\text{H}^+] = 1.53 \times 10^{-6} \text{ , pH} = 5.8$$

مثال ۱۸: ثابت تشکیل کمپلکس  $\text{HgI}_4^{2-}$  را با فرض آن که پتانسیل سلول زیر برابر  $0.12 \text{ v}$  باشد، بدست آورید.



پاسخ: گزینه «۳» نیم واکنش‌ها و واکنش کلی در حال انجام در سلول به صورت زیر است:



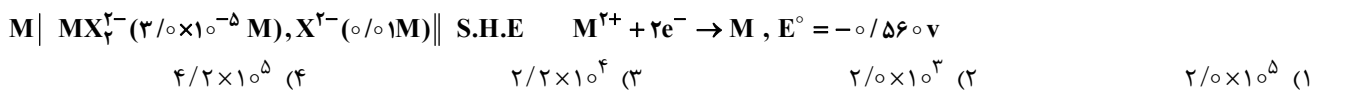
در مرحله اول با استفاده از داده‌های مساله به محاسبه  $E_{\text{cell}}^{\circ}$  می‌پردازیم و سپس با ارتباط دادن آن با ثابت تشکیل کمپلکس  $K_f$  را بدست می‌آوریم. به این ترتیب از معادله نرنست خواهیم داشت:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{I}^-]^4 [\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2} \cdot [\text{HgI}_4^{2-}]} \Rightarrow 0.12 \text{ v} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{(0.2)^4 (0.1)^2}{(0.8)(0.5)} \Rightarrow E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.25 \text{ v}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{c}}^{\circ} - E_{\text{a}}^{\circ} = E_{\text{c}}^{\circ} \quad , \quad E_{\text{c}}^{\circ} = E_{\text{Hg}^{2+}}^{\circ} - \frac{0.0591}{1} \log(\beta_f)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{c}}^{\circ} = 0.25 \text{ v} = 0.85 \text{ v} - \frac{0.0591}{1} \log(\beta_f) \Rightarrow \beta_f = 2 \times 10^{20}$$

مثال ۱۹: پتانسیل پیل زیر مساوی  $0.732 \text{ v}$  است، ثابت تشکیل کمپلکس  $\text{MX}_2^{2-}$  برابر است با:



پاسخ: گزینه «۱» برای حل مساله از روی  $E_{\text{cell}}$ ، مقدار  $E_a$  و از  $E_a$ ، مقدار  $E_{\text{MX}_2^{2-}}^{\circ}$  و از ارتباط آن با  $k_f$ ، مقدار  $k_f$  را بدست می‌آوریم.

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{c}}^{\circ} - E_a \Rightarrow E_{\text{cell}} = -E_a = 0.732 \text{ v}$$

$$\text{MX}_2^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{M(s)} + 2\text{X}^{2-} \Rightarrow E_a = E_{\text{MX}_2^{2-}}^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{X}^{2-}]^2}{[\text{MX}_2^{2-}]}$$

$$\Rightarrow -0.732 = E_{\text{MX}_2^{2-}}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{(0.01)^2}{(3/0 \times 10^{-5})} \Rightarrow E_{\text{MX}_2^{2-}}^{\circ} = -0.717$$

$$E_{\text{MX}_2^{2-}}^{\circ} = E_{\text{M}^{2+}}^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log \beta \Rightarrow -0.717 = -0.560 - \frac{0.0591}{2} \log \beta \Rightarrow \log \beta = 5.313 \Rightarrow \beta = 2 \times 10^5$$

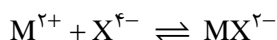
مثال ۲۰: برای تعیین ثابت تشکیل کمپلکس  $\text{MX}^{2-}$ ،  $10 \text{ ml}$  محلول  $0.1 \text{ M}$  مولار  $\text{MCl}_2$  را با  $20 \text{ ml}$  محلول  $0.1 \text{ M}$  از  $\text{X}^{2-}$  مخلوط کرده و به حجم  $100$  می‌رسانیم. با فرض این که الکتروود از جنس فلز  $\text{M}$  برای اندازه‌گیری پتانسیل محلول به کار رود و پتانسیل محلول نسبت به  $\text{S.H.E}$  برابر  $0.57 \text{ V}$  - ولت باشد، ثابت تشکیل کمپلکس کدام است؟



$$4 \times 10^{-18} \quad (4) \quad 2 \times 10^{-19} \quad (3) \quad 6 \times 10^{-18} \quad (2) \quad 8 \times 10^{-19} \quad (1)$$

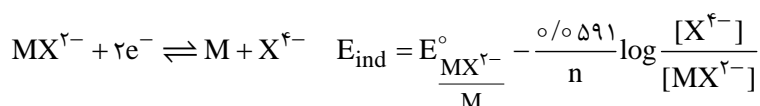
پاسخ: گزینه «۳» در ابتدا واکنش تشکیل کمپلکس بین دو گونه  $\text{M}^{2+}$  و  $\text{X}^{2-}$  را با توجه به تعداد میلی‌مول‌های دو گونه می‌نویسیم.

$$\text{mmole M}^{2+} = 10 \text{ ml} \times 0.1 \text{ M} = 1 \text{ mmole}, \quad \text{mmole X}^{2-} = 20 \text{ ml} \times 0.1 \text{ M} = 2 \text{ mmole}$$



$$\begin{array}{r} \text{آغاز} \\ - \\ \text{تبادل} \end{array} \quad \begin{array}{r} 1 \text{ mmole} \\ - \\ y \end{array} \quad \begin{array}{r} 2 \text{ mmole} \\ - \\ 2-y \end{array} \quad \begin{array}{r} - \\ - \\ 1-y \end{array} \Rightarrow \frac{\text{mmole X}^{2-}}{\text{mmole MX}^{2-}} = \frac{[\text{X}^{2-}]}{[\text{MX}^{2-}]} = \frac{2-y}{1-y} = 2 \quad (\text{فرض شد که مقدار } y \text{ ناچیز باشد})$$

چون پتانسیل محلول نسبت به  $\text{SHE}$  منفی است، نیم سلول باید آندی باشد.  $E_{\text{ind}} = -0.57 \text{ V}$ .



$$\Rightarrow -0.57 \text{ V} = E_{\text{MX}^{2-}}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log 2 \Rightarrow E_{\text{MX}^{2-}}^{\circ} = -0.56 \text{ V}$$

$$E_{\text{MX}^{2-}}^{\circ} = E_{\text{M}^{2+}}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log k_f \Rightarrow -0.56 \text{ V} = 0.4 \text{ V} - \frac{0.0591}{2} \log k_f$$

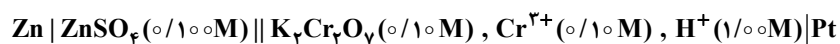
$$\log k_f = 19/3 \Rightarrow k_f = 2 \times 10^{19}$$

مثال ۲۱: پیل برگشت‌پذیر به پیلی گفته می‌شود که:

- (۱) با تغییر جهت جریان، نوع واکنش‌های الکتروودی عوض شود.  
 (۲) با تغییر جهت جریان، جهت واکنش‌های الکتروودی عوض شود.  
 (۳) دارای رفتار پیل‌های گالوانی باشد.  
 (۴) دارای رفتار پیل‌های الکتروولیتی باشد.

پاسخ: گزینه «۲» در پیل‌های برگشت‌پذیر با تغییر در جهت جریان، تنها جهت واکنش‌های الکتروودی عوض می‌شود و ماهیت واکنش‌ها ثابت باقی بماند.

مثال ۲۲: ثابت تعادل پیل زیر کدام است؟



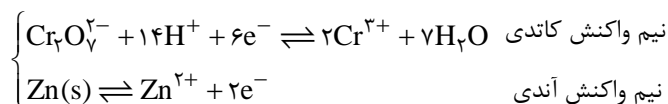
$$10^{24} \quad (4) \quad 10^{212} \quad (3) \quad 10^{122} \quad (2) \quad 10^{42} \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۳» در حالت تعادل پتانسیل سلول ( $E_{\text{cell}}^{\circ}$ ) برابر صفر بوده و برای محاسبه ثابت تعادل نیازمند داشتن مقدار  $n$  و  $E_{\text{cell}}^{\circ}$  هستیم. به

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{c}}^{\circ} - E_{\text{a}}^{\circ} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}}^{\circ} = 1/33 - (-0.763) = 2/093 \text{ V}$$

این ترتیب خواهیم داشت:

نیم‌واکنش‌های در حال انجام در پیل به صورت زیر می‌باشند:

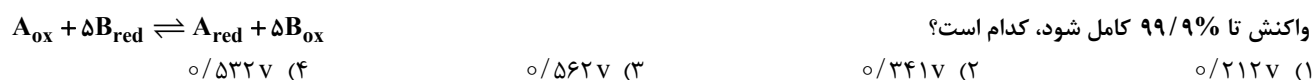


در نتیجه مقدار  $n = 6$  بوده و مقدار ثابت تعادل برابر است با:

$$\log k_{\text{eq}} = \frac{nE_{\text{cell}}^{\circ}}{0.0591} = \frac{6(2/093)}{0.0591} = 212/49 \Rightarrow k_{\text{eq}} = 10^{212/49}$$

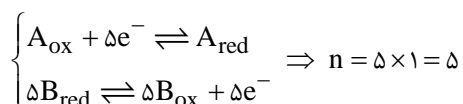


مثال ۲۳: در واکنش زیر، عدد اکسایش B به اندازه یک واحد افزایش می‌یابد. کمترین مقدار اختلاف لازم در پتانسیل استاندارد  $E_A^\circ - E_B^\circ$  را برای این‌که واکنش تا ۹۹/۹% کامل شود، کدام است؟



پاسخ: گزینه «۱» زمانی که ۹۹/۹% از واکنش کامل گردد می‌توان فرض کرد که واکنش به حالت تعادل رسیده و مقدار اختلاف پتانسیل  $E_A^\circ - E_B^\circ$  یا به عبارتی  $E_{cell}^\circ$  را از روی مقدار ثابت تعادل محاسبه کرد. مقدار ثابت تعادل در این حالت برابر است با:

$$k_{eq} = \frac{[A]_{red} [B]_{ox}^\Delta}{[A]_{ox} [B]_{red}^\Delta} = \frac{(99/9)(99/9)^\Delta}{(0/1)(0/1)^\Delta} \approx 9/94 \times 10^{17}$$



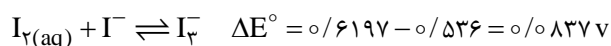
با توجه به نیم واکنش‌های در حال انجام مقدار n برابر است با ۵ بوده و در نتیجه مقدار  $E_A^\circ - E_B^\circ$  برابر است با:

$$\log k_{eq} = \frac{n(E_A^\circ - E_B^\circ)}{0/0.591} \Rightarrow \log 9/94 \times 10^{17} = \frac{5(E_A^\circ - E_B^\circ)}{0/0.591} \Rightarrow (E_A^\circ - E_B^\circ) = 0/2127$$

مثال ۲۴: با توجه به داده‌های زیر، ثابت تعادل واکنش  $I_2(aq) + I^- \rightleftharpoons I_3^-$  کدام است؟

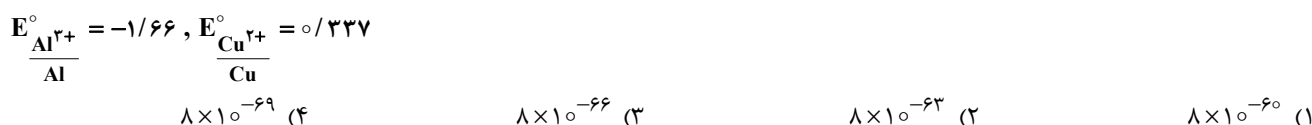


پاسخ: گزینه «۱» برای حل مساله باید  $E_{cell}^\circ$  واکنش داده شده در سوال را از دو واکنش داده شده در اطلاعات مساله بدست آوریم. برای این کار اگر واکنش  $3I^- \rightleftharpoons I_3^- + 2e^-$  را معکوس کرده و با واکنش  $I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$  جمع کنیم، واکنش  $I_2(aq) + I^- \rightleftharpoons I_3^-$  بدست خواهد آمد به این ترتیب خواهیم داشت:



$$\log k_{eq} = \frac{n\Delta E_{cell}^\circ}{0/0.591} = \frac{2(0/0837)}{0/0.591} \Rightarrow \log k_{eq} = 2/832 \Rightarrow k_{eq} = 6/8 \times 10^2$$

مثال ۲۵: اگر تیغه‌ای از جنس فلز آلومینیم را در محلول  $0.20M$  از  $Cu^{2+}$  فرو ببریم، غلظت یون  $Cu^{2+}$  در حالت تعادل کدام است؟



پاسخ: گزینه «۴» واکنش در حال انجام به صورت  $3Cu^{2+} + 2Al \rightleftharpoons 3Cu + 2Al^{3+}$  می‌باشد و ثابت تعادل آن نیز برابر است با:

$$\log k_{eq} = \frac{nE_{cell}^\circ}{0/0.591} \Rightarrow \log k_{eq} = \frac{6(0/337 - (-1/66))}{0/0.591} = 202/74 \Rightarrow k_{eq} = 3/4 \times 10^{202}$$

از مقدار بزرگ k، به نظر می‌رسد که واکنش موردنظر کامل است و در حالت تعادل داریم:

$$[Al^{3+}] = \frac{2}{3}(0/200M - [Cu^{2+}]_{تعادل}), [Cu^{2+}]_{تعادل} = [Al^{3+}] \Rightarrow [Al^{3+}] = \frac{2}{3}(0/200M) \approx 0/1333M$$

$$3/4 \times 10^{202} = \frac{(0/1333)^2}{[Cu^{2+}]^3} \Rightarrow [Cu^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{(0/1333)^2}{3/4 \times 10^{202}}} \approx 8 \times 10^{-69} M$$

با توجه به این‌که  $k_{eq} = \frac{[Al^{3+}]^2}{[Cu^{2+}]^3}$  است خواهیم داشت:

مثال ۲۶: یک محلول اسیدی از  $[Fe^{2+}] = 0.1M$  در تماس با هوای اتمسفر قرار می‌گیرد. اگر در حالت تعادل داشته باشیم  $[H^+] = 0.1M$  و  $P_{O_2} = 0.2atm$ ، درصدی از  $Fe^{2+}$  که اکسید نشده، کدام است؟



پاسخ: گزینه «۳» واکنش کلی پیل به صورت  $O_2 + 4Fe^{2+} + 4H^+ \rightleftharpoons 4Fe^{3+} + 2H_2O$  می‌باشد که در آن، بر اثر تماس  $Fe^{2+}$  با  $O_2$  موجود در اتمسفر، به  $Fe^{3+}$  تبدیل می‌گردد. با توجه به اینکه در صورت سوال صحبت از حالت تعادل شده است، کلید حل مساله در محاسبه ثابت تعادل واکنش است؛

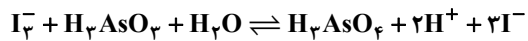
$$E_{cell}^\circ = E_c^\circ - E_a^\circ = 1/229V - 0.771V = 0.458V$$

$$\log k_{eq} = \frac{nE_{cell}^\circ}{0.0591} = \frac{4(0.458)}{0.0591} \approx 31 \Rightarrow k_{eq} = 10^{31} = \frac{[Fe^{3+}]^4}{[Fe^{2+}]^4 [H^+]^4 P_{O_2}} = \frac{(0.1)^4}{[Fe^{2+}]^4 (0.1)^4 (0.2)}$$

$$\Rightarrow [Fe^{2+}] = \sqrt[4]{\frac{5}{10^{31}}} \approx 2/7 \times 10^{-8} M \Rightarrow \% Fe^{2+} \text{ اکسید نشده}$$

$$= \frac{\text{مقدار در حالت تعادل}}{\text{مقدار اولیه}} \times 100 = \left( \frac{2/7 \times 10^{-8} M}{0.1} \times 100 \right) = 2/7 \times 10^{-5} \%$$

مثال ۲۷: یون‌های  $[I_3^-]$  طبق واکنش زیر  $H_3AsO_3$  را به  $H_3AsO_4$  اکسید می‌کند.

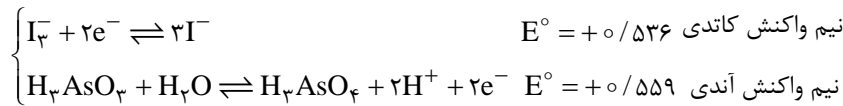


اگر در حالت تعادل داشته باشیم  $[H_3AsO_4] = [H_3AsO_3] = [I_3^-] = 0.200M$ ، غلظت تری‌یدید در  $pH = 2$  کدام است؟

$$E_{I_3^-}^\circ = +0.536V, E_{H_3AsO_4}^\circ = +0.559V$$

$$\begin{matrix} 8/4 \times 10^{-6} M & (4) & 4/8 \times 10^{-6} M & (3) & 3/1 \times 10^{-5} M & (2) & 1/3 \times 10^{-5} M & (1) \end{matrix}$$

پاسخ: گزینه «۳» نیم‌واکنش‌های مربوط به واکنش اصلی به صورت زیر است:



در نتیجه داریم:

$$E_{cell}^\circ = E_c^\circ - E_a^\circ = +0.536 - 0.559 = -0.023V$$

$$\log k_{eq} = \frac{nE_{cell}^\circ}{0.0591}, n=2 \Rightarrow \log k_{eq} = \frac{2(-0.023)}{0.0591} \Rightarrow \log k_{eq} = -0.778 \Rightarrow k_{eq} = 0.167$$

با توجه به معادله واکنش داریم:

$$k_{eq} = \frac{[H_3AsO_4][H^+]^2 [I_3^-]^3}{[H_3AsO_3][I_3^-]} \Rightarrow 0.167 = \frac{(0.2)(10 \times 10^{-2})^2 (0.2)^3}{(0.2)[I_3^-]} \Rightarrow [I_3^-] = 4/8 \times 10^{-6} M$$

مثال ۲۸: یک تیغه مس را در محلول  $0.1M$  و تیغه دیگر مس را در محلول  $0.1M$  قرار می‌دهیم و دو الکترود را به هم متصل می‌کنیم.

پتانسیل پیل در لحظه تعادل برابر است با:

$$E_{Cu^{2+}}^\circ = 0.34V$$

$$\begin{matrix} 0/68V & (4) & 0/34V & (3) & \text{صفر} & (2) & 0/37V & (1) \end{matrix}$$

پاسخ: گزینه «۲» در حالت تعادل  $E_{cell} = 0$  بوده و  $E_{cell} = \frac{0.0591}{n} \log k_{eq}$  می‌شود.

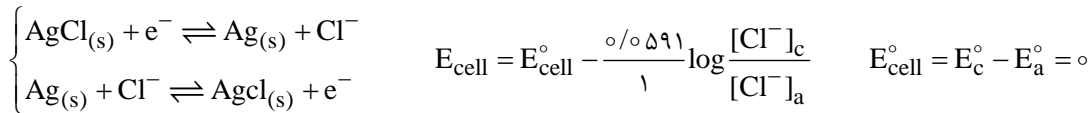


مثال ۲۹: پتانسیل سلول زیر کدام است؟



- (۱) ۰/۱۱۳ (۲) ۰/۰۵۹ (۳) ۰/۰۵۹ (۴) قابل محاسبه نیست

پاسخ: گزینه «۲» پیل مقابل یک پیل غلظتی بوده و در نتیجه داریم:

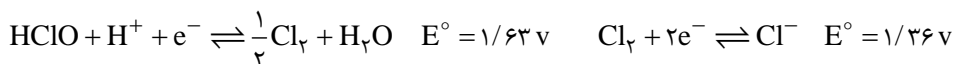


$$E_{\text{cell}} = 0 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{(0.01)}{(0.1)} = 0.0591 \text{V}$$

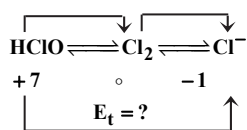
مثال ۳۰: پتانسیل استاندارد احیاء  $\text{HClO}$  به  $\text{Cl}^-$  را با توجه به داده های زیر کدام است؟

- (۱) ۱/۴۰۷ (۲) ۱/۴۵۷ (۳) ۱/۵۰۷ (۴) ۱/۶۰۷

پاسخ: گزینه «۳» برای حل مساله، ابتدا نیم واکنش های مربوط به احیاء  $\text{HClO}$  به  $\text{Cl}_2$  و  $\text{Cl}_2$  به  $\text{Cl}^-$  را نوشته و موازنه می کنیم.



نمودار لاتیمر مربوط به نیم واکنش های بالا به این صورت می باشد:

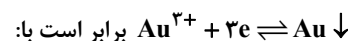


$$\Delta G_t = -n_t \cdot F \cdot E_t^{\circ} = -(n_1 \cdot F \cdot E_1^{\circ}) - (n_2 \cdot F \cdot E_2^{\circ})$$

$$8E_t^{\circ} = 7(1/63) + 1(1/36)$$

$$8E_t^{\circ} = 12/77 \Rightarrow E_t^{\circ} = 1/596 \text{V} \approx 1/6 \text{V}$$

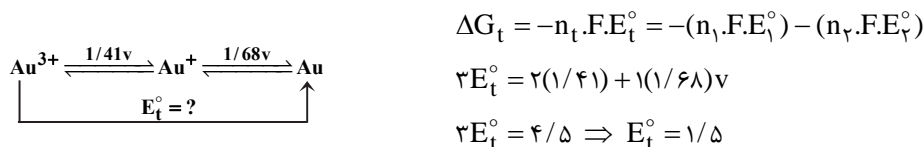
مثال ۳۱: با توجه به اطلاعات:  $\text{Au}^{3+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}^+ \quad E^{\circ} = 1/41 \text{V}$ ,  $\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au} \downarrow \quad E^{\circ} = 1/68 \text{V}$ ، ثابت تعادل واکنش



- (۱) ۱۰<sup>۷۶</sup> (۲) ۱۰<sup>۷۷</sup> (۳) ۱۰<sup>۷۸</sup> (۴) ۱۰<sup>۷۹</sup>

پاسخ: گزینه «۱» برای بدست آوردن ثابت تعادل، ابتدا  $E^{\circ}$  مربوط به واکنش مورد نظر را از روی نمودار لاتیمر بدست می آوریم و سپس  $k_{\text{eq}}$  را از

روی مقدار  $E_t^{\circ}$  محاسبه می کنیم.



$$k_{\text{eq}} = 10^{\frac{nE_t^{\circ}}{0.0591}} = 10^{\frac{(3 \times 1/5)}{0.0591}} = 10^{76/14} = 1/4 \times 10^{76}$$

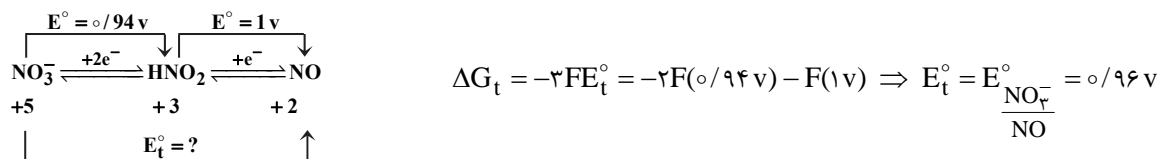
با توجه به رابطه بین  $E_t^{\circ}$  و  $k_{\text{eq}}$  خواهیم داشت:

مثال ۳۲: معادله پتانسیل استاندارد مشروط (ظاهری) دستگاه  $\text{NO} | \text{NO}_3^-$  نسبت به pH برابر است با: (داده ها در  $\text{pH} = 0$ ، پتانسیل استاندارد

زوج های  $\text{HNO}_2 | \text{NO}$  و  $\text{NO}_3^- | \text{HNO}_2$ ، به ترتیب عبارت انداز ۰/۹۴ و یک ولت)

- (۱)  $E^{\circ} = 0.98 - 0.06 \text{pH}$  (۲)  $E^{\circ} = 0.96 - 0.06 \text{pH}$  (۳)  $E^{\circ} = 0.98 - 0.08 \text{pH}$  (۴)  $E^{\circ} = 0.96 - 0.08 \text{pH}$

پاسخ: گزینه «۴» برای حل مساله ابتدا با استفاده از نمودارهای لاتیمر پتانسیل احیاء  $\text{NO}_3^-$  و  $\text{NO}$  را بدست می‌آوریم و سپس پتانسیل مشروط سیستم را به صورت زیر به pH ارتباط می‌دهیم. نمودار لاتیمر به صورت زیر است:



به این ترتیب گزینه ۱ و ۳ که در آن‌ها  $E_{\frac{\text{NO}_3^-}{\text{NO}}}^\circ$  برابر  $0.98 \text{ V}$  است، غلط می‌باشند. برای محاسبه پتانسیل مشروط ابتدا معادله واکنش کلی را نوشته و



در مرحله بعد معادله نرنست واکنش کلی را به فرم زیر می‌نویسیم و پارامتر  $[\text{H}^+]$  آن را جدا می‌کنیم.

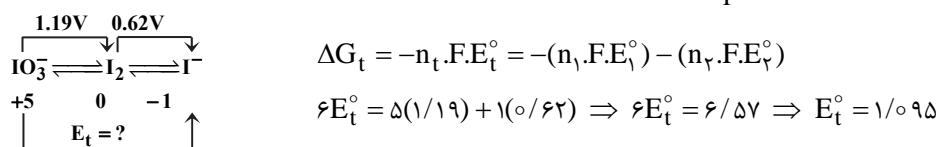
$$E = E_{\frac{\text{NO}_3^-}{\text{NO}}}^\circ - \frac{0.0591}{3} \log \frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^4} = 0.96 + \frac{0.0591}{3} \log [\text{H}^+]^4 - \frac{0.0591}{3} \log \frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}_3^-]}$$

در حالت پتانسیل مشروط  $[\text{NO}] = [\text{NO}_3^-] = 1\text{F}$  بوده و در نتیجه داریم:  $E = 0.96 + 0.08 \log [\text{H}^+] - 0 = 0.96 - 0.08 \text{ pH}$  مشروط

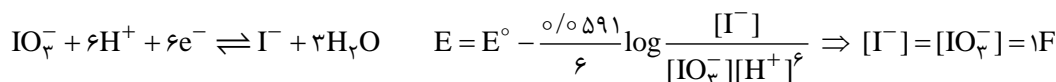
مثال ۳۳: در  $\text{pH} = 0$ ،  $E_{\frac{\text{IO}_3^-}{\text{I}^-}}^\circ = 1.19 \text{ V}$  و  $E_{\frac{\text{I}_2}{\text{I}^-}}^\circ = 0.62 \text{ V}$  است. معادله پتانسیل استاندارد (فرمال) مشروط دستگاه  $\frac{\text{IO}_3^-}{\text{I}^-}$  کدام است؟

$$1.19 \text{ V} - 0.072 \text{ pH} \quad (1) \quad 1.095 - 0.06 \text{ pH} \quad (2) \quad 0.905 - 0.06 \text{ pH} \quad (3) \quad 0.95 - 0.072 \text{ pH} \quad (4)$$

پاسخ: گزینه «۲» برای حل مساله ابتدا با استفاده از نمودار لاتیمر،  $E_{\frac{\text{IO}_3^-}{\text{I}^-}}^\circ$  را محاسبه کرده و سپس پتانسیل فرمال سیستم را به صورت زیر بدست می‌آوریم.



حال واکنش کلی را نوشته و از روی معادله نرنست مربوط به آن، پتانسیل فرمال سیستم را بدست می‌آوریم.



$$\Rightarrow \text{پتانسیل فرمال } E^{\circ'} = E_{\frac{\text{IO}_3^-}{\text{I}^-}}^\circ + \frac{0.0591}{6} \log [\text{H}^+]^6 = 1.095 + 0.0591 \log [\text{H}^+]^6$$

$$\Rightarrow E^{\circ'} = 1.095 - 0.0591 \text{ pH}$$

مثال ۳۴: پتانسیل اتصال مایع در پیل‌های الکتروشیمیایی:

- (۱) دارای مقدار ثابتی برای انواع پیل‌هاست.
- (۲) باعث کاهش پتانسیل بدست آمده از پیل‌های گالوانی و افزایش پتانسیل مورد نیاز جهت کارکرد پیل‌های الکترولیتی می‌گردد.
- (۳) با افزایش دما، مقدار آن افزایش شدیدی می‌یابد.
- (۴) روی صحت اندازه‌گیری‌ها تاثیر دارد.

پاسخ: گزینه «۴»  $E_j$  بسته به نوع پیل و گونه‌های موجود در آن متغیر بوده و بسته به علامت آن می‌تواند باعث کاهش یا افزایش پتانسیل در سلول‌های گالوانی یا الکترولیتی گردد. همچنین وابستگی آن به دما کم بوده و صحت اندازه‌گیری‌های پتانسیومتری را محدود می‌کند.

مثال ۳۵: پتانسیل اتصال مایع:

- (۱) موجب افزایش پتانسیل پیل گالوانیک می‌شود.
- (۲) موجب کاهش پتانسیل پیل گالوانیک می‌شود.
- (۳) هیچ‌گونه تغییری در پتانسیل پیل گالوانیک ایجاد نمی‌کند.
- (۴) موجب افزایش یا کاهش پتانسیل پیل گالوانیک می‌شود.

پاسخ: گزینه «۴»  $E_j$  بسته به علامت مثبت یا منفی آن، می‌تواند موجب افزایش یا کاهش پتانسیل پیل گالوانیک گردد.



### کله مثال ۳۶: پتانسیل اتصال:

- (۱) در پیل‌های با پل نمکی کمتر است.  
 (۲) در پیل‌های با صفحات اسفنجی کمتر است.  
 (۳) در پیل‌های گالوانی کمتر است.  
 (۴) در پیل‌های الکترولیتی بیشتر است.

پاسخ: گزینه «۱» مقدار  $E_z$  ربطی به کارکرد پیل (گالوانی یا الکترولیتی بودن) ندارد و برای پیل‌ها با پل نمکی دارای یون‌های هم تحرک و غلظت در حد اشباع، کمترین مقدار را دارد.

### کله مثال ۳۷: افت اهمی پتانسیلی است که:

- (۱) موجب افزایش پتانسیل پیل‌های گالوانیک می‌شود.  
 (۲) موجب کاهش پتانسیل پیل‌های گالوانیک می‌شود.  
 (۳) منحصراً در پیل‌های گالوانی دیده می‌شود و بر پتانسیل آن‌ها تأثیر می‌گذارد.  
 (۴) منحصراً در پیل‌های الکترولیتی دیده می‌شود و بر پتانسیل آن‌ها تأثیر می‌گذارد.

پاسخ: گزینه «۲» افت اهمی در هردو نوع پیل، بر اثر عبور جریان به وجود می‌آید، موجب کاهش پتانسیل بدست آمده از پیل‌های گالوانی و افزایش پتانسیل لازم برای عملکرد پیل‌های الکترولیزی می‌شود.

### کله مثال ۳۸: کدام گزینه زیر می‌تواند به عنوان تعریف قطبش پذیرفته شود؟

- (۱) پدیده‌ای است که منحصراً در پیل‌های گالوانی مشاهده می‌گردد.  
 (۲) پدیده خاص الکترودهای انتخابگر یون است.  
 (۳) پدیده‌ای است که بر اثر عبور جریان از پیل‌ها مشاهده می‌گردد.  
 (۴) پدیده‌ای که بر اثر جداسازی دو نیم پیل از یکدیگر ظاهر می‌شود.

پاسخ: گزینه «۳» قطبش می‌تواند هم در پیل‌های گالوانی و هم الکترولیتی مشاهده گردد و مقدار آن به هنگام عدم عبور جریان ناچیز و قابل اغماض گردد.

### کله مثال ۳۹: ولتاژ اضافی حاصل:

- (۱) سرعت کم حرکت یون‌ها در درون محلول است.  
 (۲) اختلاف غلظت یون‌ها روی سطح الکتروود و توده محلول است.  
 (۳) کاهش در پتانسیل به علت مقاومت محلول است.  
 (۴) ولتاژ اضافی به صورت سد انرژی لازم جهت انجام یک واکنش الکتروشیمیایی روی سطح الکتروود است که افزایش این سد انرژی موجب کاهش سرعت واکنش‌های مربوط می‌شود.

کله مثال ۴۰: کدامیک از موارد زیر نمی‌تواند سبب تغییر پتانسیل یک الکتروود پلاتینی غوطه‌ور در محلول حاوی یون‌های آهن (سیستم برگشت پذیر) گردد؟

- (۱) حرارت دادن محلول تا  $90^\circ\text{C}$   
 (۲) اضافه کردن EDTA به محلول  
 (۳) دوبرابر کردن مساحت سطح الکتروود پلاتین  
 (۴) عبور یک شدت جریان در درون سل متشکل از الکتروود پلاتین
- پاسخ: گزینه «۳» حرارت دادن محلول، طبق معادله نرنست پتانسیل آن را تغییر می‌دهد. اضافه کردن EDTA و تشکیل کمپلکس نیز سبب تغییر پتانسیل سلول می‌گردد. همچنین عبور شدت جریان از درون سل سبب افت پتانسیل (IR) و افزایش پلاریزاسیون‌های غلظتی و سینتیکی و تغییر پتانسیل سلول می‌گردد. افزایش سطح الکتروود موجب کاهش پلاریزاسیون غلظتی و نزدیکی پتانسیل سل به مقدار واقعی می‌شود.

### کله مثال ۴۱: کدامیک از موارد زیر صحیح می‌باشد؟

- (۱) افزایش شدت جریان عبوری از سلول موجب کاهش پلاریزاسیون سینتیکی می‌گردد.  
 (۲) افزایش دما موجب کاهش پلاریزاسیون غلظتی می‌گردد.  
 (۳) فلز سرب به دلیل پلاریزاسیون سینتیکی پائین بر روی سطح آن، به طور گسترده به عنوان الکتروود به کار می‌رود.  
 (۴) افزایش سطح الکتروود موجب کاهش پلاریزاسیون غلظتی بر روی سطح آن می‌شود.

پاسخ: گزینه «۲» با توجه به تأثیر عوامل ذکر شده بر روی پلاریزاسیون غلظتی و سینتیکی، تنها گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

### کله مثال ۴۲: پتانسیل کدامیک از الکتروودهای زیر به راحتی قابل تغییر است؟

- (۱) الکتروود غیر پلاریزه  
 (۲) الکتروود شاهد  
 (۳) الکتروود پلاریزه  
 (۴) هیچکدام

پاسخ: گزینه «۳» با توجه به مطالب ذکر شده، پاسخ صحیح الکتروود پلاریزه می‌باشد.





مثال ۴۳: پتانسیل الکتروود نقره در تماس با محلول حاوی  $0.01M$   $Ag(CN)_2^-$  برابر است با: ولت  $E_{\frac{Ag^+}{Ag(s)}}^\circ = 0.80$  و  $K_f Ag(CN)_2^- = 10^{20.7}$

(آزاد: ۸۳)

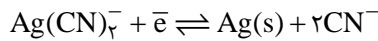
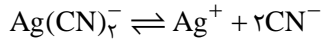
(۴)  $0.352$  ولت

(۳)  $0.334$  ولت

(۲)  $0.346$  ولت

(۱)  $0.362$  ولت

پاسخ: هیچکدام از گزینه‌ها صحیح نیست.



$$E = E_{\frac{Ag^+}{Ag}}^\circ - 0.0591 \log \frac{1}{[Ag^+]}, \quad [Ag^+] = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{K_f [CN^-]^2} \Rightarrow E = E_{\frac{Ag^+}{Ag}}^\circ - 0.0591 \log k_f - 0.0591 \log \frac{[CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]}$$

$$E = 0.80 - 0.0591 \log 10^{20.7} - 0.0591 \log \frac{[CN^-]^2}{(0.01M)}$$

برای حل مسأله، نیازمند دانستن مقدار غلظت یگانه  $CN^-$  در محلول خواهیم بود که در صورت سؤال داده نشده است.

مثال ۴۴: با انجام کدام مورد از پیشنهادهای زیر پتانسیل الکتروود پلاتینی که در محلولی شامل یونهای  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  قرار دارد تغییر نمی‌کند؟

(آزاد: ۸۷)

(۲) دو برابر کردن سطح الکتروود

(۱) افزودن EDTA به محلول

(۴) عبور شدت جریان از داخل سل

(۳) حرارت دادن محلول

پاسخ: گزینه «۲» افزودن EDTA به محلول یون‌ها موجب تشکیل کمپلکس با ثابت تشکیل‌های متفاوت با هر یک از یون‌های  $Fe^{3+}$  و  $Fe^{2+}$

تغییر پتانسیل الکتروود می‌گردد. (علت حذف گزینه «۱») - حرارت دادن محلول بر روی ضریب لگاریتم در معادله نرنست  $\left(\frac{RT}{nF}\right)$  تأثیر گذاشته و موجب

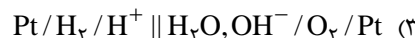
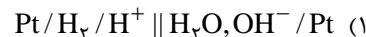
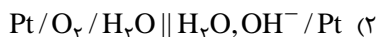
تغییر پتانسیل می‌گردد، عبور شدت جریان از درون سل، موجب الکترولیز گونه‌ها و تغییر پتانسیل الکتروود می‌گردد. (علت حذف گزینه «۴») - دو برابر کردن سطح الکتروود نیز می‌تواند تأثیر کمی بر آثار پلاریزاسیون داشته باشد.



آزمون فصل اول



۱- پبلی را مشخص کنید که واکنش کلی آن به صورت مقابل است.



۲- می‌خواهیم یون نقره را از حالت رسوب  $AgCl$  به  $Ag(s)$  احیاء کنیم. چنانچه بر اثر بی‌دقتی خود آزمایش‌گر، مقدار زیادی از یون کلرید به محلول شامل رسوب  $AgCl$  اضافه شود، پتانسیل احیاء استاندارد یون  $Ag^+$  چقدر تغییر می‌کند؟

$k_f[AgCl_2]^- = 1/43 \times 10^{-5}$  ,  $k_{sp}AgCl = 1/8 \times 10^{-10}$

$0/0607$  (۴)

$-0/1017$  (۳)

$+0/5917$  (۲)

$-0/2707$  (۱)

۳- چنانچه پتانسیل سلول زیر برابر  $+0/52$  ولت باشد، ثابت تفکیک اسید  $HA$  کدام است؟



$7/0 \times 10^{-5}$  (۴)

$9/6 \times 10^{-6}$  (۳)

$3/2 \times 10^{-6}$  (۲)

$1/8 \times 10^{-5}$  (۱)

۴- جهت تعیین ثابت تشکیل کمپلکس  $UX_4^{2-}$ ،  $10$  میلی‌متر از محلول  $0/2M$   $M^{2+}$  را با  $100$  میلی‌لیتر از محلول  $0/1M$   $X^-$  مخلوط کرده و محلول نهایی را به حجم  $250 ml$  رسانده‌ایم. پتانسیل نیم سلول کاتدی مورد نظر نسبت به  $S.C.E$  مقدار  $0/26$  ولت به دست آمده است. ثابت تشکیل کمپلکس  $MX_4^{2-}$  کدام است؟

$E_{S.C.E} = 0/241V$        $E^{\circ}_{M^{2+}/M} = 0/750V$

$7/2 \times 10^6$  (۴)

$1/8 \times 10^8$  (۳)

$6/3 \times 10^{10}$  (۲)

$1/6 \times 10^4$  (۱)

۵- معادله پتانسیل استاندارد مشروط (ظاهری) سیستم  $HClO/Cl^-$  کدام است؟ (داده‌ها در  $pH = 0$  و  $E^{\circ}_{Cl_2/Cl^-} = 1/36$  و  $E^{\circ}_{HClO/Cl_2} = 1/63$ )

$E^{\circ} = 1/54 - 0/06pH$  (۴)

$E^{\circ} = 1/495 - 0/03pH$  (۳)

$E^{\circ} = 1/495 - 0/06pH$  (۲)

$E^{\circ} = 1/54 - 0/06pH$  (۱)

۶- کدام یک از عبارات زیر صحیح‌تر می‌باشد؟

(۱) پتانسیل اتصال مایع ( $E_j$ ) در اثر عبور جریان از پیل به وجود می‌آید.

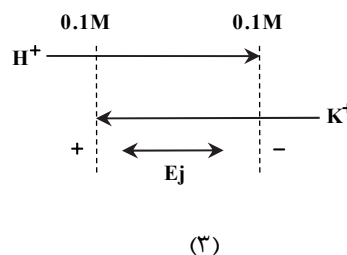
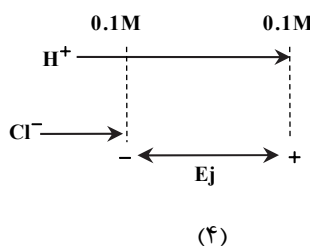
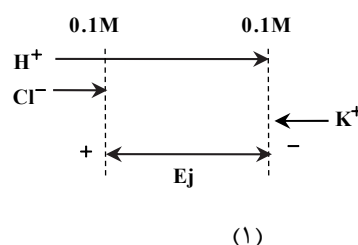
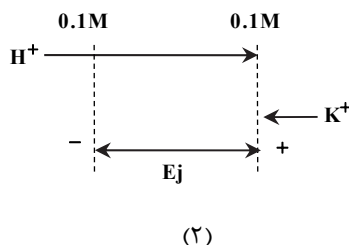
(۲) با افزایش دما  $E_j$  یک پیل نیز افزایش می‌یابد.

(۳) با نزدیکی کردن دو الکترود آند و کاتد به یکدیگر، مقدار مقاومت محلول کاهش می‌یابد.

(۴) به طور کلی تأثیر کاتیون‌ها بر  $E_j$ ، بیشتر از آنیون‌هاست.



۷- کدام یک از نمودارهای زیر، پتانسیل اتصال مایع سیستم زیر را به درستی نشان می‌دهد؟



۸- کدام یک از عبارات زیر صحیح می‌باشد؟

- (۱) با افزایش دما، میزان پلاریزاسیون سینتیکی افزایش می‌یابد.
- (۲) با افزایش دما، میزان پلاریزاسیون غلظتی افزایش می‌یابد.
- (۳) میزان پلاریزاسیون سینتیکی بر روی الکترو د Zn(s) نسبت به الکترو د Au بیشتر است.
- (۴) میزان پلاریزاسیون غلظتی بر روی الکترو د Zn(s) نسبت به الکترو د Au بیشتر است.

۹- میزان پلاریزاسیون سینتیکی در کدام یک از موارد زیر بالاتر است؟



۱۰- پتانسیل پیل گالوانی زیر برابر ۰/۴۵+ ولت می‌باشد. انرژی آزاد گیبس لازم جهت انجام واکنش زیر در جهت معکوس برابر ۶/۲۷ کیلوژول می‌باشد. پتانسیل لازم جهت تبدیل پیل زیر به یک پیل الکترولیتی کدام است؟



۱۱- در واکنش زیر، تغییر عدد اکسایش گونه A برابر ۲ واحد می‌باشد. حداقل اختلاف پتانسیل استاندارد ( $E_A^\circ - E_B^\circ$ ) لازم جهت کامل شدن واکنش در حد ۹۹% کدام است؟



- (۱) ۰/۵۶۲۷
- (۲) ۰/۲۷۵۷
- (۳) ۰/۳۲۲
- (۴) ۰/۴۱۳۷

۱۲- در خصوص اعمال جریان به یک سلول، کدام یک از عبارات زیر صحیح می‌باشد؟

- (۱) ضخامت لایه نفوذ تشکیل شده در اطراف الکترو د کاتد پلاتینی به مرور زمان کاهش می‌یابد.
- (۲) گرادیان غلظت به وجود آمده بین لایه نفوذ و توده محلول، به مرور زمان افزایش می‌یابد.
- (۳) ضخامت لایه نفوذ تشکیل شده در اطراف الکترو د کاتد پلاتینی به مرور زمان افزایش می‌یابد.
- (۴) هیچ کدام

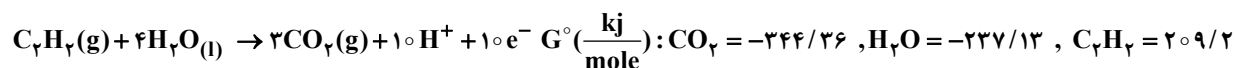
۱۳- پتانسیل احیاء استاندارد زوج  $\text{BiO}_3^- / \text{Bi}^{3+}$  در محلول ۱M HCl برابر ۱/۶+ ولت می‌باشد. مقدار پتانسیل احیاء استاندارد این گونه در محلول ۱M از اسید استیک کدام است؟

$$k_a = 1/8 \times 10^{-5}$$

- (۱) ۱/۲۱۴۷
- (۲) ۱/۱۸۷
- (۳) ۰/۹۱۹۷
- (۴) ۰/۸۴۱۷

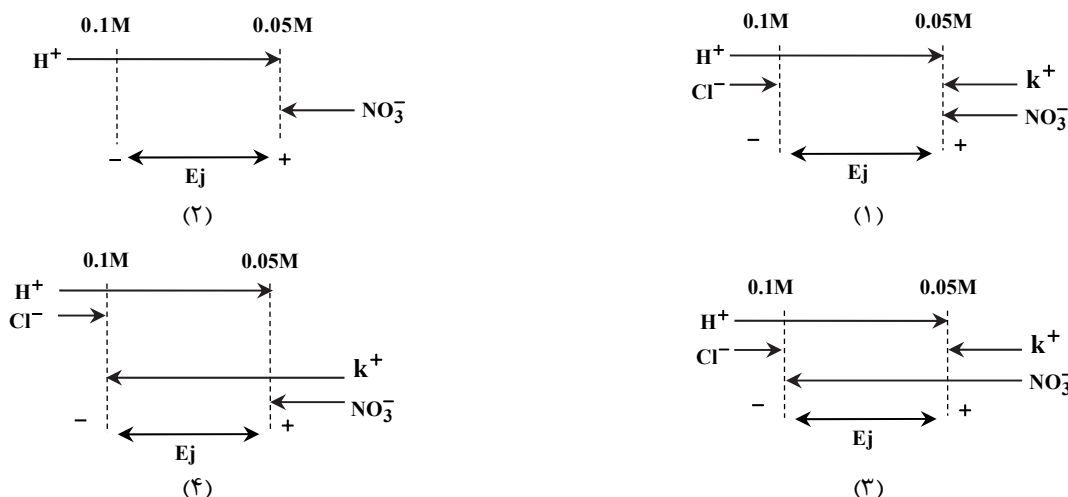
۱۴- از واکنش بین آب و گاز استیلن، جهت تولید گرما در یک پیل سوختی استفاده شده است. با توجه به داده‌های زیر، مقدار  $E^\circ$  سلول مربوطه کدام است؟

$$E_C^\circ = 1/237$$



- (۱) ۱/۶۵۷
- (۲) ۱/۱۸۷
- (۳) ۰/۷۸۷
- (۴) ۲/۱۲۷

۱۵- کدام یک از موارد زیر، پتانسیل اتصال مایع سیستم مقابل را به درستی نشان می‌دهد؟





## فصل دوم

### «پتانسیومتری»

مثال ۱: کدام یک از نیم‌پیل‌های زیر مربوط به الکتروود کالومل اشباع است؟

- (۱)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$  (اشباع) و  $\text{KCl}(0.1\text{M})$  (۲)  $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(0.1\text{M}), \text{KCl}$  (اشباع) (۳)  $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (اشباع) و  $\text{KCl}(0.1\text{M})$  (۴)  $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (اشباع) و  $\text{KCl}(0.1\text{M})$

پاسخ: گزینه «۳» در تمام انواع الکتروودهای کالومل، الکتروود از  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  اشباع بوده و در الکتروود کالومل اشباع، محلول درون الکتروود از  $\text{KCl}$  نیز اشباع است. به این ترتیب شمای الکتروود کالومل اشباع مشابه گزینه (۳) می‌باشد.

مثال ۲: کدام یک از موارد زیر صحیح نمی‌باشد؟

- (۱) از الکتروودهای نوع اول می‌توان برای تشخیص کاتیون و آنیون در محلول بهره برد.  
 (۲) از الکتروودهای نوع دوم می‌توان برای تشخیص کاتیون و آنیون در محلول بهره برد.  
 (۳) برای اندازه‌گیری غلظت کاتیون فلز با استفاده از الکتروودهای شناساگر نوع سوم، باید ثابت تشکیل کمپلکس جیوه - EDTA کوچکتر از فلز - EDTA باشد.  
 (۴) برای اندازه‌گیری غلظت کاتیون فلز با استفاده از الکتروودهای شناساگر نوع سوم، باید ثابت تشکیل کمپلکس فلز - EDTA کوچکتر از جیوه - EDTA باشد.

پاسخ: گزینه «۳» از الکتروودهای نوع اول برای تشخیص کاتیون و از الکتروودهای نوع دوم برای تشخیص آنیون بهره می‌برند و برای تشخیص کاتیون فلز با استفاده از الکتروودهای شناساگر نوع سوم، باید ثابت تشکیل کمپلکس فلز - EDTA، بزرگتر از جیوه - EDTA باشد.

مثال ۳: در یک سل اندازه‌گیری pH، تغییر در غلظت  $\text{H}^+$  باعث تغییر در کدام پتانسیل می‌شود؟

- (۱) اتصال مایع میان محلول داخلی و غشاء شیشه‌ای (۲) اتصال مایع الکتروود در مرجع خارجی  
 (۳) اتصال مایع میان محلول خارجی و مرجع داخلی (۴) اختلاف پتانسیل میان لایه داخلی و لایه خارجی غشاء شیشه‌ای
- پاسخ: گزینه «۴» همانطور که ذکر شد، تغییر در غلظت  $\text{H}^+$  بین محلول درونی و بیرونی الکتروود شیشه‌ای، به صورت اختلاف پتانسیل مرزی ( $E_B$ ) یعنی اختلاف پتانسیل میان لایه داخلی و لایه خارجی غشاء شیشه‌ای نمایان می‌شود.

مثال ۴: یک الکتروود حساس به یون  $\text{H}^+$ ، pH محلول  $10^{-4}\text{M}$  از KOH را با خطای قلیایی ۱ واحد نشان می‌دهد.  $k_{\text{sel}}^{\text{H}^+}$  چه مقداری می‌تواند باشد؟

- (۱)  $1 \times 10^{-6}$  (۲)  $3 \times 10^{-8}$  (۳)  $6 \times 10^{-8}$  (۴)  $9 \times 10^{-6}$

پاسخ: گزینه «۴» برای حل مسأله، باید غلظت  $\text{H}^+$  را در حالت عدم حضور خطای قلیایی و در حضور خطای قلیایی محاسبه کرد. به این نکته توجه گردد که در حالت حضور خطای قلیایی، pH به اندازه ۱ واحد کاهش می‌یابد.

$\text{pH} = 10$ ,  $[\text{H}^+] = 10^{-10}\text{M}$ ,  $[\text{OH}^-] = 10^{-4}\text{M} \Rightarrow \text{KOH} = 10^{-4}\text{M}$ : عدم حضور خطای قلیایی

در حضور خطای قلیایی:  $\text{pH}' = \text{pH} - 1 = 10 - 1 = 9 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-9}\text{M}$

طبق رابطه آیزنمن، اختلاف در غلظت  $\text{H}^+$  ناشی از جمله  $a_{\text{K}^+} \cdot \frac{Z_{\text{H}^+}}{Z_{\text{K}^+}} \cdot k_{\text{sel}}^{\text{K}^+}$  است. و چون  $a_{\text{K}^+}$  برابر  $10^{-4}\text{M}$  است، خواهیم داشت:

$$\Delta[\text{H}^+] = 10^{-9}\text{M} - 10^{-10}\text{M} = k_{\text{sel}}^{\text{K}^+} \cdot (10^{-4}\text{M}) \Rightarrow k_{\text{sel}}^{\text{K}^+} = 9 \times 10^{-6}\text{M}$$

کج مثال ۵: حضور خطای قلیایی موجب ..... pH اندازه‌گیری شده نسبت به حالت عادی می‌گردد و می‌توان با افزودن ..... به جای اندکی از یون‌های سدیم، مقدار خطا را تا حدی کاهش داد.

- (۱) کاهش -  $Li^+$  (۲) افزایش -  $Tl^+$  (۳) افزایش -  $Li^+$  (۴) کاهش -  $Tl^+$

پاسخ: گزینه «۱» در اثر خطای قلیایی، الکتروود pH نسبت به یون‌های تک‌ظرفیتی فلزات قلیایی نیز حساس می‌گردد و در نتیجه به این یون‌ها نیز پاسخ می‌دهد. به این ترتیب غلظت محاسبه شده  $[H^+]$  را بیش از مقدار واقعی و pH را کمتر از مقدار واقعی نشان می‌دهد. افزایش مقادیر کم از  $Li^+$  به جای  $Na^+$  در ساختار غشاء موجب کاهش خطای قلیایی می‌گردد، زیرا الکتروود نسبت به  $Li^+$  تقریباً غیر حساس است.

کج مثال ۶: یک الکتروود pH محلول هیدروکسید سدیم  $M \cdot 10^{-2}$  را با در نظر گرفتن خطای قلیایی به صورت خطا در  $o/5$  واحد را نشان می‌دهد. برای

این الکتروود  $K_{sel}^{Na^+}$  چه مقداری خواهد داشت؟

- (۱)  $3 \times 10^{-8}$  (۲)  $8 \times 10^{-10}$  (۳)  $2 \times 10^{-10}$  (۴)  $5 \times 10^{-8}$

پاسخ: گزینه «۳»  $NaOH = 10^{-2} M \Rightarrow [OH^-] = 10^{-2} M \Rightarrow [H^+] = 10^{-12} M, pH = 12$  عدم حضور خطای قلیایی

$pH' = pH - o/5 = 12 - o/5 = 11/5 \Rightarrow [H^+] = 3/16 \times 10^{-12} M$  در حضور خطای قلیایی

کج مثال ۷: الکتروودهای با غشاء شیشه برای:

- (۱) اندازه‌گیری فعالیت کاتیون‌های یک ظرفیتی به کار می‌روند. (۲) اندازه‌گیری فعالیت آنیون‌ها و کاتیون‌های یک ظرفیتی به کار می‌روند.  
(۳) اندازه‌گیری فعالیت آنیون‌های یک ظرفیتی به کار می‌روند. (۴) اندازه‌گیری فعالیت انواع آنیونی و کاتیونی محلول به کار می‌روند.

پاسخ: گزینه «۱»

کج مثال ۸: خطای قلیایی در یک الکتروود با غشاء شیشه حساس به  $H^+$ :

- (۱) نتیجه مشارکت قلیایی در یک الکتروود با غشاء شیشه و محلول است.  
(۲) نتیجه مشارکت آنیون  $Cl^-$  در تعادل مبادله بین غشاء و محلول است.  
(۳) نتیجه مشارکت یون‌های فلزات قلیایی در تعادل مبادله بین غشاء و محلول است.  
(۴) نتیجه مشارکت یون‌های فلزات قلیایی خاکی در تعادل مبادله بین غشاء و محلول است.

پاسخ: گزینه «۳»

کج مثال ۹: افزایش کدامیک از موارد زیر به الکتروود شیشه موجب کاهش حلالیت آن در آب می‌گردد؟

- (۱)  $TiO_2$  (۲)  $UO_2$  (۳)  $Al_2O_3$  (۴)  $Li$

پاسخ: گزینه «۳»

کج مثال ۱۰: کدامیک از موارد زیر صحیح می‌باشد؟

- (۱) در الکتروود شیشه، تبادل یون‌ها در ناحیه ژل هیدراته بر عهده یون  $H^+$  است.  
(۲) در الکتروود شیشه، تبادل یون‌ها در ناحیه ژل هیدراته بر عهده یون‌های  $Na^+$  است.  
(۳) در الکتروود شیشه، تبادل یون‌ها در ناحیه خشک بر عهده یون‌های  $H^+$  و  $Na^+$  است.  
(۴) در الکتروود شیشه، تبادل یون‌ها در ناحیه خشک بر عهده یون  $Na^+$  است.

پاسخ: گزینه «۴»



مثال ۱۱: پتانسیل یک الکتروود فلئورید از معادله  $E = k - 0.0591 \log[F^-]$  تبعیت می‌کند ( $F^-$  بر حسب ppm است) پتانسیل این الکتروود در محلول ۲/۰۰ ppm فلئورید برابر با ۰/۳۶۰ ولت است. اگر پتانسیل این الکتروود در محلولی ۰/۳۴۲ ولت باشد، غلظت فلئورید در آن محلول بر حسب ppm چقدر است؟

- (۱) ۱/۰۰ (۲) ۴/۰۰ (۳) ۶/۰۰ (۴) ۸/۰۰

پاسخ: گزینه «۲» برای حل مسأله کافی است به صورت زیر عمل کرد.

$$E = k - 0.0591 \log[F^-]$$

$$+0.360 = k - 0.0591 \log(2 \text{ ppm})$$

$$+0.342 = k - 0.0591 \log C_{F^-}$$

$$\Delta E = 0.342 - 0.360 = -0.0591(\log C_{F^-} - \log 2) \Rightarrow -0.018 = 0.0591 \log \frac{C_{F^-}}{2}$$

$$\Rightarrow \log \frac{C_{F^-}}{2} = 0.3 \Rightarrow \frac{C_{F^-}}{2} = 2 \Rightarrow C_{F^-} = 4 \text{ ppm}$$

مثال ۱۲: برای یک الکتروود غشائی حساس به گاز آمونیاک اگر پتانسیل الکتروود در اثر افزایش گاز آمونیاک در محلول به اندازه ۰/۴۲ ولت افزایش یابد، فشار گاز چند برابر شده است؟

- (۱) ۸ برابر (۲) ۴ برابر (۳) ۲/۵ برابر (۴) ۵ برابر

پاسخ: گزینه «۴» برای الکتروود غشائی حساس به گاز آمونیاک، مشابه الکتروود حساس به  $CO_2$  می‌توان نشان داد که:  $E_{el} = k + 0.0591 \log P_{NH_3}$  با توجه به اینکه بعد از افزایش فشار گاز آمونیاک  $E'_{el} = k + 0.0591 \log P'_{NH_3}$  خواهد بود. و  $E'_{el} - E_{el} = 0.42V$  است، خواهیم داشت:

$$E'_{el} - E_{el} = 0.42V = 0.0591(\log P'_{NH_3} - \log P_{NH_3})$$

$$0.42V = 0.0591 \log \frac{P'_{NH_3}}{P_{NH_3}} \Rightarrow \log \frac{P'_{NH_3}}{P_{NH_3}} = 0.7 \Rightarrow P'_{NH_3} = 5 P_{NH_3}$$

فشار گاز ۵ برابر شده است.

مثال ۱۳: ضریب برگزیدگی الکتروود غشائی حساس به یون کلسیم در برابر منیزیم برابر است با:  $K_{Sel}^{Mg^{2+}/Ca^{2+}}$ ، به این ترتیب، حضور چه غلظتی از یون منیزیم در محلول کلسیم  $10^{-4} M$  موجب ۷٪ خطا می‌گردد؟

- (۱)  $2 \times 10^{-3}$  (۲)  $5 \times 10^{-3}$  (۳)  $5 \times 10^{-4}$  (۴)  $2 \times 10^{-4}$

پاسخ: گزینه «۳» طبق رابطه آیزنمن و با توجه به اطلاعات مسئله خواهیم داشت:

$$\%E = \frac{\frac{Ca^{2+}}{K_{Sel}^{Mg^{2+}/Ca^{2+}}} \cdot (a_{Mg^{2+}})^{\frac{Z_{Ca^{2+}}}{Z_{Mg^{2+}}}}}{a_{Ca^{2+}}} \times 100, \quad \%E = \gamma, K_{Sel}^{Mg^{2+}/Ca^{2+}} = 0.014, Z_{Ca^{2+}} = Z_{Mg^{2+}} = 2, a_{Ca^{2+}} = 10^{-4} M$$

$$\Rightarrow \gamma = \frac{0.014 (a_{Mg^{2+}})^{\frac{2}{2}}}{(10^{-4} M)} \Rightarrow a_{Mg^{2+}} = 5 \times 10^{-4}$$

کجه مثال ۱۴: برای محلولی که در آن غلظت دو یون  $F^-$  و  $OH^-$  برابر است؛ با فرض اینکه برای یک الکتروود غشائی  $K_{sel}^{F^-} = 2/1$  باشد، مقدار خطا در اندازه‌گیری پتانسیل محلولی از  $F^-$  به غلظت  $M \cdot 10^{-3}$  کدام است؟

(۱) ۲۲/۵% (۲) ۴۷/۶% (۳) ۱۲/۷% (۴) ۳۵/۶%

پاسخ: گزینه «۲» با توجه به رابطه آیزنمن، درصد خطا برابر است با:

$$\%E = \frac{\frac{F^-}{K_{sel}^{OH^-}} \cdot (a_{OH^-})^{\frac{Z_{F^-}}{Z_{OH^-}}}}{a_{F^-}} \times 100$$

با توجه به اطلاعات مسئله  $a_{F^-} = a_{OH^-}$  و  $Z_{F^-} = Z_{OH^-} = -1$  توجه گردد که در صورت مسئله  $K_{sel}^{F^-}$  داده شده و باید آن را به  $K_{sel}^{OH^-}$  تبدیل کرد یعنی:

$$K_{sel}^{OH^-} = \frac{1}{\frac{F^-}{K_{sel}^{F^-}}} = \frac{1}{2/1} = 0/476$$

در نتیجه درصد خطا برابر است با:

$$\%E = \frac{0/476(a_{OH^-})^{-1}}{a_{F^-}} \times 100 = 47/6\%$$

کجه مثال ۱۵: ثابت برگزیدگی الکتروود انتخابی یون  $F^-$  برای یون‌های  $OH^-$  برابر است با:  $K_{sel}^{OH^-} = 0/08$ . معین کنید در چه pH ای الکتروود انتخابی  $F^-$  غلظت محلول  $M \cdot 10^{-2}$  فلونور را با خطای ۱۵ درصد نشان خواهد داد؟

(۱)  $pH = 13/3$  (۲)  $pH = 12/3$  (۳)  $pH = 11/3$  (۴)  $pH = 10/3$

پاسخ: گزینه «۲» خطای بوجود آمده ناشی از پاسخگویی الکتروود به یون‌های  $OH^-$  به جای یون‌های  $F^-$  است. این خطا در اندازه‌گیری غلظت  $F^-$  اتفاق می‌افتد. برای حل مسأله کافی است که اختلاف غلظت  $F^-$  نسبت به مقدار واقعی را به جمله  $K_{sel}^{OH^-} (a_{OH^-})^{\frac{Z_{F^-}}{Z_{OH^-}}}$  ربط می‌دهیم و مقدار  $a_{OH^-}$  را محاسبه کرده و pH را به دست می‌آوریم.

$$\%E_r = \frac{C_{F^-} - C_{F^-} \text{ واقعی}}{C_{F^-}} \times 100 \Rightarrow 15 = \frac{C_{F^-} - 10^{-2} M}{10^{-2} M} \times 100 \Rightarrow C_{F^-} = 1/15 \times 10^{-2} M, \Delta C_{F^-} = 0/15 \times 10^{-2} M$$

$$\Delta C_{F^-} = 0/15 \times 10^{-2} M = K_{sel}^{OH^-} (a_{OH^-})^{\frac{Z_{F^-}}{Z_{OH^-}}}, \quad Z_{F^-} = Z_{OH^-}, \quad K_{sel}^{OH^-} = 0/08$$

$$\Rightarrow 0/15 \times 10^{-2} M = 0/08(a_{OH^-}) \Rightarrow a_{OH^-} = 1/87 \times 10^{-2} M \Rightarrow pOH = 1/73 \Rightarrow pH = 12/27$$

کجه مثال ۱۶: پتانسیل محلولی از  $NO_3^-$  برابر  $0/450$  ولت است. اگر با افزودن مقداری  $NO_3^-$  به این محلول به گونه‌ای که  $\frac{\text{mole } NO_3^-}{\text{mole } NO_3^-} = 40$  باشد،

پتانسیل سیستم به مقدار  $0/486$  ولت برسد، مقدار ضریب برگزیدگی  $K_{sel}^{NO_3^-}$  کدام است؟

(۴) ۳/۲

(۳)  $4 \times 10^{-3}$

(۲)  $2 \times 10^{-3}$

(۱)  $0/5 \times 10^{-3}$

پاسخ: گزینه «۲»  $\text{NO}_3^-$  گونه مزاحم بوده که در حضور آن پتانسیل سیستم تغییر می کند و موجب ایجاد خطا می گردد. مقدار این خطا برابر است با:  $\%E = \frac{0.486 - 0.450}{0.450} \times 100 = 8\%$  و طبق رابطه آیزمن ارتباط این خطا و ثابت برگزیدگی به صورت زیر است.

$$\%E = \frac{K_{\text{Sel}}^{\text{NO}_3^-} \cdot \left(\frac{Z_{\text{NO}_3^-}}{a_{\text{NO}_3^-}}\right)}{a_{\text{NO}_3^-}}, \quad Z_{\text{NO}_3^-} = Z_{\text{NO}_3^-}, \quad \frac{a_{\text{NO}_3^-}}{a_{\text{NO}_3^-}} = \frac{\text{mole NO}_3^-}{\text{mole NO}_3^-} = 1 \Rightarrow 8 = \frac{K_{\text{Sel}}^{\text{NO}_3^-}}{1} \Rightarrow K_{\text{Sel}}^{\text{NO}_3^-} = 8 \times 10^{-3}$$

مثال ۱۷: برای اندازه گیری غلظت  $\text{F}^-$  در محلولی با  $\text{pH} = 10.5$  که در آن غلظت  $\text{F}^-$  برابر  $2/5 \times 10^{-4}$  است، از الکتروود  $\text{F}^-$  ای استفاده شد که

مقدار ضریب برگزیدگی آن  $K_{\text{Sel}}^{\text{OH}^-} = 0.6$  بوده است. اگر این الکتروود پتانسیل محلول را برابر  $0.360$  ولت نشان دهد، پتانسیل واقعی محلول کدام است؟  
 (۱)  $0.341\text{V}$  (۲)  $0.322\text{V}$  (۳)  $0.268\text{V}$  (۴)  $0.205\text{V}$

پاسخ: گزینه «۴» در  $\text{pH} = 10.5$ ، غلظت  $\text{OH}^-$  برابر  $3/16 \times 10^{-4} \text{ M}$  است. که این غلظت از  $\text{OH}^-$ ، خطای نسبی زیر را در پتانسیل سیستم ایجاد می کند.

$$\%E = \frac{K_{\text{Sel}}^{\text{OH}^-} \cdot \left(\frac{Z_{\text{F}^-}}{a_{\text{OH}^-}}\right)}{a_{\text{F}^-}}, \quad Z_{\text{F}^-} = Z_{\text{OH}^-}, \quad K_{\text{Sel}}^{\text{OH}^-} = 0.6, \quad a_{\text{OH}^-} = 3/16 \times 10^{-4} \text{ M}, \quad a_{\text{F}^-} = 2/5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \%E = \frac{0.6(3/16 \times 10^{-4})}{2/5 \times 10^{-4}} \times 100 = 75/84$$

این مقدار خطا زیاد بوده و نشان می دهد الکتروود مورد نظر جهت اندازه گیری مناسب نیست. مقدار پتانسیل واقعی با توجه به خطای نسبی برابر است با:

$$\%E = \frac{E_{\text{واقعی}} - E}{E_{\text{واقعی}}} \times 100 \Rightarrow 75/84 = \frac{0.360 - E_{\text{واقعی}}}{E_{\text{واقعی}}} \times 100 \Rightarrow E_{\text{واقعی}} = 0.205\text{V}$$

مثال ۱۸: پتانسیل الکتروود انتخابگر سدیم نسبت به S.C.E در محلول  $\text{NaCl}$  با  $a_{\text{Na}^+} = 0.10 \text{ M}$  برابر  $0.320\text{V}$  + و در محلول  $\text{KCl}$  با

$a_{\text{K}^+} = 0.10 \text{ M}$  برابر  $0.0720$  است. ضریب انتخابگری پتانسیومتری  $K_{\text{Sel}}^{\text{K}^+}$  کدام مقدار است؟  
 (۱)  $10^{-2}$  (۲)  $10^{-3}$  (۳)  $0.21$  (۴)  $4/75$

پاسخ: گزینه «۴» از ضریب برگزیدگی  $K_{\text{Sel}}^{\text{K}^+}$  خواسته شده، مشخص است که گونه  $\text{K}^+$  باید نقش گونه مزاحم را داشته باشد.

پتانسیل الکتروود حساس به  $\text{Na}^+$  در محلول سدیم کلرید برابر است با:

$$E_{\text{ind}} = K + \frac{0.0591}{1} \log a_{\text{Na}^+} \Rightarrow 0.320\text{V} = K + 0.0591 \log(0.10)$$

همچنین پتانسیل الکتروود در حضور گونه مزاحم  $\text{K}^+$  برابر است با:

$$E_{\text{ind}} = K + \frac{0.0591}{1} \log(a_{\text{Na}^+} + K_{\text{Sel}}^{\text{K}^+} \cdot (a_{\text{K}^+})^{\frac{Z_{\text{Na}^+}}{Z_{\text{K}^+}}})$$

که در آن  $a_{\text{Na}^+} = 0$  (محلول فقط شامل  $\text{KCl}$  است) و  $a_{\text{K}^+} = 10^{-2} \text{ M}$  و  $Z_{\text{Na}^+} = Z_{\text{K}^+}$  و در نتیجه داریم:

$$E_{\text{ind}} = 0.0720\text{V} = K + 0.0591 \log(K_{\text{Sel}}^{\text{K}^+} (10^{-2}))$$



از روی اختلاف پتانسیل‌ها در دو حالت فوق می‌توان به ثابت برگزیدگی پی برد:

$$\Delta E_{\text{ind}} = 0.072 - 0.032 = 0.04 = K + 0.0591 \log \left( \frac{K_{\text{Sel}}^{\text{Na}^+}}{(10^{-2})} \right) \Rightarrow K_{\text{Sel}}^{\text{Na}^+} = 4/75 !!$$

\* مقدار بزرگ  $K_{\text{Sel}}^{\text{Na}^+}$  نشان می‌دهد که الکتروود نسبت به  $\text{K}^+$  حساس‌تر است تا نسبت به  $\text{Na}^+$ .

مثال ۱۹: خطای نسبی در اندازه‌گیری pCa در محلولی که در آن  $a_{\text{Ca}^{2+}} = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$  و  $a_{\text{Na}^+} = 0.25 \text{ M}$  و  $K_{\text{sel}}^{\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+} = 0.016$  باشد، چقدر است؟

(۱) ۳/۲% (۲) ۱/۶% (۳) ۰/۷۴% (۴) ۴/۲%

پاسخ: گزینه «۳» برای حل مسأله کافی است که pCa را در حالت محلول خالص و در حالت حضور گونه مزاحم محاسبه کرد و سپس خطای نسبی از تفاوت pCa در دو حالت ذکر شده را به دست آورد.

$$p'Ca = -\log([Ca^{2+}] + K_{\text{Sel}}^{\text{Na}^+} \cdot (a_{\text{Na}^+})^{\frac{Z_{\text{Ca}^{2+}}}{Z_{\text{Na}^+}}})$$

$$p'Ca = -\log((2 \times 10^{-3}) + (0.016)(0.25)^{\frac{2}{1}}) \Rightarrow p'Ca = -\log(2/1 \times 10^{-3}) = 2/68$$

بنابراین خطای نسبی برابر است با:

$$E_r = \frac{p'Ca - pCa}{pCa} \times 100 = \frac{2/68 - 2/7}{2/7} \times 100 = -0/74\%$$

مثال ۲۰: اگر یک الکتروود حساس به یون  $\text{Ca}^{2+}$  در محلولی از  $3 \times 10^{-4} \text{ M}$  از یون  $\text{Ca}^{2+}$ ، پتانسیل  $+0.25 \text{ V}$  ولت را نسبت به الکتروود مرجع کامل (E = 0/241V) نشان دهد. با فرض خطی بودن منحنی کالیبراسیون، ثابت الکتروود چه مقدار خواهد بود؟

(۱) ۰/۵۹۵V (۲) ۰/۰۲۹V (۳) ۰/۵۹۵V (۴) ۰/۲۹۵V

پاسخ: گزینه «۳» برای حل مسأله باید پتانسیل الکتروود را از رابطه  $E_{\text{cell}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}}$  بدست آورده و با جایگذاری آن در رابطه  $E_{\text{ind}} = K + \frac{0.0591}{2} \log a_{\text{Ca}^{2+}}$  مقدار K (ثابت الکتروود) را در غلظت مشخص از  $\text{Ca}^{2+}$  محاسبه کرد.

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{cell}} + E_{\text{ref}} = +0.25 + 0.241 = 0.491 \text{ V}$$

$$0.491 \text{ V} = K + \frac{0.0591}{2} \log a_{\text{Ca}^{2+}}, \quad a_{\text{Ca}^{2+}} = 3 \times 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow 0.491 \text{ V} = K + \frac{0.0591}{2} \log(3 \times 10^{-4}) \Rightarrow K = 0.595 \text{ V}$$

مثال ۲۱: یک سیستم الکتروود شیشه/کالومل هنگام قرار گرفتن در یک بافر pH = ۶، پتانسیلی برابر ۰/۴۱۲V - به دست می‌دهد. اگر با یک محلول مجهول مقدار پتانسیل برابر ۰/۲۰۰۴V - باشد، غلظت  $\text{H}^+$  در محلول مجهول کدام است؟

(۱)  $2 \times 10^{-9}$  (۲)  $8 \times 10^{-8}$  (۳)  $5 \times 10^{-9}$  (۴)  $3 \times 10^{-8}$

پاسخ: گزینه «۱» با توجه به اینکه در صورت سوال نقش الکتروود ذکر نشده است، می‌توان آن را کاتد در نظر گرفت و طبق رابطه

$$pH_x = pH_s - \frac{(E_x - E_s)}{0.0591}$$

$$pH_s = 6, \quad E_s = -0.0412 \text{ V}, \quad E_x = -0.2004 \text{ V} \Rightarrow pH_x = 6 - \frac{(-0.2004 + 0.0412)}{0.0591} \Rightarrow pH_x = 6 - (-2/7)$$

$$\Rightarrow pH_x = 8/7 \Rightarrow [H^+]_x = 2 \times 10^{-9} \text{ M}$$



مثال ۲۲: یک الکتروود غشائی حساس به یون  $H^+$ ، پتانسیل محلولی از این یون را نسبت به S.C.E، مقدار  $+0.188$  ولت نشان می‌دهد. اگر با دو برابر کردن pH در محلول پتانسیل به مقدار  $0.88$  تغییر کند، غلظت  $H^+$  در محلول کدام است؟

$$(1) \quad 4/6 \times 10^{-2} \quad (2) \quad 5/1 \times 10^{-3} \quad (3) \quad 3/2 \times 10^{-2} \quad (4) \quad 2/8 \times 10^{-3}$$

پاسخ: گزینه «۳» طبق رابطه  $E_{ind} = K - 0.0591 \text{ pH}$ ، قاعدتاً باید با افزایش pH مقدار پتانسیل الکتروود کاهش یابد. طبق رابطه

$$pH_x = pH_s - \frac{(E_x - E_s)}{0.0591}$$

$$pH_x = 2pH_s, \quad E_x = 0.088V, \quad E_s = 0.188V$$

$$\Rightarrow 2pH_s = pH_s - \frac{(0.088 - 0.188)V}{0.0591} \Rightarrow pH_s = -\frac{(-0.100)}{0.0591} \Rightarrow pH_s = 1.49, \quad [H^+]_s = 3/2 \times 10^{-2} M$$

مثال ۲۳: با فرض اینکه پتانسیل الکتروود غشائی حساس به یون  $Cl^-$  در محلول این یون با افزایش غلظت  $Cl^-$  به میزان ۱۶ برابر به اندازه  $40 \text{ mV}$  تغییر کند، شیب منحنی کالیبراسیون مربوط به الکتروود چه مقدار خواهد بود؟

$$(1) \quad 0.059 \quad (2) \quad 0.029 \quad (3) \quad 0.033 \quad (4) \quad 0.012$$

پاسخ: گزینه «۳» قبل از حل مسأله ذکر این نکته ضروری است که شیب منحنی کالیبراسیون همواره مقدار ضریب log در معادله نرنست یعنی

$$\frac{0.0591}{n}$$

منحنی کالیبراسیون تعیین گردد. در این مثال اگر M را برابر شیب منحنی کالیبراسیون در نظر بگیریم خواهیم داشت:

$$E_1 = K - M \log[Cl^-] \quad \text{و} \quad E_2 = K - M \log 16[Cl^-], \quad E_2 - E_1 = 0.04V$$

$$\Rightarrow -0.04V = -M \log \frac{16[Cl^-]}{[Cl^-]} \Rightarrow M = 0.033$$

ملاحظه می‌شود که شیب بدست آمده با مقدار  $\frac{0.0591}{2}$  که برابر  $0.029$  است، تفاوت اندکی دارد.

مثال ۲۴: پتانسیل یک الکتروود غشائی حساس به  $Pb^{2+}$  در  $20$  میلی‌لیتر از محلول  $Pb^{2+}$  نسبت به S.C.E مقدار  $0.280$  ولت می‌باشد. اگر با افزایش  $2 \text{ ml}$  از محلول استاندارد  $Pb^{2+}$  با غلظت  $10^{-3} M$  به این محلول، پتانسیل مقدار  $0.290$  ولت را نشان دهد، غلظت  $Pb^{2+}$  در محلول اولیه کدام است؟

$$(1) \quad 6/24 \times 10^{-4} M \quad (2) \quad 7/15 \times 10^{-5} M \quad (3) \quad 5/71 \times 10^{-5} M \quad (4) \quad 4/62 \times 10^{-4} M$$

پاسخ: گزینه «۲» با توجه به اینکه در اثر افزایش کاتیون  $Pb^{2+}$  پتانسیل افزایش پیدا کرده است، متوجه می‌شویم که الکتروود شناساگر در نقش کاتد است و خواهیم داشت:

$$C_x = ?, \quad V_x = 20 \text{ ml}, \quad V_s = 2 \text{ ml}, \quad C_s = 10^{-3} M$$

$$E_1 = 0.280 V = K + \frac{0.0591}{2} \log C_x$$

$$E_2 = 0.290 = K + \frac{0.0591}{2} \log \left( \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s} \right) = K + \frac{0.0591}{2} \log \left( \frac{20 C_x + 2 \times 10^{-3}}{20 + 2} \right)$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 0.290 - 0.280 = 0.010 = \frac{0.0591}{2} \log \left( \frac{20 C_x + 2 \times 10^{-3}}{22 C_x} \right)$$

$$\Rightarrow \log \left( \frac{20 C_x + 2 \times 10^{-3}}{22 C_x} \right) = 0.34 \Rightarrow 20 C_x + 0.002 = 47/95 C_x \Rightarrow 0.002 = 27/95 C_x \Rightarrow C_x = 7/15 \times 10^{-5} M$$

مثال ۲۵: یک الکتروود غشائی حساس به یون  $K^+$ ، پتانسیل  $25$  میلی‌لیتر محلول  $K^+$  را نسبت به S.H.E مقدار  $0.125V$  نشان می‌دهد. اگر با افزایش  $1$  میلی‌لیتر از محلول استاندارد  $10^{-2} M$  از  $K^+$  به این محلول، پتانسیل به اندازه  $5$  میلی‌ولت کاهش یابد، غلظت  $K^+$  در محلول اولیه چقدر است؟

$$(1) \quad 2/1 \times 10^{-3} \quad (2) \quad 1/5 \times 10^{-4} \quad (3) \quad 2/1 \times 10^{-4} \quad (4) \quad 1/5 \times 10^{-3}$$

پاسخ: گزینه «۴» نکته این سوال در این است که چون در قبال افزایش محلول استاندارد پتانسیل به جای افزایش یافتن کاهش یافته است، پس الکتروکاتود شناساگر نقش آنرا به جای کاتد ایفاء می‌کند. در این حالت پتانسیل سیستم از رابطه  $E_{\text{cell}} = K - \frac{0.0591}{1} \log a_{\text{K}^+}$  بدست می‌آید و معادلات افزایش استاندارد و غلظت گونه مجهول به صورت زیر می‌باشند.

$$E_1 = K - 0.0591 \log C_X$$

$$E_2 = K - 0.0591 \log \left( \frac{25C_X + (1 \times 10^{-2})}{25+1} \right)$$

$$E_2 - E_1 = \Delta E = -0.005V = \frac{-0.0591}{1} \log \left( \frac{25C_X + 0.01}{26C_X} \right)$$

$$\Rightarrow 0.0846 = \log \left( \frac{25C_X + 0.01}{26C_X} \right) \Rightarrow 31.6C_X = 25C_X + 0.01 \Rightarrow C_X = 1/517 \times 10^{-3} \text{ M}$$

مثال ۲۶: از حل کردن یک نمونه ۴ میلی‌گرمی از سنگ معدن حاوی  $F^-$  (یون فلورئورید) به صورت نمک NaF در مقداری اسید، و استخراج یون  $F^-$  و به حجم رساندن محلول  $F^-$  تا حجم ۲۵۰ ml، محلولی بدست می‌آید که با قرار دادن الکتروکاتود  $F^-$  در آن پتانسیل  $-0.156$  ولت را نسبت به S.H.E نشان می‌دهد. اگر به محلول حاصل مقدار ۵ ml از محلول استاندارد  $10^{-3} \text{ M}$  از  $F^-$  اضافه گردد و پتانسیل به مقدار  $-0.28$  ولت تغییر کند، درصد نمک NaF در سنگ معدن کدام است؟

$$M_{\text{wNaF}} = 42 \frac{\text{gr}}{\text{mole}}$$

(۱) ۰/۰۴۱% (۲) ۰/۰۸۲% (۳) ۰/۴۱% (۴) ۰/۸۲%

پاسخ: گزینه «۱» برای حل مسأله ابتدا با استفاده از روش افزایش استاندارد غلظت  $F^-$  در محلول مجهول را بدست می‌آوریم و سپس با تبدیل کردن تعداد مول‌های  $F^-$  به میلی‌گرم‌های NaF، درصد نمک NaF در سنگ معدن را محاسبه می‌کنیم.

$$E_1 = -0.156 = K - 0.0591 \log C_X$$

$$E_2 = -0.28 = K - 0.0591 \log \left( \frac{250C_X + 0.005}{255} \right)$$

$$E_2 - E_1 = -0.124V = -0.0591 \log \left( \frac{250C_X + 0.005}{255C_X} \right) \Rightarrow C_X = 1/58 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$F^- \text{ محاسبه تعداد میلی‌مول‌های } \text{mmole } F^- = 250 \text{ ml} \times 1/58 \times 10^{-7} \text{ M} = 3/95 \times 10^{-5}$$

$$\text{NaF محاسبه میلی‌گرم } \text{mgr NaF} = 3/9 \times 10^{-5} \text{ mmole NaF} \times \frac{45 \text{ mgr NaF}}{1 \text{ mole NaF}} = 1/66 \times 10^{-3} \text{ mgr NaF}$$

$$\text{NaF محاسبه درصد نمک } \% \text{ NaF} = \frac{1/66 \times 10^{-3} \text{ mgr NaF}}{4 \text{ mgr}} \times 100 = 0.0415\%$$

مثال ۲۷: یک الکتروکاتود غشائی حساس به یون  $\text{Ca}^{2+}$  را در محلول ۲۰ ml از یون  $\text{Ca}^{2+}$  فرو می‌بریم. پتانسیل  $0.225$  ولت را نسبت به الکتروکاتود مرجع نقره از خود نشان می‌دهد. در صورتیکه ۱ ml از محلول  $10^{-3} \text{ M}$  از  $\text{Ca}^{2+}$  به آن اضافه گردد و پتانسیل به مقدار  $0.23$  برسد، غلظت  $\text{Ca}^{2+}$  در محلول مجهول کدام است؟

$$E^\circ \frac{\text{Ag}}{\text{AgCl}} = 0.222V$$

(۱)  $3 \times 10^{-4} \text{ M}$  (۲)  $9 \times 10^{-5} \text{ M}$  (۳)  $6 \times 10^{-4} \text{ M}$  (۴)  $2 \times 10^{-3} \text{ M}$

پاسخ: گزینه «۲» با توجه به اینکه تغییرات پتانسیل در خلال افزایش محلول استاندارد برابر  $5 \text{ mV}$  است، خواهیم داشت:

$$E_1 = K + \frac{0.0591}{2} \log C_X$$

$$E_2 = K + \frac{0.0591}{2} \log \left( \frac{20C_X + 10^{-3}}{20+1} \right)$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 0.005V = \frac{0.0591}{2} \log \left( \frac{20C_X + 10^{-3}}{21C_X} \right) \Rightarrow \frac{20C_X + 10^{-3}}{21C_X} = 1/48 \Rightarrow C_X = 9 \times 10^{-5} \text{ M}$$

در این مثال با افزایش محلول استاندارد به محلول مجهول پتانسیل افزایش یافته است که نشان می‌دهد الکتروکاتود شناساگر در نقش کاتد است.

مثال ۲۸: خطای نسبی در اندازه‌گیری غلظت  $Ca^{2+}$  با فرض آنکه عدم قطعیت در  $E_j$  برابر  $\pm 2mV$  باشد، تقریباً چند درصد است؟

- (۱) ۴% (۲) ۸% (۳) ۱۶% (۴) ۳۲%

پاسخ: گزینه «۳» با توجه به اینکه عدم قطعیت در  $E_j$  موجب عدم قطعیت در مقدار  $k$  یعنی عدم قطعیت در اندازه‌گیری ولتاژ می‌گردد، خواهیم داشت:

$$\begin{cases} \Delta k = \pm 2mV = 2 \times 10^{-3} V \Rightarrow \% E_r = \frac{\Delta a_x}{a_x} \times 100 = 4000 \times n \times \Delta k = 4000 \times 2 \times (2 \times 10^{-3}) = 16\% \\ n = 2 \end{cases}$$

مثال ۲۹: اگر یک الکترودهشائی حساس به یون  $Mg^{2+}$ ، غلظت  $Mg^{2+}$  را در محلول  $2 \times 10^{-3} M$  از این یون، در گستره بین  $3 \times 10^{-3} M$  تا  $1 \times 10^{-2} M$  نشان دهد، عدم قطعیت در اندازه‌گیری  $K$  (ثابت الکتروده) کدام است؟

- (۱)  $6/25mV$  (۲)  $25mV$  (۳)  $1/25mV$  (۴)  $2/5mV$

پاسخ: گزینه «۱» با توجه به اینکه مقدار واقعی  $[Mg^{2+}]$  برابر  $2 \times 10^{-3} M$  است، مقدار  $\Delta[Mg^{2+}]$  برابر  $\pm 10^{-3}$  است.

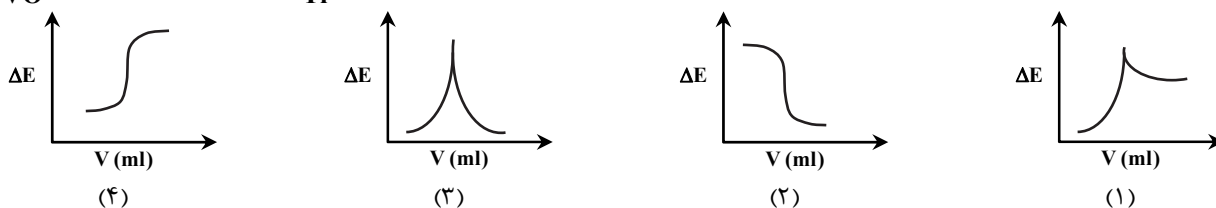
$$\Delta[Mg^{2+}] = 10^{-3} \Rightarrow \frac{\% \Delta[Mg^{2+}]}{[Mg^{2+}]} = 4 \times 10^3 \cdot n \cdot \Delta k, \quad n = +2$$

$$\Rightarrow \frac{10^{-3}}{2 \times 10^{-3}} \times 100 = 4 \times 10^3 \times 2 \times \Delta k \Rightarrow \Delta k = 6/25 \times 10^{-3} V = 6/25mV$$

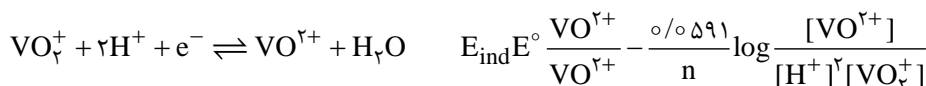
مثال ۳۰: شکل منحنی تیتراسیون محلول وانادات  $VO_2^+$  توسط محلول استاندارد  $Ti^{2+}$  در حضور جریان صفر و با استفاده از یک الکتروده

$$E^\circ \frac{VO_2^+}{VO^{2+}} = 1/0 V \quad ; \quad E^\circ \frac{TiO^{2+}}{Ti^{2+}} = 0/1 V$$

شناساگر کدام است؟



پاسخ: گزینه «۲» در حضور جریان صفر و یک الکتروده شناساگر، شکل منحنی تیتراسیون مشابه گزینه‌های (۲) و (۴) است (گزینه‌های (۱) و (۳) حذف شد) اما با توجه به اینکه گونه  $VO_2^+$  که اکسند است نقش آنالیت را دارد، رابطه زیر برای پتانسیل سیستم تا قبل از هم‌ارزی صادق است:

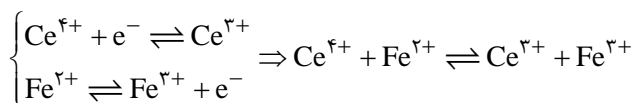


- با توجه به رابطه بالا در یک pH مشخص، نسبت  $\frac{[VO_2^+]}{[VO^{2+}]}$  با پیشرفت واکنش افزایش یافته و در نتیجه  $E_{ind}$  کاهش می‌یابد و نمودار به صورت نزولی خواهد شد.

مثال ۳۱: در تیتراسیون  $Fe^{2+}$  توسط  $Ce(IV)$ ، پتانسیل نقطه اکی‌والان برابر چند ولت است؟

- (۱)  $1/25V$  (۲)  $1/10V$  (۳)  $1/38V$  (۴)  $0/95V$

پاسخ: گزینه «۲» راه حل تشریحی: نیم‌واکنش‌های واکنش تیتراسیون به صورت مقابل است.



پتانسیل در نقطه هم‌ارزی را می‌توان از رابطه زیر بدست آورد.

$$\begin{cases} E_1 = E_1^\circ - \frac{0.0591}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} \\ E_2 = E_2^\circ - \frac{0.0591}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \end{cases} \Rightarrow E_1 + E_2 = (E_1^\circ + E_2^\circ) - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[Ce^{3+}][Fe^{2+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{3+}]}$$

$$[Ce^{3+}] = [Fe^{2+}] \quad , \quad [Ce^{4+}] = [Fe^{3+}] \Rightarrow E_{eq} = \frac{E_1^\circ + E_2^\circ}{2} - \frac{0.0591}{1} \log 1 \Rightarrow E_{eq} = \frac{1.44 + 0.77V}{2} = 1.105$$

راه حل تستی: سیستم فوق یک سیستم ردوکس ساده بوده و در آن  $E_{eq} = \frac{n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ}{n_1 + n_2}$  است و چون  $n_1 = n_2 = 1$  می باشد داریم:

$$E_{eq} = \frac{E_1^\circ + E_2^\circ}{2} = \frac{1.44 + 0.77}{2} = 1.105V$$

کمال مثال ۳۲: در تیتراسیون  $Ti^{3+}$  توسط محلول استاندارد  $Ce^{4+}$ ، پتانسیل نقطه اکی والان چه مقداری می باشد؟

$$E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^\circ = 1.44V \quad E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^\circ = 1.25V$$

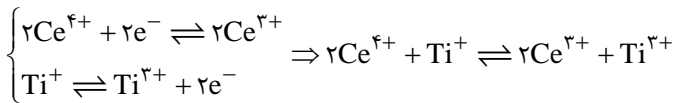
$$1.44V \quad (4)$$

$$1.38V \quad (3)$$

$$1.31V \quad (2)$$

$$1.25V \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۲» نیم واکنش و واکنش کلی تیتراسیون به صورت مقابل است.



پتانسیل نقطه هم ارزی را می توان از روابط زیر بدست آورد

$$\begin{cases} E_1 = E_1^\circ - \frac{0.0591}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} \\ E_2 = E_2^\circ - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[Ti^{2+}]}{[Ti^{3+}]} \end{cases} \Rightarrow 2E_2 + E_1 = (E_1^\circ \frac{Ce^{4+}}{Ce^{3+}} + 2E_2^\circ \frac{Ti^{2+}}{Ti^{3+}}) - 0.0591 \log \frac{[Ti^{2+}][Ce^{4+}]}{[Ti^{3+}][Ce^{3+}]}$$

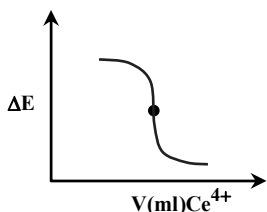
$$E_2 = E_1 = E_{eq} [Ce^{3+}] = 2[Ti^{2+}] \quad , \quad [Ce^{4+}] = 2[Ti^{3+}] \Rightarrow E_{eq} = \frac{E_1^\circ Ce^{4+} + 2E_2^\circ Ti^{2+}}{3} - \frac{0.0591}{3} \log \frac{[Ti^{2+}](2[Ti^{3+}])}{[Ti^{3+}](2[Ti^{2+}])}$$

تعداد

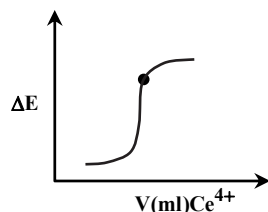
$$E_{eq} = \frac{1.44 + 2(1.25)}{3} = 1.313V$$

$$E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^\circ = 1.44V \quad E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^\circ = 1.25V$$

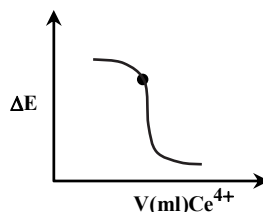
کمال مثال ۳۳: شکل منحنی تیتراسیون  $Ti^{3+}$  توسط محلول استاندارد  $Ce^{4+}$  به چه صورت است؟



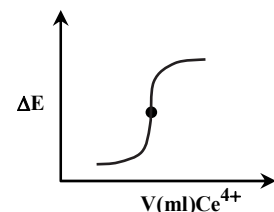
(۴)



(۳)



(۲)



(۱)



پاسخ: گزینه «۳» محلول تیتراانت نقش اکسنده را دارد و در نتیجه منحنی تیتراسیون به صورت صعودی است (گزینه‌های (۲) و (۴) حذف می‌گردد) و با توجه به اینکه تغییرات عدد اکسایش تیتروشونده ( $Ti^{+}$ ) نسبت به تیتراانت ( $Ce^{4+}$ ) بیشتر است، به عبارتی این تیتراسیون یک‌به‌یک نیست و در نتیجه منحنی حول نقطه پایان متقارن نبوده و نقطه پایانی به سمت گونه تیتروشونده (به دلیل تغییر بیشتر در عدد اکسایش) متمایل است و گزینه (۱) حذف می‌گردد.

مثال ۳۴: در واکنش تیتراسیون محلول  $Fe^{2+}$  توسط محلول استاندارد  $Br_2$ ، اگر غلظت  $Br^-$  در نقطه هم‌ارزی برابر  $2/5 \times 10^{-3}$  مولار باشد، پتانسیل نقطه هم‌ارزی کدام است؟

$$E_{Br_2/Br^-}^{\circ} = 1/87 \text{ V}, \quad E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = 0/77 \text{ V}$$

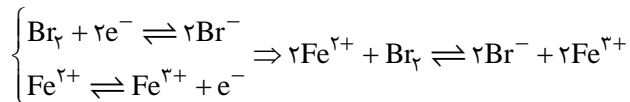
$$0/916 \text{ V} \quad (4)$$

$$0/655 \text{ V} \quad (3)$$

$$1/027 \text{ V} \quad (2)$$

$$1/117 \text{ V} \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۲» نیم‌واکنش‌ها و واکنش اصلی به صورت مقابل می‌باشند.



برای بدست آوردن رابطه پتانسیل در نقطه هم‌ارزی به صورت زیر عمل می‌کنیم:

$$E_1 = E_{Br_2/Br^-}^{\circ} - \frac{0/0591}{2} \log \left( \frac{[Br^-]^2}{[Br_2]} \right)$$

$$E_2 = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} - \frac{0/0591}{1} \log \left( \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right)$$

$$\Rightarrow 2E_1 + E_2 = (E_{Br_2/Br^-}^{\circ} + E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ}) - \frac{0/0591}{1} \log \left( \frac{[Fe^{3+}][Br^-]^2}{[Fe^{2+}][Br_2]} \right)$$

$$E_1 = E_2 = E_{eq}, \quad [Br^-] = [Fe^{3+}], \quad [Br_2] = \frac{1}{2}[Fe^{2+}] \Rightarrow E_{eq} = \frac{2E_{Br_2/Br^-}^{\circ} + E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ}}{3} - \frac{0/0591}{3} \log \left( \frac{2[Br^-][Br^-]^2}{[Br^-][Br_2]} \right)$$

$$\Rightarrow E_{eq} = \frac{2E_{Br_2/Br^-}^{\circ} + E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ}}{3} - \frac{0/0591}{3} \log(2[Br^-]_{eq})$$

با توجه به رابطه بدست آمده با داشتن مقادیر پتانسیل‌های استاندارد و  $[Br^-]_{eq}$  می‌توان  $E_{eq}$  را به راحتی بدست آورد.

$$E_{eq} = \frac{2(1/087) + 0/771}{3} - \frac{0/0591}{3} \log(2/5 \times 10^{-3}) \Rightarrow E_{eq} = 1/027 \text{ V}$$

مثال ۳۵: در تیتراسیون پتانسیومتری  $50/0 \text{ ml}$  از محلول  $0/140 \text{ M}$   $Sn^{2+}$  توسط محلول  $0/140 \text{ M}$   $KMnO_4$ ، اگر pH محلول در نقطه پایانی برابر ۱ باشد، پتانسیل سیستم در نقطه هم‌ارزی کدام است؟

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ} = 0/154 \text{ V}, \quad E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{\circ} = 1/5 \text{ V}$$

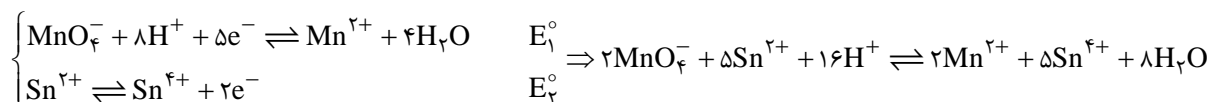
$$0/746 \text{ V} \quad (4)$$

$$0/406 \text{ V} \quad (3)$$

$$1/112 \text{ V} \quad (2)$$

$$1/055 \text{ V} \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۱» نیم‌واکنش‌ها و واکنش اصلی تیتراسیون به صورت مقابل می‌باشند.



رابطه پتانسیل در نقطه هم‌ارزی به صورت زیر است:

$$E_{eq} = E_1 - \frac{0/0591}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[H^+]^8 [MnO_4^-]}$$

$$E_{eq} = E_2 - \frac{0/0591}{2} \log \frac{[Sn^{2+}]}{[Sn^{4+}]}$$

$$E_{eq} = \frac{5E_1 + 2E_2}{7} - \frac{0/0591}{7} \log \frac{[Mn^{2+}][Sn^{2+}]}{[H^+]^8 [MnO_4^-][Sn^{4+}]}$$

در نقطه هم ارزی و در حالت تعادل داریم:

$$[\text{Sn}^{2+}] = \frac{\Delta}{\gamma} [\text{MnO}_4^-], [\text{Sn}^{4+}] = \frac{\Delta}{\gamma} [\text{Mn}^{2+}]$$

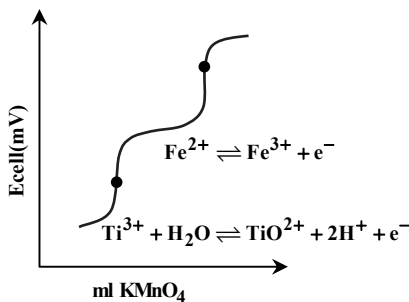
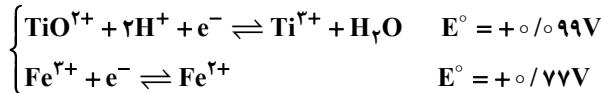
$$E_{\text{eq}} = \frac{\Delta E_1^\circ + \gamma E_2^\circ}{\gamma} - \frac{0.0591}{\gamma} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^\Delta}$$

به این ترتیب خواهیم داشت:

در نقطه هم ارزی  $\text{pH} = 1$  بوده، یعنی  $[\text{H}^+] = 10^{-1} \text{ M}$  است و خواهیم داشت:

$$E_{\text{eq}} = \frac{\Delta(1/51) + \gamma(0/154)}{\gamma} - \frac{0.0591}{\gamma} \log \frac{1}{(0/1)^\Delta} \Rightarrow E_{\text{eq}} = 1/0.55 \text{ V}$$

مثال ۳۶: تیتراسیون مخلوطی از یونهای  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{Ti}^{3+}$  با پتانسیم پرمنگنات:



پاسخ: با توجه به پتانسیل احیاء استاندارد یونهای آهن و تیتان، چون تیتان IV  $E^\circ$

کوچکتری دارد، در نتیجه تیتان (III) کاهنده تر از آهن (II) بوده و بنابراین گونه تیتان (III) ابتدا وارد واکنش شده و توسط پرمنگنات اکسید می گردد و پتانسیل سیستم قبل از نقطه هم

$$E = 0.099 \text{ V} - 0.0591 \log \left( \frac{[\text{Ti}^{3+}]}{[\text{H}^+]^2 [\text{TiO}^{2+}]} \right)$$

ارزی اول به صورت روبه رو می باشد. بعد از نقطه هم ارزی اول، پتانسیل سیستم متأثر از زوج  $\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}$  می گردد:

$$E = 0.77 - 0.0591 \log \left( \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)$$

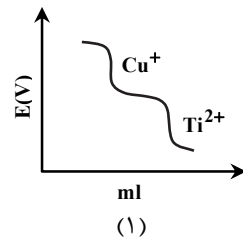
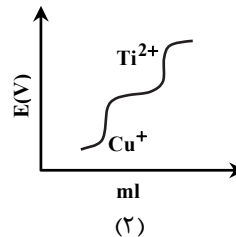
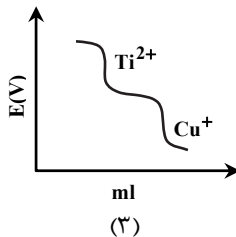
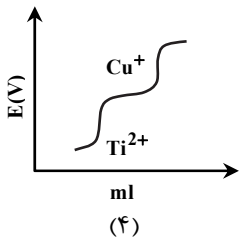
برای محاسبه پتانسیل در نقطه هم ارزی اول، دو معادله پتانسیل بالا را با یکدیگر جمع می کنیم:

$$2E = 0.099 + 0.77 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{[\text{Ti}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2 [\text{TiO}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]}, \quad \text{TiO}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$$

پتانسیل در نقطه هم ارزی اول:  $E = 0.425 - 0.0591 \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$  در حالت تعادل  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ti}^{3+}]$ ,  $[\text{TiO}^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}] \Rightarrow$

مثال ۳۷: کدامیک از نمادهای زیر مربوط به تیتراسیون مخلوطی از  $\text{Ti}^{2+}$  و  $\text{Cu}^+$  توسط یک اکسنده قوی است؟

$$E^\circ_{\frac{\text{Ti}^{2+}}{\text{Ti}^{3+}}} = -0.37 \text{ V}, \quad E^\circ_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}^+}} = +0.52 \text{ V}$$



پاسخ: گزینه «۴» برای یافتن جواب صحیح، کافی است ۳ نکته را بدانیم:

۱- کدامیک از گونه ها ابتدا وارد واکنش تیتراسیون می شود. ۲- شکل منحنی تیتراسیون صعودی است یا نزولی. ۳- نسبت تیرانت مصرفی برای دو گونه به چه صورت می باشد.

برای پی بردن به نکته اول، با توجه به اینکه پتانسیل احیاء استاندارد  $\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}^+}$  بیشتر از پتانسیل احیاء استاندارد احیاء  $\frac{\text{Ti}^{3+}}{\text{Ti}^{2+}}$  است، پس  $\text{Ti}^{2+}$  گونه کاهنده قوی تری بوده و ابتدا وارد واکنش اکسایش توسط اکسنده قوی می گردد (گزینه های (۱) و (۲) حذف شد). در مرحله بعد، زمانی که تیرانت نقش اکسنده را دارد، شکل منحنی تیتراسیون صعودی است که با توجه به رابطه نرنست هم قابل اثبات است. (گزینه (۳) حذف شد).



مثال ۳۸: در تیتراسیون پتانسیومتری ۵۰٪ میلی لیتر محلول ۰/۵M از هر یک از یونهای  $Fe^{2+}$  و  $Sn^{2+}$  با محلول استاندارد ۰/۱M  $IO_3^-$  در حضور ۰/۱M  $HCl$  در نقطه هم‌ارزی اول، پتانسیل الکترود شناساگر نسبت به الکترود کالومل اشباع کدام است؟

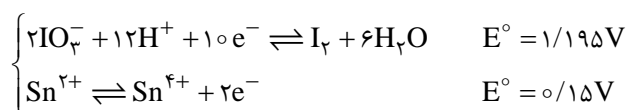
$$(E_{S.C.E} = 0/241V)$$

$$E_{\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}}^{\circ} = 0/771V, E_{\frac{Sn^{2+}}{Sn^{4+}}}^{\circ} = 0/15V, E_{\frac{IO_3^-}{I_2}}^{\circ} = 1/195V$$

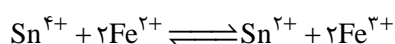
(۱) ۰/۶۴۱V      (۲) ۰/۸۹۰V      (۳) ۰/۹۱۲V      (۴) ۰/۳۵۷V

پاسخ: گزینه «۴» با توجه به اینکه اختلاف در پتانسیل‌های استاندارد احیاء دو گونه بیشتر از ۰/۲V می‌باشد، نقاط هم‌ارزی مجزائی در تیتراسیون مشاهده شده و با توجه به اینکه  $E_{\frac{Sn^{2+}}{Sn^{4+}}}^{\circ}$  مقدار کوچکتری نسبت به  $E_{\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}}^{\circ}$  دارد، ابتدا گونه  $Sn^{2+}$  وارد واکنش تیتراسیون با  $IO_3^-$  می‌گردد.

نیم‌واکنش‌ها:



تا قبل از نقطه هم‌ارزی، پتانسیل محلول از زوج  $Sn^{2+}, Sn^{4+}$  متأثر می‌گردد. اما بعد از نقطه هم‌ارزی اول پتانسیل سلول از زوج  $Fe^{2+}, Fe^{3+}$  متأثر می‌گردد. مقدار بسیار ناچیزی از  $Fe^{2+}$  توسط  $Sn^{4+}$  تولید شده اکسید می‌شود و تعادل نیز به وجود می‌آید.



$$E_{eq} = E_1^{\circ} - \frac{0/0591}{2} \log \frac{[Sn^{2+}]}{[Sn^{4+}]} \Rightarrow E_{eq} = \frac{2E_1^{\circ} + E_2^{\circ}}{3} - \frac{0/0591}{3} \log \frac{[Sn^{2+}][Fe^{3+}]}{[Sn^{4+}][Fe^{2+}]}$$

$$E_{eq} = E_2^{\circ} - 0/0591 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

در حالت تعادل  $[Sn^{4+}] = [Fe^{2+}]$  و  $[Sn^{2+}] = [Fe^{3+}]$  در نتیجه خواهیم داشت:

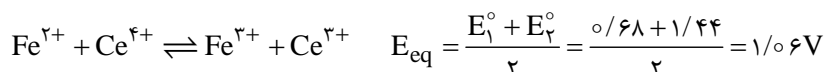
$$E_{eq} = \frac{2E_1^{\circ} + E_2^{\circ}}{3} = \frac{2(0/15) + 0/771}{3} = 0/357V$$

مثال ۳۹: ۵۰٪ ml از محلول  $Fe^{2+}$  با نرمالیت ۰/۰۵ توسط محلول ۰/۱N از  $Ce(IV)$  تیتراسیون می‌گردد. اگر هر دو محلول نسبت به  $H_2SO_4$  ۱M باشند و از شناساگر نمک سدیم دی‌فنیل‌آمین سولفونیک اسید به عنوان شناساگر استفاده گردد (نقطه میانی تغییر رنگ در پتانسیل ۰/۸۵ ولت است)، خطای تیتراسیون چقدر است؟

$$E_{\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}}^{\circ} = 0/68V, E_{\frac{Ce^{4+}}{Ce^{3+}}}^{\circ} = 1/44 \text{ in } 1M H_2SO_4$$

(۱) +۰/۱۳۳%      (۲) +۰/۲۷%      (۳) -۰/۲۷%      (۴) -۰/۱۳۳%

پاسخ: گزینه «۴» واکنش تیتراسیون و پتانسیل نقطه تعادل به صورت مقابل است.



پتانسیل نقطه پایانی یعنی جایی که شناساگر تغییر رنگ می‌دهد برابر ۰/۸۵ ولت است. با توجه به پتانسیل نقطه پایانی و پتانسیل نقطه هم‌ارزی مشخص می‌شود که شناساگر قبل از نقطه هم‌ارزی تغییر رنگ می‌دهد و در نتیجه خطای منفی در سیستم ایجاد می‌کند. یعنی هنوز مقداری از  $Fe^{2+}$  اکسید نشده

به  $Fe^{3+}$  در محلول حضور دارد و به این ترتیب، برای بدست آوردن میزان خطای تیتراسیون باید مقدار  $\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$  محاسبه گردد.

$$E_{ind} = E_{\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}}^{\circ} - \frac{0/0591}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \Rightarrow 0/85 = 0/68 - 0/0591 \log \left( \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right) \Rightarrow \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 1/33 \times 10^{-3}$$



درصد خطا برابر است با کسری از  $Fe^{2+}$  باقیمانده در نقطه پایانی نسبت به مقدار اولیه یا کل آن.

$$\%E = \frac{[Fe^{2+}]_{end}}{[Fe^{2+}]_{sp}} \times 100, \quad [Fe^{2+}]_{sp} = [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] \Rightarrow \%E = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}] + [Fe^{3+}]} \times 100$$

$$\%E = \frac{1/33 \times 10^{-3} [Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}] + 1/33 \times 10^{-3} [Fe^{2+}]} \times 100 \Rightarrow \%E = 1/33 \times 10^{-1} = 0/133\%$$

چون خطای منفی در تیتراسیون داریم:

چون خطای منفی در تیتراسیون داریم:

مثال ۴۰: در تیتراسیون پتانسیومتری هالید  $X^-$  با  $Ag^+$  با استفاده از یک الکتروود شناساگر نقره و یک الکتروود شاهد، جهش پتانسیل در نقطه پایانی تابعی است از:

(۱) پایداری رسوب  $AgX$  تشکیل شده در طول تیتراسیون

(۲) غلظت  $X^-$  و  $Ag^+$  به کار رفته در تیتراسیون

(۳) پایداری رسوب  $AgX$  و غلظت  $X^-$  به کار رفته در تیتراسیون

(۴) پایداری رسوب  $AgX$  و  $E^0$  سیستم  $\frac{Ag^+}{Ag}$

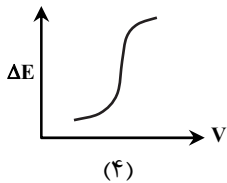
پاسخ: گزینه «۳» پایداری رسوب به صورت ثابت تعادل واکنش تشکیل رسوب بیان می‌گردد که با افزایش پایداری، ثابت تعادل تشکیل رسوب  $(\frac{1}{K_{sp}})$

افزایش می‌یابد و واکنش کامل‌تر شده و جهش در نقطه پایانی افزایش می‌یابد. با افزایش در غلظت گونه‌های  $X^-$  و  $Ag^+$  نیز، میزان جهش در نقطه پایانی افزایش می‌یابد. همچنین اختلاف در  $E^0$  گونه‌های شرکت‌کننده در تیتراسیون نیز بر روی جهش در نقطه پایانی تأثیر می‌گذارد، نه  $E^0$  یک گونه.

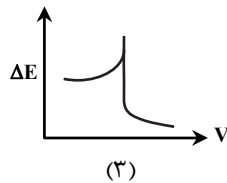
مثال ۴۱: نمودار مربوط به تیتراسیون پتانسیومتری  $Sb(III)$  توسط محلول استاندارد  $Br_2$  با استفاده از دو الکتروود شناساگر با مساحت سطح متفاوت و در حضور جریان صفر کدام گزینه است؟

برگشت‌پذیر  $E^0_{Br_2/Br^-} = 1/09V$

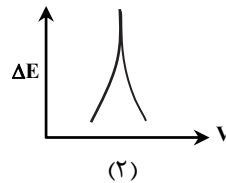
برگشت‌ناپذیر  $E^0_{Sb(V)/Sb(III)} = 0/5V$  ( $\eta_t = 0/5V$ )



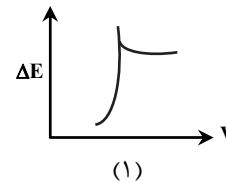
(۴)



(۳)



(۲)

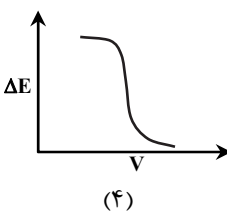


(۱)

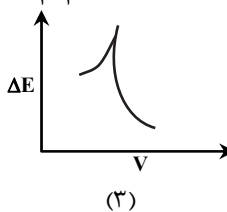
پاسخ: گزینه «۳» در حضور جریان صفر و با استفاده از دو الکتروود شناساگر با مساحت سطح متفاوت و با توجه به اینکه تنها تیترانت دارای سیستم برگشت‌پذیر است، شکل منحنی تیتراسیون مشابه گزینه (۳) می‌باشد.

مثال ۴۲: شکل منحنی تیتراسیون محلول  $S_2O_8^{2-}$  توسط  $I^-$  در حالت عبور اندکی جریان و استفاده از یک الکتروود شناساگر قطبی‌شده و یک الکتروود شاهد، به چه صورتی خواهد بود؟

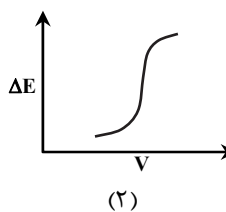
$E^0_{I_3^-/I^-} = 0/6V$  ( $\eta_t = 0/0V$ ) ;  $E^0_{S_2O_8^{2-}/S_2O_4^{2-}} = 0/1V$  ( $\eta_t = 0/0V$ )



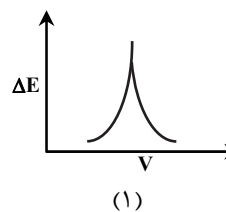
(۴)



(۳)



(۲)



(۱)

پاسخ: گزینه «۲» در حالت عبور اندک جریان و با استفاده از یک الکتروود شناساگر قطبی‌شده و یک الکتروود شاهد، شکل کلی منحنی تیتراسیون به صورت گزینه‌های (۲) و (۴) می‌باشد. گزینه (۲) مربوط به حالتی است که تیترانت، نقش اکسنده را داشته باشد و گزینه (۴) مربوط به حالتی است که تیترانت نقش کاهنده را داشته باشد با توجه به اینکه پتانسیل احیاء  $\frac{I_3^-}{I^-}$  بزرگتر از پتانسیل احیاء  $\frac{S_2O_8^{2-}}{S_2O_4^{2-}}$  است، پس تیترانت نقش اکسنده را دارد و گزینه (۲) صحیح می‌باشد.

را داشته باشد با توجه به اینکه پتانسیل احیاء  $\frac{I_3^-}{I^-}$  بزرگتر از پتانسیل احیاء  $\frac{S_2O_8^{2-}}{S_2O_4^{2-}}$  است، پس تیترانت نقش اکسنده را دارد و گزینه (۲) صحیح می‌باشد.



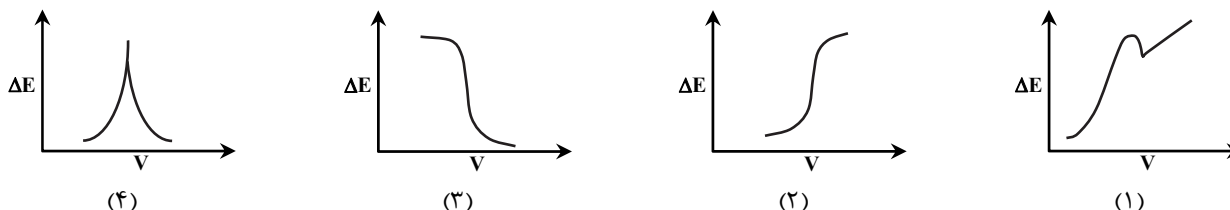
مثال ۴۳: در تیتراسیون‌های پتانسیومتری هنگامی که از دو الکتروود پلاریزه یکسان استفاده می‌شود، منحنی تیتراسیون مشابه است با:

(۱) منحنی E بر حسب V  
 (۲) منحنی  $\frac{\Delta E}{\Delta V}$  بر حسب V  
 (۳) منحنی  $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$  بر حسب V  
 (۴) هیچکدام

پاسخ: گزینه «۲» در حالت استفاده از دو الکتروود پلاریزه (در اثر عبور جریان) یکسان، منحنی به صورت دماغه‌ای یا حالت مشتقی دارد و مشابه

منحنی  $\frac{\Delta E}{\Delta V}$  بر حسب V است.

مثال ۴۴: از کاربرد دو الکتروود شناساگر نقره قطبی‌شده برای تشخیص پتانسیل سنجی پایان تیتراسیون  $Ag^+$  بوسیله محلولی از EDTA کدام منحنی بدست می‌آید.

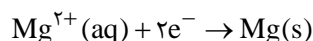


پاسخ: گزینه «۴» در تیتراسیون بی‌پتانسیومتری (استفاده از دو الکتروود شناساگر قطبی‌شده) نمودار تیتراسیون حالت دماغه‌ای به خود می‌گیرد.

مثال ۴۵: اگر یک الکتروود گزینش‌گر یون  $Mg^{2+}$  را از محلول  $1 \times 10^{-5} M$  یون  $Mg^{2+}$  بیرون آورده و در محلول  $1 \times 10^{-3} M$  این یون قرار دهیم چه تغییری در پتانسیل آن بر حسب mV ایجاد می‌شود؟ (سراسری ۷۷)

(۱)  $\Delta E = -59/2$  (۲)  $\Delta E = +0/0592$  (۳)  $\Delta E = +29/6$  (۴)  $\Delta E = +59/2$

پاسخ: گزینه «۴» نکته مهم: برای یون‌هایی که الکترون می‌گیرند تا به محصول تبدیل شوند در صورتی که غلظت آن‌ها زیاد شود پتانسیل آن‌ها نیز افزایش می‌یابد. پس با یک نگاه می‌توانیم حدس بزنیم که گزینه «۱» نادرست است و حدس بزنیم که گزینه «۴» همان مقدار با علامت مخالف درست است.



راه حل دقیق:

$$E = E_{Mg^{2+}/Mg}^{\circ} + \frac{0/0592}{2} \text{Log}[Mg^{2+}]$$

$$E_1 = E_{Mg^{2+}/Mg}^{\circ} + \frac{0/0592}{2} \text{Log} 1 \times 10^{-5}, \quad E_2 = E_{Mg^{2+}/Mg}^{\circ} + \frac{0/0592}{2} \text{Log} 1 \times 10^{-3}$$

$$E_2 - E_1 = \frac{0/0592}{2} \text{Log}(1 \times 10^{-3}) - \frac{0/0592}{2} \text{Log}(1 \times 10^{-5}) = 0/0592V = 59/2mV$$

یادآوری:  $10^{-3}$  بزرگتر از  $10^{-5}$  است.

مثال ۴۶: یک الکتروود غشایی حساس به یون نیترات، غلظت این یون را در حضور یون نیتريت با غلظتی  $2 \times 10^{-2}$  برابر بیشتر، با خطای ۲٪ اندازه می‌گیرد. ضریب گزینش پذیری (selectivity coefficient) این الکتروود در برابر یون نیتريت برابر است با: (سراسری ۸۲)

$$K_{sel}^{NO_3^-/NO_2^-} = 2 \times 10^{-2} \quad (2)$$

$$K_{sel}^{NO_3^-/NO_2^-} = 1 \times 10^{-3} \quad (1)$$

$$K_{sel}^{NO_3^-/NO_2^-} = 5 \times 10^{-3} \quad (4)$$

$$K_{sel}^{NO_3^-/NO_2^-} = 2 \times 10^{-2} \quad (3)$$

$$\text{خطا} = \frac{K_{NO_3^-/NO_2^-} \times a_{NO_2^-}}{a_{NO_3^-}} \Rightarrow 0/02 = \frac{k \times 2 \times X}{X} \Rightarrow K = 10^{-3}$$

پاسخ: گزینه «۱»

## آزمون فصل دوم

کله ۱- استفاده از اروپیم (II)(Eu<sup>2+</sup>) در ساختار بلور غشاء الکتروود F<sup>-</sup> به چه منظور می باشد؟

- (۱) استحکام مکانیکی غشاء  
(۲) جلوگیری از مزاحمت یون های قلیایی  
(۳) افزایش مقاومت الکتریکی غشاء  
(۴) امکان پاسخگویی به سایر آنیون ها

کله ۲- در صورتی که پتانسیل یک الکتروود حساس به گاز H<sub>2</sub>S به اندازه ۰/۰۲۲۴V افزایش یابد، تغییر نسبی فشار گاز H<sub>2</sub>S به چه میزان می باشد؟

- (۱) +۴۰% (۲) -۷۵% (۳) +۱۴% (۴) +۴۷۲%

کله ۳- ثابت برگزیدگی الکتروود انتخابی یون F<sup>-</sup> نسبت به یون OH<sup>-</sup> برابر ۰/۱ = k<sub>sel</sub><sup>F<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup></sup> می باشد. در pH = ۱۳، الکتروود مورد نظر غلظت محلول ۱۰<sup>-۳</sup> M از یون F<sup>-</sup> را چه مقداری نشان می دهد؟

- (۱) ۱/۴ × ۱۰<sup>-۳</sup> M (۲) ۴ × ۱۰<sup>-۳</sup> M (۳) ۱/۱۵ × ۱۰<sup>-۳</sup> M (۴) ۲ × ۱۰<sup>-۳</sup> M

کله ۴- یک الکتروود غشائی حساس به یون Na<sup>+</sup>، پتانسیل ۰/۰۲ میلی لیتر از محلول این یون را مقدار ۰/۱۶۵ ولت نسبت به S.C.E نشان می دهد. در صورتی که با افزایش ۲ ml از محلول ۰/۰۶ M از یون Na<sup>+</sup> به این محلول، پاسخ الکتروود به اندازه ۱۵ میلی ولت کاهش یابد، غلظت Na<sup>+</sup> در محلول اولیه کدام است؟

- (۱) ۱/۸ × ۱۰<sup>-۲</sup> M (۲) ۱/۱ × ۱۰<sup>-۲</sup> M (۳) ۶/۲ × ۱۰<sup>-۳</sup> M (۴) ۱/۵ × ۱۰<sup>-۳</sup> M

کله ۵- خطای نسبی در اندازه گیری فعالیت یک محلول ۱۰<sup>-۳</sup> M از یون k<sup>+</sup> برابر ۱۶% می باشد. میزان عدم قطعیت در اندازه گیری ثابت الکتروود مورد نظر کدام است؟

- (۱) ۲mv (۲) ۴mv (۳) ۰/۰۴۷ (۴) ۰/۰۲۷

کله ۶- در تیتراسیون مخلوط دو یون Ti<sup>2+</sup> و Sn<sup>2+</sup> توسط محلول استاندارد پتانسیم پرمنگنات در محیط اسیدی؛ با pH = ۱، با توجه به داده های

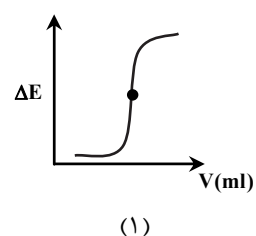
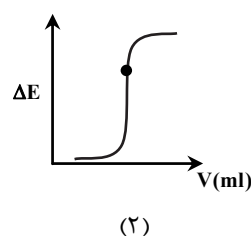
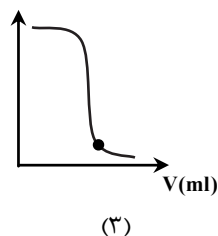
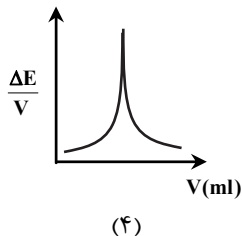
مسأله، پتانسیل در نقطه هم ارزی اول چه مقداری است؟

$$E = 0/3577 \quad (1) \quad E = 0/173 - \frac{0/0591}{3} \log \frac{[Sn^{2+}]}{[TiO^{2+}]}$$

$$E = 0/34 - \frac{0/0591}{3} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[TiO^{2+}]} \quad (3) \quad E = 0/357 - \frac{0/0591}{6} \log \frac{[Sn^{2+}]}{[TiO^{2+}]}$$

کله ۷- شکل منحنی تیتراسیون مربوط به گونه Ti<sup>2+</sup> توسط محلول استاندارد پتانسیم پرمنگنات در حضور جریان صفر و با استفاده از یک الکتروود شناساگر، کدام است؟

$E^\circ_{\frac{TiO^{2+}}{Ti^{2+}}} = 0/1$      $E^\circ_{\frac{MnO_4^-}{Mn^{2+}}} = 1/52V$



کله ۸- چه وزنی از فلز روی مورد نیاز است تا ۲۵ ml از محلول ۰/۱۵ M TiO<sup>2+</sup> را در یک کاهنده جونز بکاهد؟

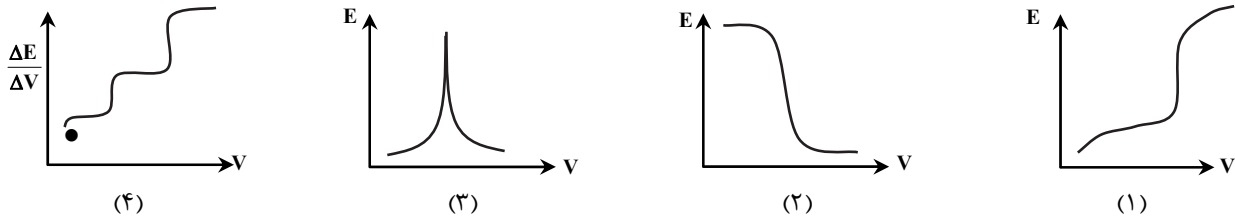
- (۱) ۰/۱۲۳ gr (۲) ۰/۲۴۶ gr (۳) ۰/۴۸۸ gr (۴) ۰/۵۱۲ gr

کله ۹- ۲۵ میلی لیتر از محلول ۰/۱ M Fe<sup>2+</sup> توسط محلول استاندارد ۰/۰۵ M Ce<sup>4+</sup> تیترو می گردد. میزان خطای تیتراسیون مورد نظر هنگام استفاده از شناساگری که در پتانسیل ۱/۱۲ ولت تغییر رنگ می دهد، چه مقدار است؟

- (۱) +۳/۶% (۲) +۱/۱% (۳) -۲/۱۲% (۴) -۰/۱۳%



۱۰- نمودار تیتراسیون پتانسیومتری (در حضور جریان صفر و توسط یک الکتروشناساگر) مربوط به یون  $\text{CN}^-$  در جریان افزایش  $\text{Ag}^+$  به محلول این یون به چه صورت خواهد بود؟

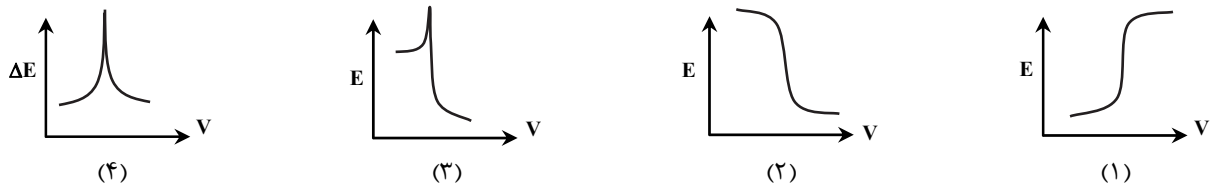


۱۱- مقدار ثابت برگزیدگی یک الکتروود شیشه انتخابی یون سدیم نسبت به یون  $\text{NH}_4^+$  برابر  $k_{\text{Na}^+, \text{NH}_4^+}^{\text{pot}}$  می‌باشد. در چه فعالیتی از  $\text{NH}_4^+$ ، الکتروود مورد نظر ۱۰ درصد خطا در محاسبهٔ فعالیت یک محلول  $10^{-2} \text{ M}$  از یون سدیم نشان می‌دهد؟

- (۱)  $0.01 \text{ M}$  (۲)  $2 \times 10^{-1} \text{ M}$  (۳)  $100 \text{ M}$  (۴)  $10 \text{ M}$

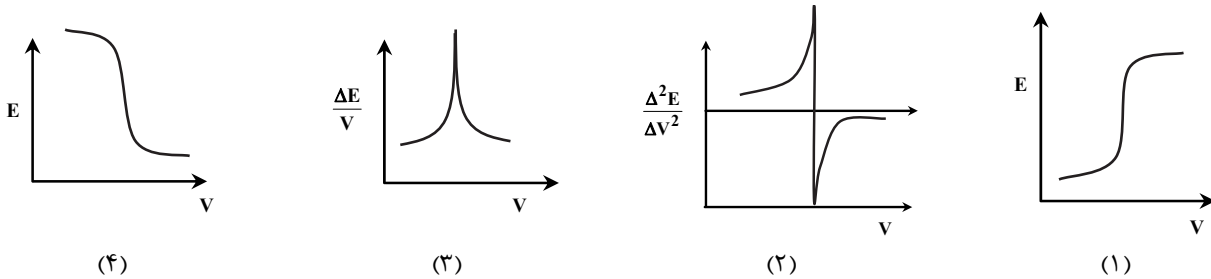
۱۲- نمودار مربوط به تیتراسیون پتانسیومتری محلول آسکوربیک اسید ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) در حضور جریان صفر و با استفاده از دو الکتروود شناساگر غیر همسان و توسط محلول سنجیدهٔ یدید، به کدام صورت زیر خواهد بود؟

$$E^\circ_{\frac{\text{I}_2}{\text{I}^-}} = 0.6 \text{ V/SHE} \quad E^\circ_{\frac{(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)}{(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6)}} = 0.0 \text{ V/SHE}, \eta_t = 0.4 \text{ v}$$



۱۳- نمودار تیتراسیون پتانسیومتری  $\text{Sb(III)}$  توسط محلول استاندارد  $\text{Br}_2$  با استفاده از روش تیتراسیون تقاضی به کدام صورت زیر خواهد بود؟

$$E^\circ_{\frac{\text{Sb(V)}}{\text{Sb(III)}}} = 0.5 \text{ V} \quad E^\circ_{\frac{\text{Br}_2}{\text{Br}^-}} = 1.09 \text{ V}$$



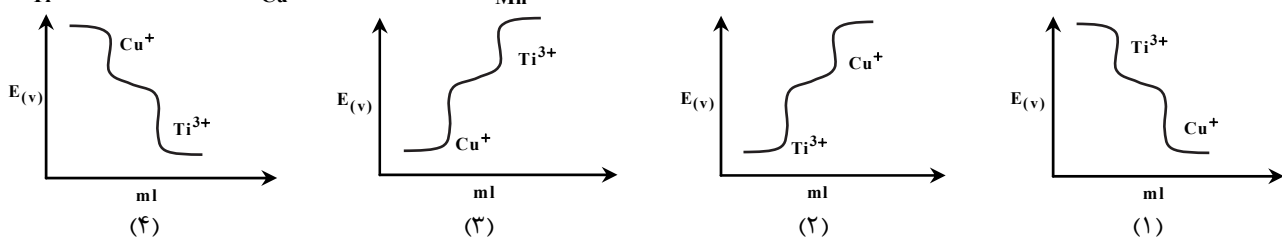
۱۴- یک نمونهٔ ۲۰ میلی‌لیتری از محلول  $0.1 \text{ M Ti}^{2+}$  به روش پتانسیومتری توسط محلول  $0.05 \text{ M Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  در  $\text{pH} = 0$  تیتراسیون می‌شود. پتانسیل الکتروود شناساگر Pt نسبت به الکتروود مرجع کالومل پس از افزایش ۴۰ ml از محلول استاندارد  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  چند ولت است؟

$$E^\circ_{\frac{\text{TiO}^{2+}}{\text{Ti}}} = 0.1 \text{ v}, \quad E^\circ_{\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{Cr}^{3+}}} = 1.23 \text{ v}$$

- (۱)  $0.998 \text{ v}$  (۲)  $1.168 \text{ v}$  (۳)  $1.012 \text{ v}$  (۴)  $1.154 \text{ v}$

۱۵- نمودار تیتراسیون محلول توسط محلول  $0.1 \text{ M}$  از هر یک از یون‌های  $\text{Cu}^+$  و  $\text{Ti}^{3+}$  توسط محلول  $\text{KMnO}_4$  به کدام صورت زیر خواهد بود؟

$$E^\circ_{\frac{\text{TiO}^{2+}}{\text{Ti}^{3+}}} = 0.1 \text{ v} \quad E^\circ_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}^+}} = 0.521 \text{ v} \quad E^\circ_{\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{Mn}^{2+}}} = 1.52 \text{ v}$$



کله ۱۶- یک الکتروود غشائی حساس به یون  $k^+$  در محلول  $2M$  از این یون، پتانسیل  $364V$  را نشان می‌دهد که با ۸ مرتبه رقیق‌تر کردن این محلول به اندازه  $63$  ولت تغییر می‌کند. ثابت الکتروود چه مقداری خواهد بود؟

- (۱)  $4127$  (۲)  $3947$  (۳)  $4057$  (۴)  $4027$

کله ۱۷- پتانسیل یک الکتروود غشائی حساس به یون  $Cd^{2+}$  در  $3$  میلی لیتر محلول حاوی این یون، نسبت به S.H.E برابر  $421$  ولت می‌باشد. در صورتی که با افزایش  $1$  میلی متر محلول  $10^{-2} M$  از این یون، پاسخ الکتروود برابر  $434$  ولت باشد، غلظت یون  $Cd^{2+}$  در محلول اولیه کدام است؟

- (۱)  $4 \times 10^{-3} M$  (۲)  $1/4 \times 10^{-3} M$  (۳)  $2/7 \times 10^{-4} M$  (۴)  $7/2 \times 10^{-2} M$

کله ۱۸- کدام یک از موارد زیر، ساختار یک الکتروود کالومل اشباع را نشان می‌دهد؟

- (۱)  $Hg | Hg_2Cl_2, kCl (1M)$  (اشباع) (۲)  $Hg | Hg_2Cl_2 (1M), kCl$  (اشباع)  
(۳)  $Hg | Hg_2Cl_2 (0.1M), kCl$  (اشباع) (۴)  $Hg | Hg_2Cl_2$  (اشباع) و  $kCl$  (اشباع)

کله ۱۹- کدام یک از انواع الکتروودهای کالومل، پتانسیل بیشتری را نسبت به S.H.E از خود نشان می‌دهد؟

- (۱) S.C.E (۲) N.C.E (۳) DN.C.E (۴) پتانسیل‌ها برابرند.

کله ۲۰- ثابت برگزیدگی یک الکتروود غشائی یون  $Ba^{2+}$  نسبت به  $Ca^{2+}$  برابر است با:  $10^{-3} = k_{sel}^{Ca^{2+}} \frac{Ba^{2+}}{Ca^{2+}}$ . چنانچه الکتروود غشائی مورد نظر، غلظت

محلولی از  $Ba^{2+}$  را در حضور  $Ca^{2+}$  با خطای  $8\%$  نشان دهد، نسبت  $\frac{[Ca^{2+}]}{[Ba^{2+}]}$  در این محلول کدام است؟

- (۱)  $0.0125$  (۲)  $0.125$  (۳)  $0.25$  (۴)  $80$



## فصل سوم

## «روش‌های الکترولیز و کولومتری»

کلمه مثال ۱: برای برقکافت (الکترولیز) ۱۰۰ ml محلول  $\text{Sn}^{4+}$  با غلظت ۰/۰۱ M در جریان ثابت ۱ A چه مدت زمانی لازم است؟  $F = 96500 \frac{\text{C}}{\text{mole}}$

(۱) ۳۸۶۰ ثانیه (۲) ۱۹۳۰ ثانیه (۳) ۹۶۵ ثانیه (۴) هیچکدام

پاسخ: گزینه «۱» در اثر برقکافت، گونه  $\text{Sn}^{4+}$  به صورت رسوب  $\text{Sn}(s)$  در می‌آید که معادله نیم‌واکنش کاتدی آن به صورت  $\text{Sn}^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Sn}(s)$  می‌باشد. هر مول  $\text{Sn}^{4+}$  برای رسوب کردن به ۴ مول  $e^-$  نیاز دارد و هر مول  $e^-$  طبق ثابت فارادی (F) برابر ۹۶۵۰۰ C کولن الکتریسته است. همچنین داریم:  $q = i \cdot t$ . در نتیجه از روی کولن‌های الکتریسته رد و بدل شده می‌توان به جریان یا زمان لازم برای برقکافت پی برد.

$$t = (0.01 \text{ M} \times 0.1 \text{ lit}) \text{Sn}^{4+} \times \frac{4 \text{ mole } e^-}{1 \text{ mole } \text{Sn}^{4+}} \times \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mole } e^-} \times \frac{1 \text{ s}}{0.1 \text{ C}} = 3860 \text{ s}$$

کلمه مثال ۲: می‌خواهیم  $\text{Ti}^+$  را با استفاده از برقکافت به صورت  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  بر روی سطح آند رسوب دهیم. اگر مقدار  $\text{Ti}^+$  اولیه برابر ۵/۱۱ گرم باشد و از جریان ثابت ۱/۲ آمپری استفاده گردد، زمان لازم برای انجام این برقکافت چند دقیقه است؟

$M_w \text{Ti} = 204/4 \frac{\text{gr}}{\text{mole}}$   $F = 96500 \frac{\text{C}}{\text{eq}}$

(۱) ۳۵ (۲) ۶۷ (۳) ۸۴ (۴) ۵۶

پاسخ: گزینه «۲» معادله نیم‌واکنش آندی مربوطه به صورت زیر است که در آن به ازاء هر ۲ مول  $\text{Ti}^+$ ، ۴ مول الکترون تولید می‌گردد و در نتیجه خواهیم داشت:

$$t = (5.11 \text{ gr } \text{Ti}^+) \times \frac{1 \text{ mole } \text{Ti}^+}{204/4 \text{ gr } \text{Ti}^+} \times \frac{4 \text{ mole } e^-}{2 \text{ mole } \text{Ti}^+} \times \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mole } e^-} \times \frac{1 \text{ s}}{1/2 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 67 \text{ min}$$

کلمه مثال ۳: می‌خواهیم از تجزیه الکترو وزنی در پتانسیل کنترل شده کاتدی، به عنوان روش جداسازی دو یون  $\text{Sn}^{2+}$  و  $\text{Ti}^+$  استفاده کنیم. با فرض اینکه غلظت هر دو یون در محلول اولیه برابر  $10^{-2} \text{ M}$  باشد و محلول نیز در pH مناسب بافری شده باشد، گستره‌ای که باید پتانسیل کاتد (نسبت به S.H.E) در آن نگه داشته شود، تا جداسازی دو یون از لحاظ کمی (۹۹/۹۹٪) امکان‌پذیر باشد، کدام است؟

$$\frac{E_{\text{Sn}^{2+}}^{\circ}}{\text{Sn}} = -0.136 \text{ V} \quad ; \quad \frac{E_{\text{Ti}^+}^{\circ}}{\text{Ti}} = -0.336 \text{ V}$$

(۱) -۰/۵۱۳ تا -۰/۳۹۵ ولت (۲) -۰/۳۴۵ تا -۰/۱۱۵ ولت (۳) -۰/۱۳۶ تا -۰/۴۵۴ ولت (۴) -۰/۳۱۳ تا -۰/۰۹۵ ولت

پاسخ: گزینه «۳» با توجه به پتانسیل‌های احیاء استاندارد، به دلیل کوچکتر بودن (از لحاظ قدر مطلق) پتانسیل احیاء  $\text{Sn}^{2+}$ ، ابتدا گونه  $\text{Sn}^{2+}$  احیاء شده و به صورت رسوب جدا می‌گردد، که با توجه به نیم‌واکنش مربوط و معادله نرنست خواهیم داشت:

$$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}(s) \quad E^{\circ} = -0.136 \text{ V}$$

$$\text{در شروع الکترولیز: } E_{\text{cell}} = E_{\text{Sn}^{2+}}^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{1}{[\text{Sn}^{2+}]} = -0.136 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{(10^{-2})} = -0.195 \text{ V}$$

در پایان الکترولیز، باید غلظت  $\text{Sn}^{2+}$  به ۰/۰۱٪ یا  $10^{-4}$  برابر مقدار اولیه برسد که در نتیجه آن خواهیم داشت:

$$[\text{Sn}^{2+}] = 10^{-4} (0.01) = 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{در پایان الکترولیز: } E_{\text{cell}} = -0.136 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{(10^{-6})} = -0.136 \text{ V}$$

پتانسیل لازم برای شروع رسول دادن  $\text{Ti}^+$  به صورت  $\text{Ti}(s)$  برابر است با:

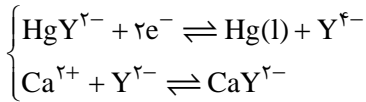
$$E = E_{\text{Ti}^+}^{\circ} - \frac{0.0591}{1} \log \frac{1}{[\text{Ti}^+]} = -0.336 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{1}{10^{-2}} = -0.454 \text{ V}$$

به این ترتیب، ولتاژ اعمال شده باید در گستره -۰/۱۳۶V تا -۰/۴۵۴V باشد.

مثال ۴: برای اندازه‌گیری سختی یک نمونه آب ۱۵ میلی لیتری، از EDTA استفاده شده است. برای تولید EDTA لازم، گونه  $\text{HgY}^{2-}$  به مدت ۳ دقیقه و با شدت جریان ثابت ۱/۵ میلی آمپر الکترولیز می‌شود. سختی آب بر حسب ppm کربنات کلسیم کدام است؟

$$\left( F = 96500 \frac{C}{\text{mole}} \right) \quad \begin{array}{l} \text{ppm } 9/3 \quad (2) \\ \text{ppm } 14/0 \quad (4) \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{ppm } 6/1 \quad (1) \\ \text{ppm } 12/2 \quad (3) \end{array}$$

پاسخ: گزینه «۲» اولین گام برای حل مسأله، نوشتن نیم‌واکنش احیاء  $\text{HgY}^{2-}$  و واکنش تشکیل کمپلکس  $\text{CaY}^{2-}$  است.



با توجه به اینکه تولید هر مول  $\text{Y}^{4-}$  برای واکنش با یک مول  $\text{Ca}^{2+}$  نیاز به ۲ مول الکترون دارد، برای حل مسأله باید بین کولن الکتریسته، مول  $e^-$  و گرم  $\text{CaCO}_3$  به طریق زیر ارتباط برقرار گردد.

$$\begin{aligned} \text{gr CaCO}_3 &= (1/5 \times 10^{-3} \frac{\text{C}}{\text{s}} \times 3 \times 60 \text{ s}) \times \frac{1 \text{ mole } e^-}{96500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mole } \text{Y}^{4-}}{2 \text{ mole } e^-} \times \frac{1 \text{ mole } \text{Ca}^{2+}}{1 \text{ mole } \text{Y}^{4-}} \times \frac{1 \text{ mole } \text{CaCO}_3}{1 \text{ mole } \text{Ca}^{2+}} \times \frac{100 \text{ gr CaCO}_3}{1 \text{ mole CaCO}_3} \\ 1/4 \times 10^{-4} \text{ gr} &= 0/14 \text{ mgr} \\ \text{ppm CaCO}_3 &= \frac{\text{mgr CaCO}_3}{\text{lit}} = \frac{0/14 \text{ mgr CaCO}_3}{0/015 \text{ lit}} = 9/3 \end{aligned}$$

مثال ۵: کدام یک از موارد زیر صحیح می‌باشد؟

- (۱) در الکترولیز با پتانسیل کاتدی ثابت، پتانسیل اعمال شده در سطح ثابتی نگه داشته می‌شود.
- (۲) الکترولیز در جریان ثابت به طور وسیع در جداسازی گونه‌های مخلوط کاربرد دارد.
- (۳) در روش الکترولیز با پتانسیل کاتدی ثابت، جریان از مدار الکتروود کار و مقابل می‌گذرد.
- (۴) در روش الکترولیز با پتانسیل کاتدی کنترل شده، به مرور زمان جریان افزایش می‌یابد.

پاسخ: گزینه «۳» در الکترولیز با پتانسیل کاتد ثابت یا کنترل شده، پتانسیل اعمال شده ثابت نمانده و بلکه به مرور زمان کاهش می‌یابد و همچنین جریان نیز به مرور زمان کاهش می‌یابد. (علت غلط بودن گزینه (۱) و (۴)) الکترولیز در جریان ثابت از غیر گزینش پذیری روش هاست و کاربرد چندانی ندارد (علت غلط بودن گزینه (۲)). در الکترولیز با پتانسیل کاتدی ثابت، پتانسیل بین مرجع و کار اندازه‌گیری می‌شود و جریان از مدار الکتروود کار و مقابل می‌گذرد.

مثال ۶: در خصوص الکترولیز به طریق اعمال یک پتانسیل ثابت پیل، کدام یک از جملات زیر صحیح نمی‌باشد؟

- (۱) با پیشرفت زمان، غلظت یون‌های مورد نظر در محلول کاهش می‌یابد.
- (۲) با پیشرفت زمان، پتانسیل کاتد به سمت مقادیر منفی‌تر میل می‌کند.
- (۳) با پیشرفت زمان، شدت جریان کاهش می‌یابد.
- (۴) با پیشرفت زمان، ولتاژ اضافی افزایش می‌یابد.

پاسخ: گزینه «۴» در روش الکترولیز با پتانسیل ثابت سل، با پیشرفت واکنش، غلظت یون‌های آنالیت در محلول، راندمان واکنش و اضافه ولتاژ لازم کاهش می‌یابد (مثبت‌تر می‌شود). همچنین شدت جریان نیز کاهش می‌یابد و پتانسیل کاتد به سمت مقادیر منفی‌تر جابه‌جا می‌گردد.

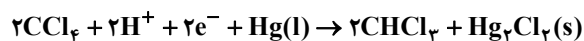
مثال ۷: افزایش قطبش زدای کاتدی در الکترولیز برای جلوگیری از کدام مورد می‌باشد؟

- (۱) تغییر پتانسیل پیل
- (۲) تغییر پتانسیل کاتد
- (۳) افت اهمی در کار پیل
- (۴) قطبش سینتیکی در کاتد

پاسخ: گزینه «۲»



کله مثال ۸: کربن تتراکلرید در پتانسیل  $-1/0\text{ V}$  (نسبت به S.C.E) در حلال متانول به کلروفرم کاهیده می‌شود و در پتانسیل  $-1/8\text{ V}$ ، کلروفرم حاصل به متان احیاء می‌گردد. واکنش‌های انجام شده به صورت زیر می‌باشند.



اگر یک نمونه  $0/750$  گرمی حاوی  $\text{CCl}_4$  و  $\text{CHCl}_3$  و گونه‌های بی‌اثر دیگر را در حلال متانول حل کرده و در پتانسیل  $-1/0\text{ V}$ ، مقدار  $11/63$  کولن و در پتانسیل  $-1/80\text{ V}$ ، مقدار  $68/6$  کولن الکتريسته برای رسیدن جریان به صفر لازم باشد، درصد  $\text{CHCl}_3$  و  $\text{CCl}_4$  در نمونه اولیه کدام است؟

$$M_w \text{CHCl}_3 = 119/5 \frac{\text{gr}}{\text{mole}} \quad ; \quad M_w \text{CCl}_4 = 154 \frac{\text{gr}}{\text{mole}}$$

$$\text{CHCl}_3 = 2/15\%, \text{CCl}_4 = 3/12\% \quad (2)$$

$$\text{CHCl}_3 = 2/47\%, \text{CCl}_4 = 1/87\% \quad (4)$$

$$\text{CHCl}_3 = 1/87\%, \text{CCl}_4 = 2/47\% \quad (1)$$

$$\text{CHCl}_3 = 3/12\%, \text{CCl}_4 = 2/15\% \quad (3)$$

پاسخ: گزینه «۱» در پتانسیل  $-1/0\text{ V}$ ، مقدار کولن مصرفی صرف احیاء  $\text{CCl}_4$  به  $\text{CHCl}_3$  می‌گردد و در پتانسیل  $-1/8\text{ V}$ ، کولن مصرفی صرف احیاء کل  $\text{CHCl}_3$  موجود (احیاء شده  $+\text{CCl}_4$  مقدار موجود در نمونه اولیه) به متان می‌گردد. در نتیجه با محاسبه تعداد مول‌های الکتريسته برای موارد فوق، خواهیم داشت:

$$-1/0\text{ V} \text{ در پتانسیل } : \text{mole CCl}_4 = (11/63\text{C}) \times \frac{1\text{mole e}^-}{96500\text{C}} \times \frac{2\text{mole CCl}_4}{2\text{mole e}^-} = 1/2 \times 10^{-4} \text{ mole CCl}_4$$

$$-1/8\text{ V} \text{ در پتانسیل } : \underbrace{(\text{mole CCl}_4 + \text{mole CHCl}_3)}_{\text{کل مول CHCl}_3} = (68/6\text{C}) \times \frac{1\text{mole e}^-}{96500\text{C}} \times \frac{2\text{mole CHCl}_3}{6\text{mole e}^-} = 2/37 \times 10^{-4} \text{ mole (CHCl}_3 + \text{CCl}_4)$$

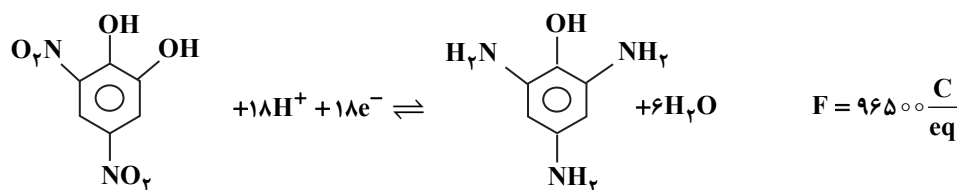
با کم کردن این دو مقدار از یکدیگر، مقدار مول  $\text{CHCl}_3$  بدست می‌آید.

$$\text{mole CHCl}_3 = 2/37 \times 10^{-4} - 1/2 \times 10^{-4} = 1/17 \times 10^{-4} \text{ mole}$$

$$\text{grCHCl}_3 = 1/17 \times 10^{-4} \text{ mole} \times \frac{119/5\text{gr}}{1\text{mole CHCl}_3} = 0/014\text{grCHCl}_3 \Rightarrow \% \text{CHCl}_3 = \frac{0/014\text{gr}}{0/75\text{gr}} \times 100 = 1/87\% \text{CHCl}_3$$

$$\text{grCCl}_4 = 1/2 \times 10^{-4} \text{ mole} \times \frac{154\text{gr}}{1\text{mole CCl}_4} = 0/0188\text{grCCl}_4 \Rightarrow \% \text{CCl}_4 = \frac{0/0188\text{gr}}{0/75\text{gr}} \times 100 = 2/47\% \text{CCl}_4$$

کله مثال ۹: برای اندازه‌گیری مقدار تری‌نیتروفنل (پیکریک اسید) به روش کولومتری با شدت جریان متغیر، واکنش زیر در الکتروود مورد نظر در حال رخ دادن است. اگر در کولومتر هیدروژن/اکسیژن متصل به کولومتر اصلی، مقدار  $250\text{ cm}^3$  گاز در دمای  $20^\circ\text{C}$  و فشار  $700\text{ mmHg}$  آزاد گردد، مقدار تری‌نیتروفنل بر حسب مول کدام است؟



$$0/709 \times 10^{-3} \quad (4)$$

$$0/709 \times 10^{-1} \quad (3)$$

$$0/709 \times 10^{-4} \quad (2)$$

$$0/709 \times 10^{-2} \quad (1)$$

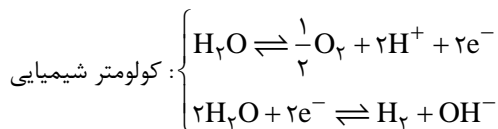
پاسخ: گزینه «۴» می‌دانیم که در شرایط استاندارد حجم هر مول گاز برابر  $22/4$  لیتر است. به این ترتیب می‌توان حجم گاز را به مول آن و مول گاز را به مول الکترون و مقدار الکتريسته مصرفی مرتبط ساخت. اما در اینجا گاز آزاد شده در شرایط استاندارد نبوده و نیاز است که این حجم را به حجم گاز در شرایط استاندارد تبدیل کرد در نتیجه خواهیم داشت:

$$\text{استاندارد} \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \text{ مسئله} \Rightarrow \frac{760(\text{mmHg}) \times V_2}{273\text{K}} = \frac{700(\text{mmHg}) \times 250\text{ cm}^3}{(273 + 20)\text{K}} \Rightarrow V_2 = 214/5\text{ cm}^3 \text{ استاندارد}$$

$$\text{مول گاز} = 214/5\text{ cm}^3 \times \frac{1\text{lit}}{10^3\text{ cm}^3} \times \frac{1\text{mole}}{22/4\text{lit}} = 9/5 \times 10^{-3} \text{ mole gas}$$



همچنین به ازاء تولید هر ۱/۵ مول گاز در کولومتر شیمیایی، ۲ مول الکترون رد و بدل می‌گردد و به طور همزمان ۱۸ مول الکترون نیز به ازاء هر مول نمونه در کولومتر اصلی مصرف می‌گردد. در نتیجه خواهیم داشت:



$$\text{نمونه mole} = \frac{2 \text{ mole e}^-}{18 \text{ mole e}^-} \times \frac{1 \text{ mole}}{3} \times \frac{2 \text{ mole gas}}{2} = 0.709 \times 10^{-3} \text{ mole gas} = (9/58 \times 10^{-3}) \text{ mole gas}$$

مثال ۱۰: نمونه‌ای به وزن ۴ گرم شامل کادمیم (II) است. برای پی بردن به درصد کادمیم در نمونه، ابتدا آن را خالص‌سازی کرده و سپس در پتانسیل مناسب کاند، گونه کادمیم را رسوب دادیم. تحت این شرایط در کولومتر شیمیایی در کولومتر شیمیایی هیدروژن / اکسیژن متصل به کولومتر اصلی مقدار

$$M_w \text{Cd} = 112/4 \frac{\text{gr}}{\text{mole}} \quad \text{۱۵ میلی‌لیتر گاز، تحت دمای } 25^\circ \text{C} \text{ و فشار } 720 \text{ mmHg} \text{ آزاد شد. درصد کادمیم در نمونه اولیه کدام است؟}$$

(۱) ۱/۱%      (۲) ۲/۱%      (۳) ۳/۱%      (۴) ۴/۱%

پاسخ: گزینه «۱» با توجه به اینکه گاز آزاد شده در شرایط استاندارد قرار ندارد، ابتدا حجم آن را در شرایط استاندارد محاسبه می‌کنیم.

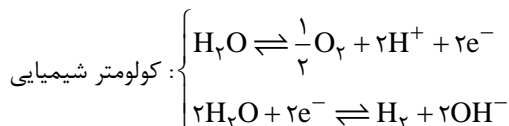
$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{720 \times 15}{298} = \frac{760 V}{273} \Rightarrow V_2 = 13 \text{ ml}$$

$$\text{mole gas} = 13 \text{ ml gas} \times \frac{1 \text{ mole gas}}{2240 \text{ ml gas}} = 5/8 \times 10^{-4}$$

در نتیجه مول گاز برابر است با:

گرم Cd برابر است با:

$$\text{کولومتر اصلی: } \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd(s)} \quad \text{grCd} = (5/8 \times 10^{-4} \text{ mole gas}) \times \frac{2 \text{ mole e}^-}{1/5 \text{ mole gas}} \times \frac{1 \text{ mole Cd}}{2 \text{ mole e}^-} \times \frac{112/4 \text{ gr}}{1 \text{ mole Cd}} = 0/0435 \text{ gr Cd}$$



$$\% \text{Cd} = \frac{0/0435 \text{ gr}}{4 \text{ gr نمونه}} \times 100 = 1/087\% \approx 1/1\%$$

در نتیجه % Cd برابر است با:

مثال ۱۱: کدام یک از روش‌های زیر برای اندازه‌گیری مقدار الکتریسیته به کار رفته در روش‌های کولومتری استفاده می‌شود؟

(۱) استفاده از کولومتر شیمیایی

(۲) استفاده از انتگرال‌گیری الکترونیکی

(۳) استفاده از انتگرال‌گیری مکانیکی (سطح‌سنجی)

(۴) همه موارد

پاسخ: گزینه «۴»

مثال ۱۲: برای رسوب دادن یون‌های  $\text{Ti}^{3+}$  از محلول آن از شدت جریان ۰/۲۵ آمپر استفاده شده است. اگر برای کامل کردن واکنش به مدت ۳/۵ دقیقه برق‌کافت را ادامه دهیم، و در این حالت ۱۴۵ میلی‌لیتر گاز در شرایط متعارفی از کولومتر اصلی و شیمیایی بدست آید، مقدار گونه  $\text{Ti}$  موجود در محلول بر حسب گرم کدام است؟

$$M_w \text{Ti} = 204/4 \frac{\text{gr}}{\text{mole}} \quad F = 10^5 \frac{\text{C}}{\text{mole e}^-}$$

(۱) ۳۱۸/۰ gr      (۲) ۱۳۴/۰ gr      (۳) ۴۱۴/۰ gr      (۴) ۲۴۱/۰ gr

پاسخ: گزینه «۳» در خلال آزمایش، نیم‌واکنش‌های زیر در حال رخ دادن هستند.





با توجه به نیم‌واکنش‌ها، به ازاء ۲ مول الکترون رد و بدل شده در کولومتر شیمیایی،  $\frac{3}{4}$  مول گاز  $(\frac{1}{2}O_2 + H_2)$  آزاد می‌گردد؛ و در کولومتر اصلی نیز به ازاء  $6(3 \times 2e^-)$  مول الکترون رد و بدل شده،  $\frac{3}{4}$  مول گاز  $(O_2)$  آزاد می‌گردد. در زمان اضافی برق‌کافت تنها در کولومتر شیمیایی گاز تولید می‌گردد که با محاسبه مقدار آن و کم کردن آن از مقدار کل گاز تولید شده می‌توان به مقدار گاز تولید شده در خلال آزمایش پی برد.

$$\text{mlit gas} = (3/5 \times 60 \times 0/25 \frac{C}{s}) \times \frac{1 \text{ mole } e^-}{10^5 C} \times \frac{22400 \text{ mlit}}{1 \text{ mole gas}} = 8/82 \text{ mlit}$$

گاز آزاد شده در زمان کامل شدن واکنش

در نتیجه مقدار گاز آزاد شده در خلال آزمایش که هم مربوط به کولومتر اصلی و کولومتر شیمیایی است، برابر است با:

$$\text{mlit gas} = 145 - 8/82 = 136/18 \text{ mlit}$$

از نیم‌واکنش‌های بالا می‌توان نتیجه گرفت که به ازاء ۲ مول  $Tl^{3+}$ ، ۶ مول الکترون می‌تواند رد و بدل گردد که در نتیجه آن مقدار  $\frac{9}{4}$  مول گاز در کولومتر شیمیایی و  $\frac{3}{4}$  مول گاز در کولومتر اصلی آزاد می‌گردد، یعنی جمعاً ۶ مول گاز به ازاء احیاء ۲ مول  $Tl^{3+}$  آزاد می‌گردد. در نتیجه گرم  $Tl^{3+}$  برابر است با:

$$\text{gr Tl} = 136/18 \text{ mlit gas} \times \frac{1 \text{ mole gas}}{22400 \text{ mlit gas}} \times \frac{2 \text{ mole Tl}}{6 \text{ mole gas}} \times \frac{204/4 \text{ gr Tl}}{1 \text{ mole Tl}} = 0/414 \text{ gr Tl}$$

کلمه مثال ۱۳: نیکوتین آمید آدنین دی‌نوکلئوتید ( $NAD^+$ ) را می‌توان به روش کولومتری در پتانسیل ثابت از طریق تبدیل آن به دایمر  $(NAD)_2$  سنجش نمود.

اگر سطح زیرمنحنی زمان - جریان برای احیای ۱۵ ml محلول آبی  $NAD^+$  برابر  $54/3 \frac{mA}{min}$  باشد، غلظت  $NAD^+$  در نمونه برابر است با:



$$\frac{3/75 \times 10^{-2} M \quad (4)}{\quad} \quad \frac{2/25 \times 10^{-3} M \quad (3)}{\quad} \quad \frac{4/5 \times 10^{-3} M \quad (2)}{\quad} \quad \frac{1/12 \times 10^{-3} M \quad (1)}{\quad}$$

$$\frac{\text{mmole } NAD^+}{\text{mL}}$$

پاسخ: گزینه «۳»

$$= (54/3 \frac{mA}{min}) \times (\frac{A}{10^{-3} mA}) \times (\frac{60 s}{1 min}) \times (\frac{1 \text{ mole } e^-}{96500 C}) \times (\frac{2 \text{ mole } NAD^+}{2 \text{ mole } e^-}) \times (\frac{10^{-3} \text{ mmole } NAD^+}{1 \text{ mole } NAD^+}) \times \frac{1}{15 \text{ ml}} = 2/25 \times 10^{-3} M$$

کلمه مثال ۱۴: برای سنجش مقادیر جزئی از مس فلزی که در سطح الکترودی بی‌اثر رسوب داده شده است، اقدام به سنجش کولومتری مستقیم تحت جریان ثابت می‌کنیم. اگر شدت جریان ثابت، مساوی  $2 \times 10^{-6}$  آمپر و زمان لازم برای رسوب‌دهی  $100$  ثانیه باشد، مقدار فلز مس بر حسب میلی‌گرم برابر

$$(F = 10^5 \frac{C}{eq}, M_w \text{ Cu} = 64 \frac{gr}{mole})$$

$$64 \times 10^{-6} \quad (4) \quad 32 \times 10^{-6} \quad (3) \quad 64 \times 10^{-9} \quad (2) \quad 32 \times 10^{-9} \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۴»  برای حل مسأله کافی است که تعداد کولن‌های الکتریسته تولید شده را به مول الکترون و مول الکترون را با توجه به رابطه

نیم‌واکنش آندی مقابل به مول مس و میلی‌گرم آن ارتباط داد. در این مسأله گونه مس رسوب کرده روی سطح الکتروود را با استفاده از الکترولیز به  $Cu^{2+}$  تبدیل می‌کنند.

$$\text{mgr Cu} = (10^5 \times 2 \times 10^{-6} \frac{C}{s}) \times \frac{1 \text{ mole } e^-}{10^5 C} \times \frac{1 \text{ mole Cu}}{2 \text{ mole } e^-} \times \frac{64 \text{ gr Cu}}{1 \text{ mole Cu}} \times \frac{10^3 \text{ mgr Cu}}{1 \text{ gr Cu}} = 64 \times 10^{-6} \text{ mgr Cu}$$

کلمه مثال ۱۵: از کدام یک از تکنیک‌های زیر برای تعیین یک لایه بسیار نازک از اکسید آهن تشکیل شده بر روی سطح فلز آهن بهره می‌بریم؟

- (۱) الکترولیز تحت پتانسیل ثابت  
 (۲) کولومتری مستقیم تحت جریان ثابت  
 (۳) الکترولیز تحت پتانسیل کنترل شده  
 (۴) کولومتری تحت پتانسیل کنترل شده

پاسخ: گزینه «۲»  همان طور که در متن درس هم اشاره شد، از کولومتری مستقیم در جریان ثابت می‌توان برای آنالیز مقادیر ناچیز تعیین یون‌های

فلزی در محلول و تعیین ضخامت لایه‌های اکسیدی استفاده کرد.

کج مثال ۱۶: در تیتراسیون‌های کولومتری، افزایش ترکیب واسطه:

- (۱) باعث کامل شدن واکنش الکترودی شده و خود نیز نهایتاً مصرف می‌گردد. (۲) واکنش مورد نظر کامل شده و خود دوباره به حالت اولیه برمی‌گردد.  
(۳) باعث حذف ولتاژ اضافی می‌گردد. (۴) باعث حذف مهاجرت یون‌ها می‌گردد.

پاسخ: گزینه «۲» همان طور که در متن درس نیز به آن اشاره شد، ترکیبات واسطه باعث کامل شدن واکنش می‌شوند ولی خود نهایتاً به حالت اولیه برمی‌گردند و مصرف نمی‌شوند.

کج مثال ۱۷: در تیتراسیون کولومتری کارل فیشر ۲۰ میلی‌لیتر از اتانول نیاز به جریان ۱۵ میلی آمپری در مدت زمان ۲۴۵ ثانیه دارد تا آب موجود در آن تیتراژ گردد. اگر یک نمونه ۰/۷۰۸ گرمی از یک اسید آلی را در ۲۰ میلی‌لیتر از اتانول حل کرده و با همان شدت جریان، ۱۴۲۵ ثانیه زمان برای تیتراسیون صرف گردد. میزان ناخالصی آب در اسید فوق چقدر بوده است؟

- (۱) ۰/۲۵% (۲) ۴/۵% (۳) ۲/۵% (۴) ۰/۴۵%

پاسخ: گزینه «۴» اختلاف بین زمان‌های صرف شده برای تیتراسیون آب موجود در اتانول خالص و محلول اتانول و اسید برابر با زمان لازم برای تیتراژ آب موجود در اسید آلی مورد نظر در نتیجه داریم:

با توجه به نیم‌واکنش  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$ ، برای تیتراژ هر مول آب یک مول الکترون لازم است. در نتیجه گرم آب موجود در اسید آلی برابر است با:

$$\text{gr H}_2\text{O} = (118 \text{ s} \times 15 \times 10^{-3} \frac{\text{C}}{\text{s}}) \times \frac{1 \text{ mole e}^-}{2 \text{ mole e}^-} \times \frac{18 \text{ gr H}_2\text{O}}{1 \text{ mole H}_2\text{O}} = 3/186 \times 10^{-3} \text{ gr H}_2\text{O}$$

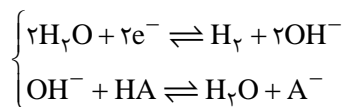
$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{3/186 \times 10^{-3} \text{ gr H}_2\text{O}}{0/708 \text{ gr اسید آلی}} \times 100 = 0/45\%$$

در نتیجه درصد آب موجود برابر است با:

کج مثال ۱۸: در یک کولومتر شیمیایی،  $\text{OH}^-$  بوجود آمده در کاتد توسط ۳۰ ml از ۰/۰۱M HCl مصرف می‌شود تا pH به مقدار اولیه برگردد. چند کولن الکتروسیسته برای برقکافت به کار رفته است؟

- (۱) ۱۴/۴۸ (۲) ۲۸/۹۵ (۳) ۱۴۴۸۰ (۴) ۲۸۹۵۰

پاسخ: گزینه «۲» برای حل مسأله باید رابطه‌ای بین مول‌های  $\text{OH}^-$  بوجود آمده در کاتد (که صرف خنثی کردن HCl می‌شود) و تعداد مول الکترون به کار رفته برای برقکافت برقرار کرد. این رابطه توسط نیم‌واکنش آندی مقابل که نشان می‌دهد هر ۲ مول  $\text{OH}^-$  توسط ۲ مول الکترون و هر مول  $\text{H}^+$  نیز با یک مول  $\text{OH}^-$  واکنش می‌دهد، بوجود می‌آید.



$$\text{مقدار الکتروسیسته لازم برای برقکافت} = (30 \text{ mlit} \times 0/01 \text{ M}) \text{H}^+ \times \frac{1 \text{ mole OH}^-}{1 \text{ mole H}^+} \times \frac{2 \text{ mole e}^-}{2 \text{ mole OH}^-} \times \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mole e}^-} = 28/95 \text{ C}$$

کج مثال ۱۹: کدام یک از عبارات زیر صحیح می‌باشد؟

- (۱) در تیتراسیون‌های کولومتری، جداسازی خانه‌های کاتدی و آندی همواره الزامی است.  
(۲) در تیتراسیون‌های کولومتری با شدت جریان ثابت، از سیستم ۳ الکترودی استفاده می‌گردد.  
(۳) در روش‌های کولومتری لازم است که جریان حتماً ثابت باشد.  
(۴) در تیتراسیون‌های کولومتری، خارج ساختن اکسیژن محلول تنها در برخی موارد الزامی است.

پاسخ: گزینه «۴» در گزینه (۱) جداسازی خانه‌های کاتدی و آندی، تنها در برخی موارد الزامی است.

- در گزینه (۲)، از سیستم دو الکترودی استفاده می‌شود.

- در گزینه (۳)، لازم نیست که جریان حتماً ثابت باشد (کولومتری در پتانسیل کنترل شده).

- در گزینه (۴)، خارج ساختن اکسیژن در تیتراسیون‌های کولومتری تنها در مواردی که ایجاد مزاحمت کند، الزامی است.



مثال ۲۰: به محلولی با pH مشخص، ۲۵ میلی لیتر محلول HCl می افزائیم، سپس آن را با استفاده از الکترودهای مناسب و تحت جریان ثابت  $5 \times 10^{-3}$  آمپر به روش کولومتری می سنجیم. پس از گذشت ۵۰۰ ثانیه، pH محلول حاصل برابر pH محلول اولیه می گردد. مولاریته HCl برابر است با:

$$F = 10^5 \frac{C}{\text{mole}}$$

۰/۰۲M (۴)

۰/۰۱M (۳)

۰/۰۰۲M (۲)

۰/۰۰۱M (۱)

پاسخ: گزینه «۱» در اثر افزودن HCl به محلول، غلظت  $H^+$  در محلول بالا می رود که برای برگرداندن این غلظت به مقدار اولیه باید به نوعی  $H^+$  اضافی را از محیط واکنش خارج کرد. برای این هدف کافی است  $H^+$  را به  $H_2$  گازی احیاء کنیم. معادله نیم واکنش آن به صورت  $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$  می باشد. به این ترتیب ۲ مول  $H^+$  توسط ۲ مول الکترون مصرف می گردد و در نتیجه خواهیم داشت:

$$\text{mole } H^+ = \left( 5 \times 10^{-3} \frac{C}{s} \times 500s \right) \times \frac{1 \text{ mole } e^-}{10^5 C} \times \frac{2 \text{ mole } H^+}{2 \text{ mole } e^-} = 2/5 \times 10^{-5} \text{ mole } H^+$$

$$V_{HCl} = 0/025 \text{ lit} = 25 \text{ mlit} \Rightarrow M_{HCl} = \frac{2/5 \times 10^{-5}}{0/025 \text{ lit}} = 10^{-3} \text{ M}$$

مثال ۲۱: یک نمونه ۰/۰۸۰۹ گرمی از یک اسید آلی خالص در مخلوط آب/الکل حل شده و با یون های هیدروکسید تولید شده به طریق کولون سنجی تیتر می گردد. اگر با یک جریان ۰/۰۳۲۴ آمپری، ۲۵۱ ثانیه لازم بود تا به نقطه پایانی فنل فتالین برسیم، مقدار وزن هم ارز اسید را تعیین کنید.

$$F = 10^5 \frac{C}{\text{mole } e^-}$$

۶۳۱/۲ (۴)

۸۴۵/۵ (۳)

۹۹۴/۸ (۲)

۱۲۸/۴ (۱)

پاسخ: گزینه «۲» برای پی بردن به وزن هم ارز اسید، ابتدا باید مول اسید محاسبه گردد. مول اسید برابر است با تعداد مول های باز که از طریق کولومتری تولید شده تا رسیدن به نقطه پایانی فنل فتالین مصرف شود. با توجه به نیم واکنش مقابل به ازاء هر مول باز تولیدی یک مول الکترون مصرف شده است و در نتیجه خواهیم داشت:

$$\text{مول اسید} = \left( 0/0324 \frac{C}{s} \times 251s \right) \times \frac{1 \text{ mole } e^-}{10^5 C} \times \frac{2 \text{ mole } OH^-}{2 \text{ mole } e^-} = 8/1324 \times 10^{-5} \text{ mole اسید}$$

$$\text{و در نتیجه وزن هم ارز اسید برابر است با: } \frac{\text{gr acid}}{\text{mole acid}} = 994/78$$

البته این مسأله با فرض اینکه اسید مورد نظر تک ظرفیتی بوده و تعداد مول های آن برابر تعداد اکی والان های آن باشد، حل شده است.

مثال ۲۲: آزمایشات نشان داد که سختی یک نمونه آب چاه برابر ۴۵ppm بر حسب کربنات کلسیم است. اگر جهت تولید EDTA لازم برای اندازه گیری سختی آب، از کولومتر کاند جیوه ای ( $HgY^{2-}$ ) در مدت زمان ۵ دقیقه و با شدت جریان ۱۵ میلی آمپر استفاده شده باشد، حجم نمونه آب اولیه چند میلی متر بوده است؟

$$M_w \text{ CaCO}_3 = 100 \frac{\text{gr}}{\text{mole}}, \quad F = 10^5 \frac{C}{\text{mole } e^-}$$

۷۵ (۴)

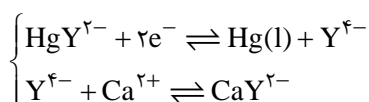
۵۰ (۳)

۲۵ (۲)

۱۵ (۱)

پاسخ: گزینه «۳» مقدار ppm برابر است با  $\frac{\text{نمونه mgr}}{\text{نمونه lit}}$  در نتیجه با داشتن مقدار ppm، برای بدست آوردن حجم نمونه کافی است که

مقدار نمونه بر حسب mgr  $\text{CaCO}_3$  محاسبه گردد. با توجه به نیم واکنش کاتدی احیاء  $HgY^{2-}$ ، هر مول  $Y^{4-}$  برای تولید نیاز به دو مول الکترون دارد و با توجه به اینکه هر مول  $Y^{4-}$  با یک مول  $\text{Ca}^{2+}$  واکنش می دهد، خواهیم داشت:



$$\text{mgr CaCO}_3 = \left( 15 \times 10^{-3} \frac{C}{s} \times 5 \times 60s \right) \times \frac{1 \text{ mole } e^-}{10^5 C} \times \frac{1 \text{ mole } Y^{4-}}{2 \text{ mole } e^-} \times \frac{1 \text{ mole Ca}^{2+}}{1 \text{ mole } Y^{4-}} \times \frac{1 \text{ mole CaCO}_3}{1 \text{ mole Ca}^{2+}} \times$$

$$\frac{100 \text{ gr CaCO}_3}{1 \text{ mole CaCO}_3} \times \frac{10^3 \text{ mgr}}{1 \text{ gr}} = 2/25 \text{ CaCO}_3$$

$$45 \text{ ppm} = \frac{2/25 \text{ mgr CaCO}_3}{V(\text{lit})} \Rightarrow V = 0/05 \text{ lit} = 50 \text{ mlit}$$

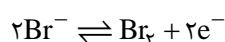
و حجم نمونه آب برابر است با :

کلمه مثال ۲۳: برای تعیین تعداد پیوندهای دوگانه  $10 \text{ mgr}$  از ترکیب مورد نظر با جرم مولکولی  $154/4$  گرم بر مول، را در کولومتر وارد نموده و توسط  $\text{Br}_2$  حاصل از  $\text{KBr}$  اشباع نموده‌ایم. اگر زمان لازم برای این عمل  $500 \text{ s}$  باشد، چند پیوند دوگانه در ترکیب وجود دارد؟ (شدت جریان به کار رفته ثابت

$$F = 96500 \frac{\text{C}}{\text{eq}} \quad (\text{و } 50 \text{ mA} \text{ است.})$$

(۱) یک پیوند دوگانه (۲) ۳ پیوند دوگانه (۳) ۴ پیوند دوگانه (۴) ۲ پیوند دوگانه

پاسخ: گزینه «۴» برای حل این مسئله ابتدا باید تعداد کل مول‌های پیوند دوگانه را در ترکیب مورد نظر تعیین کرد. با توجه به اینکه هر مول  $\text{Br}_2$  صرف احیاء یک مول پیوند دوگانه می‌گردد و به ازاء تولید هر مول  $\text{Br}_2$ ، ۲ مول الکترون نیز تولید می‌گردد، خواهیم داشت:



$$\text{mole} = \left(0/05 \times \frac{\text{C}}{\text{s}} \times 500 \text{ s}\right) \times \frac{1 \text{ mole } e^-}{96500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mole Br}_2}{2 \text{ mole } e^-} \times \frac{1 \text{ mole } >=<}{1 \text{ mole Br}_2} = 1/3 \times 10^{-4} \text{ mole } >=<$$

با تقسیم تعداد کل مول‌های پیوند دوگانه بر تعداد مول ترکیب، می‌توان به تعداد پیوند دوگانه در هر مول از ترکیب پی برد.

$$\text{mole ترکیب} = \frac{10^{-3} \times 10 \text{ gr}}{154/4 \frac{\text{gr}}{\text{mole}}} = 6/47 \times 10^{-5} \text{ mole} \Rightarrow \text{تعداد پیوند دوگانه در هر مول ترکیب} = \frac{1/3 \times 10^{-4} \text{ mole } >=<}{6/47 \times 10^{-5} \text{ mole ترکیب}} = 2/009 \approx 2$$

کلمه مثال ۲۴: جهت تولید مقدار هیدروژن لازم برای تولید پروپانوئیک‌اسید از  $20$  میلی‌لیتر محلول  $0/06 \text{ M}$  پروپنوئیک‌اسید ( $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ )،

از کولومتری با شدت جریان ثابت  $25$  میلی آمپری در محلول  $0/1 \text{ M HCl}$  استفاده شده است.  $\text{pH}$  محلول  $\text{HCl}$  در پایان این فرآیند چه مقدار خواهد بود؟

$$F = 10^5 \frac{\text{C}}{\text{mole}}$$

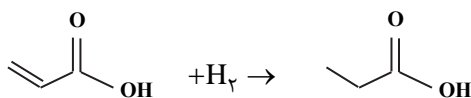
(۴) ۳/۷

(۳) ۳/۲

(۲) ۲/۴

(۱) ۱/۵

پاسخ: گزینه «۲» واکنش اشباع کردن پروپنوئیک‌اسید به صورت مقابل است.

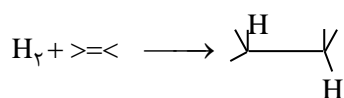
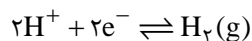


با توجه به اینکه هر مولکول پروپنوئیک‌اسید تنها یک پیوند دوگانه کربن - کربن در ساختار خود دارد، تعداد مول‌های پیوند دوگانه برابر تعداد مول‌های نمونه پروپنوئیک‌اسید است یعنی برابر :

$$\text{تعداد مول پیوند دوگانه} = 20 \text{ mlit} \times 0/06 \text{ M} = 1/2 \times 10^{-3} \text{ mole}$$

با توجه به اینکه هر مول پیوند دوگانه برای اشباع شدن نیاز به یک مول  $\text{H}_2(\text{g})$  و هر مول  $\text{H}_2(\text{g})$  هم برای تولید شدن نیاز به ۲ مول  $\text{H}^+$  دارد، تعداد

مول‌های  $\text{H}^+$  مصرف شده از اسید، دو برابر تعداد مول‌های پیوند دوگانه می‌باشد.



$$\text{مصرف شده } \text{H}^+ \text{ های} = 2 \times 1/2 \times 10^{-3} \text{ mole} = 2/4 \times 10^{-3} \text{ mole}$$

$$\text{H}^+ \text{ باقیمانده از اسید} = (25 \text{ mlit} \times 0/1 \text{ M} \times 10^{-3}) - 2/4 \times 10^{-3} = 0/1 \times 10^{-3} \text{ mole} = 0/1 \text{ mmole}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{0/1 \times \text{mmole}}{25 \text{ mlit}} = 4 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 2/4$$



## آزمون فصل سوم

۱- به منظور اندازه‌گیری سختی یک نمونه ۲۰ میلی‌لیتری آب چاه، ابتدا pH را در ۱۰ تنظیم کرده و EDTA لازم را از الکترولیز  $\text{HgY}^{2-}$  به مدت ۶ دقیقه و ۱۵ ثانیه با شدت جریان ثابت ۸/۰ میلی‌آمپری تولید کردند. یک نمونه ۲۰ میلی‌لیتری دیگر از این آب در pH = ۱۲ و تحت همین شرایط به ۱ دقیقه و ۴۵ ثانیه زمان جهت آنالیز نیاز دارد. سختی منیزیم آب بر حسب ppm کربنات کلسیم چه مقداری است؟  $M_w \text{CaCO}_3 = 100 \frac{\text{gr}}{\text{mole}}$

(۱) ۵/۶ ppm (۲) ۸/۴ ppm (۳) ۱۱/۲ ppm (۴) ۱۴ ppm

۲- یک نمونه ۵/۰ میلی‌گرمی از مخلوط دو نمک  $\text{MnCl}_2$  بی‌آب و  $\text{MnO}_2$  را در حلال مناسب حل کرده‌ایم. الکترولیز این مخلوط در پتانسیل  $\frac{V}{\text{SHE}} = 1/23$  تحت جریان ثابت ۲/۵ میلی‌آمپری به ۱۱۵ ثانیه و در پتانسیل  $\frac{V}{\text{SHE}} = 1/7$  به ۱۸۵ ثانیه زمان نیاز دارد. درصد نمک  $\text{MnO}_2$  در مخلوط فوق چه مقداری است؟

$\text{MnO}_2 = 87 \frac{\text{gr}}{\text{mole}}$   $E^\circ \frac{\text{MnO}_2}{\text{Mn}^{2+}} = 1/23 \frac{V}{\text{SHE}}$

$\text{MnCl}_2 = 126 \frac{\text{gr}}{\text{mole}}$   $E^\circ \frac{\text{MnO}_2}{\text{MnO}_2} = 1/7 \frac{V}{\text{SHE}}$

(۱) ۱/۹% (۲) ۴/۳% (۳) ۷/۶% (۴) ۱۰/۱%

۳- در تیتراسیون کولومتری کارل فیشر، مقدار ۴۵ میلی‌لیتر از اتانول، به شدت جریان ثابت ۰/۰۲ میلی‌آمپری به مدت زمان ۴۲۵ ثانیه نیاز دارد تا آب موجود در آن تیتراژ گردد. یک نمونه ۸۰۰ میلی‌گرمی از یک اسید آلی را در ۶۷/۵ میلی‌لیتر اتانول حل کرده و تحت همان شدت جریان، ۱۸۶۲/۵ ثانیه زمان جهت آنالیز صرف شد. مقدار ناخالصی آب موجود در اسید مورد نظر چند درصد می‌باشد؟  $(F = 10^5 \frac{C}{eq})$

(۱) ۰/۱۰% (۲) ۰/۲۵% (۳) ۰/۵۵% (۴) ۰/۶۷%

۴- در کدام یک از روش‌های زیر جهت تعیین ضخامت یک لایه بسیار نازک از اکسید منگنز تشکیل شده بر روی سطح فلز منگنز مناسب‌تر می‌باشد؟

(۱) الکترولیز تحت پتانسیل ثابت  
(۲) کولومتری تحت پتانسیل کنترل شده  
(۳) الکترولیز تحت پتانسیل کنترل شده  
(۴) کولومتری تحت جریان ثابت

۵- در یک کولومتر شیمیایی،  $\text{OH}^-$  به وجود آمده در کاتد، توسط ۴۵ میلی‌لیتر از محلول ۰/۲M  $\text{HCl}$  مصرف می‌شود تا pH محیط به ۴/۵ برسد. در صورتی که آنالیز تحت جریان ثابت ۰/۸ میلی‌آمپری انجام شده باشد، زمان صرف شده چه مقداری خواهد بود؟  $(F = 10^5 \frac{C}{eq})$

(۱) ۹/۳۷۵ دقیقه (۲) ۱۸/۷۵ دقیقه (۳) ۲۸/۱۲۵ دقیقه (۴) ۳۷/۵ دقیقه

۶- ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱M از یک اسید آلی را به ۲۰ میلی‌لیتر محلول شامل نمک  $\text{NaBr}$  که در مدت زمان ۱۰۰۰ ثانیه و شدت جریان ثابت ۰/۰۶ میلی‌آمپری الکترولیز شده بود، اضافه می‌کنیم تا محلول حاصل به طور کامل بی‌رنگ شود. اسید آلی مورد نظر کدام یک از موارد زیر می‌تواند باشد؟



۷- کدام یک از گونه‌های زیر می‌توانند نقش یک دی‌پلازور آندی را ایفاء کنند؟

(۱)  $\text{NH}_2\text{OH}$  (۲)  $\text{NO}_2^-$  (۳)  $\text{Fe}^{2+}$  (۴)  $\text{NO}_2^-$

۸- در صورتی که برای ته‌نشین ساختن مقدار  $\text{I}_3^-$  موجود در ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۱M از این، یون به صورت  $\text{I}_2$  بر روی یک آند پلاتینی، به ۸۰۰ ثانیه زمان نیاز داشته باشیم. جریان ثابت اعمال شده چه مقداری خواهد بود؟  $(F = 10^5 \frac{C}{eq})$

(۱) ۰/۲۵A (۲) ۰/۵A (۳) ۰/۲۵A (۴) ۰/۵A

کج ۹- یک نمونه ۱/۲۲۵ گرمی از یک اسید آلی خالص در ۲۵ میلی لیتر مخلوط آب و الکل حل شده و توسط کولومتری غیر مستقیم با یون‌های  $\text{OH}^-$  ناشی از احیاء هیدروژن پراکسید تیترا شده‌اند. اگر تحت جریان ثابت ۵/۰ آمپری به مدت زمان ۲۲۰۰ ثانیه، جهت رسیدن به نقطه هم‌ارزی نیاز

باشد، درصد خطای تیتراسیون کدام است؟

$$M_w = 245 \frac{\text{gr}}{\text{mole}} \quad F = 10^5 \frac{\text{C}}{\text{eq}}$$

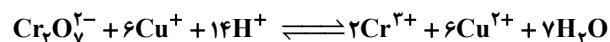
۱۰٪ (۴)

۷/۵٪ (۳)

۵٪ (۲)

۲/۵٪ (۱)

کج ۱۰- جهت تعیین ضخامت لایه کروم تشکیل شده بر روی سطح فلز در جریان آبکاری با کروم، ۱۰ سانتی‌متر مربع از فلز مورد نظر را در اسید مناسب حل کرده و کروم را با استفاده از محلول پرسولفات آمونیوم به دی‌کرومات تبدیل می‌کنند. پس از حذف مازاد پرسولفات، دی‌کرومات تولید شده را به روش عیارسنجی کولومتری با تولید  $\text{Cu}^+$  در قالب واکنش زیر اندازه می‌گیرند.



در صورتی که تا پایان عیارسنجی، جریانی برابر ۵۰ میلی‌آمپر در مدت زمان ۶ دقیقه و ۱۵ ثانیه از مدار عبور کند؛ ضخامت لایه کروم نشسته بر روی

$$F = 10^5 \frac{\text{C}}{\text{eq}}, \quad \text{Cr} = 52 \frac{\text{gr}}{\text{mole}}, \quad \rho_{\text{کروم}} = 7/2 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$$

سطح چه مقداری خواهد بود؟

۴۵mm (۴)

۴۵ $\mu\text{m}$  (۳)

۲۰ $\mu\text{m}$  (۲)

۲۰mm (۱)



## فصل چهارم

### «ولتامتری»

کج مثال ۱: فرآیند احیاء فلز  $M^+$  در سطح الکتروود قطره جیوه چکنده فرآیندی برگشت پذیر و به همراه تولید ملقمه جیوه است. اگر پتانسیل قطره جیوه در  $-0.245$  ولت قرار گرفته باشد و جریان انتشار برابر  $\frac{1}{3}$  جریان انتشار حد باشد، پتانسیل کاتد به هنگامی که جریان انتشار به  $\frac{1}{4}$  جریان انتشار حد برسد، چه مقدار است؟

$$-0.245V \quad (4) \quad -0.227V \quad (3) \quad -0.263V \quad (2) \quad -0.271V \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۲» منظور سوال از جمله آخر این است که پتانسیل نیم موج چقدر است. با توجه به رابطه  $E_{DME} = E_1 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{i}{i_d - i}$

هنگامی که  $\frac{1}{3}i_d = i$  باشد خواهیم داشت:

$$-0.245 = E_1 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{\frac{1}{3}i_d}{i_d - \frac{1}{3}i_d} \Rightarrow -0.245 = E_1 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{1}{2} \Rightarrow E_1 = -0.245 - 0.018 = -0.263V$$

کج مثال ۲: جریان ته مانده در پلاروگرافی چگونه به وجود می آید؟

- (۱) از برقکافت آثار اکسیژن باقیمانده در محلول
- (۲) از همرفت ناشی از افتادن قطرات جیوه
- (۳) از تغییر ساختار لایه دوگانه الکتریکی
- (۴) از برقکافت آثار ناخالصی و باردار شدن لایه دوگانه الکتریکی

پاسخ: گزینه «۴»

کج مثال ۳: کدام عبارت در مورد جریان خازنی (شارژ کننده) در سنجش‌های ولتامتری صحیح است؟

- (۱) جریان اندازه‌گیری شده را افزایش داده و حساسیت سنجش‌ها را بالا می‌برد.
- (۲) با افزایش خلوص معرف قابل حذف است.
- (۳) در پتانسیل نقطه بار صفر ( $E_{pzc}$ ) به بیشترین مقدار خود می‌رسد.
- (۴) حد تشخیص مربوط به سنجش‌های کمی ولتامتری را محدود می‌کند.

پاسخ: گزینه «۴» جریان خازنی همواره و بدون توجه به خلوص معرف وجود دارد و در  $E_{pzc}$  مقدار آن صفر می‌رسد. جریان خازنی اصلی‌ترین عامل کاهش حساسیت و صحت روش‌های پلاروگرافی است و حد تشخیص روش‌های پلاروگرافی را محدود می‌کند.

کج مثال ۴: در یک اندازه‌گیری به روش پلاروگرافی نقش الکتروولیت حامل عبارتست از:

- (۱) حذف ماکزیم‌ها
- (۲) حذف جریان مهاجرت آنالیت
- (۳) حذف موجهای اکسیژن
- (۴) تأمین جریان مهاجرت آنالیت

پاسخ: گزینه «۲» در روش‌های پلاروگرافی، نقش الکتروولیت حامل حذف شدت جریان حاصل از مهاجرت آنالیت می‌باشد.

کج مثال ۵: در پلاروگرافی، انتقال جرم در محلول تحت اثر کدامیک از نیروهای زیر انجام می‌گیرد؟

- (۱) الکترواستاتیک
- (۲) الکترواستاتیک + مکانیکی + نفوذ
- (۳) نفوذ
- (۴) نفوذ + مکانیکی

پاسخ: گزینه «۳»



کجه مثال ۶: در پلاروگرافی محلول  $Ti^{3+}$  با غلظت  $0.001M$ ، اگر ضریب نفوذ گونه  $Ti^{3+}$  در محلول برابر  $\frac{cm^2}{s} \times 10^{-3} \times 4$  و زمان انجام پلاروگرافی برای هر قطره جیوه ۲ ثانیه باشد. جریان حد ماکزیم بدست آمده، با فرض آنکه  $5mgr$  از جیوه در هر لحظه از یک مقطع مشخص از ستون جیوه عبور کند، کدام است؟

(۱)  $20/46\mu A$       (۲)  $12/35\mu A$       (۳)  $25/78\mu A$       (۴)  $17/59\mu A$

پاسخ: گزینه «۱» با توجه به معادله ایکلوپیچ در مورد جریان حد ماکزیم خواهیم داشت:

$$n = 3, m = 0.05 \frac{mgr}{s}, t = 2\delta s, D = 4 \times 10^{-3} \frac{cm^2}{s}, C = 0.001M = 1mM \rightarrow i = \mu A$$

با جایگذاری مقادیر فوق در معادله:  $i_d \max = 708(3)(0.05)^2(2)^6(0.004)^2(1) = 2046\mu A$  متغیرهای مورد استفاده باید دارای واحدهای مناسب باشند.

کجه مثال ۷: نسبت جریان‌های نفوذی حد بدست آمده در پلاروگرافی محلولهایی از  $Fe^{2+}, Fe^{3+}$  که در آن غلظت  $Fe^{2+}$  برابر ۲،  $Fe^{3+}$  بوده و سایر شرایط برای هر دو محلول یکسان است، کدام است؟

(۱) ۲      (۲)  $\frac{2}{3}$       (۳)  $\frac{4}{3}$       (۴)  $\frac{3}{4}$

پاسخ: گزینه «۳» با توجه به معادله ایکلوپیچ در مورد جریان حد و با توجه به اینکه مقدار  $t, m, D$  در هر دو محلول برابر و یکسان است خواهیم داشت:

$$\frac{i_d Fe^{2+}}{i_d Fe^{3+}} = \frac{n.C Fe^{2+}}{n'.C' Fe^{3+}} = \frac{2 \times 2 C Fe^{2+}}{3 C Fe^{3+}} = \frac{4}{3}$$

کجه مثال ۸: ۲۵ml محلول حاوی  $Ni^{2+}$  در پلاروگرافی جریان مستقیم،  $i_d = 2/36\mu A$  ایجاد می‌کند. در صورتی که ۵ml محلول حاوی ۲/۷ میلی‌مول نیکل (II) به این محلول اضافه شود،  $i_d$  برابر  $3/79\mu A$  می‌شود. غلظت نیکل در محلول مجهول برابر است با:

(۱)  $0.90M$       (۲)  $0.180M$       (۳)  $0.40M$       (۴)  $0.9M$

پاسخ: گزینه «۲» همانطور که ذکر شد در روش افزایش استاندارد باید نسبت جریان‌ها، قبل و بعد از افزودن نمونه استاندارد به نمونه مجهول، محاسبه گردد. در نتیجه داریم:

$$i_{d_x} = kC_x \Rightarrow 2/36\mu A = kC_x$$

$$i_{d_{x+s}} = kC_{x+s} \Rightarrow 3/79\mu A = k \left( \frac{(25C_x + (2/7 \times 0.5)) \text{mmole}}{(25 + 0.5) \text{mlit}} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{i_{d_x}}{i_{d_{x+s}}} = \frac{2/36\mu A}{3/79\mu A} = \frac{25/\Delta C_x}{25C_x + 2/7} \Rightarrow C_x = 0.180M$$

کجه مثال ۹: به منظور بررسی اثر ماتریکس بر روی محلول  $Fe^{2+}$ ، یک نمونه ۱ میلی‌لیتری از محلول  $Fe^{2+}$  استاندارد ۲۰ میلی‌لیتر از محلول  $Fe^{2+}$  ۰.۲M افزوده شد که در نتیجه آن جریان پلاروگرافی از  $1/4\mu A$  به  $1/6\mu A$  افزایش یافت. غلظت  $Fe^{2+}$  در محلول استاندارد، برابر است با:

(۱)  $0.08M$       (۲)  $0.04M$       (۳)  $0.8M$       (۴)  $0.4M$

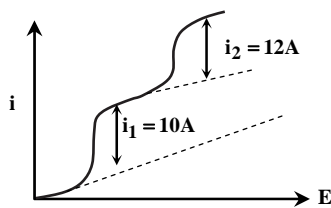
پاسخ: گزینه «۱»

$$i_{d_x} = kC_x \Rightarrow 1/4\mu A = k(0.02M)$$

$$i_{d_{x+s}} = kC_{x+s} \Rightarrow 1/6\mu A = k \left( \frac{0.02(20) + C_s(1)}{20+1} \right) \Rightarrow \frac{1/4}{1/6} = \frac{0.02(20+1)}{0.02(20) + C_s} \Rightarrow C_s = 0.08M$$



کلمه مثال ۱۰: با استفاده از تکنیک پلاروگرافی، مخلوط  $UO_2^{2+}$ ,  $U(IV)$  طی فرآیندی به  $U(III)$  احیاء می‌شوند. با توجه به منحنی پلاروگرام زیر غلظت هر یک از گونه‌ها در مخلوط اولیه کدام است؟



$$[UO_2^{2+}] = \frac{V}{5}[U^{4+}] \quad (۱)$$

$$[UO_2^{2+}] = V[U^{4+}] \quad (۲)$$

$$[UO_2^{2+}] = 5[U^{4+}] \quad (۳)$$

$$[UO_2^{2+}] = \frac{5}{V}[U^{4+}] \quad (۴)$$

پاسخ: گزینه «۴» در پیک اول گونه  $UO_2^{2+}$  به  $U^{4+}$  احیاء شده و در پیک دوم، این مقدار از  $UO_2^{2+}$  که به  $U^{4+}$  احیاء شده به همراه  $U^{4+}$  اولیه موجود در محلول به  $U^{3+}$  تبدیل می‌گردند. واکنش‌های در حال انجام به صورت این می‌باشند.



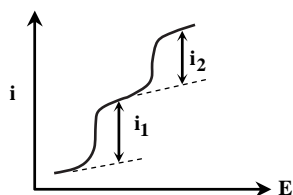
از معادله ایلکوویچ در مورد جریان حد خواهیم داشت:

$$\frac{i_2}{i_1} = \frac{K \cdot n_2 \cdot C_2}{K \cdot n_1 \cdot C_1} = \frac{V[U^{4+}]}{2[UO_2^{2+}]}, \quad [U^{4+}] = \frac{2}{V}[U^{4+}] + [UO_2^{2+}]$$

با توجه به نسبت جریان‌های حد خواهیم داشت:

$$\frac{12A}{10A} = \frac{[U^{4+}] + [UO_2^{2+}]}{2[UO_2^{2+}]} \Rightarrow 24[UO_2^{2+}] = 10[U^{4+}] + 10[UO_2^{2+}] \Rightarrow 14[UO_2^{2+}] = 10[U^{4+}] \Rightarrow [UO_2^{2+}] = \frac{5}{7}[U^{4+}]$$

کلمه مثال ۱۱: پلاروگرام مخلوطی از  $Ti^{2+}$ ,  $Ti^+$  به شکل زیر دارد. اگر  $i_2 = 2i_1$  باشد، غلظت  $[Ti^+]$  چند برابر غلظت  $[Ti^{3+}]$  است؟



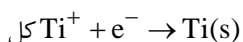
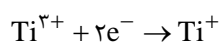
$$\frac{1}{2} \quad (۱)$$

$$۱ \quad (۲)$$

$$۲ \quad (۳)$$

$$۳ \quad (۴)$$

پاسخ: گزینه «۲» پیک اول مربوط به احیاء  $Ti^{2+}$  به  $Ti^+$  بوده و پیک دوم مربوط به احیاء  $Ti^+$  تولید شده از  $Ti^{3+}$  به همراه  $Ti^{2+}$  اولیه موجود، به  $Ti(s)$  است.



$$\frac{i_2}{i_1} = \frac{n_2 \cdot C_2}{n_1 \cdot C_1} = \frac{V[Ti^+]}{2[Ti^{3+}]}, \quad \text{کل } [Ti^+] = [Ti^+] + [Ti^{3+}], \quad i_2 = 2i_1 \Rightarrow 2 = \frac{[Ti^+] + [Ti^{3+}]}{[Ti^{3+}]} \Rightarrow [Ti^+] = [Ti^{3+}]$$

کلمه مثال ۱۲: پلاروگرام مربوط به کاهش مخلوطی از  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  دارای دو موج با ارتفاع ۱۵ و ۴۵ میکروآمپر است. نسبت غلظت  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  در این مخلوط چگونه است؟ (ضریب نفوذ  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  با هم برابر است).

$$[Fe^{3+}] = 2[Fe^{2+}] \quad (۴) \quad [Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] \quad (۳) \quad [Fe^{2+}] = 2[Fe^{3+}] \quad (۲) \quad [Fe^{2+}] = 3[Fe^{3+}] \quad (۱)$$

پاسخ: گزینه «۴» موج اول مربوط به احیاء  $Fe^{2+}$  موجود به  $Fe^+$  است ( $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ ). موج دوم مربوط به احیاء کل  $Fe^{2+}$  به  $Fe(s)$  است. ( $Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$ ) در نتیجه خواهیم داشت:

کل  $[Fe^{2+}] = [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}]$

$$\Rightarrow \frac{i_2}{i_1} = \frac{2([Fe^{2+}] + [Fe^{3+}])}{[Fe^{2+}]}, \quad i_1 = 15, i_2 = 45 \Rightarrow \frac{45}{15} = \frac{2([Fe^{2+}] + [Fe^{3+}])}{[Fe^{2+}]} \Rightarrow 15[Fe^{2+}] = 30[Fe^{2+}] + 2[Fe^{3+}] \Rightarrow [Fe^{3+}] = 2[Fe^{2+}]$$

کجه مثال ۱۳: ۱۰ میلی لیتر از محلول حاوی  $UO_2^{2+}$  و  $U^{4+}$  توسط پلاروگرافی به  $U^{4+}$  تبدیل شده است و پلاروگرافی با دو موج متوالی با جریان های حد یکسان ظاهر می شود. افزایش ۱۰ میلی لیتر از محلول  $U^{4+}$  با غلظت  $10^{-3} M$  به محلول بالا موجب می شود که ارتفاع موج دوم ۱/۵ برابر موج اول می گردد. غلظت هر یک از گونه ها در محلول اولیه به چه صورت است؟

$$[U^{4+}] = [UO_2^{2+}] = 10^{-3} M \quad (۲) \quad [U^{4+}] = 10^{-4} M, [UO_2^{2+}] = 10^{-3} M \quad (۱)$$

$$[U^{4+}] = [UO_2^{2+}] = 10^{-4} M \quad (۴) \quad [U^{4+}] = 10^{-3} M, [UO_2^{2+}] = 10^{-4} M \quad (۳)$$

پاسخ: گزینه «۲» در قسمت اول مساله؛ موج پلاروگرافی اول مربوط به احیاء  $UO_2^{2+}$  به  $U^{4+}$  است  $(UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O)$  و موج دوم مربوط به احیاء  $U^{4+}$  کل به  $U^{3+}$  می باشد  $(U^{4+} + e^- \rightleftharpoons U^{3+})$  که در آن  $[UO_2^{2+}] + [U^{4+}] = [U^{3+}]$  اولیه، در نتیجه خواهیم داشت:

$$\frac{i_2}{i_1} = \frac{n_2 \cdot C_2}{n_1 \cdot C_1} = \frac{1([U^{4+}] + [UO_2^{2+}])}{2[UO_2^{2+}]}, \quad i_2 = i_1 \Rightarrow 1 = \frac{[U^{4+}] + [UO_2^{2+}]}{2[UO_2^{2+}]} \Rightarrow [U^{4+}] = [UO_2^{2+}] = C$$

با اضافه کردن ۱۰ میلی لیتر از  $U^{4+} 10^{-3} M$  (یعنی  $10^{-3} mmole$  از  $U^{4+}$ ) به محلول، غلظت  $[U^{4+}]$  اولیه در حالت جدید برابر است با:

$$[UO_2^{2+}]_{\text{جدید}} = \frac{C}{2} = C' \quad \text{و} \quad [U^{4+}]_{\text{جدید}} = \frac{(10C + 0.01) mmole}{20 mlit}$$

با توجه به ۱/۵ برابر شدن موج دوم در حالت جدید خواهیم داشت:

$$\frac{i_2}{i_1} = 1/5 = \frac{1(\frac{10C + 0.01}{20} + \frac{C}{2})}{2(\frac{C}{2})} \rightarrow 1/5 C = \frac{10C + 0.01}{20} + \frac{C}{2} \Rightarrow C = \frac{10C + 0.01}{20} \Rightarrow 10C = 0.01 \Rightarrow C = 10^{-3} M$$

$$\Rightarrow [U^{4+}] = [UO_2^{2+}] = 10^{-3} M$$

کجه مثال ۱۴: ناست پلاروگرافی محلولی از  $Tl^+$  به غلظت  $10^{-4} M$ ، تولید موج پلاروگرافی با شدت جریان انتشار  $5/4 \mu A$  می کند. پلاروگرافی محلول

$Tl^{3+}$ ، تولید دو موج می کند که در همان شرایط شدت جریان انتشار موج اول برابر  $3/6 \mu A$  است. غلظت  $Tl^{3+}$  در محلول کدام است؟

$$4/1 \times 10^{-4} M \quad (۱) \quad 3/3 \times 10^{-5} M \quad (۲) \quad 1/3 \times 10^{-4} M \quad (۳) \quad 7/5 \times 10^{-5} M \quad (۴)$$

پاسخ: گزینه «۲» در پلاروگرافی محلول  $Tl^+$  خواهیم داشت:  $Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl(s)$ ،  $n = 1, i = 5/4 \mu A$  و در پلاروگرافی محلول  $Tl^{3+}$ ، موج

اول مربوط به احیاء  $Tl^{3+}$  به  $Tl^+$  می باشد  $(Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+)$  که در آن  $n = 2, i = 3/6 \mu A$ .

نسبت این موج به موج بدست آمده از محلول  $Tl^+$  برابر است با:

$$\frac{i_2}{i_1} = \frac{n_2 \cdot C_2}{n_1 \cdot C_1} \Rightarrow \frac{3/6}{5/4} = \frac{2[Tl^{3+}]}{1[Tl^+]}, [Tl^+] = 10^{-4} M \Rightarrow \frac{2[Tl^{3+}]}{1(10^{-4} M)} \Rightarrow [Tl^{3+}] = 3/3 \times 10^{-5}$$

کجه مثال ۱۵: کدام یک از عبارات زیر صحیح می باشد؟

(۱) بالا بودن پتانسیل اضافی احیاء هیدروژن در سطح الکتروود قطره جیوه چکنده، یک عیب محسوب می گردد، چرا که نمی توان  $H^+$  را احیاء کرد.

(۲) تکرارپذیری الکتروود قطره جیوه چکنده نسبت به الکتروود Pt کمتر است.

(۳) الکتروود قطره جیوه چکنده کاربرد چندانی در فرآیندهای آندی ندارد.

(۴) از الکتروود قطره جیوه چکنده برای احیاء ترکیبات قلیایی استفاده نمی گردد.

پاسخ: گزینه «۳»



کلمه مثال ۱۶: کدام عبارت صحیح می باشد؟

- (۱) ماگزیمما در محلول های غلیظ قبل از سکوی انتشار رخ می دهد.
- (۲) برای حذف ماگزیمما می توان از ترکیباتی که دارای جرم مولکولی بالانند، استفاده کرد.
- (۳) احیاء اکسیژن شامل دو پیک احیاء برگشت پذیر است.
- (۴) حذف اکسیژن در تمام تکنیک های پلاروگرافی الزامی است.

پاسخ: گزینه «۲» ماگزیمما در محلول های غلیظ بر روی سکوی انتشار رخ می دهد. (علت حذف گزینه «۱» احیاء اکسیژن شامل دو پیک برگشتناپذیر است که اولی مربوط به احیاء اکسیژن به پراکسید و دومی مربوط به احیاء پراکسید به آب می باشد. (علت حذف گزینه «۳» حذف اکسیژن تنها در آن دسته از تکنیک ها الزامی است که به فرآیندهایی با سنیتیک کند یا برگشتناپذیر هم پاسخ می دهند. (علت حذف گزینه «۴»

کلمه مثال ۱۷: در روش پلاروگرافی از محلول مورد آزمایش، قبل از اندازه گیری یک گاز بی اثر جهت خارج کردن اکسیژن از محلول عبور می دهند. زیرا:

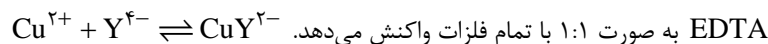
- (۱) یونها توسط اکسیژن محلول اکسید می گردند.
- (۲) اکسیژن مانع پلاریزاسیون غلظتی می گردد.
- (۳) اکسیژن محلول در آب تولید موج پلاروگرافی می کند که سایر امواج را می پوشاند.
- (۴) هیچکدام

پاسخ: گزینه «۳»

کلمه مثال ۱۸: پتانسیل نیم موج پلاروگرام های بدست آمده برای محلولی از  $\text{Cu}^{2+}$  در غیاب و در حضور  $10^{-2} \text{ M}$  EDTA اضافی، به ترتیب برابر است با  $0.14, 0.34 -$  ولت. اگر جریان های حد بدست آمده در هر دو حالت برابر باشند، ثابت تفکیک کمپلکس  $\text{CaY}^{2-}$  کدام است؟

- (۱)  $1/6 \times 10^{15}$
- (۲)  $1/7 \times 10^{+185}$
- (۳)  $2/4 \times 10^{20}$
- (۴)  $1/5 \times 10^{19}$

پاسخ: گزینه «۲» با توجه به معادله لینگین خواهیم داشت:



$$(E_1) - (E_1)_C = \frac{0.0591}{n} (\log k_f + m \log [L^-]), \quad E_1 = 0.34, (E_1)_C = -0.14, [L^-] = 10^{-2} \text{ M}, m = 1, n = 2$$

$$\Rightarrow 0.34 - (-0.14) = \frac{0.0591}{2} (\log k_f + 1 \log (10^{-2})) \Rightarrow 16/24 = \log k_f - 2 \Rightarrow \log k_f = 18/24 \Rightarrow k_f \Rightarrow 10^{18/24} = 1/75 \times 10^{18}$$

کلمه مثال ۱۹: پلاروگرافی محلولی از  $\text{Cd}^{2+}$  موجی را بدست می دهد که پتانسیل نیم موج آن  $0.3 -$  ولت نسبت به SHE و جریان حد آن  $5/2$  میکروآمپر است. اگر در حضور مازاد لیگاند EDTA با غلظت  $0.01 \text{ M}$ ، همان جریان حد ولی با پتانسیل نیم موج  $0.45 -$  ولت نسبت به SHE بدست

آید، ثابت تفکیک کمپلکس  $\text{CdY}^{2-}$  چه مقداری خواهد بود؟

- (۱)  $8/3 \times 10^{-8}$
- (۲)  $8/3 \times 10^{-7}$
- (۳)  $1/2 \times 10^{-7}$
- (۴)  $1/2 \times 10^{-8}$

پاسخ: گزینه «۱» واکنش تشکیل کمپلکس به صورت  $\text{Cd}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{CdY}^{2-}$  می باشد. که در آن  $\text{Y}^{4-}$  به صورت ۱:۱ با فلز واکنش می دهد. همچنین  $E_1 = -0.37$  و  $(E_1)_C = -0.45$  و غلظت لیگاند برابر  $[L^-] = 0.01 \text{ M}$  و  $n = 2$  می باشند. در نتیجه با جایگذاری مقادیر فوق

در معادله لینگین خواهیم داشت:

$$(E_1) - (E_1)_C = \frac{0.0591}{n} (\log k_f + m \log [L^-]) \Rightarrow (-0.37 - (-0.45)) = \frac{0.0591}{2} (\log k_f + 1 \log (0.01))$$

$$\Rightarrow 5/0.76 = \log k_f - 2 \Rightarrow \log k_f = 7/0.76 \Rightarrow k_f = 1/2 \times 10^7 \Rightarrow k_{\text{dis}} = \frac{1}{1/2 \times 10^7} = 8/3 \times 10^{-8}$$

کجه مثال ۲۰: در مثال قبل، با فرض اینکه به جای  $\text{Cd}^{2+}$  از  $\text{Ag}^+$  و به جای EDTA از آمونیاک استفاده گردد و ثابت تشکیل کمپلکس  $3/5 \times 10^6$  باشد، فرمول کمپلکس حاصل است؟



پاسخ: گزینه «۲» واکنش تشکیل کمپلکس به صورت زیر بوده:



که در آن مقدار  $m$  مجهول است. با استفاده از داده‌های مسئله قبل  $E_1 = -0/3$  و  $E_1 = -0/45$  و  $(E_1)_c = -0/45$  بوده و  $[L^-] = 0/01M$  و ثابت تشکیل کمپلکس  $k_f$  برابر  $3/5 \times 10^6$  است. با قرار دادن مقادیر فوق در معادله لینگین مقدار  $m$  بدست خواهد آمد.

$$(E_1)_c - (E_1) = \frac{0/0591}{n} (\log k_f + m \log [L^-]) \Rightarrow (-0/3 - (-0/45)) = \frac{0/0591}{1} \log(3/5 \times 10^6 + m \log(0/01M))$$

با توجه به مقدار  $m = 2$ ، کمپلکس حاصل باید به صورت  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  باشد.

کجه مثال ۲۱: در کدام یک از تکنیک‌های پلاروگرافی زیر اندازه‌گیری جریان به صورت پیوسته صورت می‌گیرد؟

(۱) DCP (۲) TAST-P (۳) NPP (۴) SWP

پاسخ: گزینه «۱» در DCP یا پلاروگرافی جریان مستقیم (پلاروگرافی معمولی) اندازه‌گیری جریان به صورت پیوسته انجام می‌شود، در حالی که در مورد سایر روش‌های پیشرفته‌تر پلاروگرافی، همانطور که توضیح داده شد، اندازه‌گیری جریان پیوسته نیست.

کجه مثال ۲۲: کدام یک از تکنیک‌های پلاروگرافی زیر، بیشترین کاربرد را نسبت به سایر روش‌های پلاروگرافی دارد؟

(۱) پلاروگرافی جریان متناوب (ACP) (۲) پلاروگرافی پالسی نرمال (NPP) (۳) پلاروگرافی پالسی تفاضلی (DPP) (۴) پلاروگرافی موج مربعی (SWP)

پاسخ: گزینه «۳» تکنیک DPP به دلیل حساسیت بالا، قدرت جداکنندگی مناسب و توانایی پاسخ به فرآیندهای برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر بیشترین کاربرد را در بین روش‌های پلاروگرافی دارد.

کجه مثال ۲۳: کدام یک از تکنیک‌های زیر بیشترین حساسیت را در بین سایر روش‌های پلاروگرافی دارد؟

(۱) TAST-P (پلاروگرافی نمونه‌برداری از جریان) (۲) DPP (پلاروگرافی پالسی تفاضلی) (۳) ACP (پلاروگرافی جریان متناوب) (۴) SWP (پلاروگرافی موج مربعی)

پاسخ: گزینه «۴» در بین روش‌های پلاروگرافی DPP و SWP از بالاترین حساسیت برخوردارند. که از بین این دو حساسیت روش SWP چندین برابر DPP می‌باشد.

کجه مثال ۲۴: کدام یک از موارد زیر صحیح می‌باشد؟

- (۱) در پلاروگرافی پالسی تفاضلی (DPP)، جریان فقط یکبار و در اواخر عمر قطره اندازه‌گیری می‌شود.
- (۲) در پلاروگرافی نمونه‌برداری از جریان (TAST-P)، جریان تنها در اواخر عمر قطره اندازه‌گیری می‌شود.
- (۳) در پلاروگرافی نمونه‌برداری از جریان (TAST-P)، ارتفاع پالس‌های پتانسیل با گذشت زمان ثابت است.
- (۴) در پلاروگرافی پالسی تفاضلی (DPP)، ارتفاع پالس‌ها با گذشت زمان افزایش می‌یابد.

پاسخ: گزینه «۲» در DPP، ۲ بار از جریان در اواخر عمر قطره نمونه‌برداری می‌شود (علت غلط بودن گزینه «۱»). (قبل و بعد از اعمال پالس). پالس‌ها روی پتانسیل زمینه شیب‌دار سوار می‌شوند ولی ارتفاع پیک‌ها یا پالس‌ها ثابت است (علت غلط بودن گزینه «۴»). در روش TAST-P، مدولاسیون پتانسیل صورت نمی‌گیرد؛ به عبارتی از پالس استفاده نمی‌شود و مشابه DCP بوده و تنها فرق آن با DCP در این است که از جریان در اواخر عمر قطره نمونه‌برداری می‌شود.



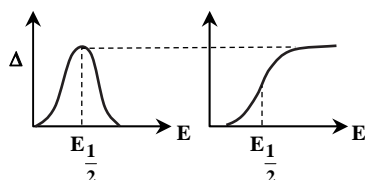
کدام یک از تکنیک‌های پلاروگرافی زیر سریع‌تر است و در نتیجه کاربرد به عنوان آشکارساز در روش‌های کروماتوگرافی گازی (GC) می‌باشد؟

- (۱) پلاروگرافی موج مربعی (SWP)  
 (۲) پلاروگرافی پالس تفاضلی (DDP)  
 (۳) پلاروگرافی جریان متناوب (ACP)  
 (۴) پلاروگرافی پالس نرمال (NPP)

پاسخ: گزینه «۱» در پلاروگرافی موج مربعی (SWP)، به دلیل سرعت روبش بالای پتانسیل، امکان چندین بار روبش پتانسیل در مدت زمان کوتاهی وجود دارد که در نتیجه آن امکان میانگین‌گیری به وجود می‌آید و نسبت  $\frac{S}{N}$  افزایش می‌یابد. از این تکنیک به عنوان آشکارساز الکتروشیمیایی در تکنیک GC استفاده می‌شود.

کدام یک از عبارات زیر صحیح نمی‌باشد؟

- (۱) جریان دماغه در DPP اساساً بالاتر از NPP است.  
 (۲) در DPP با افزایش ارتفاع پالس‌ها، ارتفاع پیک افزایش می‌یابد ولی قدرت جداسازی پیک‌های همسایه کاهش می‌یابد.  
 (۳) قدرت تفکیک پیک‌های مجاور در DPP بهتر از NPP است.  
 (۴) در DPP و NPP نمونه‌برداری از جریان در اواخر عمر قطره صورت می‌گیرد، زیرا جریان غیر فارادئی به کمترین مقدار خود می‌رسد.



پاسخ: گزینه «۱» جریان دماغه در DPP در بهترین حالت، تقریباً برابر NPP است که این حالت در شکل مقابل نیز نشان داده شده است. باقی گزینه‌ها نیز به طور مفصل در متن درس توضیح داده شده است.

کدام یک از تکنیک‌های پلاروگرافی زیر، حذف اکسیژن از محلول، الزامی نیست؟

- (۱) DCP (پلاروگرافی مستقیم)  
 (۲) پلاروگرافی موج مربعی (SWP)  
 (۳) پلاروگرافی جریان متناوب (ACP)  
 (۴) پلاروگرافی پالس تفاضلی (DPP)

پاسخ: گزینه «۳» ACP تنها به سیستم‌های با سینتیک تند یا برگشت‌پذیر پاسخ می‌دهد و چون موج‌های احیاء اکسیژن برگشت‌ناپذیرند، توانایی ایجاد مزاحمت در این تکنیک را ندارند. در نتیجه حذف اکسیژن از محلول الزامی نیست.

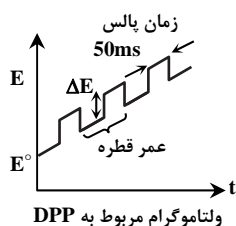
کدام یک از تکنیک‌های زیر مربوط به اختلاف بین جریان‌های آندی و کاتدی بر حسب پتانسیل اعمالی می‌باشد؟

- (۱) TAST-P  
 (۲) DPP  
 (۳) ACP  
 (۴) SWP

پاسخ: گزینه «۴» در تکنیک SWP، پیک رفت مربوط به فرآیند احیاء و پیک برگشت مربوط به فرآیند اکسایش است و  $\Delta i$  به صورت اختلاف بین دو جریان آندی و کاتدی بر حسب پتانسیل اعمالی، منحنی پلاروگرام را تشکیل می‌دهد.

کدام یک از تکنیک‌های پلاروگرافی زیر، پتانسیل تغییر می‌کند ولی دامنه پالس ثابت باقی می‌ماند؟

- (۱) TAST-P  
 (۲) SWP  
 (۳) DPP  
 (۴) NPP



پاسخ: گزینه «۳» در پلاروگرافی پالس تفاضلی (DPP)، پالس‌ها روی پتانسیل شیب‌دار زمینه‌ای سوارند که به تدریج افزایش می‌یابد. ولی ارتفاع پالس‌ها ثابت است. در TAST-P از تکنیک پالس استفاده نمی‌گردد و در NPP و SWP نیز دامنه پالس‌ها با گذشت زمان افزایش می‌یابد.

کجه مثال ۳۰: چرا در تکنیک‌های پالس پلاروگرافی نظیر DPP، از شدت جریان در اواخر عمر قطره نمونه برداری می‌شود؟

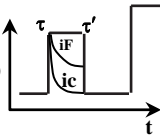
(۱) در اواخر عمر قطره، جریان خازنی با دقت بیشتری قابل تشخیص است.

(۲) در اواخر عمر قطره، حداقل مساحت برای انتقال الکترون در اختیار قرار می‌گیرد.

(۳) در اواخر عمر قطره، جریان انتشار به بالاترین مقدار خود می‌رسد.

(۴) در اواخر عمر قطره، جریان غیرفاردائی (خازنی) به کمترین مقدار خود می‌رسد.

پاسخ: گزینه «۴» در تکنیک‌های پالسی و بعد از اعمال پالس، جریان انتشار نیز همانند جریان خازنی رو به زوال می‌رود ولی جریان خازنی دارای افت

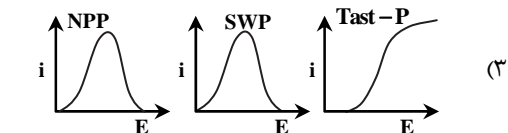
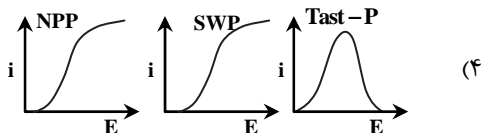
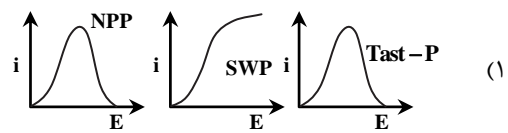
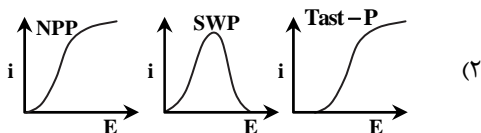
بیشتری می‌باشد. با توجه به شکل  بیشتر می‌باشد. با توجه به شکل

نتیجه مقدار  $\frac{S}{N}$  به میزان زیادی افزایش می‌یابد. (علت غلط بودن گزینه (۳)). همچنین آنچه برای ما اهمیت دارد  $i_F$  است نه  $i_C$  (علت غلط بودن گزینه

(۱)) در اواخر عمر قطره تغییرات مساحت نسبت به زمان حداقل است (یعنی  $\frac{dA}{dt} \rightarrow 0$ )، ولی قطره به بیشترین مساحت خود برای انتقال الکترون رسیده

است. (علت غلط بودن گزینه (۲))

کجه مثال ۳۱: منحنی پلاروگرام مربوط به فرآیند احیاء با روش‌های TAST-P، SWP و NPP کدام است؟



پاسخ: گزینه «۲»

کجه مثال ۳۲: در تکنیک عریان‌سازی کاتدی (CSV)، میکروالکتروود در مرحله رسوب‌گیری .....  
 (۱) در نقش کاتد و در مرحله عریان‌سازی در نقش آند می‌باشد.  
 (۲) در مرحله رسوب‌گیری و عریان‌سازی در نقش کاتد می‌باشد.  
 (۳) در نقش آند و در مرحله عریان‌سازی در نقش کاتد می‌باشد.  
 (۴) در مرحله رسوب‌گیری و عریان‌سازی در نقش آند می‌باشد.

پاسخ: گزینه «۳» در روش‌های عریان‌سازی نام روش از نام مرحله رهاسازی یا عریان‌سازی تعیین می‌شود. در نتیجه در C.S.V، میکروالکتروود در

مرحله عریان‌سازی در نقش کاتد بوده و قاعدتاً باید در مرحله رسوب‌گیری در نقش آند باشد. همچنین در A.S.V، میکروالکتروود در مرحله عریان‌سازی در نقش آند بوده و در مرحله رسوب‌گیری در نقش کاتد می‌باشد.

کجه مثال ۳۳: کدام یک از تکنیک‌های زیر به بررسی مکانیسم واکنش‌های الکتروودی می‌پردازد؟

(۱) ولتامتری با الکتروودهای جامد چرخان

(۲) ولتامتری با الکتروود قطره جیوه چکنده

(۳) ولتامتری چرخه‌ای

پاسخ: گزینه «۳» ولتامتری چرخه‌ای (CV) از پرکاربردترین روش‌ها در بدست آوردن اطلاعات کیفی در مورد گونه مورد نظر و بررسی مکانیسم

واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌باشد.



مثال ۳۴: کدام یک از موارد زیر در مورد الکتروود چرخان Pt نسبت به DME یک حسن محسوب می‌گردد؟

- (۱) افزایش همرفت در الکتروود چرخان Pt  
 (۲) کمتر بودن پتانسیل اضافی احیاء  $H^+$  در سطح الکتروود Pt  
 (۳) بالا بودن پتانسیل اکسایش Pt  
 (۴) تکرارپذیری کمتر

پاسخ: گزینه «۳» بالا بودن پتانسیل اکسایش Pt امکان استفاده از این الکتروود را در فرآیندهای آندی فراهم می‌آورد؛ در حالی که DME کمتر در فرآیندهای آندی قابل استفاده‌اند.

مثال ۳۵: کدام یک از موارد زیر حساس‌ترین تکنیک در روش‌های ولتامتری است؟

- (۱) پلاروگرافی موج مربعی (SWP)  
 (۲) ولتامتری چرخه‌ای (C.V)  
 (۳) ولتامتری برهنه‌سازی (S.V)  
 (۴) ولتامتری با روبش خطی پتانسیل (L.S.V)

پاسخ: گزینه «۳» ولتامتری برهنه‌سازی (Stripping Voltametry) حساس‌ترین تکنیک در بین روش‌های ولتامتری است و حد تشخیص آن در حدود  $10^{-10}$  M است.

مثال ۳۶: کدام عبارت زیر صحیح می‌باشد؟

- (۱) در تکنیک ولتامتری برهنه‌سازی از سیتم ۳ الکتروودی با پتانسیل کنترل شده استفاده می‌گردد.  
 (۲) افزایش حساسیت تکنیک جریان‌سازی نسبت به سایر روش‌های ولتامتری مربوط به وجود مرحله برهنه‌سازی آن است.  
 (۳) تکنیک جریان‌سازی تنها به اندازه‌گیری یک نمونه خالص موجود در محلول می‌گردد و از آن در اندازه‌گیری‌های همزمانی استفاده نمی‌گردد.  
 (۴) برای افزایش سرعت در تکنیک جریان‌سازی معمولاً از الکتروودهای میکرو استفاده می‌گردد.

پاسخ: گزینه «۱» افزایش حساسیت تکنیک جریان‌سازی مربوط به مرحله پیش‌تغلیظ است که موجب می‌گردد غلظت گونه آنالیت در سطح الکتروود به مراتب بزرگتر از غلظت آن در توده محلول گردد (علت غلط بودن گزینه (۲)). اگر پتانسیل احیاء یا اکسایش عناصر مختلف موجود در محلول از اختلاف مناسبی برخوردار باشند، می‌توان از تکنیک جریان‌سازی در آنالیز همزمانی نیز استفاده کرد (علت غلط بودن گزینه (۳)) برای افزایش سرعت در مرحله پیش‌تغلیظ معمولاً از الکتروودهای با سطح بزرگتر استفاده می‌گردد. (علت غلط بودن گزینه (۴)).

مثال ۳۷: پرکاربردترین تکنیک در اندازه‌گیری آثار یون‌های فلزی در محلول کدام است؟

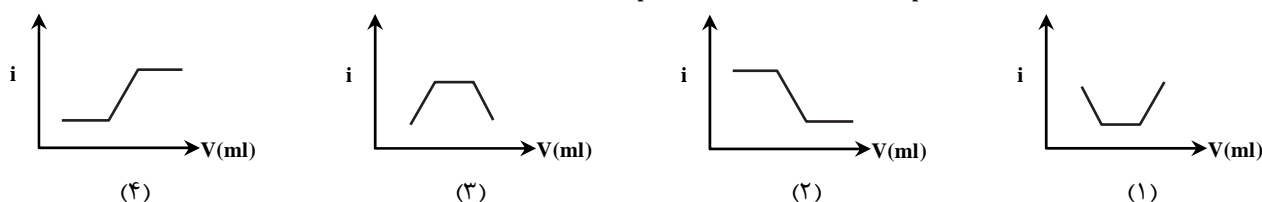
- (۱) ولتامتری با الکتروودهای قطره جیوه چکنده  
 (۲) ولتامتری چرخه‌ای (CV)  
 (۳) ولتامتری با الکتروود چرخان پلاتین  
 (۴) ولتامتری جریان‌سازی

پاسخ: گزینه «۴» ولتامتری جریان‌سازی از حساس‌ترین و پرکاربردترین تکنیک‌ها در اندازه‌گیری آثار یون‌های فلزی در محلول می‌باشد.

مثال ۳۸: در ولتامتری چرخه‌ای با دورشدن فرآیندها از حالت برگشت‌پذیری ، ..... .

- (۱) ارتفاع پیک کاتدی کوتاه‌ترین و ارتفاع پیک آندی افزایش می‌یابد.  
 (۲) پیک احیاء کاتدی محو می‌گردد ولی پیک آندی باقی می‌ماند.  
 (۳) پیک اکسایش آندی به تدریج محو می‌گردد.  
 (۴) ارتفاع پیک کاتدی افزایش می‌یابد و ارتفاع آندی کوتاه‌تر می‌گردد.
- پاسخ: گزینه «۳» در CV با انحراف از حالت برگشت‌پذیری پیک آندی به تدریج محو می‌گردد به گونه‌ای که در فرآیند کاملاً برگشت‌ناپذیر، پیک برگشت وجود ندارد.

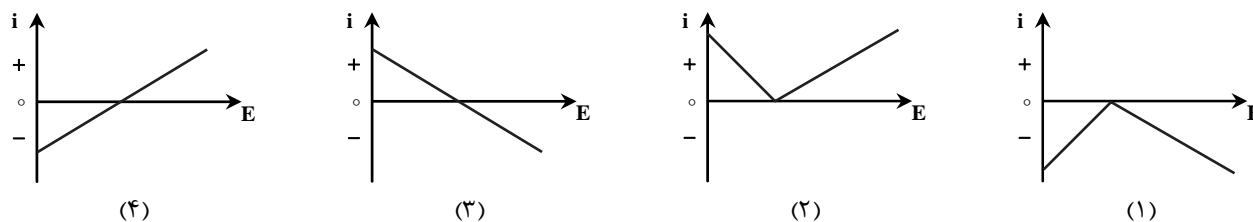
مثال ۳۹: کدام نمودار نشان‌دهنده تیتراسیون آمپرسنجی مخلوطی از یون‌های  $Ba^{2+}$  و  $Pb^{2+}$  با محلول کرومات است؟ (در این تیتراسیون فقط سرب الکترواکتیو است.) ( $k_{sp} BaCrO_4 = 10^{-12}$  ،  $k_{sp} PbCrO_4 = 10^{-10}$ )





✓ پاسخ: گزینه «۲» در ابتدا باید پی برد که کدام یون زودتر وارد واکنش تشکیل رسوب می‌گردد. با توجه به اینکه برای هر دو یون حلالیت برابر جذر  $k_{sp}$  است ( $S = \sqrt{k_{sp}}$ )، واضح است که  $Ba^{2+}$  ابتدا رسوب می‌هد و چون  $Ba^{2+}$  الکتروفعال نیست، تا نقطه هم‌ارزی اول جریان مشاهده نمی‌گردد. بعد از این نقطه  $Pb^{2+}$  شروع به رسوب می‌کند که چون گونه الکتروفعال است، با کاهش غلظت سرب در اثر تشکیل رسوب تا نقطه هم‌ارزی دوم، جریان نیز کاهش می‌یابد. بعد از نقطه هم‌ارزی دوم مازاد تیترانت در سیستم حضور دارد، اما به دلیل غیرفعال بودن تیترانت، جریانی مشاهده نمی‌گردد.

✓ مثال ۴۰: کدامیک از نمودارهای زیر، مربوط به تیتراسیون آمپرومتری  $Ag^+$  توسط  $Cl^-$  است؟ (با فرض الکتروفعال بودن  $Ag^+$  و رسوب  $AgCl$  در پتانسیل اعمال شده)



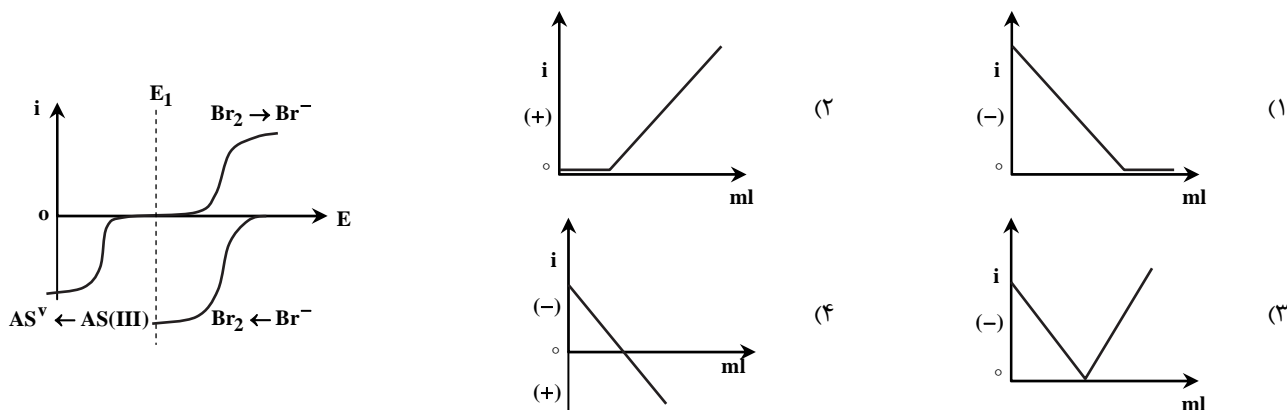
✓ پاسخ: گزینه «۴» با توجه به فرآیندهای زیر خواهیم داشت:

قبل از هم‌ارزی:  $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$

بعد از هم‌ارزی:  $Ag(s) + Cl^- \rightleftharpoons AgCl + e^-$

تاقبل از هم‌ارزی با کاهش غلظت  $Ag^+$  در اثر افزودن  $Cl^-$ ، جریان کاتدی کاهش می‌یابد. بعد از هم‌ارزی در اثر اکسایش  $Ag(s)$  و تشکیل رسوب  $AgCl$  جریان آندی افزایش می‌یابد.

✓ مثال ۴۱: با توجه به منحنی شدت جریان پتانسیل، در پتانسیل ثابت  $E_1$ ، نمودار تیتراسیون آمپرومتری محلول  $As(III)$  توسط یون برومات و در محیط اسیدی به چه صورت خواهد بود؟



✓ پاسخ: گزینه «۲» تا قبل از نقطه هم‌ارزی  $BrO_3^-$  بر  $HAsO_3$  ( $As(III)$ ) اثر می‌کند و آن را به  $(H_3AsO_4)As(V)$  تبدیل می‌کند که واکنش آن به صورت مقابل است.

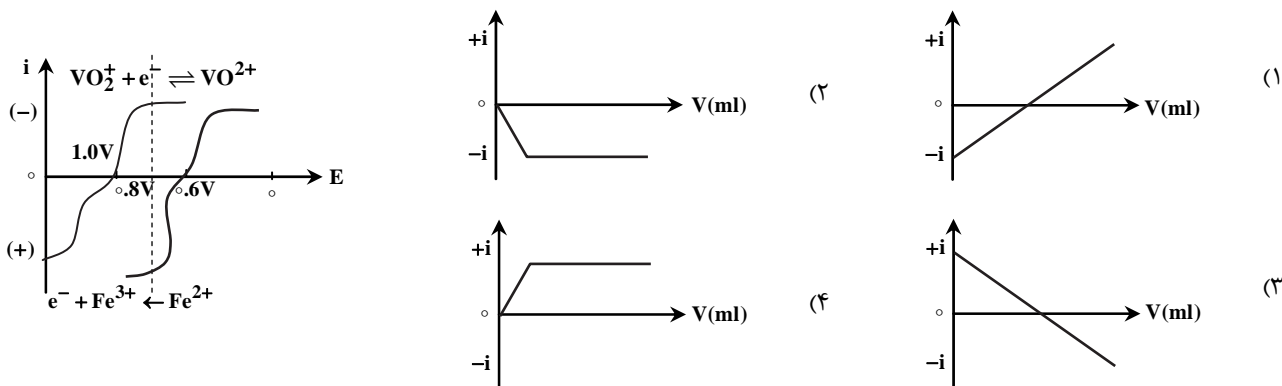
$3HAsO_3 + BrO_3^- + H^+ \rightleftharpoons 3H_3AsO_4 + Br^-$

$As(III)$  و  $As(V)$  در پتانسیل  $E_1$  الکتروفعال نیستند و در نتیجه جریانی تا قبل از نقطه هم‌ارزی مشاهده نمی‌گردد. بعد از هم‌ارزی از اثر مازاد  $BrO_3^-$  بر  $Br^-$  تولید شده،  $Br^-$  اکسید می‌گردد که واکنش آن به صورت مقابل است:

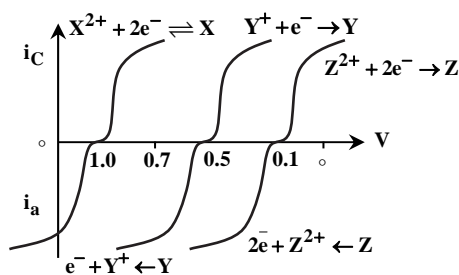
$5Br^- + BrO_3^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3Br_2 + 3H_2O$

با توجه به نمودار شدت جریان - پتانسیل داده شده، در پتانسیل  $E_1$  تنها فرآیند اکسایش  $Br^-$  به  $Br_2$  وجود دارد که در نتیجه آن بعد از نقطه هم‌ارزی جریان آندی افزایش می‌یابد.

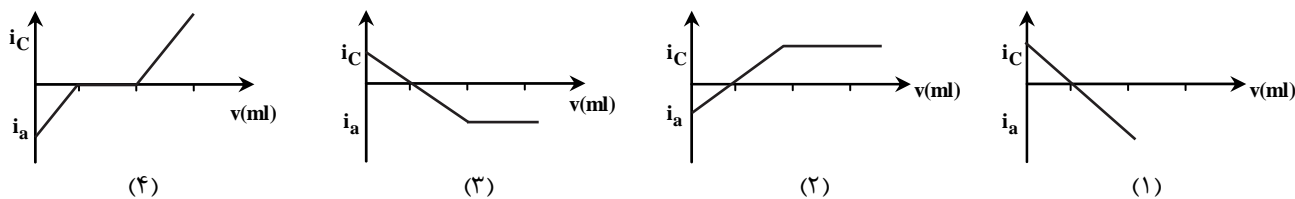
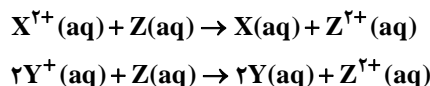
مثال ۴۲: با توجه به منحنی شدت جریان - پتانسیل، در تیتراسیون محلول  $VO_2^+$  با محلول  $Fe^{2+}$  در محیط اسیدی، در صورتیکه تیتراسیون به روش آمپرومتری در پتانسیل ۰/۸ ولت دنبال گردد، شکل منحنی تیتراسیون کدام است؟  
 $E^\circ_{VO_2^+/VO^{2+}} = 1V$  ;  $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.6V$



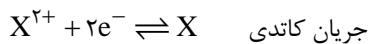
پاسخ: گزینه «۱» با توجه به منحنی جریان - پتانسیل داده شده در صورت سؤال، در پتانسیل ۰/۸V گونه  $VO_2^+$  می‌تواند احیاء شود و در فرآیند کاتدی شرکت می‌کند. در نتیجه تا قبل از هم‌ارزی جریان کاتدی وجود دارد که مقدار آن با کاهش غلظت  $VO_2^+$  تا نقطه هم‌ارزی کاهش می‌یابد. بعد از هم‌ارزی گونه‌های  $Fe^{3+}$  و  $Fe^{2+}$  و  $VO_2^+$  در ظرف وجود دارند که از این بین تنها گونه  $Fe^{2+}$  می‌تواند در پتانسیل ۰/۸V در فرآیند آندی شرکت می‌کند که با افزایش غلظت  $Fe^{2+}$  بعد از نقطه هم‌ارزی، جریان آندی نیز افزایش می‌یابد.



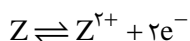
مثال ۴۳: مخلوطی شامل  $X^{2+}$  ۰/۵M و  $Y^+$  ۰/۱M است. می‌خواهیم این محلول را با محلول ۰/۱M از Z در پتانسیل ۰/۷ ولت تیترا کنیم. کدام منحنی زیر بدست خواهد آمد؟



پاسخ: گزینه «۱» با توجه به پتانسیل اعمالی ۰/۷ ولت، واکنش‌های زیر تا قبل از نقطه پایانی دوم در حال رخ دادن می‌باشند.

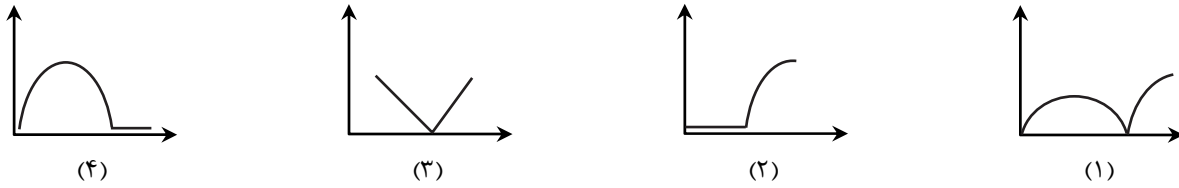


تعداد الکترون‌های رد و بدل شده برای  $X^{2+}$ ، دو برابر  $Y^+$  می‌باشد، اما غلظت  $X^{2+}$ ، نصف غلظت  $Y^+$  می‌آشد. به این ترتیب حجم مصرفی از تیترانت برای دو گونه  $X^{2+}$  و  $Y^+$  باید برابر باشد.



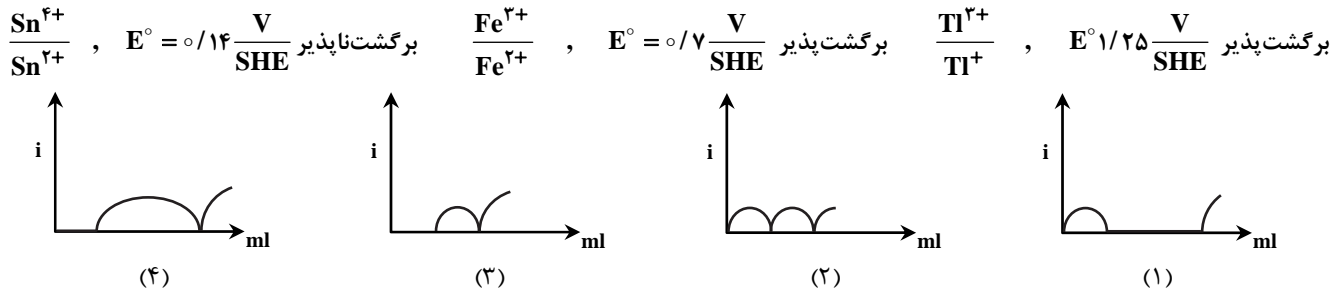
بعد از نقطه هم‌ارزی دوم واکنش مقابل در پتانسیل ۰/۷ ولت در حال رخ دادن است. در نتیجه جریان آندی هم چنان افزایش می‌یابد. با توجه به این توضیحات، گزینه «۱» صحیح می‌باشد.

مثال ۴۴: جسم S توسط معرف T و به طریق **Biamperometry** تیتر شده و تولید محصول P را می‌نماید. در صورتیکه فقط واکنش الکتروشیمیایی جسم S برگشت‌پذیر باشد. منحنی تیتراسیون مربوط کدام یک از شکل‌های زیر را خواهد داشت؟



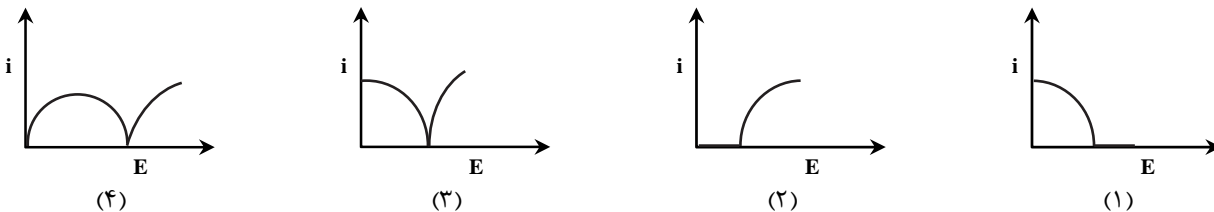
پاسخ: گزینه «۴» چون تنها آنالیت دارای سیستم برگشت‌پذیر می‌باشد، تنها تا قبل از نقطه هم‌ارزی جریان وجود دارد. و بعد از هم‌ارزی که مازاد در محلول حضور دارد، جریان برابر صفر است و در نتیجه گزینه‌های (۱) و (۲) غلط می‌باشند. همچنین چون در شروع تیتراسیون، گونه S در محلول حضور دارد، جریان از صفر شروع می‌گردد و گزینه (۳) (که با فرض بزرگ بودن  $\Delta E$  می‌تواند زیر مجموعه بی‌آمپرومتری باشد) نیز صحیح نمی‌باشد.

مثال ۴۵: منحنی تیتراسیون بی‌آمپرومتری محلول مخلوط یون‌های  $\text{Sn}^{2+}$  با غلظت C و  $\text{Fe}^{2+}$  با غلظت ۲C، توسط محلول استاندارد  $\text{Ti}^{3+}$  به چه صورت خواهد بود؟



پاسخ: گزینه «۳» با توجه به  $E^\circ$  ها،  $\text{Sn}^{2+}$  ابتدا وارد واکنش می‌گردد و به دلیل برگشت‌ناپذیر بودن سیستم  $\frac{\text{Sn}^{4+}}{\text{Sn}^{2+}}$ ، تا نقطه هم‌ارزی اول جریانی مشاهده نمی‌شود. با توجه به اینکه هر مول  $\text{Sn}^{2+}$  دو مول الکترون تولید می‌کند ولی غلظت آن نصف  $\text{Fe}^{2+}$  است در نتیجه تعداد کل مول‌های الکترون‌های تولیدی دو گونه برابر بوده و حجم تیترانت مصرفی برای هر دو گونه یکسان است.  $\text{Fe}^{2+}$  دارای سیستم برگشت‌پذیر بوده و به ازاء آن جریان دیده می‌شود. به دلیل برگشت‌پذیر بودن سیستم تیترانت، بعد از نقطه هم‌ارزی دوم نیز جریان مشاهده می‌گردد.

مثال ۴۶: منحنی تیتراسیون بی‌آمپرومتری محلول حاوی مقادیر ناچیز از  $\text{Fe}^{3+}$ ، در حضور مقدار اضافی از  $\text{Fe}^{2+}$  و توسط  $\text{VO}_2^+$  به چه صورت خواهد بود؟ (سیستم برگشت‌پذیر:  $\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}$ ، سیستم برگشت‌ناپذیر:  $\frac{\text{VO}_2^+}{\text{VO}^{2+}}$ )

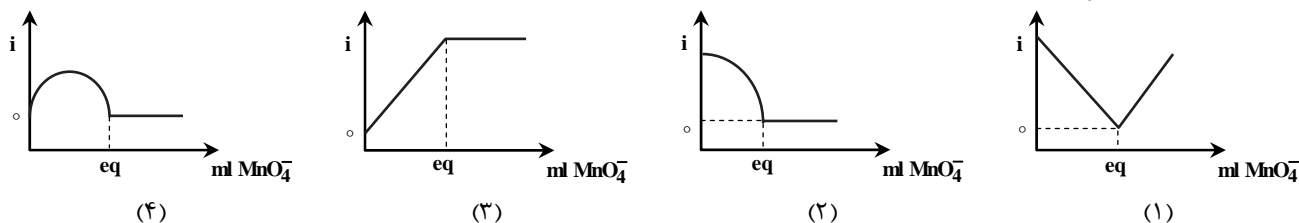


پاسخ: گزینه «۳» به دلیل اینکه از ابتدای تیتراسیون زوج  $\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}$  در محلول وجود دارد، جریان اولیه صفر نبوده (علت غلط بودن گزینه‌های «۲» و «۴») و به دلیل انجام واکنش‌های هم‌زمان آندی و کاتدی، از همان ابتدا جریان در سیستم وجود دارد. بعد از هم‌ارزی نیز به دلیل برگشت‌پذیر بودن





مثال ۴۷: محلولی شامل  $\text{Fe}^{2+}$  و مقداری ناخالصی  $\text{Fe}^{3+}$  است. منحنی تیتراسیون بی‌آمپرومتری این محلول توسط محلول استاندارد  $\text{MnO}_4^-$  کدام است؟ (تنها سیستم  $\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}$  برگشت پذیر است.)



پاسخ: گزینه «۲» با توجه به اینکه تیرانت دارای سیستم برگشت‌ناپذیر است، جریان بعد از هم‌ارزی صفر خواهد شد. (علت غلط بودن گزینه (۱)، همچنین به دلیل اینکه در شروع تیتراسیون زوج  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$  در محلول وجود دارد، فرآیندهای آندی و کاتدی می‌توانند به طور هم‌زمان رخ دهند و در نتیجه جریان اولیه مخالف صفر می‌باشد. با توجه به این مطلب گزینه (۴) نیز غلط است. گزینه (۳) نیز مربوط به تیتراسیون‌های آمپرومتری می‌باشد، که در اینجا مد نظر نیست.

مثال ۴۸: حساسیت بالای پالس پلاروگرافی تفاضلی (DPP) نسبت به پلاروگرافی معمولی، از حذف جریان زمینه (Residual Current) به کدام طریق حاصل می‌شود؟ (سراسری ۷۹)

- (۱) تفریق جریان‌های نمونه‌برداری شده در مراحل قبل از اعمال پالس و اواخر عمر هر پالس
- (۲) نمونه‌برداری از جریان در اواخر عمر هر پالس
- (۳) نمونه‌برداری از جریان قبل از اعمال پالس
- (۴) اعمال پالس‌های با دامنه ثابت به هر قطره جیوه

پاسخ: گزینه «۱» در پلاروگرافی پالسی نرمال نمونه برداری از جریان فقط در اواخر (۵ تا ۲۰ میلی ثانیه آخر) عمر هر قطره صورت می‌گیرد ولی در پلاروگرافی پالسی تفاضلی جریان یک‌بار دقیقاً قبل از اعمال هر پالس و بار دیگر در اواخر عمر هر پالس اندازه‌گیری می‌شود. سپس جریان‌ها را از همدیگر کم کرده و تفاضل آن‌ها به صورت یک عدد (داده) ثبت می‌شود.

مثال ۴۹: کدام یک از گزینه‌های زیر، از معایب یک الکتروود جیوه قطر چکان نسبت به یک ریزالکتروود پلاتینی با کربنی است؟ (آزاد ۸۶)

- (۱) تمایل آن برای تولید ماکسیمم‌های جریان
- (۲) اضافه ولتاژ زیاد هیدروژن آن
- (۳) سطح فلزی تازه آن که بطور پیوسته تولید می‌شود.
- (۴) جریان‌های متوسط تکرارپذیری که بلافاصله در هر پتانسیل اعمال شده‌ای به دست می‌آیند.

پاسخ: گزینه «۱» اضافه ولتاژ بالای یون  $\text{H}^+$  در سطح الکتروود قطره جیوه یک مزیت محسوب می‌گردد، زیرا در این حالت یون  $\text{H}^+$  در پتانسیل‌های منفی‌تری احیاء می‌گردد و توانایی ایجاد مزاحمت در خلال احیاء سایر کاتیون‌ها را ندارد. به دلیل آنکه پس از افتادن هر قطره، قطره جدیدی با سطح تازه‌ای تشکیل می‌گردد و همواره سطح تازه‌ای از الکتروود در دسترس محلول قرار دارد و تکرارپذیری روش بالاست.

مثال ۵۰: کدام یک از موارد زیر جزء مزایای الکتروود جیوه قطر چکان (DME) در مقایسه با ریزالکتروودهای دیگر نمی‌باشد؟ (آزاد ۸۸)

- (۱) اضافه ولتاژ زیاد هیدروژن آن
- (۲) جریان‌های متوسط تکرارپذیر
- (۳) سطح فلزی تازه به طور پیوسته
- (۴) گسترده پتانسیل آندی ضعیف آن

پاسخ: گزینه «۴» از الکتروود جیوه قطر چکان (DME) نمی‌توان در واکنش‌های اکسایشی استفاده کرد. این امر به دلیل راحتی اکسایش جیوه در پتانسیل‌های مثبت (نسبت به S.C.E) می‌باشد. اضافه ولتاژ بالای  $\text{H}^+$  بر روی DME مانع از احیاء یون  $\text{H}^+$  مزاحم در پتانسیل‌های معمولی کاتد خواهد شد و مطلوب خواهد بود. با افتادن هر قطره جیوه و رشد قطره بعدی، سطح الکتروود تازه می‌گردد که این موجب افزایش تکرارپذیری اندازه‌گیری‌ها می‌گردد و مطلوب خواهد بود. وجود جریان‌های تکرارپذیر نیز از جمله دیگر مزایای DME بر ریز الکتروودهاست.

## آزمون فصل چهارم

کله ۱- فرآیند احیاء فلز  $M^{2+}$  در سطح الکتروود قطره جیوه چکنده، فرآیند برگشت پذیر و به همراه تولید ملقمه جیوه می‌باشد. زمانی که پتانسیل قطره جیوه به مقدار  $-0.318$  ولت برسد، جریان به دست آمده از پلاروگرام مربوط به  $\frac{2}{3}$  جریان ماکزیمم خود می‌رسد. در صورتی که فعالیت فلز احیاء شده در ملقمه تولید شده برابر  $0.1M$  باشد، کاتیون مورد نظر احتمالاً کدام یک از موارد زیر است؟



کله ۲- در پلاروگرافی مربوط به احیاء برگشت پذیر محلول  $1/5 \times 10^{-4} M$  از کاتیون  $M^{2+}$  با ضریب نفوذ  $\frac{10^{-2} \text{ cm}^2}{s}$  در سطح الکتروود قطره جیوه، در صورتی که طول عمر هر قطره ۳ ثانیه و شعاع هر قطره  $0.15 \text{ cm}$  باشد. جریان حد متوسط به دست آمده از پلاروگرام مربوطه چه مقداری خواهد داشت؟

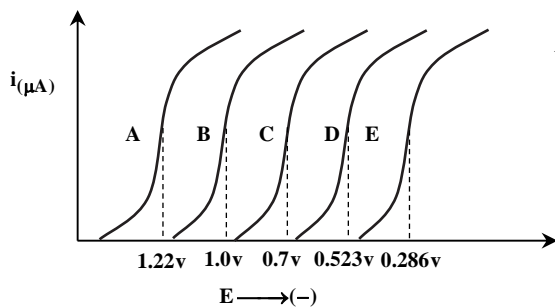
$$\rho_{\text{Hg}} = 13.6 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$$

- (۱)  $5 \mu\text{A}$       (۲)  $10 \mu\text{A}$       (۳)  $15 \mu\text{A}$       (۴)  $20 \mu\text{A}$

کله ۳- در پلاروگرافی  $10$  میلی لیتر از محلول حاوی مخلوط دو گونه  $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ ، ارتفاع موج احیاء برگشت پذیر به دست آمده اول  $\frac{1}{4}$  برابر موج دوم می‌باشد. افزایش  $10$  میلی لیتر از محلول  $10^{-2} M$  از  $\text{Fe}^{2+}$  به محلول فوق موجب می‌شود که ارتفاع موج دوم  $6$  برابر ارتفاع موج اول گردد. غلظت هر یک از گونه‌ها در محلول اولیه برابر است با:



کله ۴- منحنی C، مربوط به پلاروگرام به دست آمده از احیاء برگشت پذیر کینون به هیدروکینون در  $\text{pH} = 1$  و در سطح الکتروود قطره جیوه چکنده می‌باشد. کدام یک از پلاروگرام‌های به دست آمده مربوط به احیاء کینون در  $\text{pH} = 4$  می‌باشد؟



- (۱) A  
(۲) B  
(۳) D  
(۴) E

کله ۵- کدام یک از عبارات زیر صحیح نمی‌باشد؟

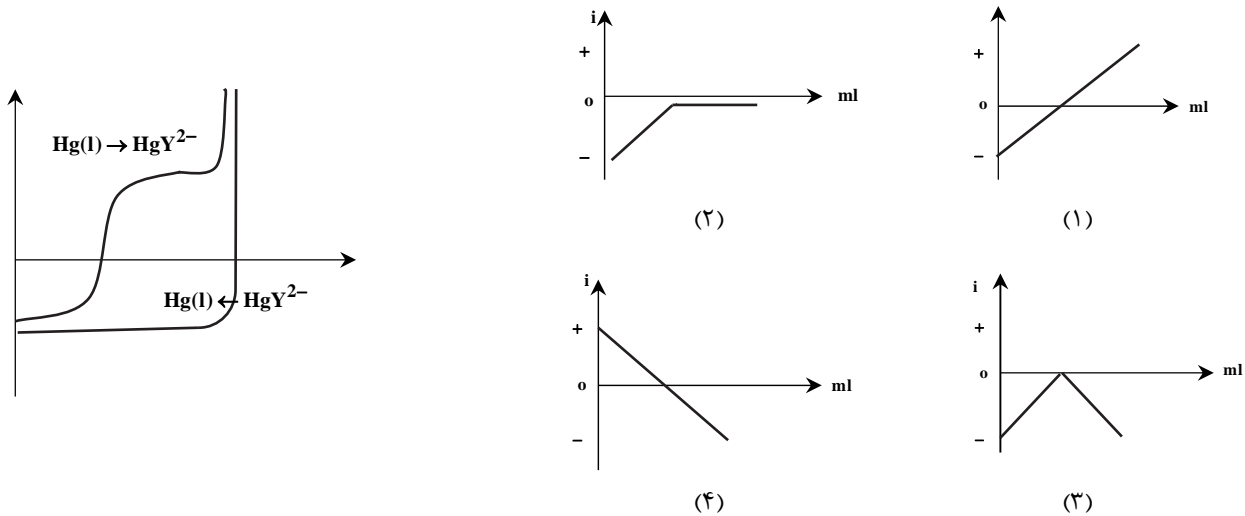
- (۱) کشش سطحی قطره جیوه در پتانسیل نقطه بار صفر ( $E_{\text{pzc}}$ ) به بیشترین مقدار خود می‌رسد.  
(۲) در روش‌های معمولی پلاروگرافی (DCP)، در غلظت‌های کمتر از  $10^{-5} M$  نسبت به  $\frac{i_d}{i_c}$  تقریباً برابر ۱ می‌گردد.  
(۳) در روش‌های معمولی پلاروگرافی (DCP)، مقدار جریان خازنی مستقل از ارتفاع مخزن جیوه می‌باشد.  
(۴) با افزایش الکتروولیت حامل، مقدار جریان حد به دست آمده از یک پلاروگرام کاهش می‌یابد.

کله ۶- پلاروگرافی معمولی کاتیون  $M^{2+}$ ، تولید موج احیاء برگشت پذیری می‌کند که دارای پتانسیل نیم موج  $0.4\text{V}/\text{SHE}$  و جریان حد  $12 \mu\text{A}$  می‌باشد. در صورتی که با افزایش مقدار مازاد از لیگاند  $0.1M$  به این محلول، جریان حد تقریباً ثابت باقی بماند اما موج حاصل به اندازه  $273$  میلی ولت جابه‌جا گردد، فرمول کمپلکس مربوط به کدام صورت خواهد بود؟

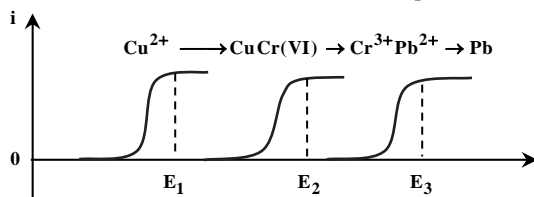
- (۱)  $ML$       (۲)  $M_2L_3$       (۳)  $ML_2$       (۴)  $M_2L_5$



۷- با توجه به منحنی شدت جریان پتانسیل به دست آمده از تیتراسیون محلولی از  $Hg^{2+}$  توسط محلول استاندارد EDTA، نمودار تیتراسیون آمپرومتری با استفاده از یک الکتروود شناساگر Hg به کدام صورت خواهد بود؟



۸- با توجه به منحنی جریان پتانسیل مقابل، در کدام پتانسیل اعمالی، امکان اندازه‌گیری مقدار یون‌های  $Cu^{2+}$  و  $Pb^{2+}$  در مخلوطی از این دو یون به روش آمپرومتری و توسط تیترانت دی کرومات وجود دارد؟ ( $k_{sp}(PbCrO_4) < k_{sp}(CuCrO_4)$ )



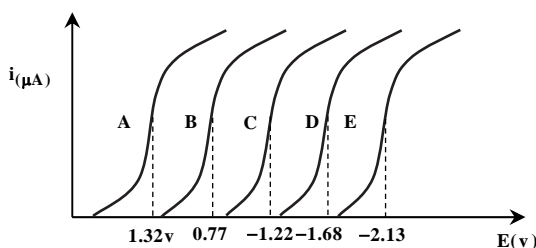
- (۱)  $E_1$
- (۲)  $E_1$  یا  $E_3$
- (۳)  $E_1$  یا  $E_3$
- (۴)  $E_1$  یا  $E_2$  یا  $E_3$

۹- کدام یک از عبارات زیر صحیح می‌باشد؟

- (۱) بهبود ایجاد شده در حد تشخیص پلاروگرافی پالس تفاضلی (DPP) نسبت به سایر روش‌ها، مربوط افزایش حساسیت (سیگنال) می‌باشد.
- (۲) بهبود ایجاد شده در حد تشخیص پلاروگرافی پالس تفاضلی (DPP) نسبت به سایر روش‌ها، مربوط به حذف مؤثر جریان خازنی می‌باشد.
- (۳) بهبود ایجاد شده در حد تشخیص پلاروگرافی پالس نرمال (NPP) نسبت به پلاروگرافی با نمونه برداری از جریان به دلیل حذف مؤثرتر جریان خازنی می‌باشد.
- (۴) بهبود ایجاد شده در حد تشخیص پلاروگرافی با نمونه برداری از جریان نسبت به روش‌های پلاروگرافی معمولی (DCP) به دلیل افزایش حساسیت (سیگنال) می‌باشد.

۱۰- پلاروگرافی محلولی از  $Fe^{3+}$   $0.1M$  تولید موج پلاروگرافی احیاء برگشت پذیری می‌کند که مربوط به یکی از پلاروگرام‌های زیر می‌باشند. منحنی پلاروگرام به دست آمده از همین محلول در حضور مازاد لیگاند EDTA با غلظت  $0.1M$  به کدام صورت خواهد بود؟

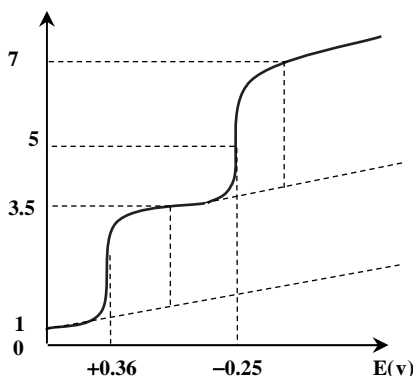
$$\left(\frac{E^\circ_{Fe^{3+}}}{E^\circ_{Fe^{2+}}} = 0.77V \text{ و } k_f = 10^{25} \text{ کمپلکس } \right)$$



- (۱) B
- (۲) C
- (۳) D
- (۴) E

۱۱- شکل زیر ولتاموگرام مربوط به ۲۵ میلی لیتر محلول شامل  $VO^{2+}$  و  $V^{3+}$  را نشان می دهد. در صورتی که غلظت  $VO^{2+}$  برابر

$M \times 10^{-4} / 2$  باشد، غلظت  $V^{3+}$  چند مولار است؟



$$(E^{\circ'} \frac{V^{3+}}{VO^{2+}} = -0.25V, E^{\circ'} \frac{VO^{2+}}{V^{3+}} = +0.36)$$

(۱)  $4/4 \times 10^{-4} M$

(۲)  $8/8 \times 10^{-5} M$

(۳)  $3/0.8 \times 10^{-4} M$

(۴)  $2/2 \times 10^{-5} M$

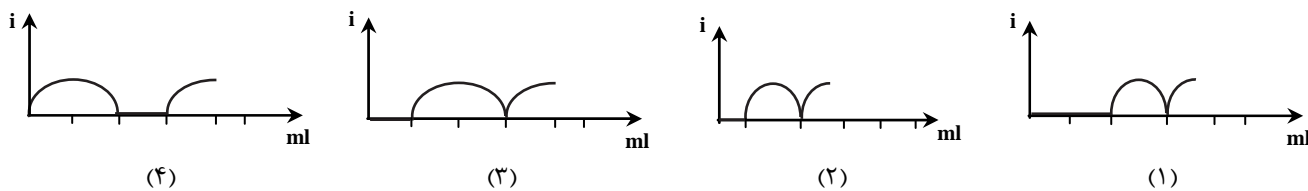
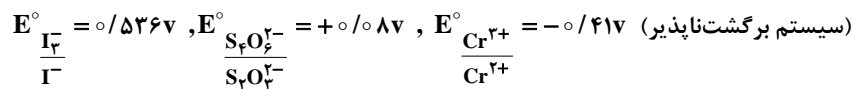
۱۲- کدام یک از عبارات زیر صحیح نمی باشد؟

- (۱) از تکنیک ولتامتری چرخه ای بیشتر در کاربردهای کیفی استفاده می شود.
- (۲) در تکنیک ولتامتری چرخه ای برای یک واکنش برگشت پذیر، نسبت جریان های کاتدی و آندی برابر ۱ خواهد بود.
- (۳) زمان روبش پتانسیل در تکنیک ولتامتری چرخه ای به مراتب کمتر از روش های معمول پلاروگرافی می باشد.
- (۴) در تکنیک ولتامتری چرخه ای، چنانچه برگشت ناپذیری گونه مربوط به شرکت آن در واکنش های شیمیایی باشد، با افزایش سرعت اسکن، پیک مربوط به گونه مورد نظر ظاهر نمی شود.

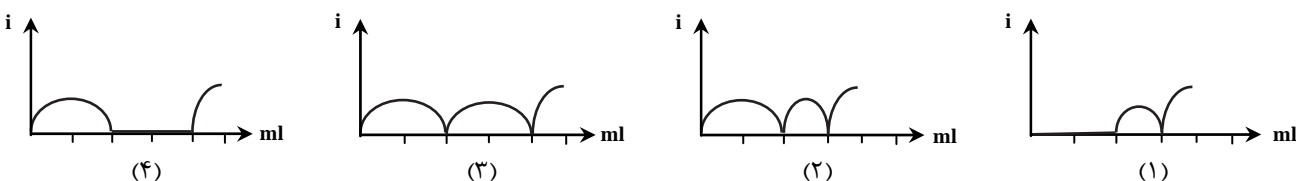
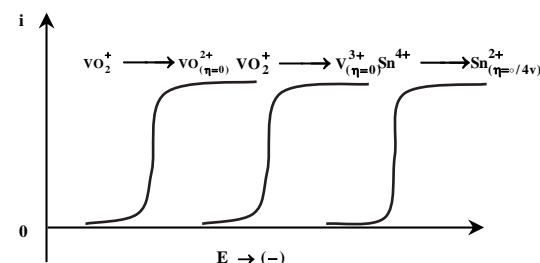
۱۳- کدام یک از عبارات زیر صحیح نمی باشد؟

- (۱) اختلاف بین پتانسیل پیک آندی و کاتدی در یک ولتامتری چرخه ای با مکانیسم ۲ الکترونی برگشت پذیر برابر  $30$  میلی ولت است.
- (۲) برای احیاء برگشت پذیری گونه  $M^+$ ، نمودار  $E_{DME}$  بر حسب  $\log \frac{i_d - i}{i}$  خط مستقیمی با شیب  $+0.059$  ولت را نشان می دهد.
- (۳) در روش های پلاروگرافی معمولی با افزایش ارتفاع مخزن جیوه، علاوه بر جریان نفوذ حد به دست آمده جریان خازنی نیز افزایش می یابد.
- (۴) در روش های پیشرفته پلاروگرافی، با افزایش ارتفاع مخزن، تنها جریان نفوذ افزایش می یابد.

۱۴- منحنی تیتراسیون بی آمپرومتری مخلوطی از  $S_2O_8^{2-}$  و  $Cr^{2+}$  با غلظت های یکسان توسط محلول استاندارد  $[I_3^-]$  به کدام صورت خواهد بود؟



۱۵- با توجه به منحنی جریان پتانسیل مقابل، منحنی تیتراسیون بی آمپرومتری مخلوط یون های  $V^{3+}$  ( $0.01M$ ) و  $Sn^{2+}$  ( $0.01M$ ) توسط محلول استاندارد وانادات ( $VO_4^{3+}$ ) به چه صورت خواهد بود؟ (همه گونه ها در پتانسیل اعمال شده الکترو فعال اند).





## فصل پنجم

## «هدایت سنجی»

مثال ۱: واحدهای  $\theta$ ،  $L$ ،  $K$  به ترتیب از راست به چپ کدامند؟

(۱)  $\text{cm}, \text{cm}^{-1}, \text{Scm}^{-1}$  (۲)  $\text{cm}, \text{S}, \text{Scm}^{-1}$  (۳)  $\text{cm}^{-1}, \text{S}, \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  (۴)  $\text{cm}^{-1}, \text{S}, \text{S}$

پاسخ: گزینه «۳» ✓

مثال ۲: هدایت مولی محلول  $0.01 \text{M}$  از  $\text{H}_2\text{SO}_4$  برابر  $(\frac{\Omega^{-1} \text{cm}^2}{\text{mole}})$   $20/1$  بدست آمده است. هدایت حجمی از محلول که حاوی یک اکی والان گرم از  $\text{H}_2\text{SO}_4$  بوده و بین دو الکترود که دارای مساحت  $1 \text{cm}^2$  بوده و به فاصله  $1 \text{cm}$  از یکدیگر قرار گرفته‌اند را بدست آورید.

(۱)  $(\frac{\Omega^{-1}}{\text{cm}})$   $2/01 \times 10^{-4}$  (۲)  $(\frac{\Omega^{-1}}{\text{cm}})$   $1/005 \times 10^{-4}$  (۳)  $(\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$   $0/1005$  (۴)  $(\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$   $0/201$

پاسخ: گزینه «۱» هدایت حجم موردنظر همان هدایت ویژه برحسب اکی‌والان است و با توجه به رابطه بین  $K$ ،  $\lambda_m$  خواهیم داشت:

$$\lambda_m = \frac{10^3 \text{ K}}{C_m} \Rightarrow 20/1 (\frac{\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2}{\text{mole}}) = \frac{10^3 \text{ K}}{0/01 \text{ M}} \Rightarrow K = 2/0 \times 10^{-4} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm})$$

مثال ۳: رسانایی  $X$  یک محلول آبی  $\text{KCl}$  با غلظت  $1/00 \frac{\text{mole}}{\text{dm}^3}$  در  $25^\circ \text{C}$  و یک اتمسفر برابر  $0/122 \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$  است. رسانایی مولی  $\text{KCl}$  در این محلول چقدر است؟

(۱)  $0/244 \frac{\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2}{\text{mole}}$  (۲)  $0/122 \frac{\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2}{\text{mole}}$  (۳)  $244 \times 10^3 \frac{\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2}{\text{mole}}$  (۴)  $122 \times 10^3 \frac{\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2}{\text{mole}}$

پاسخ: گزینه «۴» در حل مسائل باید به واحدها و تبدیلات آنها دقت گردد. می‌دانیم که  $\Lambda_m = \frac{10^3 \text{ K}}{C_m}$  و واحد  $C$  برحسب  $\frac{\text{mole}}{\text{cm}^3}$  می‌باشد. در نتیجه باید غلظت صورت مسئله ابتدا تبدیل گردد:

$$C_m = \frac{1/00 \text{ mole}}{\text{dm}^3} \times \frac{1 \text{ dm}^3}{10^3 \text{ cm}^3} = 10^{-3} \frac{\text{mole}}{\text{cm}^3}$$

$$\Lambda_m = \frac{10^3 \text{ k}}{C_m} \Rightarrow \Lambda_m = \frac{10^3 (0/122 \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1})}{10^{-3} \frac{\text{mole}}{\text{cm}^3}} = 122 \times 10^3 \text{ohm}^{-1} \frac{\text{cm}^2}{\text{mole}}$$

مثال ۴: مقاومت یک محلول  $0.01 \text{M}$   $\text{KCl}$  برابر  $161/8 \Omega$  می‌باشد. اگر این سل را با محلول  $0.05 \text{M}$  سود پر کنیم، مقاومتی برابر  $190 \Omega$  از خود نشان می‌دهد. هدایت ویژه و هدایت اکی‌والان  $\text{NaOH}$  را بدست آورید.  $K_{\text{KCl}} = 0/00141 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

(۱)  $\lambda_{\text{eq}} = 245, K = 4/5 \times 10^{-3}$  (۲)  $\lambda_{\text{eq}} = 240, K = 4/5 \times 10^{-3}$

(۳)  $\lambda_{\text{eq}} = 240, K = 1/2 \times 10^{-3}$  (۴)  $\lambda_{\text{eq}} = 245, K = 1/2 \times 10^{-3}$

پاسخ: گزینه «۲» از آنجا که سل مورد استفاده برای هر دو نمونه ثابت بوده، مقدار  $\theta$  برای دو نمونه برابر است و در نتیجه داریم:

$$\theta = \frac{K}{L}, L = \frac{1}{R} \Rightarrow \theta = \frac{K}{\frac{1}{R}} \Rightarrow \theta(\text{KCl}) = \theta(\text{NaOH}) \Rightarrow (\text{KCl}) K \cdot R = K' \cdot R' (\text{NaOH})$$

$$\Rightarrow (0/00141)(161/8) = K' (190) \Rightarrow K' = 1/2 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

و در نتیجه مقدار  $\Lambda_{\text{eq}}$  برابر است با:

$$\Lambda_{\text{eq}} = \frac{10^3 K'}{N} \Rightarrow \Lambda_{\text{eq}} = \frac{10^3 (1/2 \times 10^{-3})}{0/005} = 240 \Omega^{-1} \frac{\text{cm}^2}{\text{eq}}$$



کله مثال ۵: کدام عبارت صحیح می باشد؟

(۱) هدایت ویژه با افزایش رقت محلول افزایش می یابد.

(۲) هدایت مولاری با افزایش رقت محلول افزایش می یابد.

(۳) هدایت یک یون در محلول تابعی از پتانسیل اعمالی به الکتروود نمی باشد.

(۴) هدایت یک یون در محلول به اثرات غلظتی سایر یونها مرتب نمی باشد.

پاسخ: گزینه «۲» هدایت ویژه با افزایش رقت محلول کاهش می یابد. زیرا  $k\alpha C_i$  و هدایت مولار با افزایش رقت محلول افزایش می یابد  $(\frac{1}{C}\alpha_m \lambda_0)$ .

همچنین هدایت یک یون در محلول تحت تاثیر غلظت سایر یونها و پتانسیل اعمالی به الکتروود نیز وابسته است چرا که این دو عامل روی تحرک یون مربوطه تاثیر می گذارند.

کله مثال ۶: کدام یک از عبارات زیر صحیح می باشد؟

(۱) جریان حمل شده توسط یک یون در درون یک سل تنها به اختلاف پتانسیل و غلظت آن یون بستگی دارد.

(۲) یونهای بسیار کوچک مثل  $H^+$  از هدایت بیشتری برخوردارند.

(۳) هدایت اکی والان با افزایش رقت محلول کاهش می یابد.

(۴) هدایت یک یون در محلول با کاهش قدرت یونی افزایش می یابد.

پاسخ: گزینه «۴» جریان حمل شده به اختلاف پتانسیل، غلظت و تحرک یونها بستگی دارد. یون  $H^+$  یک استثناء بوده، در حالی که سایر یونهای

کوچک هدایت پائینی دارند (علت غلط بودن گزینه ۲) در گزینه ۳ چون  $\lambda_{eq} \propto \frac{1}{N}$ ، با کاهش  $N$  مقدار هدایت افزایش می یابد (علت غلط بودن گزینه ۳).

در گزینه ۴، طبق نظریه دبايه هوکل، با کاهش قدرت یونی اتمسفر یونی اطراف یک یون کاهش می یابد و رسانایی و تحرک آن یون افزایش می یابد.

کله مثال ۷: ثابت سل در یک سیستم هدایت سنجی در  $25^\circ C$  برابر  $1/2 \text{ cm}^{-1}$  است. این سل از محلول اشباع  $AgCl$  در  $25^\circ C$  پر شده است که

هدایت آن برابر  $1/44 \times 10^{-6} \text{ (ohm}^{-1}\text{)}$  است. حاصلضرب حلالیت نقره کلرید در صورتی که  $\lambda_{Cl^-}^\circ = 76/4$ ،  $\lambda_{Ag^+}^\circ = 61/9$  باشد، عبارتست از:

$$(1) 1/56 \times 10^{-10} \quad (2) 5 \times 10^{-10} \quad (3) 2 \times 10^{-9} \quad (4) 1 \times 10^{-11}$$

پاسخ: گزینه «۱» حاصلضرب حلالیت  $AgCl$  برابر است با  $k_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$ ، در نتیجه برای محاسبه  $k_{sp}$  باید غلظت گونه ها را بدست آورد و

برای بدست آوردن غلظت گونه های می توان آن را به هدایت محلول در رقت بی نهایت ارتباط داد. به این ترتیب خواهیم داشت:

$$\lambda_{eq} = \lambda_\infty = \lambda_{Ag^+}^\circ + \lambda_{Cl^-}^\circ = 61/9 + 76/4 = 138/3, K = L.\theta = (1/44 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1})(1/2 \text{ cm}^{-1}) = 1/73 \times 10^{-6} \frac{\text{ohm}^{-1}}{\text{cm}}$$

$$\lambda_{eq} = \frac{10^3 k}{N} \Rightarrow N = \frac{10^3 k}{\lambda_{eq}} = \frac{10^3 (1/73 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})}{138/3 \frac{\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2}{\text{eq}}} = 1/249 \times 10^{-5} \frac{\text{eq}}{\text{cm}^3}$$

$$M = N \Rightarrow [Ag^+] = [Cl^-] = 1/249 \times 10^{-5}$$

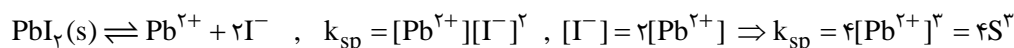
$$k_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = (1/249 \times 10^{-5})^2 = 1/56 \times 10^{-10}$$

کله مثال ۸: با توجه به اینکه هدایت ویژه سرب یدید، برای  $4/52 \times 10^{-4} \text{ (}\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}\text{)}$  است.  $K_{sp}$  این رسوب کدام است؟

$$\frac{1}{4} \lambda_0 Pb^{2+} = 71, \lambda_0 I^- = 77$$

$$(1) 9/1 \times 10^{-7} \quad (2) 4/66 \times 10^{-8} \quad (3) 4/66 \times 10^{-9} \quad (4) 1/65 \times 10^{-10}$$

پاسخ: گزینه «۱» برای رسوب  $PbI_2$  داریم:





$$\lambda_{\text{eq}}^{\circ} = \frac{1}{\gamma} \lambda_{\text{Pb}^{2+}} + \lambda_{\text{I}^{-}} = 71 + 77 = 148 \text{ s.cm}^2 \text{.eq}^{-1}$$

ارتباط بین  $\lambda_{\text{eq}}^{\circ}$  و  $N$  خواهیم داشت:

$$N = \frac{10^3 k}{\lambda_{\text{eq}}^{\circ}} = \frac{10^3 (4/52 \times 10^{-4})}{148} = 3/0.54 \times 10^{-3} \frac{\text{eq}}{\text{lit}}$$

اما برای  $\text{Pb}^{2+}$  از تجزیه (۱) به یاد داریم که  $n = \frac{1}{\gamma}$  و در نتیجه  $N = F \times n$  و خواهیم داشت:

$$F = 6/10.8 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$k_{\text{sp}} = 4[\text{Pb}^{2+}]^3 = 4(6/10.8 \times 10^{-3})^3 = 9/1 \times 10^{-7}$$

در نتیجه ثابت حاصلضرب حلالیت، برابر است با:

❏ مثال ۹: مقدار  $\lambda^{\circ}$  برای اسیدفرمیک چقدر است؟ (با توجه به اینکه  $\lambda_{\text{HCO}_2\text{Na}}^{\circ} = 107/7$ ،  $\lambda_{\text{HCl}}^{\circ} = 426/1$ ،  $\lambda_{\text{NaCl}}^{\circ} = 126/4$ )

$$231/1 \quad (4)$$

$$299/7 \quad (3)$$

$$404/4 \quad (2)$$

$$530/8 \quad (1)$$

❑ پاسخ: گزینه «۲» برای اسید فرمیک خواهیم داشت:

$$\lambda_{\text{HCO}_2\text{H}}^{\circ} = \lambda_{\text{HCl}}^{\circ} + \lambda_{\text{HCO}_2\text{Na}}^{\circ} - \lambda_{\text{NaCl}}^{\circ} = \lambda_{\text{H}^+}^{\circ} + \lambda_{\text{Cl}^-}^{\circ} + \lambda_{\text{HCO}_2^-}^{\circ} + \lambda_{\text{Na}^+}^{\circ} - \lambda_{\text{Na}^+}^{\circ} - \lambda_{\text{Cl}^-}^{\circ} = \lambda_{\text{H}^+}^{\circ} + \lambda_{\text{HCO}_2^-}^{\circ}$$

$$= 426/1 + 107/7 - 126/4 = 404/4 \Rightarrow \lambda_{\text{HCO}_2\text{H}}^{\circ} = 404/4$$

❏ مثال ۱۰: اگر برای الکترولیت ضعیف HA مقدار هدایت اکی‌والان برابر  $(\frac{\text{S.cm}^2}{\text{eq}})$  ۳۲/۲۲ باشد. ثابت تفکیک آنرا با توجه به اطلاعات داده شده

$$F_{\text{HA}} = 0/007 \text{ M}$$

$$\lambda_{\text{H}^+} = 349/8, \lambda_{\text{A}^-} = 40/9$$

بدست آورید.

$$2/31 \times 10^{-4} \quad (4)$$

$$1/46 \times 10^{-5} \quad (3)$$

$$3/21 \times 10^{-4} \quad (2)$$

$$4/61 \times 10^{-5} \quad (1)$$

❑ پاسخ: گزینه «۱» برای تعیین ثابت تفکیک با استفاده از رابطه استوالد، نیاز به محاسبه درصد تفکیک طبق رابطه  $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$  می‌باشد. در نتیجه

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{A}^-} = 349/8 + 40/9 = 390/7, \lambda = 32/22$$

خواهیم داشت:

در نتیجه مقدار  $\alpha$  برابر خواهد شد با:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{32/22}{390/7} = 0/082$$

$$k_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{(0/007 \text{ M})(0/082)^2}{1-0/082} = 4/7 \times 10^{-5}$$

و مقدار ثابت تفکیک طبق رابطه  $k_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$  برابر است با:

❏ مثال ۱۱: با توجه به اینکه ثابت تفکیک اسیدی، اسید HA برابر  $1/65 \times 10^{-7}$  باشد. مقدار هدایت در رقت بی‌نهایت  $\lambda_{\infty}$  این اسید کدام است؟

$$\lambda_{\text{H}^+} = 350, \lambda_{\text{A}^-} = 40$$

(غلظت اولیه اسید 0/001 M است).

$$2/53 \quad (4)$$

$$5/07 \quad (3)$$

$$50/7 \quad (2)$$

$$390 \quad (1)$$

❑ پاسخ: گزینه «۳» اسید HA یک اسید ضعیف بوده و نمی‌توان  $\lambda$  آن در رقت بی‌نهایت را از جمع  $\lambda_{\text{H}^+}, \lambda_{\text{A}^-}$  در رقت بی‌نهایت بدست آورد. اما با

داشتن  $\alpha$  و محاسبه  $\lambda_{\infty} = \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{A}^-}$  طبق رابطه  $\alpha = \frac{\lambda_{\text{eq}}}{\lambda_{\infty}}$ ، هدایت اکی‌والان ( $\lambda_{\text{eq}}$ ) آن را در رقت بی‌نهایت بدست آورد.  $\alpha$  را می‌توان از

رابطه رقت استوالد محاسبه کرده به طوری که:

$$k_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}, \alpha < 0/05 \text{ فرض} = k_a = C\alpha^2, \alpha = \sqrt{\frac{k_a}{C}} = \sqrt{\frac{1/65 \times 10^{-7}}{0/001}} = 0/013 \Rightarrow \alpha = 0/013 < 0/05 \Rightarrow \text{تایید فرض}$$

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{A}^-} = 350 + 40 \Rightarrow \alpha = \frac{\lambda_0}{\lambda_{\infty}} \Rightarrow \lambda_0 = \alpha \cdot \lambda_{\infty} = 0/013(390) = 5/07$$

کج مثال ۱۲: از تیتراسیون های هدایت سنجی در واکنش های اکسید و احیاء استفاده نمی گردد؟ زیرا .....

(۱) تغییرات هدایت محلول بسیار زیاد است و امکان وجود خطای زیاد وجود دارد.

(۲) واکنش تیتراسیون از کمیت کافی برخوردار نیست.

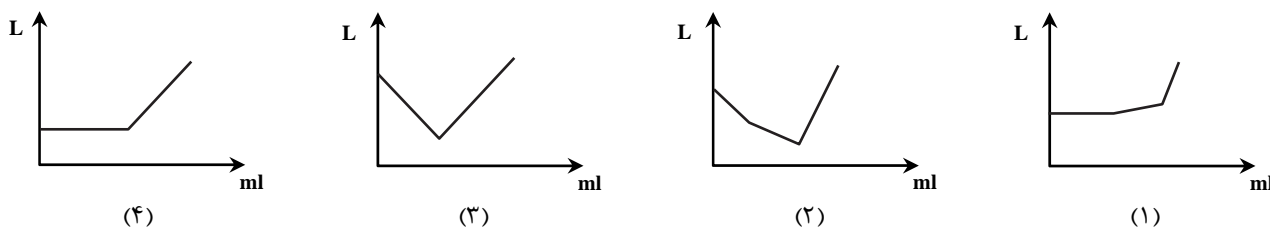
(۳) به علت وجود  $H^+$  در اکثر واکنش های اکسایش - کاهش

(۴) استفاده از تیتراسیون های هدایت سنجی در این واکنش های بلا مانع است.

پاسخ: گزینه «۳» وجود  $H^+$  در اکثر واکنش های اکسایش - کاهش باعث می گردد که هدایت محلول بسیار بالا بوده و در نتیجه تغییرات اندک

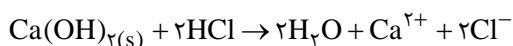
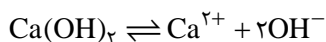
هدایت محلول در خلال تیتراسیون به خوبی قابل اندازه گیری نباشد و خطای تیتراسیون بالا باشد.

کج مثال ۱۳: منحنی تیتراسیون هدایت سنجی محلول آب آهک  $Ca(OH)_2$  توسط  $HCl$  به چه صورت خواهد بود؟



پاسخ: گزینه «۳»  $Ca(OH)_2$  یک باز قوی است که به صورت زیر تفکیک می گردد. بر اساس واکنش تیتراسیون زیر تا قبل از نقطه هم ارزی با

مصرف  $OH^-$  توسط اسید، هدایت محلول کاهش می یابد و بعد از نقطه هم ارزی نیز با حضور مازاد  $H^+$  در محلول، هدایت با شیب زیاد افزایش می یابد.



کج مثال ۱۴: شکل مقابل نمایانگر .....



(۱) تیتراسیون هدایت سنجی مخلوط اسید قوی و ضعیف است و روش تیتراسیون دقت کمتری نسبت

به تیتراسیون پتانسیومتریک دارد.

(۲) تیتراسیون هدایت سنجی دو اسید با درجه تفکیک متفاوت است و نتایج حاصل از روش مذکور

صحت بیشتری نسبت به نتایج تیتراسیون پتانسیومتریک دارد.

(۳) تیتراسیون هدایت سنجی دو اسید با درجه تفکیک متفاوت است و نتایج حاصل از روش مذکور صحت کمتری نسبت به نتایج تیتراسیون

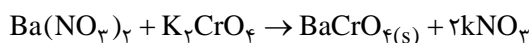
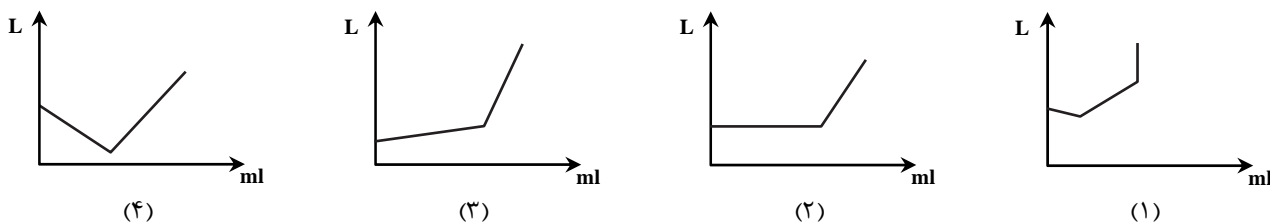
پتانسیومتریک دارد.

(۴) تیتراسیون یک اسید قوی است که در ادامه تیتراسیون، اسید جدید  $HOAc$  تشکیل می گردد.

پاسخ: گزینه «۲» مخلوط یک اسید قوی و ضعیف را تنها به روش هدایت سنجی می توان تیترا کرد و امکان تیتراسیون به روشهای معمولی و

پتانسیومتری وجود ندارد.

کج مثال ۱۵: منحنی تیتراسیون هدایت سنجی محلولی از نیترات باریم با محلول استاندارد کرومات پتاسیم به چه صورت خواهد بود؟



پاسخ: گزینه «۳» با توجه به واکنش تیتراسیون تا قبل از هم ارزی

$k^+$  جایگزین  $Ba^{2+}$  می گردد و چون  $\lambda_{k^+}^0 > \lambda_{Ba^{2+}}^0$  هدایت با شیب کمی افزایش می یابد. بعد از هم ارزی نیز به دلیل وجود مازاد  $k_2CrO_4$  افزایش

هدایت بیشتر است.



کلمه مثال ۱۶: می‌خواهیم نقره نیترات را به روش رسانایی سنجی تیتر کنیم، با محلول کدامیک از موارد زیر بهترین نقطه پایانی را خواهیم داشت؟

(۱) هیدروکلریدریک اسید

(۲) پتاسیم کلرید

(۳) سدیم کلرید

(۴) سدیم کلرید و هیدروکلریدریک اسید به طور یکسان

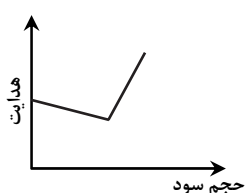
پاسخ: گزینه «۱» بهترین نقطه پایانی زمانی مشاهده می‌گردد که بیشترین تغییرات شیب در اطراف نقطه هم ارزی وجود داشته باشد. با توجه به اختلاف زیاد در هدایت یونهای  $H^+$ ,  $Ag^+$ ، در اثر جایگزینی  $Ag^+$  توسط  $H^+$  در خلال تیتراسیون، بیشترین شیب در اطراف هم ارزی به وجود می‌آید.



$$\lambda_{H^+} \approx 350, \lambda_{Ag^+} = 62$$

کلمه مثال ۱۷: شکل منحنی تیتراسیون هدایت محلول استیک اسید ۰/۱۰ مولار مقدار اضافی آمونیاک که با سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار تیتر می‌شود، عبارتست از:

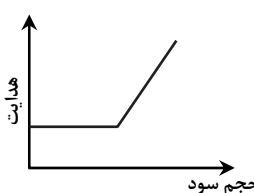
می‌شود، عبارتست از:



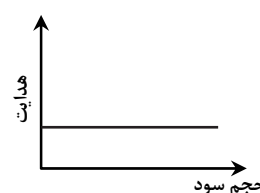
(۴)



(۳)

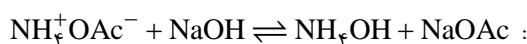
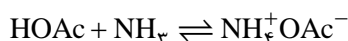


(۲)



(۱)

پاسخ: گزینه «۴» محلول استیک اسید در حضور مقدار اضافی از آمونیاک به  $NH_4^+OAc^-$  تبدیل می‌گردد.

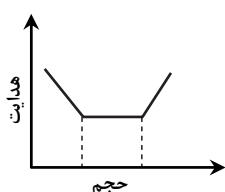


حال با اضافه کردن NaOH به محلول خواهیم داشت

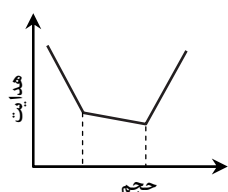
ورود  $Na^+$  به جای  $NH_4^+$  در محلول با توجه به اینکه  $\lambda_{Na^+} < \lambda_{NH_4^+}$  می‌باشد، موجب کاهش هدایت با شیب ملایم می‌گردد. بعد از نقطه هم ارزی

نیز به دلیل حضور مازاد NaOH در محلول ( $\lambda \approx 247$ ) هدایت محلول با شیب زیاد افزایش می‌یابد.

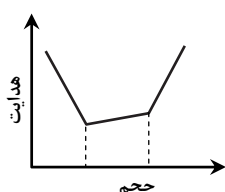
کلمه مثال ۱۸: نمودار تیتراسیون هدایت سنجی مخلوطی از  $H_2SO_4$  ۰/۰۵M،  $HCl$  ۰/۱M توسط محلول NaOH کدام است؟



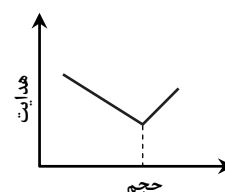
(۴)



(۳)



(۲)



(۱)

پاسخ: گزینه «۱» مخلوط دو اسید قوی را نمی‌توان به صورت جداگانه توسط تیتراسیونهای هدایت سنجی تیتر کرده و در نتیجه تنها یک نقطه هم

ارزی برای این تیتراسیون دیده می‌شود.

کلمه مثال ۱۹: وضوح نقطه پایانی در تیتراسیون هدایت سنجی یون  $Ba^{2+}$  با کدام محلول استاندارد کدام یون راحت‌تر است؟

یون	$H^+$	$Li^+$	$Na^+$	$\frac{1}{2}Ca^{2+}$	$\frac{1}{2}Ba^{2+}$	$\frac{1}{2}Mg^{2+}$	$CN^-$	$IO_3^-$
$\lambda_0$	۳۵۰	۳۸/۷	۵۰/۱	۵۹/۵	۶۳/۳	۵۳/۱	۵۶	۴۰/۸

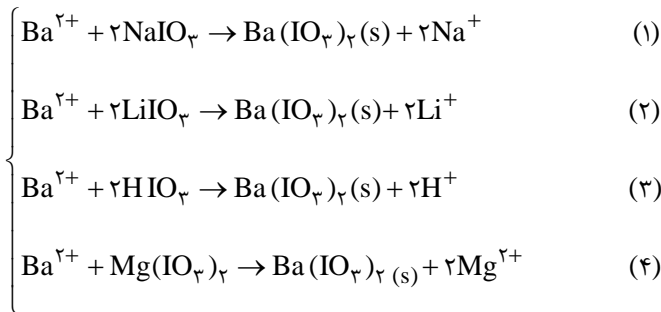
(۴) منیزیم یدات

(۳) هیدروژن

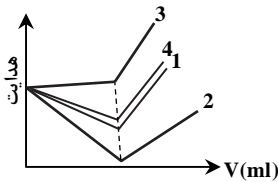
(۲) لیتیم یدات

(۱) سدیم یدات

پاسخ: گزینه «۲» معمولاً بهترین نقاط پایانی زمانی بدست می‌آیند که شیب نمودار تیتراسیون در حوالی نقطه هم ارزی از مثبت به منفی یا از منفی به مثبت تغییر کند (min یا max داشته باشیم). در بین گزینه‌هایی که دارای خصوصیت فوق‌اند، تشخیص نقطه هم ارزی در گزینه‌ای که بیشترین تغییرات شیب را در حوالی نقطه هم ارزی داشته باشد، از وضوح بهتری برخوردار است. واکنش تیتراسیون را برای محلولهای استاندارد تمام گزینه‌ها به صورت زیر می‌نویسیم.



در تمام موارد فوق، تا قبل از نقطه هم ارزی کاتیون آزاد شده جایگزین  $\text{Ba}^{2+}$  اولیه شده و در نتیجه تغییرات تقریبی هدایت محلول به صورت نمودار مقابل بیان شده است.



بیشترین تغییرات شیب تا قبل از نقطه هم ارزی مربوط به استفاده از  $\text{Li}(\text{IO}_3)$  است. برای  $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ ,  $\text{Na}(\text{IO}_3)$  تغییرات قبل و بعد از هم ارزی مشابه است. و با توجه به در نظر گرفتن تمام

عوامل  $\text{Li}(\text{IO}_3)$  بهتر است.

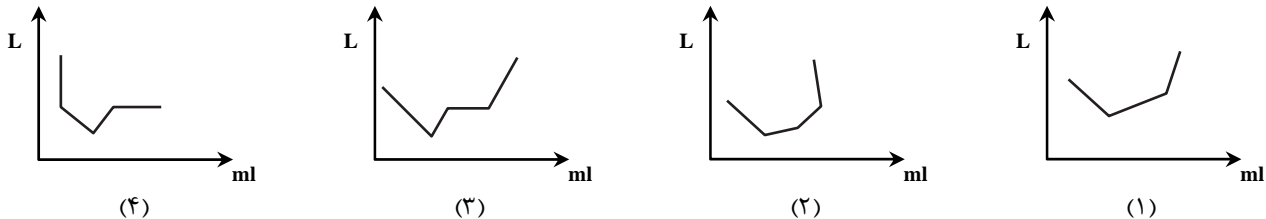
$$(1) \Delta\lambda = \lambda\text{Na}^+ - \lambda\text{Ba}^{2+} = 50/1 - 63/6 = -12/6$$

$$(2) \Delta\lambda = \lambda\text{Li}^+ - \lambda\text{Ba}^{2+} = 38/7 - 63/6 = -27/9$$

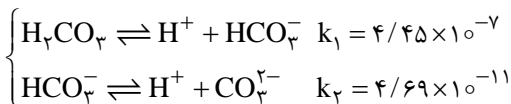
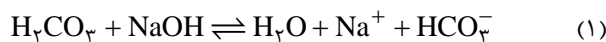
$$(3) \Delta\lambda = \lambda\text{H}^+ - \lambda\text{Ba}^{2+} > 0$$

$$(4) \Delta\lambda = \lambda\text{Mg}^{2+} - \lambda\text{Ba}^{2+} = 53/1 - 63/6 = -10/5$$

مثال ۲۰: منحنی تیتراسیون هدایت سنجی نمودار  $\text{HCl}$  و  $\text{H}_2\text{CO}_3$  توسط سود کدام است؟



پاسخ: گزینه «۲» ابتدا  $\text{HCl}$  تیتراسیون می‌گردد و با مصرف  $\text{H}^+$  هدایت محلول کاهش می‌یابد. بعد از نقطه هم ارزی اول نیز  $\text{H}_2\text{CO}_3$  تیتراسیون می‌گردد. با توجه به ثابت‌های تفکیک، گونه  $\text{H}_2\text{CO}_3$  تقریباً به صورت مولکولی در محلول حضور دارد و تأثیری بر هدایت محلول ندارد.



با توجه واکنش تیتراسیون (۱)، با حضور یونهای  $(\lambda_{\infty} = 44/5)\text{HCO}_3^-$ ,  $(\lambda_{\infty} = 50/1)\text{Na}^+$  و جایگزینی این یون‌ها به جای گونه مولکولی  $\text{H}_2\text{CO}_3$  بعد از نقطه هم‌ارزی اول، هدایت محلول با شیب ملایم افزایش می‌یابد. بعد از هم ارزی دوم و با شروع تیتراسیون  $\text{HCO}_3^-$  داریم:  $\text{HCO}_3^- + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$  با توجه به ثابت تفکیک بسیار کم  $\text{HCO}_3^-$ ، تولید  $\text{H}^+$  توسط آن بسیار ناچیز است و در نتیجه تیتراسیون و ورود یونهای  $(\lambda_{\infty} = 69/3)\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$  هدایت محلول مجدداً و این بار با شیب بیشتری افزایش می‌یابد. بعد از هم ارزی نیز در اثر افزودن  $\text{NaOH}$  به محلول جهش زیادی در هدایت آن به وجود می‌آید.



کلمه مثال ۲۱: در هدایت سنجی محلول  $(NH_4)_2SO_4$ ، تعیین نقطه پایان به وسیله کدامیک از معرف‌های زیر از دقت بالاتری برخوردار است؟

$$\lambda CH_3COO^- = 40, \lambda I^- = 77$$

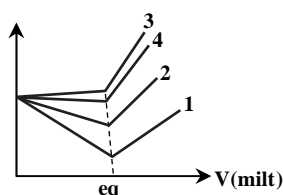
$$\lambda Cl^- = 75, \frac{1}{2}\lambda SO_4^{2-} = 80, \lambda NO_3^- = 71$$



پاسخ: گزینه «۴» مشابه مثالی که قبلاً حل شد، در اینجا نیز بیشترین دقت در تشخیص نقطه هم ارزی مربوط به گونه‌ای است که بیشترین تغییرات هدایت (شیب) را در حوالی نقطه هم ارزی به وجود آورد که این حالت مربوط به استفاده از  $Ba(OAc)_2$  می‌باشد زیرا که:



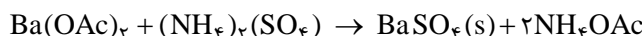
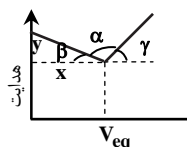
نمودار فوق به مقایسه منحنی‌های تیتراسیون به هنگام استفاده از تیترانت‌های مختلف می‌پردازد. همانطور که مشخص است بدست آوردن نقطه min (پایانی) در منحنی شماره ۱ آسانتر می‌باشد.



راه حل دقیق‌تر: مساله در مثال ۲۴، مشابه چنین مسئله‌ای حل شده است، در اینجا می‌خواهیم تا حل دقیق‌تر چنین مسائلی را از دیدگاه ریاضی بررسی کنیم.

برای حل دقیق مسئله به این ترتیب عمل می‌کنیم که از روی تغییرات هدایت محلول هر یک از تیتراسیون‌ها در حوالی نقطه هم ارزی به بررسی زوایای

$$\alpha \text{ و } \beta \text{ و } \gamma \text{ (میزان) می‌پردازیم.}$$



$$\text{ارزی قبل از هم ارزی } \Delta\lambda = \lambda OAc^- - \lambda SO_4^{2-} = 40 - 80 = -40 = y$$

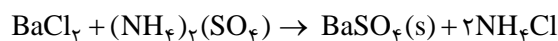
$$\text{ارزی بعد از هم ارزی } \Delta\lambda = \lambda OAc^- = 40 *$$

\* توجه: از آنجایی که یون  $Ba^{2+}$  در بین همه محلول‌های تیترانت مشترک است که وارد کردن مقدار هدایت آن صرف نظر شده است - اگر مقدار x در

$$\beta = \gamma = \text{Arctg } 40 = 88/57^\circ \Rightarrow \alpha = 2/186^\circ$$

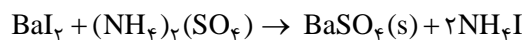
نمودار فوق برابر واحد فرض شود، خواهیم داشت:

به همین ترتیب برای سایر گزینه‌ها نیز خواهیم داشت:



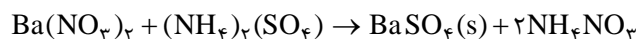
$$\text{ارزی قبل از هم ارزی } \Delta\lambda = \lambda Cl^- - \lambda SO_4^{2-} = 75 - 80 = -5 \text{ و } \Delta\lambda = 75 \text{ بعد از هم ارزی}$$

$$\beta = \text{Arctg } 5 = 78/7^\circ \text{ و } \gamma = \text{Arctg } 75 = 89/24^\circ \Rightarrow \alpha = 12/06^\circ$$



$$\text{ارزی قبل از هم ارزی } \lambda I^- - \frac{1}{2}\lambda SO_4^{2-} = 77 - 80 = -3, \Delta\lambda = 77 \text{ بعد از هم ارزی}$$

$$\beta = \text{Arctg } 3 = 71/56^\circ \text{ و } \gamma = \text{Arctg } 77 = 89/26^\circ \Rightarrow \alpha = 19/18^\circ$$



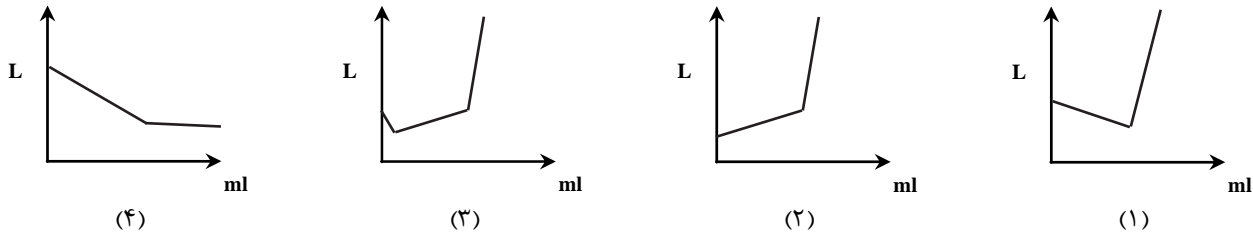
$$\text{ارزی قبل از هم ارزی } \Delta\lambda = \lambda NO_3^- - \lambda SO_4^{2-} = 71 - 80 = -9, \Delta\lambda = 71 \text{ بعد از هم ارزی}$$

$$\beta = \text{Arctg } 9 = 83/66^\circ \text{ و } \gamma = \text{Arctg } 71 = 89/2^\circ \Rightarrow \alpha = 7/14^\circ$$

با توجه به مقادیر  $\alpha$  و  $\beta$  و  $\gamma$  بدست آمده مربوط به هر یک از گزینه‌ها، واضح است که تشخیص نقطه پایانی در حالت استفاده از تیترانت  $Ba(OAc)_2$ ، از وضوح و دقت بالاتری برخوردار است.

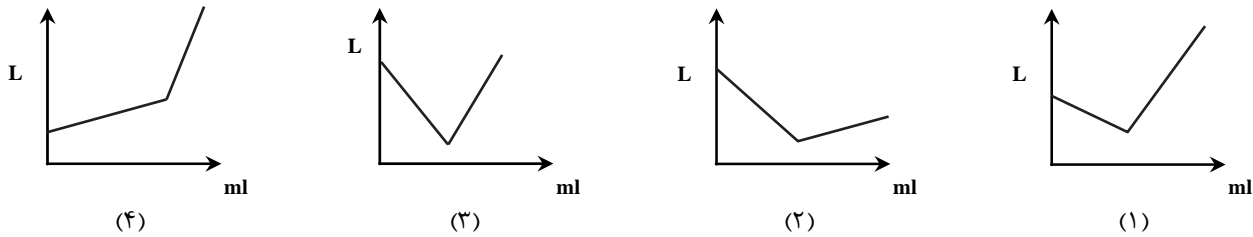
آزمون فصل پنجم

۱- نمودار تیتراسیون هدایت سنجی محلول  $10^{-2} M$  از استیک اسید توسط محلول سنجیده  $NaOH$  به کدام صورت خواهد بود؟

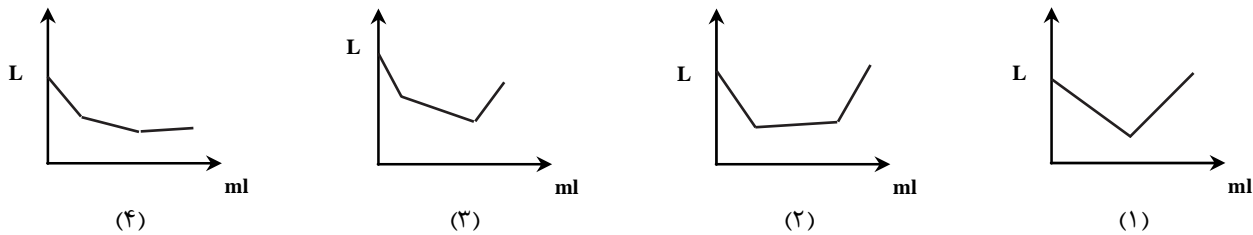


۲- نمودار تیتراسیون هدایت سنجی محلول  $0.1 M AgNO_3$  توسط محلول استاندارد کرومات پتاسیم به کدام صورت خواهد بود؟

$$\lambda_{Ag^+}^{\circ} = 61/9, \lambda_{K^+}^{\circ} = 73/5, \frac{1}{2}\lambda_{CrO_4^{2-}}^{\circ} = 72$$

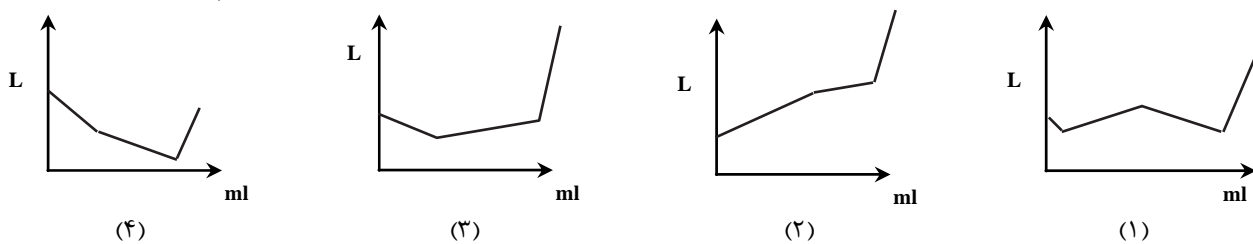


۳- نمودار تیتراسیون هدایت سنجی محلول حاوی اسید سولفوریک و اسید فرمیک توسط محلول استاندارد هیدروکسید باریم به کدام صورت خواهد بود؟



۴- نمودار تیتراسیون هدایت سنجی محلول حاوی مخلوط استیک اسید  $0.1 M$  و نیترات آمونیوم  $0.1 M$  توسط محلول استاندارد سود به کدام صورت خواهد بود؟

$$\lambda_{Na^+}^{\circ} = 50/1, \lambda_{NH_4^+}^{\circ} = 73/4$$



۵- وضوح نقطه پایانی در تیتراسیون هدایت سنجی یون  $Pb^{2+}$  با محلول استاندارد کدام یون راحت تر می باشد؟

یون	$H^+$	$Li^+$	$Na^+$	$\frac{1}{2}Pb^{2+}$	$F^-$	$NO_3^-$	$CN^-$	$Br^-$
$\lambda_{\circ}$	۳۵۰	۳۸/۷	۵۰/۱	۷۳	۵۵/۴	۷۱/۴	۵۶	۷۸/۳

(۱) لیتیم برماید (۲) سدیم برمید (۳) لیتیم فلوراید (۴) هیدروژن برمید

۶- مقدار هدایت اکی والان در رقت بی نهایت محلول  $0.2 M$  اسید ضعیف  $HA$  با ثابت تفکیک  $4.6 \times 10^{-5}$  کدام است؟

$$\lambda_{H^+}^{\circ} = 350, \lambda_A^{\circ} = 50/8$$

(۱) ۶/۱ (۲) ۱۲/۲ (۳) ۱۸/۷ (۴) ۵۰/۸



۷- مقاومت محلول  $0.5M$  از یک الکترولیت قوی با هدایت ویژه  $15 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  برابر  $95/2 \Omega$  می‌باشد. در صورتی که همین سل را از محلول  $0.2N$  یک اسید قوی پر کنیم، مقاومت  $142 \Omega$  را از خود نشان می‌دهد. هدایت اکی‌والان محلول اسید قوی چه مقداری خواهد بود؟

$$(1) \frac{312 \text{ cm}^2}{\text{eq}} \quad (2) \frac{352 \text{ cm}^2}{\text{eq}} \quad (3) \frac{414 \text{ cm}^2}{\text{eq}} \quad (4) \frac{503 \text{ cm}^2}{\text{eq}}$$

۸- حاصل ضرب حلالیت رسوب  $\text{MX}_2$  برابر  $5/2 \times 10^{-8}$  می‌باشد. هدایت ویژه محلول اشباع از این رسوب چه مقداری خواهد داشت؟

$$\frac{1}{4} \lambda_{\text{M}^{2+}}^{\circ} = 73, \lambda_{\text{X}^{-}}^{\circ} = 76/8$$

$$(1) 10^{-3} \text{ mho} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (2) 2/2 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (3) 7 \times 10^{-4} \text{ S/cm} \quad (4) 4/4 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

۹- جهت به دست آوردن ثابت تفکیک اسید ضعیف  $\text{HA}$ ، غلظت‌های مختلفی از این اسید تهیه شده و هدایت اکی‌والان مربوط به هر یک از غلظت‌ها توسط یک سل مخصوص هدایت سنجی اندازه‌گیری شد. نمودار هدایت اکی‌والان بر حسب  $\frac{1}{\sqrt{C}}$ ، خط مستقیمی با شیب  $3/44$  می‌دهد.

کدام یک از مقادیر زیر می‌تواند ثابت تفکیک اسید مربوطه باشد؟

$$\lambda_{\text{H}^{+}}^{\circ} = 35, \lambda_{\text{A}^{-}}^{\circ} = 45$$

$$(1) 1/8 \times 10^{-5} \quad (2) 7/6 \times 10^{-5} \quad (3) 3/2 \times 10^{-6} \quad (4) 8/4 \times 10^{-6}$$

۱۰- در مسأله قبل، درصد تفکیک اسید مورد نظر در محلول  $0.2M$  از این اسید چه مقداری خواهد بود؟

$$(1) 2\% \quad (2) 4\% \quad (3) 6\% \quad (4) 8\%$$



## پاسخنامه آزمون‌ها

## پاسخنامه آزمون فصل اول: «مقدمه‌ای بر الکتروشیمیایی»

۱- گزینه «۱»	۲- گزینه «۱»	۳- گزینه «۴»	۴- گزینه «۳»	۵- گزینه «۳»
۶- گزینه «۳»	۷- گزینه «۲»	۸- گزینه «۳»	۹- گزینه «۴»	۱۰- گزینه «۲»
۱۱- گزینه «۲»	۱۲- گزینه «۳»	۱۳- گزینه «۲»	۱۴- گزینه «۲»	۱۵- گزینه «۱»

## پاسخنامه آزمون فصل دوم: «پتانسیومتری»

۱- گزینه «۳»	۲- گزینه «۳»	۳- گزینه «۴»	۴- گزینه «۲»	۵- گزینه «۲»
۶- گزینه «۲»	۷- گزینه «۲»	۸- گزینه «۱»	۹- گزینه «۱»	۱۰- گزینه «۱»
۱۱- گزینه «۳»	۱۲- گزینه «۳»	۱۳- گزینه «۳»	۱۴- گزینه «۲»	۱۵- گزینه «۲»
۱۶- گزینه «۱»	۱۷- گزینه «۳»	۱۸- گزینه «۴»	۱۹- گزینه «۳»	۲۰- گزینه «۱»

## پاسخنامه آزمون فصل سوم: «روش‌های الکترولیز و کولومتری»

۱- گزینه «۱»	۲- گزینه «۱»	۳- گزینه «۳»	۴- گزینه «۴»	۵- گزینه «۲»
۶- گزینه «۴»	۷- گزینه «۱»	۸- گزینه «۱»	۹- گزینه «۴»	۱۰- گزینه «۳»

## پاسخنامه آزمون فصل چهارم: «ولتامتری»

۱- گزینه «۳»	۲- گزینه «۳»	۳- گزینه «۲»	۴- گزینه «۳»	۵- گزینه «۳»
۶- گزینه «۲»	۷- گزینه «۱»	۸- گزینه «۴»	۹- گزینه «۲»	۱۰- گزینه «۴»
۱۱- گزینه «۲»	۱۲- گزینه «۴»	۱۳- گزینه «۴»	۱۴- گزینه «۳»	۱۵- گزینه «۱»

## پاسخنامه آزمون فصل پنجم: «هدایت‌سنجی»

۱- گزینه «۲»	۲- گزینه «۲»	۳- گزینه «۲»	۴- گزینه «۱»	۵- گزینه «۱»
۶- گزینه «۳»	۷- گزینه «۴»	۸- گزینه «۳»	۹- گزینه «۲»	۱۰- گزینه «۳»



## بخش سوم: «شیمی تجزیه دستگاهی»

## فصل اول

## «مقدمه‌ای بر اصول شیمی تجزیه دستگاهی»

کله مثال ۱: با متوسط گیری جمعی از ۲۰۰ اسکن تکراری از یک طیف، نسبت  $\frac{S}{N}$  چند برابر شده است:

۱۶ (۴)

۱۴ (۳)

۱۲ (۲)

۱۰ (۱)

پاسخ: گزینه «۳» طبق رابطه  $(\frac{S'}{N'}) = \sqrt{\frac{n'}{n}} (\frac{S}{N})$ ، در صورتی که  $\frac{n'}{n} = ۲۰۰$  باشد، خواهیم داشت:

$$(\frac{S'}{N'}) = \sqrt{۲۰۰} (\frac{S}{N}) \Rightarrow (\frac{S'}{N'}) = ۱۴/۱۴ (\frac{S}{N}) = ۱۴ (\frac{S}{N})$$

کله مثال ۲: سرعت نور در خلاء بیشتر از سرعت نور در هواست، فرکانس نور در خلاء از فرکانس آنها در هوا:

(۲) بیشتر است.

(۱) کمتر است.

(۴) بستگی به طول موج نور، جواب متفاوت خواهد بود.

(۳) برابر است.

پاسخ: گزینه «۳» فرکانس نور از ویژگی‌های منبع است، و با عبور از محیطی به محیط دیگر ثابت باقی می‌ماند.

کله مثال ۳: پرتوی از نور با زاویه  $۶۰^\circ$  درجه نسبت به خط عمود، از محیطی با ضریب شکست  $۱/۲$  وارد محیط دیگری می‌شود. اگر زاویه پرتو نور در محیط جدید نسبت به خط عمود برابر  $۳۰^\circ$  درجه باشد، ضریب شکست محیط دوم، کدام است؟

۲/۵۲ (۴)

۱/۴۴ (۳)

۲/۰۷ (۲)

۱/۶۵ (۱)

پاسخ: گزینه «۲» با استفاده از قانون اسنل خواهیم داشت:

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{\eta_2}{\eta_1}, \theta_1 = ۶۰^\circ, \theta_2 = ۳۰^\circ, \eta_1 = ۱/۲ \Rightarrow \frac{\sin ۶۰^\circ}{\sin ۳۰^\circ} = \frac{\eta_2}{\eta_1} \Rightarrow \eta_2 = \left( \frac{۱/۲ \times \sqrt{۳}}{۱/۲} \right) = ۲/۰۷۶$$

کله مثال ۴: در صورتی که پرتوی از تابش عمود فرودی از محیطی با ضریب شکست  $۱/۲$  به محیطی با ضریب شکست  $۱/۴۵$  وارد شود، چند درصد از تابش فرودی در فصل مشترک بین دو محیط بازتاب می‌گردد؟

۰/۵٪ (۴)

۰/۹٪ (۳)

۱/۳٪ (۲)

۱/۸٪ (۱)

پاسخ: گزینه «۳»

$$\frac{I_r}{I_o} = \frac{(\eta_2 - \eta_1)^2}{(\eta_2 + \eta_1)^2} = \frac{(1/45 - 1/2)^2}{(1/45 + 1/2)^2} = \frac{(0/25)^2}{(2/65)^2} = \frac{6/025 \times 10^{-2}}{7/02} \Rightarrow \frac{I_r}{I_o} = 0/9 \times 10^{-2}, \quad \% \frac{I_r}{I_o} = 0/9\%$$

کله مثال ۵: از یک صافی تداخلی که ضریب شکست لایه دی الکتریک آن برابر  $۱/۲$  می‌باشد، برای جدا کردن طول موجی در نوار طیفی فلز منبزم استفاده شده است. اگر ضخامت لایه دی الکتریک برابر  $۰/۲۱$  میکرومتر باشد، کدامیک از طول موج‌های زیر را می‌توان جدا کرد؟ (پراش در مرتبه اول رخ داده است)

۳۵۰ nm (۴)

۵/۰۴ μm (۳)

۵۰۴ nm (۲)

۳/۵۰ μm (۱)

پاسخ: گزینه «۲»

$$\lambda = \frac{۲.t.\eta}{N}, \quad t = 0/21 \times 10^{-6} \text{ m}, \quad \eta = 1/2, \quad N = 1 \Rightarrow \lambda = \frac{۲(0/21 \times 10^{-6})(1/2)}{1} = 0/504 \times 10^{-6} \text{ m} = 504 \text{ nm}$$

کجه مثال ۶: برای آنکه بتوان با استفاده از یک فیلتر تداخلی با ضریب شکست  $1/15$ ، طول موج  $400$  نانومتر از یک پرتو تابیده شده را در مرتبه ۲ جدا کرد، ضخامت لایه دی الکتریک باید چند میکرومتر باشد؟

(۱)  $0/348$  (۲)  $0/800$  (۳)  $0/425$  (۴)  $2/875$

پاسخ: گزینه «۱»   $\lambda = \frac{2.t.\eta}{N} \Rightarrow t = \frac{\lambda.N}{2.\eta}$  ,  $\lambda = 400\text{nm} = 0/4\mu\text{m}$  ,  $N = 2$  ,  $\eta = 1/15 \Rightarrow t = \frac{(0/4\mu\text{m})(2)}{2(1/15)} = 0/348\mu\text{m}$

کجه مثال ۷: از تکفامسازی با طول کانونی  $2/5\text{cm}$  که مجهز به یک توری پلکانی با طول  $1\text{mm}$  است، برای جداسازی طول موج خاصی استفاده شده است. در صورتی که تعداد شکاف‌های این تکفامساز برابر  $2000$  باشد، پاشندگی خطی وارون این تکفامساز برای مرتبه ۱ کدام است؟

(۱)  $2/5 \frac{\text{nm}}{\text{mm}}$  (۲)  $5 \frac{\text{nm}}{\text{mm}}$  (۳)  $10 \frac{\text{nm}}{\text{mm}}$  (۴)  $20 \frac{\text{nm}}{\text{mm}}$

پاسخ: گزینه «۴» با توجه به رابطه پاشندگی خطی وارون، خواهیم داشت.

$D^{-1} = \frac{d}{n.F}$  ,  $d = \frac{L}{N} = \frac{10^{-3}\text{m}}{2000} = 5 \times 10^{-7}\text{m}$  ,  $n = 1$  ,  $F = 2/5\text{cm} = 25\text{mm} \Rightarrow D^{-1} = \frac{5 \times 10^{-7}\text{m}}{1 \times 25\text{mm}} = 2 \times 10^{-8} \frac{\text{m}}{\text{mm}} = 20 \frac{\text{nm}}{\text{mm}}$

کجه مثال ۸: کدامیک از عبارات زیر صحیح می‌باشد؟

- (۱) در منشور اساس پخش تشعشع بر تداخل امواج استوار است و جنس منشور دخالتی در پخش تشعشع ندارد.
- (۲) در شبکه تشعشعات به دلیل دو بار شکسته شدن از یکدیگر جدا می‌گردند و جنس شبکه در پخش تشعشع اثر مستقیم دارد.
- (۳) در فیلترهای تداخلی پخش تشعشعات بر اساس تداخل امواج استوار است و جنس ماده دی الکتریک تأثیری بر پخش تشعشع ندارد.
- (۴) در فیلترهای رنگی اساس جداسازی پرتوها بر جذب انتخابی امواج استوار است.

پاسخ: گزینه «۴» در منشور، پاشندگی در نتیجه شکست پرتو نور بوده و جنس منشور در آن دخالت دارد. در شبکه یا grating، پراش پرتوها سبب جداسازی آنها می‌شود و جنس شبکه در جداسازی طول موج‌ها تأثیری ندارد. به دلیل وابستگی ضریب شکست فیلترها به جنس آنها، جنس فیلترها در پخش تشعشعات تأثیر دارد. در فیلترهای رنگی اساس جداسازی پرتوها بر جذب انتخابی امواج استوار است.

کجه مثال ۹: قدرت تفکیک تکفامسازی در مرتبه دوم پراش، برابر  $5000$  می‌باشد. طول این تکفامساز در صورتی که پاشندگی خطی وارون آن برابر

$1/8 \left( \frac{\text{nm}}{\text{mm}} \right)$  و طول کانون آن برابر  $2/5\text{cm}$  باشد، کدام است؟

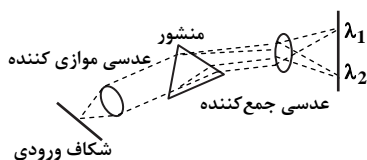
(۱)  $4/50\text{mm}$  (۲)  $0/225\text{mm}$  (۳)  $2/25\text{mm}$  (۴)  $0/450\text{mm}$

پاسخ: گزینه «۲»   $R = n.N \Rightarrow N = \frac{R}{n} = \frac{5000}{2} = 2500$

$D^{-1} = \frac{d}{n.F} \Rightarrow d = D^{-1}.n.F = 1/8 \left( \frac{\text{nm}}{\text{mm}} \right) \times 2 \times 2/5\text{cm} \times \frac{10\text{mm}}{1\text{cm}} = 90\text{nm}$

طول تکفامساز  $L = N.d = 2500 \times 90\text{nm} = 225000\text{nm} = 0/225\text{mm}$

کجه مثال ۱۰: نمای کلی یک واحد مونوکروماتور به صورت زیر است. کدامیک از جملات زیر در مورد نحوه کار اجزاء مونوکروماتور صحیح نیست؟



(۱) هر چه شکاف خروجی بسته تر شود، جداسازی بالا می‌رود اما شدت نور کاهش می‌یابد.

(۲) عدسی‌ها در کار جدا کردن طول موج‌ها از هم دخالت مستقیم ندارند.

(۳) شکاف ورودی برای کنترل طول موج نور تابیده شده است.

(۴) قدرت پراکنده کنندگی منشور بستگی به تغییرات ضریب شکست آن با طول موج دارد.

پاسخ: گزینه «۳» شکاف ورودی تکفامساز به منظور کنترل شدت تابش فرودی استفاده می‌گردد نه کنترل طول موج پرتو تابیده شده. برای کنترل طول موج خروجی از شکاف خروجی استفاده می‌شود.



کج مثال ۱۱: با افزایش پهنای شکاف تکفامساز:

- (۱) شدت نور رسیده به آشکارساز افزایش می‌یابد.  
 (۲) قدرت جداکنندگی تکفامساز افزایش می‌یابد.  
 (۳) قدرت جداکنندگی تکفامساز کم می‌شود.  
 (۴) پاسخ‌های ۱ و ۳ هر دو درست است.

پاسخ: گزینه «۴»

کج مثال ۱۲: کدامیک از جملات زیر در مورد اجزاء تشکیل دهنده مونوکروماتورهای مورد استفاده در دستگاه‌های اندازه‌گیری جذب صحیح نمی‌باشد؟

- (۱) انتخاب عرض شکاف خروجی مونوکروماتور بستگی به حساسیت دتکتور مورد استفاده دارد.  
 (۲) قدرت تفکیک مونوکروماتور مستقل از جنس منشور بکار رفته بوده و تنها بستگی به ابعاد هندسی آن دارد.  
 (۳) شکاف ورودی مونوکروماتور به عنوان منبعی از تابش باریک و کنترل شده عمل می‌کند.  
 (۴) قدرت تفکیک مونوکروماتور بستگی مستقیم به پراکندگی زاویه‌ای منشور و عرض شکاف خروجی دارد.  
 پاسخ: گزینه «۲» جنس منشور در قدرت تفکیک آن برای گستره‌ای از طول موج‌ها تأثیر دارد. زیرا ضرایب شکست نور برای طول موج خاص، به جنس ماده به کار رفته در ساخت منشور بستگی دارد.

کج مثال ۱۳: پاشندگی خطی یک مونوکروماتور توری دار برابر  $\frac{1}{2} \frac{\text{nm}}{\text{mm}}$  می‌باشد. در صورتی که از این مونوکروماتور برای جدا کردن کامل دو خط

طیفی  $645/2 \text{ nm}$  و  $645/8 \text{ nm}$  که مربوط به فلز سدیم است، استفاده گردد، پهنای شکاف مورد نیاز مونوکروماتور کدام است؟

- (۱)  $0/25 \text{ mm}$  (۲)  $0/50 \text{ mm}$  (۳)  $0/36 \text{ mm}$  (۴)  $0/72 \text{ mm}$

پاسخ: گزینه «۱» برای جداسازی کامل دو طول موج، عرض نوار مؤثر  $\Delta\lambda_{\text{eff}}$  برابر نصف تفاوت در دو طول موج باشد.

$$\Delta\lambda_{\text{eff}} = \frac{1}{2}(645/8 \text{ nm} - 645/2 \text{ nm}) = 0/3 \text{ nm}$$

$$\Delta\lambda_{\text{eff}} = W.D^{-1} \Rightarrow W = \frac{\Delta\lambda_{\text{eff}}}{D^{-1}} = \frac{0/3 \text{ nm}}{1/2 \frac{\text{nm}}{\text{mm}}} = 0/25 \text{ mm}$$

و پهنای شکاف  $W^{-1}$  در این عرض از نوار مؤثر برابر است با:

کج مثال ۱۴: در آنالیز کیفی و کمی، عرض شکاف تکفامساز به ترتیب به کدام صورت است؟

- (۱) پهن، باریک (۲) پهن، پهن (۳) باریک، پهن (۴) باریک، باریک

پاسخ: گزینه «۳»

کج مثال ۱۵: از تکفامساز به طول  $1 \text{ mm}$  و پهنای شکاف  $0/5 \text{ mm}$  برای تفکیک کامل دو خط طیفی از عنصر Ca با طول موج‌های  $348/2 \text{ nm}$  و

$348/0 \text{ nm}$  استفاده شده است. در صورتی که طول کانونی این تکفامساز برابر  $6 \text{ cm}$  باشد، تعداد شیارهای تکفامساز کدام است؟ (پراش در مرتبه اول رخ داده است)

- (۱)  $2/49 \times 10^5$  (۲)  $1/66 \times 10^5$  (۳)  $4/2 \times 10^4$  (۴)  $8/3 \times 10^4$

پاسخ: گزینه «۴» در ابتدا، با استفاده از رابطه  $\Delta\lambda_{\text{eff}} = W.D^{-1}$  پاشندگی خطی وارون را برای تکفامساز مورد نظر محاسبه می‌کنیم.

$$\Delta\lambda_{\text{eff}} = \frac{1}{2}(\lambda_2 - \lambda_1) = \frac{1}{2}(348/2 \text{ nm} - 348/0 \text{ nm}) = 0/1 \text{ nm}, \quad D^{-1} = \frac{\Delta\lambda_{\text{eff}}}{W} = \frac{0/1 \text{ nm}}{0/5 \text{ mm}} = 0/2 \left(\frac{\text{nm}}{\text{mm}}\right)$$

در این مرحله با استفاده از  $D^{-1}$ ، مقدار فاصله بین شیارها (d) را محاسبه کرده و در نهایت، تعداد شکاف را با توجه به طول تکفامساز، محاسبه می‌کنیم.

$$D^{-1} = \frac{d}{n.F} \Rightarrow d = n.F.D^{-1} = 1 \times 6 \text{ cm} \times \frac{10 \text{ mm}}{1 \text{ cm}} \times 0/2 \frac{\text{nm}}{\text{mm}} = 12 \text{ nm}$$

$$N = \frac{L}{d} = \frac{1 \text{ mm}}{12 \text{ nm}} \times \frac{10^6 \text{ nm}}{1 \text{ mm}} = 83333 = 8/3 \times 10^4$$

(سراسری ۷۷)

کدام مثال ۱۶: در کدام مورد حد تشخیص (Detection limit) کاهش می‌یابد؟

- (۱) افزایش S/N (۲) افزایش حساسیت (۳) کاهش S/N (۴) کاهش حساسیت

پاسخ: گزینه «۱» هر چه نسبت سیگنال به نویز افزایش یابد، حد تشخیص بهبود می‌یابد (کاهش می‌یابد) یعنی می‌توان غلظت‌های کمتری را اندازه‌گیری کرد.

(سراسری ۸۵)

کدام مثال ۱۷: با استفاده از اثرات غیر خطی لیزری توان کدام مورد آن را دو برابر کرد؟

- (۱) اختلاف فاز (۲) شدت (۳) فرکانس (۴) طول موج

پاسخ: گزینه «۳» با استفاده از اثرات غیر خطی لیزر می‌توان فرکانس آن را دو برابر کرد و یا عبارتی دیگر طول موج آن را نصف کرد. پرتوهای تابش لیزر با همدیگر هم فاز هستند و در صورتی که اختلاف فاز داشته باشند همدوست نیستند و یکی از شرایط لیزر را از دست می‌دهند. شدت تابش لیزر به اثرات غیر خطی مرتبط نیست.

(آزاد ۸۵)

کدام مثال ۱۸: کدام یک از موارد زیر تشکیل دهنده اساس یک پرتولیزری است؟

- (۱) نشر خود به خود (۲) نشر فعال شده (۳) نشر فسفرسانس (۴) نشر فلورسانس

پاسخ: گزینه «۲» در لیزرها، اساس تشکیل پرتوهای لیزر، مربوط به نشر فعال شده (القائی) است که حاصل آن تولید پرتوهایی هم فاز و هم جهت (همدوس) با تابش فرودی است که لیزر نامیده می‌شوند.

(آزاد ۸۵)

کدام مثال ۱۹: در طیف نسبت  $\frac{S}{N} = ۸$  است. برای بهبود این کمیت به ۲۵ چند طیف را باید میانگین‌گیری کرد؟

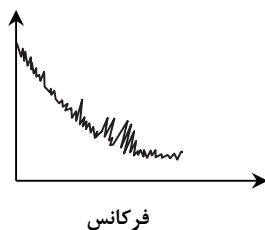
- (۱) ۹ (۲) ۱۰ (۳) ۵ (۴) ۳

پاسخ: گزینه «۲» برای متوسط‌گیری جمعی خواهیم داشت:

$$\left(\frac{S}{N}\right)' = \sqrt{\frac{n'}{n}} \left(\frac{S}{N}\right)_1 \Rightarrow ۲۵ = \sqrt{\frac{n'}{۱}} (۸) \Rightarrow n' = ۱۰$$

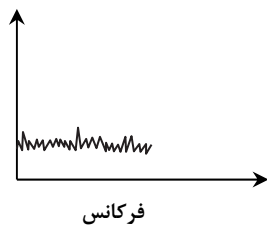


## آزمون فصل اول



۱- نمودار مقابل مربوط به حضور کدام یک از انواع نویزهای زیر می‌باشد؟

- (۱) نویز فلیکر
- (۲) نویز گرمایی
- (۳) نویز محیطی
- (۴) نویز پرتابی



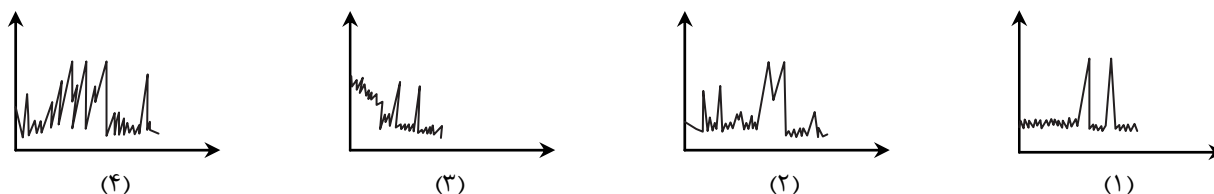
۲- نمودار مقابل مربوط به حضور کدام یک از انواع نویزهای زیر می‌باشد؟

- (۱) نویز لرزشی
- (۲) نویز گرمایی
- (۳) نویز پرتابی
- (۴) نویز محیطی

۳- .....، نویزی است که معمولاً در محل اتصالات pn در دیودها اتفاق افتاده و ناشی از نشر تصادفی الکترون‌ها است.

- (۱) جانسون نویز
- (۲) نویز پرتابی
- (۳) نویز لرزشی
- (۴) نویز صورتی

۴- در کدام یک از حالات زیر حساسیت اندازه‌گیری بیشتر می‌باشد؟



۵- جهت آنالیز پیک‌های جذبی یک ترکیب آلی در یک دستگاه FT-IR، در صورتی که تعداد  $2 \times 10^4$  اندازه‌گیری احتیاج باشد تا نسبت  $\frac{S}{N}$  به

$2 \times 10^4$  برسد، چه تعداد اندازه‌گیری دیگر لازم خواهد بود تا این نسبت را به  $4 \times 10^4$  ارتقاء داد؟

- (۱)  $2 \times 10^4$
- (۲)  $4 \times 10^4$
- (۳)  $6 \times 10^4$
- (۴)  $8 \times 10^4$

۶- کدام یک از عبارات زیر صحیح می‌باشد؟

- (۱) در اثر افزایش حساسیت، نسبت  $\frac{S}{N}$  افزایش می‌یابد.
- (۲) در اثر افزایش نسبت  $\frac{S}{N}$ ، حد تشخیص روش کاهش می‌یابد.
- (۳) با کاهش غلظت گونه، مقدار نویز کاهش می‌یابد.
- (۴) موارد «۱» و «۲»

۷- کدام یک از انواع نویزهای زیر را می‌توان با کاهش دما، کاهش داد؟

- (۱) جانسون نویز
- (۲) نویز پرتابی
- (۳) نویز لرزشی
- (۴) نویز صورتی

۸- پرتوی از نور با زاویه  $60^\circ$  درجه نسبت به خط افق، از محیطی با ضریب شکست  $1/4$  وارد محیط دیگری می‌شود. در صورتی طول موج پرتو نور در محیط دوم به  $\frac{4}{3}$  برابر مقدار خود برسد، زاویه پرتو نور نسبت به خط افق در محیط جدید برابر است با:

$$\text{Arc sin } \frac{1}{4} = 23/6^\circ, \text{ Arc sin } \frac{1}{7} = 44/2^\circ$$

- (۱)  $66/4^\circ$
- (۲)  $44/2^\circ$
- (۳)  $30/2^\circ$
- (۴)  $23/6^\circ$

۹- در صورتی که پرتوی از تابش عمودی فرودی از محیطی با ضریب شکست  $1/4$  به محیطی با ضریب شکست  $1/10$  وارد شود، چند درصد از تابش فرودی از فصل مشترک دو محیط عبور می‌کند؟

- (۱)  $2/37\%$
- (۲)  $23/7\%$
- (۳)  $9/76\%$
- (۴)  $97/6\%$

۱۰- کدام مرحله (مراحل) از عملکرد لیزر، منجر به ایجاد تابش تکفام ناهمدوس می‌شود؟

- (۱) دمش
- (۲) نشر خود به خودی
- (۳) نشر القائی
- (۴) موارد ۱ و ۲

۱۱- به منظور جدا کردن طول موج خط D سدیم ( $5890 \text{ \AA}$ ) در مرتبه پراش اول، از یک صافی تداخلی که ضریب شکست لایه دی‌الکتریک آن برابر  $1/178$  می‌باشد، استفاده شده است. ضخامت ماده دی‌الکتریک قرار گرفته بین فیلم‌های فلزی برابر است با:

- (۱)  $5 \mu\text{m}$
- (۲)  $0/5 \mu\text{m}$
- (۳)  $0/25 \mu\text{m}$
- (۴)  $2/5 \mu\text{m}$

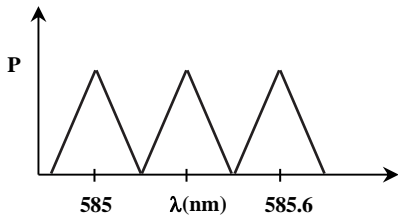
۱۲- پاشندگی خطی وارون یک تکفامساز که مجهز به یک توری پلکانی با  $2500$  شکاف در هر میلی لیتر می باشد، برابر  $10 \frac{\text{nm}}{\text{mm}}$  در مرتبه پراش دوم است. طول صفحه کانونی این تکفامساز برابر است با:

- (۱)  $4 \text{ cm}$  (۲)  $4 \text{ cm}$  (۳)  $6 \text{ cm}$  (۴)  $6 \text{ cm}$

۱۳- در صورتی که قدرت جمع کنندگی یک عدسی به کار رفته در یک تکفامساز با فاصله کانونی  $4/5 \text{ cm}$  برابر  $16$  باشد، قطر عدسی مذکور برابر است با:

- (۱)  $6 \text{ cm}$  (۲)  $1/8 \text{ cm}$  (۳)  $4/2 \text{ cm}$  (۴)  $28/125 \text{ cm}$

۱۴- تصویر مقابل مربوط به توان تابشی خارج شده از یک مونوکروماتور با پاشندگی خطی وارون  $4 \frac{\text{nm}}{\text{mm}}$  می باشد. عرض شکاف مونوکروماتور مربوطه، کدام یک از مقادیر زیر می تواند باشد؟



- (۱)  $1/5 \text{ mm}$   
(۲)  $1/15 \text{ mm}$   
(۳)  $1/75 \text{ mm}$   
(۴)  $1/75 \text{ mm}$

۱۵- پاشندگی خطی یک مونوکروماتور برابر  $625 \frac{\text{nm}}{\text{mm}}$  می باشد. در صورتی که عرض شکاف مونوکروماتور مذکور برابر  $5 \text{ mm}$  باشد، امکان جداسازی کدام یک از طول موج های زیر وجود دارد؟

- (۱)  $443/6 \text{ nm}$  ,  $443/1 \text{ nm}$  (۲)  $571/1 \text{ nm}$  ,  $570/2 \text{ nm}$  (۳)  $686/2 \text{ nm}$  ,  $685/4 \text{ nm}$  (۴)  $233/6 \text{ nm}$  ,  $232/0 \text{ nm}$

۱۶- تکفامساز با طول کانونی  $4 \text{ cm}$  که برای جداسازی کامل خطوط طیفی عنصر X با طول موج های  $686/1 \text{ nm}$  و  $685/6 \text{ nm}$  در مرتبه پراش دوم به کار رفته است، دارای تعداد  $2200$  شیار بر هر میلی متر است. عرض شکاف تکفامساز مربوطه برابر است با:

- (۱)  $2 \text{ mm}$  (۲)  $125 \text{ mm}$  (۳)  $614 \text{ mm}$  (۴)  $215 \text{ mm}$

۱۷- کدام ترتیب در رابطه با افزایش حساسیت آشکارسازهای زیر درست می باشد؟

PMT فوتودیود سیلیسیمی فوتولوله خلاء فوتولتانی

- (۱)  $4 > 2 > 3 > 1$  (۲)  $4 > 3 > 1 > 2$  (۳)  $4 > 3 > 2 > 1$  (۴)  $3 > 4 > 1 > 2$

۱۸- پراکندگی زاویه ای در یک منشور، به کدام یک از عوامل زیر بستگی ندارد؟

- (۱) جنس ماده سازنده منشور (۲) شکل منشور (۳) طول موج مورد آنالیز (۴) هیچ کدام

۱۹- کدام یک از موارد زیر صحیح می باشد؟

- (۱) دمای کوری، دمایی است که در آن بلور پیزوالکتریک به ماکزیمم قطبش خود می رسد.  
(۲) به طور کلی آشکارسازهای گرمایی دارای حساسیت کمتری از آشکارسازهای فوتونی اند.  
(۳) بولتومتر، نوعی دماسنج مقاومتی است که جنس فلز به کار رفته در آن از نوع نیم رسانا است.  
(۴) در فتومترها از شبکه به عنوان طول موج گزین استفاده می شود.

۲۰- در یک آشکارساز PMT، به ازاء یک فوتون ورودی، تقریباً  $10^7$  الکترون به وجود آمده است. حداکثر تعداد دی نودهای به کار رفته در این PMT برابر است با:

- (۱)  $23$  (۲)  $30$  (۳)  $16$  (۴)  $14$



## فصل دوم

### «اسپکتر و سکوی اتمی»

کج مثال ۱: کدام یک از عوامل زیر بیشترین تأثیر را بر روی پهن شدگی خطوط طیفی اتمی دارد؟

- (۱) پهن شدگی طبیعی (۲) پهن شدگی داپلری (۳) پهن شدگی طبیعی و فشاری (۴) پهن شدگی داپلری و فشاری
- پاسخ: گزینه «۴»

کج مثال ۲: اگر عمر اولین حالت برانگیخته اتمی برابر با  $10^{-8}$  ثانیه باشد پهنای طبیعی (عدم قطعیت) خطی که از انتقال بین این حالت و حالت پایه حاصل می‌شود برابر چند Hz می‌باشد؟

- (۱)  $10^8$  (۲)  $10^{-8}$  (۳)  $1/59 \times 10^{-7}$  (۴)  $1/59 \times 10^7$
- پاسخ: گزینه «۴» بر اساس رابطه  $\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\Delta t}$  که در آن  $\Delta t$  طول عمر حالت برانگیخته است، خواهیم داشت:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi \times 10^{-8}} = 1/59 \times 10^7 \text{ Hz}$$

کج مثال ۳: پهن شدگی داپلری با ..... و ..... افزایش می‌یابد.

- (۱) افزایش دما - افزایش جرم مولکولی (۲) افزایش دما - کاهش جرم مولکولی  
(۳) کاهش دما - افزایش جرم مولکولی (۴) کاهش دما - کاهش جرم مولکولی
- پاسخ: گزینه «۲» پهن شدگی داپلری با افزایش دما و کاهش جرم مولکولی افزایش می‌یابد.

کج مثال ۴: طیف نشر اتمی سدیم با یک طیف نگار نشری حساس ثبت شده است. در این طیف، دو خط نشری بسیار نزدیک به هم در  $5890 \text{ \AA}$  و  $5896 \text{ \AA}$  مربوط به انتقال  $3P \rightarrow 3S$  مشاهده می‌شود. دلیل مشاهده دو خط به جای یک خط نشری چیست؟

- (۱) پدیده جفت شدن (کوپلاژ) اسپین - مدار (۲) دمای زیاد از حد شعله و اثر داپلر ناشی از آن  
(۳) وجود مقدار جزئی پتاسیم به صورت ناخالصی در نمونه (۴) وجود نوفه (نویز) در آشکار ساز دستگاه
- پاسخ: گزینه «۱» پدیده کوپلاژ اسپین - مدار (اسپین - اوربیتال) موجب شکافتگی تراز  $P$  و امکان به وجود آمدن حالت‌های Singlet و Triplet می‌شود که در نتیجه آن دو خط با انرژی بسیار نزدیک به هم در انتقال  $3S$  به  $3P$  فلز سدیم مشاهده می‌گردد.

کج مثال ۵: کدام یک از عبارات زیر صحیح می‌باشد؟

- (۱) اثر پهن شدگی داپلری معمولاً در طیف‌های جذبی بیشتر از طیف‌های نشری است.  
(۲) پهن شدگی در حالتی که  $\theta = 180^\circ$  است، نسبت به حالتی که  $\theta = 0^\circ$  است بیشتر می‌باشد. ( $\theta$  زاویه بین اتم مورد نظر و آشکار ساز می‌باشد).  
(۳) پهن شدگی فشاری ناشی از تغییرات به وجود آمده در ترازهای انرژی است.  
(۴) پهن شدگی طبیعی، بیشترین سهم را در پهن شدن خطوط طیفی دارد.
- پاسخ: گزینه «۳» میزان پهن شدگی داپلری در طیف‌های نشری به دلیل بالاتر بودن دما نسبت به طیف‌های جذبی بیشتر است. میزان پهن شدگی داپلری در حالت  $\theta = 180^\circ$ ،  $\theta = 0^\circ$  بیشترین و در حالت  $\theta = 90^\circ$  کمترین مقدار است. پهن شدگی فشاری نیز بیشترین سهم را در پهن شدگی خطوط طیفی اتمی دارد.

کج مثال ۶: کدام یک از مه‌پاش‌های بادی زیر برای مه‌پاشی نمونه‌ای که شامل ذرات معلق است، مناسب‌تر می‌باشد؟

- (۱) لوله‌های هم مرکز (۲) دیسک تخلخل (۳) باینگتون (۴) لوله‌های متقاطع
- پاسخ: گزینه «۳» مشکل مسدود شدن لوله‌ها در مه‌پاش باینگتون وجود ندارد و در نتیجه برای مه‌پاشی نمونه‌های دوغابی و حاوی ذرات معلق مناسب‌ترند.



کج مثال ۷: شعله در اسپکترومتری جذب اتمی:

- (۱) نمونه را فقط خشک می کند  
 (۲) نمونه را تبدیل به بخار اتمی می کند  
 (۳) تمام نمونه را یونیزه می کند  
 (۴) نمونه را تبدیل به خاکستر کرده و اجسام آلی آن را از بین می برد
- پاسخ: گزینه «۲»

کج مثال ۸: در کدام ناحیه از شعله، بیشترین راندمان فرآیند اتم سازی وجود خواهد داشت؟

- (۱) ناحیه مخروط داخلی  
 (۲) ناحیه مخروط میانی  
 (۳) ناحیه مخروط خارجی  
 (۴) ناحیه مخروط خارجی و داخلی
- پاسخ: گزینه «۱» ناحیه مخروط داخلی، غنی از اتم های آزاد می باشد.

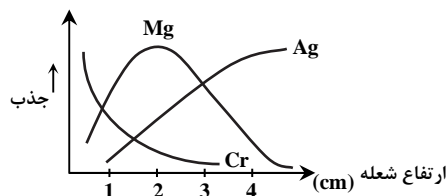
کج مثال ۹: در کدام ناحیه از شعله، بیشترین میزان اکسیدهای پایدار از نمونه تشکیل می گردد؟

- (۱) ناحیه مخروط داخلی  
 (۲) ناحیه مخروط میانی  
 (۳) ناحیه مخروط خارجی  
 (۴) ناحیه مخروط خارجی و داخلی
- پاسخ: گزینه «۳» در ناحیه مخروط خارجی، اتم های تولید شده از نمونه به اکسیدهای پایدار مولکولی تبدیل و وارد محیط می شوند.

کج مثال ۱۰: کدام یک از مشعل های زیر برای آنالیز محلولی که شامل مخلوطی از سدیم و پتاسیم است، مناسب تر است؟

- (۱) استیلن - هوا  
 (۲) هیدروژن - اکسیژن  
 (۳) گاز طبیعی هوا  
 (۴) گاز طبیعی - اکسیژن
- پاسخ: گزینه «۳» برای آنالیز فلزات قلیایی از شعله های با دمای پایین تر نظیر گاز طبیعی - هوا استفاده می گردد. در دمای بالاتر شعله ها، فلزات قلیایی به راحتی یونیزه شده و راندمان اتمی شدن کاهش می یابد.

کج مثال ۱۱: در کدام ارتفاع از شعله آنالیز گونه Mg با خطای کمتری مواجه است؟



- (۱) ۱ cm  
 (۲) ۲ cm  
 (۳) ۳ cm  
 (۴) ۴ cm

- پاسخ: گزینه «۲» ارتفاع مناسب شعله برای مطالعات اسپکتروسکوپی جذب اتمی، ارتفاعی است که در آن ارتفاع جذب بیشترین مقدار را داراست. برای فلز منیزیم بیشترین مقدار جذب در ارتفاع ۲ cm اتفاق می افتد.

کج مثال ۱۲: در اسپکتروسکوپی جذب اتمی فلز منیزیم با استفاده از اتم ساز شعله، مقدار جذب ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد. این پدیده ها به ترتیب مربوطند به:

- (۱) افزایش غلظت رادیکال های آزاد - افزایش غلظت اتم ها  
 (۲) کاهش غلظت اکسیدهای پایدار مولکولی - افزایش غلظت اکسیدهای پایدار مولکولی  
 (۳) افزایش غلظت اتم ها - افزایش غلظت اکسیدهای پایدار مولکولی  
 (۴) افزایش غلظت اتم ها - افزایش غلظت رادیکال های آزاد
- پاسخ: گزینه «۳» با افزایش غلظت اتم های آزاد نمونه، میزان جذب نیز افزایش می یابد و در ارتفاعات بالاتر شعله، تبدیل اتم های آزاد نمونه به اکسیدهای پایدار مولکولی، موجب کاهش غلظت اتم ها و در نتیجه کاهش میزان جذب می شود.

کج مثال ۱۳: کدام یک از موارد زیر در رابطه با مقایسه حساسیت و تکرار پذیری شعله های پیش مخلوط کن نسبت به مشعل های تمام مصرف کن صحیح است؟

- (۱) حساسیت بیشتر - تکرار پذیری کمتر  
 (۲) حساسیت کمتر - تکرار پذیری بیشتر  
 (۳) حساسیت کمتر - تکرار پذیری کمتر  
 (۴) حساسیت بیشتر - تکرار پذیری بیشتر
- پاسخ: گزینه «۴» شعله های پیش مخلوط کن دارای حساسیت و تکرار پذیری بیشتری نسبت به مشعل های تمام مصرف کنند.



کله مثال ۱۴: کدام یک از موارد زیر در رابطه با مقایسه دو مشعل تمام مصرف کن و پیش مخلوط کن، صحیح است؟

- (۱) مزاحمت‌ها و تداخلات طیفی در مشعل‌های پیش مخلوط کن نسبت به تمام مصرف کن بیشتر است.
- (۲) معمولاً ارتفاع شعله در مشعل‌های تمام مصرف کن بیشتر از مشعل‌های پیش مخلوط کن است.
- (۳) راندمان اتمی شدن در مشعل‌های پیش مخلوط کن نسبت به تمام مصرف کن بیشتر است.
- (۴) دمای مشعل‌های تمام مصرف کن نسبت به مشعل‌های پیش مخلوط کن با سوخت و اکسیدانت یکسان بالاتر است.

پاسخ: گزینه «۳» در مشعل‌های پیش مخلوط کن، به دلیل جداسازی قطرات درشت نمونه قبل از ورود به شعله و دمای بالاتر مشعل، راندمان

فرآیند اتمی شدن بالاتر بوده و نسبت  $\frac{S}{N}$  افزایش می‌یابد.

کله مثال ۱۵: برای آنالیز نمونه‌ای از فلز استرانسیم به روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی، از مخلوط آب و اتانول (W/W) به عنوان حلال استفاده شده

است. در کدام یک از حالات زیر خطای اندازه‌گیری کمتر است؟

- (۱) آب ۴۰٪ - اتانول ۶۰٪
- (۲) آب ۲۰٪ - اتانول ۸۰٪
- (۳) آب ۶۰٪ - اتانول ۴۰٪
- (۴) آب ۵۰٪ - اتانول ۵۰٪

پاسخ: گزینه «۲» افزایش درصد حلال آلی اتانولی موجب کاهش ویسکوزیته و کشش سطحی مخلوط حلال و امکان تولید آئروسول ریزتر از نمونه می‌شود که در نتیجه آن راندمان فرایند مه پاشی و میزان جذب افزایش می‌یابد و به این ترتیب خطای نسبی در اندازه‌گیری جذب کاهش می‌یابد.

کله مثال ۱۶: استفاده از حلال‌های آلی چه تأثیری بر شدت سیگنال جذب در اسپکتروسکوپی جذب و نشر اتمی دارد؟

- (۱) افزایش سیگنال
- (۲) کاهش سیگنال
- (۳) ابتدا افزایش - سپس کاهش سیگنال
- (۴) ابتدا کاهش - سپس افزایش سیگنال

پاسخ: گزینه «۱»

کله مثال ۱۷: افزایش سرعت در مه پاشی نمونه به درون شعله چه تأثیری بر شدت سیگنال جذب در اسپکتروسکوپی جذب اتمی دارد؟

- (۱) افزایش
- (۲) کاهش
- (۳) ابتدا افزایش - سپس کاهش
- (۴) ابتدا کاهش - سپس افزایش

پاسخ: گزینه «۳»

کله مثال ۱۸: در تکنیک اسپکتروسکوپی جذب اتمی، افزایش سرعت فلوی سوخت به درون شعله چه تأثیری بر پایداری شعله دارد؟

- (۱) افزایش ارتفاع شعله
- (۲) خاموش شدن شعله
- (۳) ابتدا افزایش ارتفاع و سپس خاموش شدن شعله
- (۴) افزایش احتمال انفجار مشعل

پاسخ: گزینه «۳»

کله مثال ۱۹: برای کاهش خود جذبی در تکنیک جذب اتمی غیرشعله‌ای می‌توان:

- (۱) از روش تصحیح جذب زمینه به وسیله لامپ دوتریم استفاده نمود.
- (۲) از تکنیک مدوله کردن منبع نور استفاده نمود.
- (۳) از سکوی لوو استفاده نمود.
- (۴) از تکنیک اثر زمین استفاده نمود.

پاسخ: گزینه «۳» سکوی لوو موجب کاهش خودجذبی و در نتیجه افزایش حساسیت در تکنیک جذب اتمی کوره گرافیتی (غیرشعله‌ای) می‌شود.

کله مثال ۲۰: کدام یک از موارد زیر در رابطه با مقایسه اتم‌ساز کوره گرافیتی نسبت به اتم‌ساز شعله در تکنیک اسپکتروسکوپی جذب اتمی، صحیح است؟

- (۱) حساسیت بیشتر - تکرارپذیری کمتر
- (۲) حساسیت بیشتر - تکرارپذیری کمتر
- (۳) حساسیت کمتر - تکرارپذیری بیشتر
- (۴) حساسیت کمتر - تکرارپذیری بیشتر

پاسخ: گزینه «۲» کوره‌های گرافیتی نسبت به اتم‌ساز شعله‌ای از حساسیت بیشتری (ناشی از خود جذب کمتر و زمان ماندگاری بالاتر اتمها در کوره) برخوردار است؛ ولی تکرارپذیری آن کمتر است.

کله مثال ۲۱: کدامیک از موارد زیر در مقایسه کوره گرافیتی و شعله‌ها در اسپکتروسکوپی اتمی صحیح نمی‌باشد؟

- (۱) حد تشخیص کوره‌های گرافیتی نسبت به شعله پایین‌تر می‌باشد.
  - (۲) کوره گرافیتی در مقایسه با اتمساز شعله‌ای به مقدار کمتری از پدیده خود جذبی رنج می‌برد.
  - (۳) هر دو نوع اتمساز به طور متداول در اسپکتروسکوپی جذب و نشر اتمی قابل کاربردند.
  - (۴) راندمان اتمی شدن در کوره گرافیتی نسبت به اتمساز شعله‌ای بالاتر است.
- پاسخ: گزینه «۳» به دلیل دمای پایین اتمسازهای شعله‌ای، معمولاً به جز در مورد آنالیز فلزات قلیایی، در باقی موارد از آن‌ها در اسپکتروسکوپی نشر اتمی استفاده نمی‌گردد. از کوره گرافیتی نیز به دلیل دمای پایین آن در اسپکتروسکوپی نشر اتمی استفاده نمی‌گردد.

کله مثال ۲۲: علت استفاده از جریان گاز بی‌اثر خارجی در اتمساز کوره گرافیتی کدام است؟

- (۱) افزایش دمای کوره
  - (۲) کاهش میزان خود جذبی
  - (۳) جلوگیری از خوردگی کوره
  - (۴) محل بخار اتمی نمونه
- پاسخ: گزینه «۳» در اتمسازهای کوره گرافیتی جریان گاز بی‌اثر خارجی مانع سوختن و اکسید شدن و خوردگی کوره می‌شود و جریان گاز بی‌اثر داخلی علاوه بر این وظیفه، وظیفه حمل بخارات تولید شده از ماتریس نمونه طی مراحل خشک کردن و خاکسترسازی به سمت بیرون کوره را نیز برعهده دارد.

کله مثال ۲۳: مدوله کردن در جذب اتمی برای دستیابی به کدامیک از موارد زیر انجام می‌شود؟

- (۱) برای حذف آثار نشر شعله
  - (۲) برای تقویت توان تابش شعله
  - (۳) برای حذف آثار جذب کاتیون‌های مزاحم موجود در محلول
  - (۴) برای حذف خود جذبی اتمها در شعله
- پاسخ: گزینه «۱» در تکنیک جذب اتمی، برای رفع مزاحمت‌های ناشی از نشر اتم‌های آنالیت در شعله، از تکنیک مدولاسیون پرتو تابیده شده استفاده می‌گردد.

کله مثال ۲۴: در اسپکتروسکوپی جذب اتمی جهت حذف مزاحمت‌های شعله

- (۱) بین دتکتور و آمپلی فایر یک Chopper قرار می‌گیرد.
  - (۲) منبع نور پیوسته استفاده می‌شود.
  - (۳) از شعله‌های با درجه حرارت بالا استفاده می‌شود.
  - (۴) بین منبع نور و شعله Chopper قرار می‌گیرد.
- پاسخ: گزینه «۴»

کله مثال ۲۵: به هنگام آنالیز یک نمونه حاوی Ca با استفاده از تکنیک اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله، نوار پهنی در طول موج ۵۵۴nm به وجود آمده که مشخص شده مربوط به حضور ناخالصی  $\text{Ca(OH)}_2$  است. کدامیک از اقدامات زیر را می‌توان برای رفع مزاحمت این نوار انجام داد؟

- (۱) استفاده از یک Chopper بین منبع تابش و شعله
  - (۲) استفاده از تصحیح اثر زیمان
  - (۳) استفاده از بافر تابشی
  - (۴) استفاده از شعله با درجه حرارت بالاتر
- پاسخ: گزینه «۴» استفاده از شعله با دمای بالاتر موجب تجزیه شدن رسوب  $\text{Ca(OH)}_2$  و حذف نوار پهن جذبی آن می‌شود.

کله مثال ۲۶: در کدامیک از تکنیک‌های زیر برای حذف اثرات مربوط به جذب زمینه، از لامپ دوتریم ( $\text{D}_2$ ) استفاده می‌گردد؟

- (۱) روش تصحیح دو قطبی
  - (۲) تصحیح با استفاده از منبع پیوسته
  - (۳) تصحیح با اثر زیمان
  - (۴) تصحیح براساس خود وارونی منبع
- پاسخ: گزینه «۲» در روش تصحیح با استفاده از منبع پیوسته، از تابش پیوسته لامپ دوتریم ( $\text{D}_2$ ) استفاده می‌شود.

کله مثال ۲۷: کدامیک از روش‌های زیر بیشترین تأثیر را در حذف مزاحمت‌های ناشی از جذب ماتریس نمونه در تکنیک اسپکتروسکوپی جذب اتمی دارد؟

- (۱) روش تصحیح دو خطی
  - (۲) استفاده از منبع تابش پیوسته
  - (۳) تصحیح با اثر زیمان
  - (۴) تصحیح براساس خود وارونی منبع
- پاسخ: گزینه «۳» در روش تصحیح دو خطی، پیدا کردن خط نارزونانسی مناسب اغلب غیرممکن است. در روش تصحیح با منبع پیوسته اگر راستای لامپ  $\text{D}_2$  مناسب نباشد ایجاد مشکل می‌کند. در روش تصحیح براساس خود وارونی منبع، خود جذبی به طور کامل رخ نمی‌دهد، به گونه‌ای که حتی در جریان‌های بالا نیز هنوز جذب در طول موج رزونانسی وجود دارد که توسط آنالیت جذب می‌گردد. از اثر زیمان به طور متداول جهت تصحیح اثرات مربوط به جذب ماتریس (زمینه) استفاده می‌شود.



کجه مثال ۲۸: به هنگام سنجش یون استرانسیوم با روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله‌ای، افزایش یون پتاسیم به کدام دلیل است؟

- (۱) تشکیل ترکیبی فرار با استرانسیوم  
 (۲) جلوگیری از یونیزه شده استرانسیوم در شعله  
 (۳) شکستن ترکیبات غیرفرار استرانسیوم با آنیون‌های موجود در نمونه  
 (۴) جلوگیری از مزاحمت‌های طیفی
- پاسخ: گزینه «۲» پتاسیم نقش یونشکاه را دارد و با یونیزاسیون خود و تولید  $e^-$  در محیط، مانع یونیزاسیون یون استرانسیوم می‌گردد.

کجه مثال ۲۹: در اندازه‌گیری کلسیم به روش اسپکتروسکوپی اتمی، اگر نمونه فسفات نیز داشته باشد، شدت اندازه‌گیری شده کمتر از مقدار حقیقی خواهد بود زیرا فسفات موجب چیست؟

- (۱) افزایش دمای شعله  
 (۲) کاهش دمای شعله  
 (۳) یونیزه شدن کلسیم  
 (۴) کاهش راندمان اتمیزاسیون کلسیم
- پاسخ: گزینه «۴» حضور یون فسفات موجب تشکیل ترکیب فسفات کلسیم  $Ca_3(PO_4)_2$  می‌گردد که ترکیبی دیرگداز است. به این ترتیب از غلظت کلسیم در محیط کاسته شده و راندمان اتمسازگی کاهش می‌یابد.

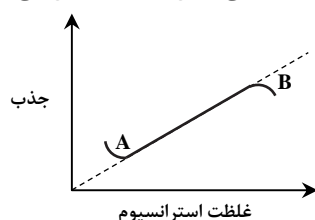
کجه مثال ۳۰: در اندازه‌گیری سدیم به وسیله دستگاه فیلم فتومتری برای جلوگیری از یونیزاسیون سدیم، افزودن کدام یک از موارد زیر به محیط عمل مناسب است؟

- (۱) لیتیم  
 (۲) آنیون فسفات  
 (۳) کلسیم  
 (۴) هیچکدام
- پاسخ: گزینه «۱» فلزات قلیایی نظیر لیتیم به راحتی در محیط یونیزه شده و می‌تواند نقش یونشکاه را ایفاء کند.

کجه مثال ۳۱: در کدام یک از موارد زیر شدت نشر سدیم در شرایط ثابت دستگاهی بیشتر است؟

- (۱) محلول حاوی  $Na^+ 1 \text{ ppm}$  و  $Cs^+ 100 \text{ ppm}$   
 (۲) محلول حاوی  $Na^+ 1 \text{ ppm}$  و  $K^+ 10 \text{ ppm}$   
 (۳) محلول حاوی  $Na^+ 1 \text{ ppm}$  و  $K^+ 100 \text{ ppm}$   
 (۴) محلول حاوی  $Na^+ 1 \text{ ppm}$  و  $Zn^{2+} 10 \text{ ppm}$
- پاسخ: گزینه «۱» گونه‌های  $K^+$ ,  $Cs^+$  می‌توانند نقش یونشکاه را داشته باشند و از یونیزاسیون  $Na^+$  جلوگیری کنند که در نتیجه آن سیگنال نشر سدیم شدت افزایش خواهد یافت. از بین  $K$  و  $Cs$  گونه  $Cs$  دارای انرژی یونیزاسیون کمتری است و یونیزاسیون آن راحت تر رخ می‌دهد؛ در نتیجه از یونیزاسیون نمونه به طرز مؤثرتری جلوگیری می‌شود. به این ترتیب در حضور  $Cs$  افزایش سیگنال نشر سدیم بیشتر از حالتی است که از  $K$  به عنوان یونشکاه استفاده گردد.

کجه مثال ۳۲: منحنی کالیبراسیون استرانسیوم در تکنیک اسپکتروسکوپی جذب اتمی، در دو ناحیه A, B از حالت خطی بودن انحراف نشان می‌دهد. علت این انحراف‌ها کدام است؟



- (۱) ناحیه A: یونیزاسیون در غلظت‌های کم - ناحیه B: یونیزاسیون در غلظت‌های بالا  
 (۲) ناحیه A: خود جذبی در غلظت‌های کم - ناحیه B: یونیزاسیون در غلظت‌های بالا  
 (۳) ناحیه A: یونیزاسیون در غلظت‌های کم - ناحیه B: خود جذبی در غلظت‌های بالا  
 (۴) ناحیه A: خود جذبی در غلظت‌های کم - ناحیه B: خود جذبی در غلظت‌های بالا

پاسخ: گزینه «۳» در غلظت‌های بالای نمونه، تعداد اتم‌های موجود در حالت پایه افزایش می‌یابد و در نتیجه احتمال خود جذبی افزایش می‌یابد. در غلظت‌های پایین از نمونه به دلیل کم بودن تعداد اتم‌های آزاد، میانگین انرژی احساس شده بوسیله اتم‌های آزاد بیشتر بوده که در نتیجه آن احتمال یونیزاسیون نمونه بالاتر می‌رود. پدیده‌های فوق در غلظت‌های بالا و پایین موجب انحراف منحنی کالیبراسیون از حالت خطی می‌گردد.

کجه مثال ۳۳: برای رفع مزاحمت یون فسفات در جریان اندازه‌گیری گونه کلسیم در اسپکتروسکوپی اتمی، کدام یک مناسبتر است؟

- (۱) افزایش دمای اتمیزر  
 (۲) افزایش یون  $K^+$  به محلول نمونه  
 (۳) افزایش EDTA به محلول  
 (۴) استفاده از شعله با سوخت غنی
- پاسخ: گزینه «۳» حضور یون فسفات در محلول موجب ایجاد تداخلات شیمیایی از طریق تشکیل ترکیب کم فرار فسفات کلسیم می‌شود. برای رفع مزاحمت آنیون  $(PO_4)^{3-}$  می‌توان از عوامل محافظتی نظیر EDTA یا  $8-H$  هیدروکسی کینولین استفاده کرد.

کله مثال ۳۴: برای رفع مزاحمت کاتیونی گونه  $Al^{3+}$  در جریان اندازه‌گیری یون  $Mg^{2+}$  با استفاده از اسپکتروسکوپی جذب اتمی، کدام یک مناسبتر است؟

(۱) افزایش یون  $Na^+$  به محلول

(۲) استفاده از عوامل رهاساز

(۳) افزایش دمای اتمیزر

(۴) استفاده از شعله با سوخت فقیرتر (شعله‌های غنی از اکسیدانت)

پاسخ: گزینه «۲» مزاحمت کاتیونی ناشی از حضور گونه آلومینیوم در جریان اندازه‌گیری یون منیزیم را می‌توان با استفاده از عوامل رهاساز نظیر

یون‌های لاتان یا استرانسیوم از بین برد. در اینجا تعادلات مربوط به یونش  $Mg^{2+}$  مطرح نشده و نیاز به گونه‌های یونشکاه نظیر  $Na^+$  نیست. از شعله با دمای بالاتر هنگامی استفاده می‌شود که گونه مزاحم با آنالیت تشکیل ترکیبات دیرگداز دهد.

کله مثال ۳۵: اگر شدت جریان یک لامپ کاتد حفره‌ای را افزایش دهیم شدت نور ..... می‌یابد ولی خطوط ..... می‌شوند.

(۱) افزایش - پهن‌تر

(۲) افزایش - باریکتر

(۳) کاهش - پهن‌تر

(۴) کاهش - باریکتر

پاسخ: گزینه «۱» با افزایش شدت جریان عبوری از لامپ‌های کاتد توخالی شدت تابش افزایش می‌یابد و در یک جریان حد، این شدت ثابت باقی

می‌ماند. همچنین در شدت جریان‌های بالای لامپ پهن‌شدگی داپلری ناشی از خطوط نشر اتم‌ها افزایش می‌یابد.

کله مثال ۳۶: در رابطه با منابع تابش در اسپکتروسکوپی جذب اتمی کدام یک از موارد زیر صحیح نمی‌باشد؟

(۱) لامپ‌های تخلیه بدون الکتروود (EDLs) در مقایسه با لامپ‌های کاتد توخالی (H.C.L) شدت تابش بیشتری در اختیار می‌گذارند.

(۲) لامپ‌های تخلیه بدون الکتروود (EDLs) در مقایسه با لامپ‌های کاتد توخالی (H.C.L) از تکرارپذیری بیشتری برخوردارند.

(۳) در شدت جریان‌های بالای لامپ‌های کاتد توخالی (H.C.L) پدیده خود جذبی به وقوع می‌پیوندد.

(۴) در مواردی که فلز کاتد دارای انرژی یونیزاسیون بالایی باشد، از Ne به جای Ar به عنوان گاز بی‌اثر در لامپ‌های کاتد توخالی (H.C.L) استفاده می‌گردد.

پاسخ: گزینه «۲» لامپ‌های تخلیه بدون الکتروود در مقایسه با لامپ‌های کاتد تو خالی تکرارپذیری کمتری دارند. همچنین در مواردی که فلز کاتد

دارای انرژی یونیزاسیون بالایی باشد از Ne به عنوان گاز حامل استفاده می‌گردد، زیرا Ne سبک‌تر بوده و می‌تواند انرژی بیشتری را در برخورد به فلز کاتد تحمیل کند که در نتیجه آن امکان برانگیختگی فلز کاتد میسر می‌گردد.

کله مثال ۳۷: در مقایسه ICP-AE (با دمای حدود ۱۰۰۰۰k) با شعله  $C_2H_2 - N_2O$  (با دمای حدود ۳۰۰۰k) کدام یک از عبارات زیر

صحیح می‌باشد؟

(۱) در ICP-AE شدت خطوط نشری و میزان یونیزاسیون بیشتر است.

(۲) در ICP-AE شدت خطوط طیفی کمتر و میزان یونیزاسیون بیشتر است.

(۳) در ICP-AE شدت خطوط طیفی و میزان یونیزاسیون کمتر است.

(۴) در ICP-AE شدت خطوط طیفی بیشتر و میزان یونیزاسیون کمتر است.

پاسخ: گزینه «۴» در نشر اتمی به وسیله پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AE)، به دلیل حضور یونهای آرگون، تداخلات یونش نسبت به شعله

بسیار کمتر بوده و به دلیل بالاتر بودن راندمان اتمسازی شدت خطوط طیفی نشر اتمی نیز بیشتر است.

کله مثال ۳۸: کدام یک از عبارات زیر در رابطه با پلاسمای جفت شده القایی (ICP) صحیح نمی‌باشد؟

(۱) هسته پلاسمای شامل یک طیف پیوسته از آنالیت بوده و جهت مطالعات اسپکتروسکوپی مناسب نیست.

(۲) جهت مطالعات اسپکتروسکوپی از ناحیه‌ای که حدود ۲۰ mm بالاتر از پیچک القایی قرار دارد، استفاده می‌شود.

(۳) پلاسمای شامل غلظت بالایی از اتم‌ها، یون‌ها و الکترون‌های آزاد است.

(۴) طول عمر آنالیت در پلاسمای نسبت به سایر روش‌ها بالاتر است.

پاسخ: گزینه «۱» هسته پلاسمای شامل طیف پیوسته‌ای از اتم‌های آرگون است نه طیف پیوسته آنالیت.



کدام یک از موارد زیر جز محاسن پلاسما نمی‌باشد؟

- (۱) مصرف زیاد گاز آرگون  
(۲) کاربرد در اسپکتروسکوپی جذب و نشر اتمی  
(۳) کاربرد جهت آنالیز فلزات قلیایی  
(۴) همه موارد

پاسخ: گزینه «۴» مصرف بالای آرگون در تکنیک پلاسما هزینه بالایی را در بر دارد. به دلیل دمای بالای پلاسما که موجب برانگیختگی و نشر گونه‌ها می‌گردد کمتر از آن در اسپکتروسکوپی جذب اتمی استفاده می‌شود. همچنین از پلاسما نمی‌توان جهت مطالعه نشر فلزات قلیایی استفاده کرد و برای این کار از شعله استفاده می‌شود.

کدام یک از موارد زیر در رابطه با مقایسه دو تکنیک قوس (Arc) و جرقه (Spark) صحیح نمی‌باشد؟

- (۱) تکنیک قوس نسبت به جرقه از تکرارپذیری کمتری برخوردار است.  
(۲) حد تشخیص تکنیک قوس نسبت به جرقه پایین‌تر است.  
(۳) تکنیک جرقه به مراتب بیشتر از تکنیک قوس از اثرات ماتریکس نمونه رنج می‌برد.  
(۴) از تکنیک جرقه جهت آنالیز مواد رسانا و از قوس جهت آنالیز مواد نارسانا استفاده می‌گردد.  
پاسخ: گزینه «۳» به دلیل وابستگی دمای قوس به بافت ترکیب نمونه، دمای قوس به میزان زیادی تحت تأثیر ماتریکس نمونه قرار می‌گیرد.

کدام یک از تفکیک‌های زیر دارای بالاترین میزان تکرارپذیری در بین روش‌های اسپکتروسکوپی اتمی می‌باشد؟

- (۱) شعله (Flame) (۲) کوره گرافیتی (ETV) (۳) پلاسمای جفت شده القایی (ICP) (۴) قوس (Arc)  
پاسخ: گزینه «۳» تکنیک پلاسما از بالاترین میزان تکرارپذیری برخوردار است و بعد از آن شعله از تکرارپذیری مناسبی برخوردار است. تکرارپذیری قوس و کوره گرافیتی نیز پایین می‌باشد.

کدام یک از بالاترین میزان خود جذبی در روش‌های طیف بینی اتمی مربوط به کدامیک از تکنیک‌های زیر می‌باشد؟

- (۱) شعله (۲) کوره گرافیتی (۳) قوس (۴) جرقه  
پاسخ: گزینه «۳» به دلیل وابستگی دمای قوس به بافت نمونه، گرادیان دمایی بالایی در قوس وجود دارد و میزان خود جذبی آن بیشتر از سایر روش‌ها است.

کدام یک از تکنیک‌های زیر در مقایسه با سایر روش‌های طیف بینی اتمی، کمترین میزان خود جذبی را دارا می‌باشد؟

- (۱) شعله (۲) کوره گرافیتی (۳) پلاسمای جفت شده القایی (۴) جرقه  
پاسخ: گزینه «۳» به دلیل برشی عرضی یکنواخت دمایی در پلاسما، میزان خود جذبی آن بسیار پایین است.

برای آنالیز کمی نمونه‌ای شامل فلزات قلیایی به طریق اسپکتروسکوپی نشر اتمی، کدام یک از روش‌های زیر مناسب‌تر است؟

- (۱) نشر اتمی شعله (FES) (۲) کوره گرافیتی (ETV)  
(۳) پلاسمای جفت شده القایی (ICP) (۴) جرقه (Spark)

پاسخ: گزینه «۱» از شعله جهت مطالعه نشر فلزات قلیایی استفاده می‌گردد.

کدام یک از تکنیک‌های زیر جهت آنالیز ترکیباتی نظیر اکسید بور و اکسید فسفر مناسب‌تر است؟

- (۱) جذب اتمی شعله (FAAS) (۲) کوره گرافیتی (ETV) (۳) پلاسما (ICP) (۴) قوس (Arc)

پاسخ: گزینه «۳» به دلیل بالا بودن دما در پلاسما، برای مطالعه اکسیدها و ترکیبات دیرگداز نظیر اکسید بور و اکسید فسفر و ... مناسب است.

کجه مثال ۴۶: جهت رفع مزاحمت ناشی از نشر رادیكال‌های سیانوزن (CN) در تکنیک قوس و در خلال آنالیز یک نمونه، کدام یک مناسب‌تر است؟

- (۱) استفاده از الکترودهای گرافیتی متخلخل  
(۲) استفاده از الکترودهای گرافیتی با نوک گرد  
(۳) انجام آنالیز در خلاء یا در حضور He  
(۴) گرمادهی الکترودها در خلال انجام آنالیز

پاسخ: گزینه «۳» بهترین اقدام جهت رفع مزاحمت نشر رادیكال‌های سیانوزن (CN) در تکنیک قوس، انجام آنالیز در خلاء و یا در حضور گازهای بی‌اثر He و Ar می‌باشد. البته با این کار هم مزاحمت به طور کامل حذف نمی‌شود و برای حذف کامل مزاحمت، باید در حین انجام آنالیز در خلاء، الکترودها را به منظور خارج شدن نیتروژن گرم کرد.

کجه مثال ۴۷: بالاترین گستره خطی غلظت (DR) و پائین‌ترین حد تشخیص، به ترتیب مربوط به کدام یک از موارد زیر می‌باشد؟

- (۱) شعله - پلاسما (۲) پلاسما - کوره گرافیتی (۳) پلاسما - پلاسما (۴) شعله - کوره گرافیتی

پاسخ: گزینه «۳» پلاسما دارای بالاترین گستره خطی غلظت (DR) در بین روشهای اتمی است. همچنین در اکثر موارد حد تشخیص پلاسما بهتر از کوره گرافیتی است و در باقی موارد در حد کوره گرافیتی است.

کجه مثال ۴۸: کدام یک از تکنیک‌های زیر جهت آنالیز همزمان مخلوطی از نافلزات مناسب‌تر است؟

- (۱) شعله (۲) کوره گرافیتی (۳) پلاسما (۴) قوس

پاسخ: گزینه «۳» پلاسما مناسب‌ترین تکنیک جهت آنالیز همزمان است، مخصوصاً هنگامی که با MS کوپل می‌گردد (ICP/MS). همچنین از تکنیک‌های جذب اتمی (شعله و کوره گرافیتی) معمولاً در آنالیز نمونه‌های فلزی استفاده می‌گردد.

کجه مثال ۴۹: کدام یک از اتمایزهای زیر در تمام تکنیک‌های اسپکتروسکوپی اتمی، اعم از جذب، نشر و فلوئورسانس اتمی کاربرد دارد؟

- (۱) شعله (۲) کوره گرافیتی (۳) پلاسما (۴) قوس و جرقه

پاسخ: گزینه «۱» از شعله به عنوان اتمساز به طور متداول در جذب، نشر و فلوئورسانس اتمی استفاده می‌شود.

کجه مثال ۵۰: کدام یک از منابع زیر در روش فلوئورسانس اتمی بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد؟

- (۱) لامپ کاتد حفره‌ای (۲) لامپ دوتریم  
(۳) لامپ تنگستن (۴) لامپ تخلیه‌ای بدون الکتروود و منابع لیزری

پاسخ: گزینه «۴» به دلیل ارتباط مستقیم شدت نشر فلوئورسانس با شدت منبع، در فلوئورسانس اتمی از منابع با شدت بالا نظیر لامپ‌های تخلیه بدون الکتروود (EDL<sub>s</sub>) و منابع لیزری استفاده می‌شود.

کجه مثال ۵۱: فرق اساسی بین دو روش اسپکتروسکوپی نشر اتمی و فلوئورسانس اتمی عبارت است از:

- (۱) در نشر اتمی از منبع نور استفاده می‌شود ولی در فلوئورسانس اتمی نمی‌شود.  
(۲) در فلورسانس اتمی از منبع نور استفاده می‌شود ولی در نشر اتمی نمی‌شود.  
(۳) در نشر اتمی منبع نور مقابل دتکتور است ولی در فلوئورسانس اتمی مقابل دتکتور نیست.  
(۴) در فلوئورسانس اتمی منبع نور مقابل دتکتور است ولی در نشر اتمی نیست.

پاسخ: گزینه «۳» در فلوئورسانس اتمی به منظور حذف اثرات پراکندگی و (Scattering) ماتریس نمونه و عدم تداخل نور منبع با پرتو فلوئورسانس نشر شده، آشکارساز در زاویه  $90^\circ$  درجه نسبت به منبع نور قرار می‌دهند.

کجه مثال ۵۲: کدام یک از اتمسازهای زیر بیشترین کاربرد را در تکنیک فلوئورسانس اتمی دارند؟

- (۱) شعله (۲) کوره گرافیتی (۳) پلاسما (۴) قوس و جرقه

پاسخ: گزینه «۲» معمولاً از اتمساز کوره گرافیتی به دلیل خود جذب کمتر و شرایط مناسبتر آن به طور متداول در فلوئورسانس اتمی استفاده می‌گردد.



کحل مثال ۵۳: قانون بولتزمن بیانگر:

- (۱) تعادل بین ذرات در محیط شیمیایی  $A + B \rightleftharpoons C + D$   
 (۲) نسبت تعداد اتم‌های برانگیخته به اتم‌های در حال پایه  
 (۳) نسبت بین یونها و الکترونها  
 (۴) قانون توازن ذره در حرارت پایین

پاسخ: گزینه «۲»

کحل مثال ۵۴: با توجه به اینکه طول موج متوسط خط نشری سدیم که مربوط به گذار  $3S \rightarrow 2P$  است، برابر  $5890 \text{ \AA}$  می‌باشد، نسبت اتم‌های

- سدیم در حالت برانگیخته  $2P$  به تعداد آنها در حالت پایه در دمای  $2500 \text{ K}$  کدام است؟  
 (۱)  $1/97 \times 10^{-4}$  (۲)  $3/44 \times 10^{-4}$  (۳)  $1/97 \times 10^{-5}$  (۴)  $3/44 \times 10^{-5}$   
 $k = 1/4 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ ,  $h = 6/63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

پاسخ: گزینه «۱» اختلاف انرژی دو تراز  $3S$  و  $2P$  که همان انرژی انتقال است، برابر است با:

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = \frac{6/63 \times 10^{-34} \text{ J.s} \times 3 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{5890 \text{ \AA} \times \frac{10^{-10} \text{ m}}{\text{ \AA}}} \Rightarrow \Delta E = \frac{6/63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{5890 \times 10^{-10}} \text{ J} = 3/37 \times 10^{-19} \text{ J}$$

در تراز  $3S$ ، دو حالت هم تراز وجود دارد  $2 = ((2/2) + 1)(2(0) + 1)$  و در تراز  $2P$ ، ۶ حالت هم تراز وجود دارد  $6 = ((2/2) + 1)(2(1) + 1)$ .

به این ترتیب خواهیم داشت:

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{6}{2} \exp\left(\frac{-3/37 \times 10^{-19} \text{ J}}{1/4 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \times 2500 \text{ K}}\right) = 3 \times 6/58 \times 10^{-5} = 1/97 \times 10^{-4}$$

کحل مثال ۵۵: در طیف اتمی فلز منیزیم دو خط با طول موج های  $2500 \text{ \AA}$  و  $2128 \text{ \AA}$  مشاهده می‌گردد که به ترتیب مربوط به انتقالات

- $4P \rightarrow 3S$ ,  $3P \rightarrow 3S$  می‌باشد. اگر شدت خط نشری در طول موج  $2500 \text{ \AA}$ ، ۲۵ برابر شدت خط نشری در طول موج  $2128 \text{ \AA}$  باشد، دمای شعله استیلن - هوا که جهت برانگیختگی منیزیم به کار گرفته شده کدام است؟ ( $1/4 \times 10^{-19} =$  اختلاف انرژی دو تراز  $4P$  و  $3P$ ).  
 (۱)  $2500 \text{ K}$  (۲)  $2920 \text{ K}$  (۳)  $3100 \text{ K}$  (۴)  $3420 \text{ K}$

پاسخ: گزینه «۳» طبق رابطه بولتزمن نسبت تعداد اتمها در تراز برانگیخته و پایه که تعیین کننده شدت خطوط نشری است، برابر است با:

$$\alpha \frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)$$

در شعله‌ای با دمای تقریباً ثابت، نسبت شدت خطوط نشری مربوط به دو انتقال  $3P \rightarrow 3S$ ,  $4P \rightarrow 3S$  برابر است با:

$$\frac{4P \rightarrow 3S}{3P \rightarrow 3S} = \frac{P_j \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)}{P_0 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)} = \frac{6}{2} \exp\left(\frac{-(E_2 - E_1)}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

با توجه به اینکه اختلاف انرژی دو تراز برابر  $1/4 \times 10^{-19} \text{ J}$  می‌باشد، خواهیم داشت:

$$\frac{1}{25} = \exp\left(-\frac{1/4 \times 10^{-19} \text{ J}}{1/4 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \times T}\right) \Rightarrow 0/04 = \exp\left(\frac{-10^4}{T}\right) \Rightarrow T = 3100 \text{ K}$$

کحل مثال ۵۶: کدام عبارات زیر صحیح می‌باشد؟

- (۱) جذب اتمی در مقایسه با نشر و فلئورسانس اتمی، به تغییرات درجه حرارت شعله حساسیت بیشتری نشان می‌دهد.  
 (۲) فلئورسانس اتمی در مقایسه با نشر و جذب اتمی، به تغییرات درجه حرارت شعله حساسیت بیشتری نشان می‌دهد.  
 (۳) نشر اتمی در مقایسه با جذب و فلئورسانس اتمی، به تغییرات درجه حرارت شعله حساسیت بیشتری نشان می‌دهد.  
 (۴) تغییر درجه حرارت شعله بر فرآیندهای جذب، فلئورسانس و نشر اتمی تأثیرات یکسانی دارد.



پاسخ: گزینه «۳» از لحاظ نظری وابستگی روش‌های جذب و فلورسانس اتمی به دما کمتر است؛ زیرا شدت جذب و فلورسانس اتمی بستگی به تعداد ذرات در حالت پایه دارد که در شرایط عادی تقریباً همه ذرات در حالت پایه به سر می‌برند ولی نشر وابسته به ذرات در حالت برانگیخته بوده و چون در دمای معمولی تعداد ذرات در دمای معمولی تعداد ذرات در تراز برانگیخته ناچیز است، تغییرات نسبی ذرات در حالت برانگیخته نسبت به ذرات در حالت پایه با افزایش دما بیشتر می‌شود.

مثال ۵۷: جهت آنالیز میزان سرب در پروتئین‌ها، پروتئین‌های موجود در یک نمونه ۵ میلی‌لیتری از خون توسط  $\text{Cl}_4\text{CCO}_4\text{H}$  رسوب داده شده و بعد از سانتریفوژ کردن محلول، pH محلول را به ۴ رسانیده و توسط دو حجم ۵ میلی‌متری از حلال ایزوبوتیل کتون که حاوی عامل کمپلکس‌دهنده APCD بود، سرب نمونه استخراج شده و محصول استخراج مستقیماً به درون یک مشعل استیلن - هوا تزریق شد و در طول موج  $284\text{nm}$  جذبی معادل  $0.45$  از خود نشان داد. جذب یک  $1\text{ml}$  محلول استاندارد  $650\text{ppm}$  از سرب مخلوط شده با  $9\text{ml}$  از نمونه مجهول در همان طول موج معادل  $0.61$  است غلظت سرب در نمونه خون کدام است؟

- (۱)  $261\text{ppm}$  (۲)  $281\text{ppm}$  (۳)  $212\text{ppm}$  (۴)  $143\text{ppm}$

پاسخ: گزینه «۴» مسأله فوق نمونه‌ای از یک افزایش استاندارد است:

$$A = \epsilon b C_x \Rightarrow 0.45 = \epsilon b C_x$$

$$A = \epsilon b \left( \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s} \right) \Rightarrow 1 = \epsilon b \left( \frac{9C_x + 1(650)}{9 + 1} \right)$$

از تقسیم دو رابطه فوق بر یکدیگر خواهیم داشت:

$$\frac{0.61}{0.45} = \frac{9C_x + 650}{10C_x} \Rightarrow 6/10 C_x = 4/0.5 C_x + 292/5 \Rightarrow C_x = 142/68\text{ppm} \Rightarrow C_x \approx 143\text{ppm}$$

مثال ۵۸: جهت اندازه‌گیری غلظت  $\text{Fe}^{2+}$  در یک نمونه مجهول  $10$  میلی‌لیتر از محلول مجهول را با  $1\text{mL}$  از محلول استاندارد  $118\text{ppm}$  از  $\text{Mg}^{2+}$  مخلوط کرده و به دستگاه اتمساز شعله تزریق کردیم و در نتیجه آن دو بیک در طول موج‌های  $248\text{nm}$  و  $312\text{nm}$  به ترتیب با مساحت‌های  $1/0.60$  و  $2/330$  مشاهده شد. نمونه‌های استاندارد  $1\text{ppm}$  از  $\text{Mg}^{2+}$  و  $1/8\text{ppm}$  از  $\text{Fe}^{2+}$  به طور جداگانه به دستگاه تزریق شد و به ترتیب مقادیر جذب  $0.795$ ،  $0.954$  را در اختیار گذاشت اگر طول موج جذب  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{Mg}^{2+}$  به ترتیب برابر  $312\text{nm}$  و  $248\text{nm}$  باشد غلظت  $\text{Fe}^{2+}$  در نمونه مجهول کدام است؟

- (۱)  $3/6\text{ppm}$  (۲)  $4/4\text{ppm}$  (۳)  $5/9\text{ppm}$  (۴)  $6/4\text{ppm}$

پاسخ: گزینه «۳» مسأله فوق نمونه از استفاده از استاندارد داخلی ( $\text{Mg}^{2+}$ ) برای اندازه‌گیری کمی در جذب اتمی می‌باشد.

$$\text{نسبت سیگنال‌ها در نمونه‌های استاندارد: } \frac{\text{سیگنال } \text{Fe}^{2+}}{\text{سیگنال } \text{Mg}^{2+}} = k \frac{\text{غلظت } \text{Fe}^{2+}}{\text{غلظت } \text{Mg}^{2+}} \Rightarrow \frac{0.954}{0.795} = k \left( \frac{1/8}{1} \right) \Rightarrow k = 0.67$$

$$\text{نمونه مجهول: } \frac{\text{سیگنال } \text{Fe}^{2+}}{\text{سیگنال } \text{Mg}^{2+}} = \frac{2/330}{1/0.60} = (0.67) \left( \frac{\text{غلظت } \text{Fe}^{2+}}{\text{غلظت } \text{Mg}^{2+}} \right) \Rightarrow \frac{\text{غلظت } \text{Fe}^{2+}}{\text{غلظت } \text{Mg}^{2+}} = 3/3$$

- حجم کل محلول پس از مخلوط کردن برابر  $11$  میلی‌لیتر است، به این ترتیب خواهیم داشت:

$$\frac{\text{غلظت } \text{Fe}^{2+}}{\text{غلظت } \text{Mg}^{2+}} = 3/3 = \frac{C_x}{18 \left( \frac{1}{11} \right)} \Rightarrow C_x = 5/4\text{ppm}$$

- به این ترتیب غلظت  $\text{Fe}^{2+}$  در محلول مجهول و قبل از مخلوط کردن برابر است با:

$$\text{ppmFe}^{2+} = 5/4 \left( \frac{11}{10} \right) = 5/9\text{ppm}$$

مثال ۵۹: برای رفع مزاحمت‌های ناشی از اثرات بافت نمونه در روش‌های مختلف تجزیه از کدام یک از روش‌های زیر استفاده می‌شود؟

- (۱) استاندارد داخلی (۲) افزایش استاندارد (۳) منحنی استاندارد (۴) هیچ کدام

پاسخ: گزینه «۲» افزایش استاندارد بهترین روش برای حذف آثار و مزاحمت‌های ناشی از بافت یا ماتریکس محلول می‌باشد.



کج مثال ۶۰: از اسپکتروسکوپی جذب اتمی جهت اندازه‌گیری غلظت  $Mn^{2+}$  در یک نمونه مجهول استفاده شده است. یک نمونه از محلول مجهول جذب  $0.6\%$  را در یک اتمساز شعله نشان می‌دهد. افزایش  $1\text{ ml}$  از یک نمونه  $40\text{ ppm}$  از  $Mn^{2+}$  از محلول مجهول موجب می‌گردد که جذب به  $1.5\%$  برسد. غلظت  $Mn^{2+}$  در محلول مجهول کدام است؟

(۱)  $1.43\text{ ppm}$  (۲)  $2.18\text{ ppm}$  (۳)  $2.64\text{ ppm}$  (۴)  $3.01\text{ ppm}$

پاسخ: گزینه «۲»

استاندارد:  $A = \epsilon b C_x \Rightarrow 0.6 = \epsilon b C_x$

بعد از افزایش استاندارد:  $A = \epsilon b \left( \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s} \right) \Rightarrow 1.5 = \epsilon b \left( \frac{1.5 C_x + 1(40)}{1.5 + 1} \right) \Rightarrow \frac{1.5}{0.6} = \left( \frac{1.5 C_x + 40}{1.6 C_x} \right)$

$$\Rightarrow 2.5 C_x = 1.6 C_x + 24 \Rightarrow 0.9 C_x = 24 \Rightarrow C_x = 2.64\text{ ppm}$$

کج مثال ۶۱: کدام گزینه در مورد مقایسه روش‌های AMS (طیف‌سنجی جرمی اتمی) و OAS (طیف‌سنجی اتمی نوری) صحیح است؟ (سراسری ۸۴)

- (۱) تکرارپذیری روش AMS بیش از روش‌های OAS است.
- (۲) روش‌های OAS بسیار حساس‌تر از روش AMS اند.
- (۳) روش AMS بسیار حساس‌تر از روش‌های OAS است.
- (۴) سادگی طیف روش‌های OAS بیش از روش AMS است.

پاسخ: گزینه «۳» حساسیت روش AMS بسیار بیشتر از روش OAS است. پس گزینه «۲» نادرست و گزینه «۳» درست می‌باشد. (حساسیت OAS در حد ppm و حساسیت AMS در حد ppb می‌باشد.)

مثال ۶۲: از Mn به عنوان استاندارد داخلی جهت اندازه‌گیری Fe به روش جذب اتمی استفاده می‌شود. محلول استاندارد شامل  $Mn^{2+} 2\text{ ppm}$  و  $Fe^{2+} 2/5\text{ ppm}$  دارای نسبت سیگنال Fe به سیگنال Mn برابر  $1/0.5$  می‌باشد، هرگاه ۵ میلی‌لیتر محلول مجهول  $Fe^{2+}$  با یک میلی‌لیتر

محلول  $Mn^{2+} 16/8\text{ ppm}$  مخلوط شوند، جذب Mn برابر  $0.128\%$  و جذب Fe برابر  $0.192\%$  خواهد شد. ppm یون  $Fe^{2+}$  در محلول مجهول چقدر است؟ (سراسری ۸۶)

(۱)  $8/4$  (۲)  $5/0$  (۳)  $5/2$  (۴)  $6/0$

پاسخ: گزینه «۴» در روش استاندارد داخلی به جای سیگنال نمونه از نسبت سیگنال نمونه به سیگنال استاندارد داخلی و به جای غلظت نمونه از نسبت غلظت نمونه به غلظت استاندارد داخلی استفاده می‌شود:

$$\frac{C_{Fe}}{C_{Mn}} = \frac{2/5}{2} = 1/2.5 = C_1 \quad \text{C: غلظت}$$

$$\frac{S_{Fe}}{S_{Mn}} = \frac{1/0.5}{1} = 1/0.5 = S_1 \quad \text{S: سیگنال}$$

$$\frac{C'_{Fe}}{C'_{Mn}} = \frac{5 \times C'_{Fe}}{16/8} = C_2 \quad ; \quad \frac{S_{Fe}}{S_{Mn}} = \frac{0.192}{0.128} = 1/0.5 = S_2 \quad ; \quad \frac{C_1}{S_1} = \frac{C_2}{S_2} \Rightarrow \frac{1/2.5}{1/0.5} = \frac{0.3 C'_{Fe}}{1/5} \Rightarrow C'_{Fe} = 6/0\text{ ppm}$$

## آزمون فصل دوم

۱- کدام یک از موارد زیر در رابطه با قواعد گزینش در اسپکتروسکوپی اتمی صحیح می باشد؟

$$\Delta n = 0, 1, 2, \dots, \Delta l = 0, \pm 1, \Delta S = 0, \Delta j = \pm 1 \quad (2) \quad \Delta n = 0, 1, 2, \dots, \Delta L = \pm 1, \Delta S = 0, \Delta j = 0, \pm 1 \quad (1)$$

$$\Delta n = 1, 2, \dots, \Delta l = 0, \pm 1, \Delta S = 0, \Delta j = \pm 1 \quad (4) \quad \Delta n = 1, 2, \dots, \Delta l = \pm 1, \Delta S = 0, \Delta j = 0, \pm 1 \quad (3)$$

۲- در صورتی که طول عمر اولین حالت برانگیخته اتمی فلز سدیم برابر  $2/5 \times 10^{-9}$  ثانیه باشد، پهنای طبیعی به وجود آمده بر اثر انتقال از حالت پایه به اولین حالت برانگیخته برابر است با:

$$4 \times 10^{-10} \quad (4) \quad 7/95 \times 10^{-10} \quad (3) \quad 6/37 \times 10^{-7} \quad (2) \quad 4 \times 10^{-8} \quad (1)$$

۳- کدام یک از موارد صحیح نمی باشد؟

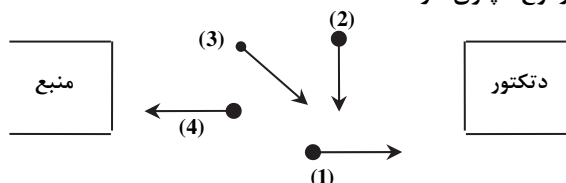
(۱) پهن شدگی فشاری در گازها بیشتر از مایعات می باشد.

(۲) پهن شدگی فشاری موجب تغییر در سطح انرژی الکترون های والانس می شود.

(۳) برخورد بین یون  $Ne^+$  و اتم  $Ne$  نسبت به برخورد دو اتم  $Ne$ ، تأثیر بیشتری بر پهن شدگی فشاری دارد.

(۴) افزایش فشار موجب افزایش پهن شدگی فشاری گاز خارجی (Foreign gas) می شود.

۴- کدام یک از ذرات مشخص شده در تصویر، تأثیر کمتری بر پهن شدگی خط طیفی از نوع داپلری دارند؟



۱ (۱)

۲ (۲)

۳ (۳)

۴ (۴)

۵- میانگین طول عمر برانگیخته اتمی عنصر X در طول موج  $570 \text{ nm}$  برابر  $10^{-8}$  ثانیه می باشد. پهنای طبیعی خط فلئورسانس حاصل از این عنصر چند آنگستروم می باشد؟

$$16A^\circ \quad (4) \quad 1/7 \times 10^{-4} A^\circ \quad (3) \quad 1/2A^\circ \quad (2) \quad 1/7 \times 10^{-2} A^\circ \quad (1)$$

۶- برای اتم سدیم با طول موج نشری  $589/6 \text{ nm}$  و دمای متوسط شعله به کار رفته ای که برابر  $3000 \text{ K}$  می باشد، برای افزایش شدت تابش نشر شده به میزان  $10\%$ ، دمای شعله به چه میزان باید افزایش یابد؟

$$h = 6/62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

$$36 \text{ درجه} \quad (1) \quad 82 \text{ درجه} \quad (2) \quad 110 \text{ درجه} \quad (3) \quad 150 \text{ درجه} \quad (4)$$

۷- برای گرفتن طیف جذب اتمی عنصر فلزی M در محلول MX، ترتیب فرآیندهای در حال اتفاق در یک شعله به چه صورت خواهد بود؟

(۱) مه پاشی - حلال زدائی - تبخیر - تحریک - یونیزاسیون

(۲) مه پاشی - تبخیر - حلال زدائی - تفکیک - تحریک

(۳) حلال زدائی - مه پاشی - تبخیر - تحریک - تفکیک

(۴) مه پاشی - حلال زدائی - تبخیر - تفکیک - تحریک

۸- کدام یک از انواع مه پاش های زیر، بازده بیشتری به همراه تولید ذراتی با قطر کمتر دارند؟

$$\text{دیسک متخلخل} \quad (1) \quad \text{مه پاشی بادی} \quad (2) \quad \text{لوله های هم مرکز} \quad (3) \quad \text{مه پاش فراصوت} \quad (4)$$

۹- کدام یک از موارد زیر صحیح می باشد؟

(۱) دمای شعله های استوکیومتری بالاتر از شعله های غنی از سوخت به اکسیدان می باشد.

(۲) انبساط گازها در شعله موجب افزایش دمای شعله می شود.

(۳) در شرایط یکسانی از لحاظ نسبت سوخت/اکسیدانت، خاصیت احیاء کنندگی شعله های هیدروژنی به مراتب بیشتر از شعله های هیدروکربنی می باشد.

(۴) ناحیه مخروط اولیه در شعله هایی که از سوخت هیدروژن استفاده می شود، طول بیشتری خواهد داشت.

۱۰- کدام یک از موارد صحیح نمی باشد؟

(۱) غلظت رادیکال های آزاد در ناحیه مخروط اولیه بسیار بالا است.

(۲) عیب اصلی شعله های پیش مخلوط کن نسبت به شعله های تمام مصرف کن، وجود احتمال انفجار در این شعله ها است.

(۳) به منظور افزایش ناحیه مخروط داخلی از پوشش کوارتزی در اطراف شعله ها استفاده می شود.

(۴) نفوذ گازهای موجود در اتمسفر (نظیر  $N_2$ ) به ناحیه مخروط خارجی، سبب افزایش دمای این ناحیه می شود.



۱۱- جهت تعیین درصد منیزیم در یک نمونه سرم خون، ۲ میلی‌لیتر از نمونه مورد نظر را در یک بالن روژه ۵۰ میلی‌لیتری توسط آب مقطر به حجم رسانده و به دستگاه شعله تزریق کرده‌ایم. جهت پی بردن به میزان تکرار پذیری، مراحل فوق تکرار شده است ولی به دلیل کمبود آب مقطر، از مقدار ۱۰ میلی‌لیتر THF جهت به حجم رساندن نمونه استفاده شده است. در این حالت:

- (۱) سیگنال افزایش می‌یابد.
- (۲) سیگنال کاهش می‌یابد.
- (۳) سیگنال افزایش می‌یابد ولی پهن تر می‌شود.
- (۴) سیگنال تغییری نمی‌کند.

۱۲- کدام یک از عبارات زیر صحیح نمی‌باشد؟

- (۱) به منظور حذف تداخلات جذب اتمی استفاده از اثر زیمان بر روی منبع تابش نسبت به استفاده از اثر زیمان بر روی آنالیت مرسوم‌تر است.
- (۲) جهت حذف آثار پراکندگی شعله به هنگام بررسی جذب عناصر، می‌توان از یک Chopper بین منبع تابش و شعله استفاده کرد.
- (۳) زمانی که خط طیفی گونه مزاحم با خط طیفی آنالیت همپوشانی دارد، باید از خط طیفی دیگری از آنالیت استفاده کرد.
- (۴) پهن شدگی طبیعی خطوط طیفی ارتعاشی نسبت به خطوط طیف الکترونی بیشتر است.

۱۳- کدام عبارت صحیح می‌باشد؟

- (۱) در تکنیک‌های اتمی، پدیده quenching همواره پدیده‌ای نامطلوب است.
- (۲) در اسپکتروسکوپی جذب اتمی، پدیده quenching پدیده‌ای مطلوب می‌باشد.
- (۳) در اسپکتروسکوپی فلورسانس اتمی، پدیده quenching پدیده‌ای مطلوب می‌باشد.
- (۴) در اسپکتروسکوپی نشر اتمی، پدیده quenching پدیده‌ای مطلوب می‌باشد.

۱۴- جهت حذف آثار نشر شعله، از کدام یک از تکنیک‌های زیر استفاده می‌شود؟

- (۱) مدولاسیون پرتو نور
- (۲) تصحیح اثر زیمان
- (۳) تصحیح با خود وارونی منبع
- (۴) همه موارد

۱۵- کدام یک از موارد زیر صحیح می‌باشد؟

- (۱) جهت آنالیز ترکیباتی نظیر Mg, Si, Al, Fe که توانایی تشکیل اکسیدهای پایدار را دارند، استفاده از شعله‌های هیدروژنی بر شعله‌های هیدروکربنی ارجحیت دارد.
- (۲) میزان جذب محلول  $Na^+$  ۱ppm در حضور محلول  $K^+$  ۱۰۰ppm نسبت به حضور محلول  $Cs^+$  ۱۰۰ppm افزایش خواهد داشت.
- (۳) افزایش یون آلومینیوم به محلول حاوی یون وانادیم، موجب افزایش سیگنال جذب وانادیم می‌شود.
- (۴) استفاده از لیگاند EDTA برای حذف یون فسفات در اندازه‌گیری کلسیم، مربوط به نقش رهاکنندگی این گونه می‌باشد.

۱۶- کدام یک از موارد زیر صحیح نمی‌باشد؟

- (۱) دمای بسیار بالای موجود در ICP، به دلیل سوختن گاز بی اثر آرگون به همراه نمونه است.
- (۲) شدت نشر عناصر در فرکانس‌های پائین (کمتر از ۵MHz) در ICP، نسبت به نشر شعله کمتر می‌باشد.
- (۳) وجود جریان مماسی (تانزانتی) گاز آرگون در ICP، سبب تمرکز شعاعی پلازما می‌شود.
- (۴) همه موارد.

۱۷- کدام یک از موارد زیر جز مزایای ICP می‌باشد؟

- (۱) عدم حضور الکتروند
- (۲) فاقد گازهای انفجاری است.
- (۳) کاهش اثرات زمینه و تداخلات عنصری
- (۴) همه موارد

۱۸- بیشترین میزان یونیزاسیون نمونه در کدام یک از تکنیک‌های زیر رخ می‌دهد؟

- (۱) قوس
- (۲) جرقه
- (۳) شعله
- (۴) تبخیر کننده الکتروگرمایی

۱۹- دکتور متداول مورد استفاده در تکنیک قوس کدام است؟

- (۱) ترموکوپل
- (۲) PMT
- (۳) فیلم عکاسی
- (۴) فوتو لوله خلاء

۲۰- به منظور تعیین میزان سرب در یک نمونه مجهول، مقدار ۲۰ میلی‌لیتر از محلول مجهول را با ۱ml از محلول استاندارد ۵ppm از  $Fe^{2+}$  مخلوط کرده و به اتمساز شعله تزریق می‌کنیم. پیک مربوط به نمونه سرب دارای مساحت ۲/۲۵ و پیک مربوط به  $Fe^{2+}$  دارای مساحت ۰/۷۰۰ می‌باشد. در صورتی که نمونه‌های استاندارد ۱ppm از  $Fe^{2+}$  و ۲ppm از سرب به ترتیب پیک‌هایی با مساحت‌های ۰/۸۷۵ و ۱/۶ در اختیار بگذارند، غلظت سرب در محلول اولیه برابر است با:

- (۱) ۴/۹ppm
- (۲) ۳/۵۲ppm
- (۳) ۲/۲۵ppm
- (۴) ۱/۱۵ppm

## فصل سوم

## «اسپکتروسکوپی جذب مولکولی فرابنفش – مرئی (UV/Vis)»

کله مثال ۱: در قانون بیر – لامبرت ( $A = \epsilon \cdot b \cdot C$ ) ضریب جذب مولی بستگی دارد به:

- (۱) غلظت نمونه و طول مسیر پیموده توسط تابش  
 (۲) شدت تابش تولید شده توسط چشمه تابش (لامپ)  
 (۳) جنس و ضریب شکست و پخش سلول بکار رفته در طیف‌سنجی  
 (۴) جنس و ضریب شکست و پخش سلول بکار رفته در طیف‌سنجی
- پاسخ: گزینه «۳» ضریب جذب مولی به نوع گونه، نوع حلال و طول موج به کار رفته بستگی دارد.

کله مثال ۲: ضریب جذبی مولی کافئین ( $C_8H_{10}N_4O_2$ ) در  $278 \text{ nm}$  برابر با  $9200 \text{ lit.mole}^{-1}\text{cm}^{-1}$  می‌باشد. در صورتی که درصد عبور نور از یک سل یک سانتی‌متری حاوی محلولی از کافئین برابر  $50\%$  باشد مولاریته کافئین در محلول فوق عبارتست از:

(۱)  $3/26 \times 10^{-5}$  (۲)  $6/52 \times 10^{-5}$  (۳)  $1/63 \times 10^{-5}$  (۴)  $9/78 \times 10^{-5}$

پاسخ: گزینه «۱» با توجه به درصد عبور نور که  $T = \frac{P}{P_0} = \frac{50}{100}$ ، خواهیم داشت:

$$A = \epsilon b C, \quad \epsilon = 9200 \text{ lit.mole}^{-1}\text{cm}^{-1}, \quad b = 1 \text{ cm}, \quad A = 0/3 \Rightarrow C = \frac{0/3}{9200} = 3/26 \times 10^{-5} \frac{\text{mole}}{\text{lit}}$$

کله مثال ۳: در صورتی که جذب یک محلول با طول مسیر ۲ سانتی‌متر برابر  $0/4$  باشد، مقدار عبور نور از همان محلول با طول مسیر یک سانتی‌متر برابر است با:

(۱)  $33\%$  (۲)  $50\%$  (۳)  $75\%$  (۴)  $63\%$

پاسخ: گزینه «۴»

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{\epsilon b_2 C}{\epsilon b_1 C} = \frac{b_2}{b_1} \Rightarrow \frac{A_2}{0/4} = \frac{1}{2} \Rightarrow A_2 = 0/2$$

$$T_2 = 10^{-A_2} = 10^{-0/2} = 0/63, \quad \% T_2 = 63$$

کله مثال ۴: درصد عبور نور برای محلول در یک سل ۱ سانتی‌متر مساوی  $40\%$  است. میزان عبور برای همان محلول وقتی دو برابر رقیق شده و در یک سلول  $2/5$  سانتی‌متر اندازه‌گیری شود چند درصد است؟

(۱)  $11$  (۲)  $31/8$  (۳)  $48$  (۴)  $63/2$

پاسخ: گزینه «۱» برای حل مسأله توجه گردد که رابطه بین عبور و طول سل به صورت لگاریتمی است:

$$A = -\log T = \epsilon b C \Rightarrow \frac{\log T_2}{\log T_1} = \frac{b_2}{b_1} \Rightarrow \frac{\log T_2}{\log 0/4} = \frac{2/5}{1} \Rightarrow \log T_2 = -0/995 \Rightarrow T_2 \approx 0/101, \quad \% T_2 = 10/1$$

نزدیک‌ترین پاسخ مربوط به گزینه (۱) می‌باشد.

کله مثال ۵: میزان عبور محلول‌های A و B به ترتیب برابر  $67/03\%$  و  $49/65\%$  می‌باشد. عبور محلولی که از اختلاط دو محلول A و B با نسبت حجمی  $V_A = 2V_B$  بدست آید، کدام است؟

(۱)  $58/15\%$  (۲)  $51/42\%$  (۳)  $54/01\%$  (۴)  $60/65\%$

پاسخ: گزینه «۴» میزان جذب محلول‌ها برابر است با:

$$A_A = -\log T = -\log 0/6703 = 0/40 = \epsilon b C_A$$

$$A_B = -\log T = -\log 0/4965 = 0/70 = \epsilon b C_B$$

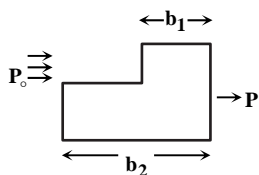
جذب محلولی که از اختلاط دو محلول بوجود می‌آید برابر است با:

$$A_{\text{کل}} = \frac{V_A A_A + V_B A_B}{V_A + V_B}, \quad V_A = 2V_B \Rightarrow A_{\text{کل}} = \frac{2V_B(0/40) + V_B(0/70)}{2V_B + V_B} = \frac{0/8 + 0/70}{3} = 0/5$$

$$T = 10^{-A} = 10^{-0/5} = 0/6065, \quad \% T = 60/65$$

به این ترتیب عبور محلولی که جذب آن  $0/5$  است برابر است با:

مثال ۶: در شکل زیر،  $P_0$  شدت پرتو نوری تک‌رنگی است که به طور یکنواخت بر روی ظرف حاوی یک جسم جاذب با ضریب جذب  $a$  و غلظت  $C$  می‌تابد. نصف این پرتو از ضخامت  $b_1$  و نصف دیگر از ضخامت  $b_2$  عبور می‌کند. در صورتی که جذب نور توسط جسم مورد نظر از قانون بیر پیروی کند، کدامیک از معادلات زیر ارتباط بین جذب  $A$  و سایر پارامترها را نشان می‌دهد؟



$$A = \log 2 + \log [10^{-ab_1c} + 10^{-ab_2c}] \quad (2) \quad A = \log 2 - \log [ab_1c + ab_2c] \quad (1)$$

$$A = \log 2 - \log [10^{-ab_1c} + 10^{-ab_2c}] \quad (4) \quad A = \log 2 - \log [10^{ab_1c} + 10^{ab_2c}] \quad (3)$$

پاسخ: گزینه «۴» بر اساس قانون بیر جذب کل برابر مجموع جذب‌هاست و به این ترتیب خواهیم داشت:

$$A_t = A_1 + A_2, \quad A_1 = \epsilon b_1 c = -\log \frac{P_1}{P_0} = -\log \frac{P_1}{P_0} \Rightarrow \frac{P_1}{P_0} = 10^{-\epsilon b_1 c}$$

$$A_2 = \epsilon b_2 c = -\log \frac{P_2}{P_0} = -\log \frac{P_2}{P_0} \Rightarrow \frac{P_2}{P_0} = 10^{-\epsilon b_2 c}$$

$$A_t = -\log \frac{P_1 + P_2}{P_0} \Rightarrow -\log \frac{P_1 + P_2}{P_0} = \log \frac{P_0 \times 10^{-\epsilon b_1 c} + P_0 \times 10^{-\epsilon b_2 c}}{P_0} = -\log \frac{P_0 (10^{-\epsilon b_1 c} + 10^{-\epsilon b_2 c})}{P_0}$$

$$A_t = -\log \frac{1}{P_0} - \log (10^{-\epsilon b_1 c} + 10^{-\epsilon b_2 c}) = \log 2 - \log (10^{\epsilon b_1 c} + 10^{\epsilon b_2 c})$$

مثال ۷: یک قسمت ۱۰/۰ ml از محلول پتاسیم پرمنگنات دارای جذب ۰/۳۲۶ است. ۱/۰ ml از محلول استاندارد ۶ ppm از  $KMnO_4$  به این محلول اضافه شد و مقدار جذب در این حالت ۰/۳ شد. غلظت اولیه بر حسب ppm Mn کدام است؟

- ۲۲ ppm (۱)      ۳۲ ppm (۲)      ۴۹ ppm (۳)      ۵۴ ppm (۴)

پاسخ: گزینه «۳»

$$A = \epsilon b C_x \Rightarrow 0/326 = \epsilon b C_x$$

$$A = \epsilon b \left( \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s} \right) \Rightarrow 0/3 = \epsilon b \left( \frac{10 C_x + 6(1)}{10 + 1} \right)$$

$$\frac{0/3}{0/326} = \frac{10 C_x + 6}{11 C_x} \Rightarrow 3/3 C_x = 3/26 C_x + 1/956 \Rightarrow 0/4 C_x = 1/956 \Rightarrow C_x = 48/9 \text{ ppm}$$

مثال ۸: محلولی شامل دویون  $M^{2+}$  و  $M^+$  است که در آن تنها گونه  $M^{2+}$  قابلیت جذب دارد. جذب این محلول در طول موج ۶۱۵ nm و در یک سل ۲ cm برابر ۰/۴۵ است. پتانسیل الکتروکود شناساگر پلاتین فرو برده شده در محلول این دو یون مقدار ۰/۱۳ V را نسبت به الکتروکود کالومل اشباع نشان می‌دهد. غلظت گونه‌های  $M^{2+}$  و  $M^+$  در محلول اولیه به ترتیب برابر است با:

$$E_{M^{2+}}^0 = 0/345 \text{ V} \quad E_{SCE} = 0/241 \text{ V} \quad \epsilon_{615 \text{ nm}} = 400 \text{ L.mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$[M^+] = 2/04 \times 10^{-4} \text{ M}, [M^{2+}] = 5/63 \times 10^{-4} \text{ M} \quad (2) \quad [M^+] = 6/01 \times 10^{-5} \text{ M}, [M^{2+}] = 8/42 \times 10^{-5} \text{ M} \quad (1)$$

$$[M^+] = 5/63 \times 10^{-4} \text{ M}, [M^{2+}] = 2/04 \times 10^{-4} \text{ M} \quad (4) \quad [M^+] = 8/42 \times 10^{-5} \text{ M}, [M^{2+}] = 6/01 \times 10^{-5} \text{ M} \quad (3)$$

پاسخ: گزینه «۲» با توجه به جذب محلول در طول موج ۶۱۵ nm، غلظت  $M^{2+}$  در محلول برابر است با:

$$A_{615} = \epsilon b C_{M^{2+}} \Rightarrow 0/45 = (400 \text{ L.mole}^{-1} \text{ cm}^{-1})(2 \text{ cm}) C_{M^{2+}} \Rightarrow C_{M^{2+}} = \frac{0/45 \text{ mole}}{400 \times 2 \text{ L}} = 5/63 \times 10^{-4} \text{ M}$$

با توجه به پتانسیل الکتروکود شناساگر پلاتین خواهیم داشت:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} \Rightarrow 0/130 = E_{\text{ind}} - 0/241 \Rightarrow E_{\text{ind}} = 0/371$$

$$E_{\text{ind}} = E_{M^{2+}}^0 - \frac{0/0591}{1} \log \frac{[M^+]}{[M^{2+}]} \Rightarrow 0/371 = 0/345 - \frac{0/0591}{1} \log \frac{[M^+]}{[M^{2+}]} \Rightarrow \log \frac{[M^+]}{[M^{2+}]} = -0/44 \Rightarrow \frac{[M^+]}{[M^{2+}]} = 0/263$$

- با توجه به اینکه  $[M^{2+}] = 5/63 \times 10^{-4} M$ ، غلظت  $[M^+]$  برابر است با:

$$[M^+] = 0/363(5/63 \times 10^{-4})M = 2/044 \times 10^{-4} M$$

کج مثال ۹: محلول  $1/43 \times 10^{-4} M$  از ماده خالص B با جرم مولکولی  $180 \frac{gr}{mole}$ ، جذبی معادل  $0/572$  از خود نشان می دهد. در حالی که محلول D که حاوی  $0/1358$  گرم از یک داروی تهیه شده از ماده B در یک لیتر است، در طول موج  $284 nm$  و در یک سل یک سانتی متر عبور  $0/362$  دارد. درصد B در نمونه دارو کدام است؟

- (۱)  $10/2\%$  (۲)  $14/6\%$  (۳)  $20/4\%$  (۴)  $22/8\%$

پاسخ: گزینه «۲» غلظت ماده خالص B در محلول D برابر است با:

$$A = -\log T = -\log 0/362 = 0/441 = \epsilon \times 1/00 \times C_B \quad (1)$$

در نمونه دارو

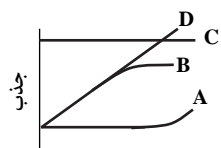
$$A = \epsilon b C \Rightarrow 0/572 = \epsilon(1/0)cm(1/43 \times 10^{-4} M) \Rightarrow \epsilon = 4/0 \times 10^3 cm^{-1} \cdot M^{-1} \quad (2)$$

$$\frac{(1),(2)}{\rightarrow} 0/441 = 4/0 \times 10^3 \times (1/0) \times C_B \Rightarrow C_B = \frac{0/441}{4/0 \times 10^3} = 1/10 \times 10^{-4} M$$

به این ترتیب درصد ماده B در نمونه دارو برابر است با:

$$\%B = \frac{(1/10 \times 10^{-4} \frac{mole}{lit}) \times 1 lit \times (180/0 \frac{gr}{mole})}{0/1358} \times 100 = 14/6\%$$

کج مثال ۱۰: مولکول AB در  $55 nm$  در محلول نور جذب می کند، ولی این مولکول در محلول به طور قابل ملاحظه ای به یون های  $A^+$  و  $B^-$  تفکیک می شود. این یون ها فقط در ماوراءبنفش نور جذب می کنند. نمودار زیر جذب را در  $55 nm$  در مقابل اضافه کردن AB به محلول نشان می دهد. کدامیک از منحنی های نمودار مربوط به محلول جسم AB است.



وزن AB اضافه شده به محلول

- (۱) خط A  
(۲) خط B  
(۳) خط C  
(۴) خط D

پاسخ: گزینه «۴» از آنجایی که مولکول AB به طول قابل ملاحظه ای تفکیک می گردد، غلظت آن همواره در محلول های استاندارد ناچیز است. بنابراین در محلول های استاندارد مختلف همواره مقدار مشخصی از AB به دو گونه  $A^+$  و  $B^-$  تفکیک می گردد. از طرفی دو گونه  $A^+$  و  $B^-$  در طول موج  $55 nm$  جذب نمی دهند و در نتیجه نمی توانند در اندازه گیری جذب گونه AB مزاحمت ایجاد کنند. بنابراین منحنی کالیبراسیون بدست آمده خطی است.

کج مثال ۱۱: جذب محلول A که شامل  $0/01 M HX$  و  $0/01 M NaOH$  است و در آن فقط  $X^-$  جذب دارد، برابر  $0/345$  می باشد. در حالی که جذب محلول B که شامل  $0/02 M HX$  است، در همان سل و همان طول موج جذب، برابر  $0/145$  می باشد. ثابت تفکیک اسید HX کدام است؟

- (۱)  $3/2 \times 10^{-4}$  (۲)  $1/4 \times 10^{-3}$  (۳)  $6/1 \times 10^{-3}$  (۴)  $9 \times 10^{-4}$

پاسخ: گزینه «۲» در محیط قلیایی قوی ( $0/01 M NaOH$ ) تفکیک کامل HX رخ می دهد و در نتیجه  $[X^-] = 0/01 M$  داریم:

$$A = \epsilon b C_{X^-} \Rightarrow 0/345 = \epsilon b \times 0/01 M \Rightarrow \epsilon b = 34/5$$

$$0/145 = \epsilon b [X^-], \epsilon b = 34/5 \Rightarrow [X^-] = \frac{0/145}{34/5} = 4/2 \times 10^{-3} M \quad ; C_X = [X^-] \text{ به وقوع نمی پیوندد و } [X^-] = [X^-]^2$$

بنابراین خواهیم داشت:

$$[HX] = 0/02 - [X^-] = 0/02 - 4/2 \times 10^{-3} = 0/0158, \quad K_a = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]} = \frac{[X^-]^2}{0/0158} = 1/14 \times 10^{-3}$$



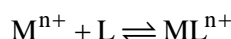
مثال ۱۲: یون  $M^{n+}$  و لیگاند L تنها در طول موج  $410\text{ nm}$  جذب می‌دهند. محلول B از اختلاط یون  $M^{n+}$  و لیگاند L بوجود آمده و در آن  $C_M = 0.04\text{ M}$  و  $C_L = 0.02\text{ M}$  است. در صورتی که جذب این محلول در طول موج  $560\text{ nm}$  برابر  $0.846$  باشد و ضریب جذب کمپلکس  $[ML]^{n+}$  برابر  $425\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  باشد، ثابت تفکیک کمپلکس  $[ML]^{n+}$  کدام است؟ (از رقت محلول صرف نظر شده است).

$$(1) \quad 3 \times 10^{-5} \quad (2) \quad 1 \times 10^{-4} \quad (3) \quad 2 \times 10^{-4} \quad (4) \quad 6 \times 10^{-4}$$

پاسخ: گزینه «۲» در طول موج  $560\text{ nm}$  تنها کمپلکس  $[ML]^{n+}$  جذب می‌دهد و غلظت  $[ML]^{n+}$  در محلول برابر است با:

$$A = \epsilon b C_{[ML]^{n+}} \Rightarrow 0.846 = 425(\text{M}^{-1}\cdot\text{cm})(1/0)\text{cm}[ML]^{n+} \Rightarrow [ML]^{n+} = \frac{0.846}{425} = 0.0199\text{ M}$$

به این ترتیب  $[L]$  و  $[M^{n+}]$  در محلول نهایی برابر است با:



$$\text{آغاز} \quad 0.02 \quad 0.04 \quad - \quad \text{تعادل} \quad [M^{n+}] = 0.02 - 0.0199 = 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{تعادل} \quad 10^{-4} \approx 0.02 \approx 0.02$$

بنابراین ثابت تفکیک کمپلکس برابر است با:

$$K_{\text{inst}} = \frac{[M^{n+}][L]}{[ML]^{n+}} = \frac{10^{-4}(0.02)}{0.02} = 10^{-4}$$

مثال ۱۳: مولکول اسید ضعیف HX دارای جذب نیست؛ ولی یون  $X^-$  در طول موج  $540\text{ nm}$  دارای ضریب جذب مولی  $\epsilon = 500\text{ L}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  می‌باشد. در  $\text{pH} = 4/5$  و در طول موج  $540\text{ nm}$  محلول  $3/0 \times 10^{-4}\text{ M}$  HX دارای جذب  $0.1$  در یک سل  $1\text{ cm}$  است. ثابت تفکیک اسید HX کدام است؟

$$(1) \quad 6 \times 10^{-5} \quad (2) \quad 2 \times 10^{-5} \quad (3) \quad 4 \times 10^{-4} \quad (4) \quad 10^{-4}$$

پاسخ: گزینه «۱» در طول موج  $540\text{ nm}$  جذب محلول HX ناشی از جذب گونه  $X^-$  است و بنابراین  $[X^-]$  و  $[HX]$  در محلول عبارتند از:

$$A = \epsilon b C \Rightarrow 0.1 = (500\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})(1/0\text{ cm})[X^-] \Rightarrow [X^-] = \frac{0.1}{500} = 2 \times 10^{-4}\text{ M} \quad \text{غلظت } [X^-] \text{ در حالت تعادل}$$

$$[HX] = 3/0 \times 10^{-4} - 2/0 \times 10^{-4} = 10^{-4}\text{ M} \quad \text{غلظت HX در حالت تعادل}$$

در  $\text{pH} = 4/5$ ، غلظت  $H^+$  برابر  $10^{-4/5}$  است، بنابراین ثابت تفکیک اسید برابر است با:

$$[H^+] = 10^{-4/5} = 3 \times 10^{-5} \quad K_a = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]} = \frac{(3 \times 10^{-5})(2 \times 10^{-4})}{(10^{-4})} = 6 \times 10^{-5}$$

مثال ۱۴: مولکول تفکیک نشده یک شناساگر اسید و باز HIn، تنها در طول موج  $440\text{ nm}$  دارای جذب بوده و ضریب جذب آن در این طول موج برابر  $\epsilon = 315\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  است. گونه  $In^-$  تنها در طول موج  $650\text{ nm}$  دارای جذب بوده و ضریب جذب مولی آن در این طول موج برابر  $\epsilon = 280\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  است. در صورتیکه جذب محلولی از HIn در طول موج  $440\text{ nm}$  و  $650\text{ nm}$  به ترتیب برابر  $0.882$  و  $0.196$  باشد،  $\text{pH}$  محلول کدام است؟ ( $b = 1\text{ cm}$ )

$$(1) \quad 2/30 \quad (2) \quad 2/97 \quad (3) \quad 3/12 \quad (4) \quad 3/84$$

پاسخ: گزینه «۲» جذب محلول در طول موج  $440\text{ nm}$  ناشی از گونه HIn و در طول موج  $650\text{ nm}$  ناشی از گونه  $In^-$  است. به این ترتیب

غلظت HIn و  $In^-$  در محلول برابر است با:

$$A_{440\text{ nm}} = \epsilon b [HIn] \Rightarrow 0.882 = 315(\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})(1/0\text{ cm}) [HIn] \Rightarrow [HIn] = 2/8 \times 10^{-3}\text{ M}$$

$$A_{650\text{ nm}} = \epsilon b [In^-] \Rightarrow 0.196 = 280(\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})(1/0\text{ cm}) [In^-] \Rightarrow [In^-] = 7 \times 10^{-4}\text{ M}$$

در نتیجه با توجه به مقادیر  $[In^-]$  و  $K_{HIn}$ ،  $\text{pH}$  محلول عبارتست از:

$$K_{HIn} = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]} \Rightarrow [H^+] = \frac{K_{HIn}[HIn]}{[In^-]} = \frac{2/7 \times 10^{-4} (2/8 \times 10^{-3})}{7 \times 10^{-4}} = 1/08 \times 10^{-3} \Rightarrow \text{pH} = 2/97$$



کج مثال ۱۵: یک حجم ۲۵ میلی لیتری از یک محلول حاوی ۳/۸ ppm آهن (III) با مقدار اضافه مناسبی از KSCN واکنش داده و تا ۵۰ mL رقیق می گردد. جذب محلول حاصل در ۵۸۰ nm و در یک سلول ۱/۵ cm کدام است؟

$$(\epsilon_{\text{FeSCN}^{2+}}) = 7/00 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}, \text{ Fe} = 56/0 \frac{\text{gr}}{\text{mole}}$$

۰/۸۱۲ (۴)

۰/۷۱۴ (۳)

۰/۶۸۳ (۲)

۰/۳۵۷ (۱)

پاسخ: گزینه «۱» از واکنش بین  $\text{Fe}^{3+}$  و  $\text{SCN}^-$  و تشکیل کمپلکس  $\text{FeSCN}^{2+}$  خواهیم داشت:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 3/8 \frac{\text{mgr}}{\text{lit}} \text{Fe}^{3+} \times \frac{1 \text{ mole Fe}^{3+}}{56 \text{ gr Fe}^{3+}} \times \frac{1 \text{ gr}}{10^3 \text{ mgr}} = 6/8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{mmole Fe}^{3+} = 6/8 \times 10^{-5} \text{ M} \times 25 \text{ ml} = 1/7 \times 10^{-3}$$



$$\text{مقدار اضافی } 1/7 \times 10^{-3} \text{ آغاز} \quad - \quad \Rightarrow A = \epsilon b [\text{FeSCN}^{2+}] = 7/00 \times 10^3 \times (1/5) \left( \frac{1/7 \times 10^{-3}}{50} \right) = 0/357$$

$$\text{مقدار اضافی } 1/7 \times 10^{-3} \quad - \quad \text{تعادل}$$

کج مثال ۱۶: جذب محلولی از یک شناساگر اسید - باز HIn با غلظت  $2/0 \times 10^{-4} \text{ M}$  در  $\text{pH} = 1$  و  $\text{pH} = 13$  به ترتیب برابر ۰/۸ و ۱/۲ است. در یک pH معین، غلظت تعادلی فرم  $\text{In}^-$ ، ۳ برابر فرم HIn است. جذب محلول در این حالت برابر است با:

۰/۹۵ (۴)

۰/۹۰ (۳)

۱/۰ (۲)

۱/۱۵ (۱)

پاسخ: گزینه «۳» جذب محلول در  $\text{pH} = 1$  و  $\text{pH} = 13$  به ترتیب ناشی از گونه های HIn و  $\text{In}^-$  است و بنابراین داریم:

$$\text{pH} = 1: A = \epsilon b [\text{HIn}] \Rightarrow 0/8 = \epsilon b (2/0 \times 10^{-4} \text{ M}) \Rightarrow \epsilon b = 4000 \text{ M}^{-1}$$

$$\text{pH} = 13: A = \epsilon b [\text{In}^-] \Rightarrow 1/2 = \epsilon b (2/0 \times 10^{-4} \text{ M}) \Rightarrow \epsilon b = 6000 \text{ M}^{-1}$$

در pH ای که در آن  $[\text{In}^-] = 3[\text{HIn}]$  است، خواهیم داشت:  $A = \epsilon b [\text{HIn}] + \epsilon' b [\text{In}^-] \Rightarrow \text{کل } A = 4000 [\text{HIn}] + 6000 [\text{In}^-]$  مجموع غلظت  $\text{HIn}$  و  $\text{In}^-$  در محلول ثابت و برابر  $2/0 \times 10^{-4} \text{ M}$  است.

$$\begin{cases} [\text{HIn}] + [\text{In}^-] = 2/0 \times 10^{-4} \text{ M} \\ [\text{In}^-] = 3[\text{HIn}] \end{cases} \Rightarrow [\text{In}^-] = 1/5 \times 10^{-4} \text{ M}, [\text{HIn}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{کل } A = 4000 (1/5 \times 10^{-4}) + 6000 (5 \times 10^{-5}) = 0/9$$

بنابراین جذب کل برابر است با:

کج مثال ۱۷: در کدامیک از حالات زیر یک انحراف مثبت در اندازه گیری جذب رخ می دهد؟

- (۱) افزایش ضریب شکست محلول در نتیجه افزایش غلظت  
(۲) پرتو فرودی غیر تکفام باشد.  
(۳) نمونه قابلیت تفکیک به آنیون و کاتیون را داشته باشد.  
(۴) وجود ذرات ناخالصی معلق در محلول

$$\epsilon' = \frac{\epsilon \eta}{(\eta^2 + 2)}$$

پاسخ: گزینه «۴» افزایش ضریب شکست محلول موجب کاهش جذب و انحراف منفی می گردد زیرا:

حضور پرتوهای فرودی غیر تکفام منجر به ایجاد انحراف دستگاهی می شود که یک انحراف منفی است. تعادلات شیمیایی تفکیک هم می توانند منجر به انحراف مثبت و هم انحراف منفی شوند و این بستگی به قابلیت جذب گونه ها دارد. وجود ذرات معلق موجود در محلول موجب پخش نور و در نتیجه ایجاد انحراف مثبت می شوند.

کج مثال ۱۸: نمونه ای ۱۰ درصد از نور اولیه را در غیاب نور مزاحم از خود عبور می دهد، اگر اندازه گیری در حضور ۱/۵ درصد نور مزاحم تکرار شود، ترانس میتانس جدید برابر خواهد بود با:

درصد ۱۵ (۴)

درصد ۱۱/۳ (۳)

درصد ۱۰ (۲)

درصد ۱۳/۱ (۱)

$$\frac{p}{p_0} = 10\% = 0/1 \Rightarrow p = 0/1 p_0 \quad \text{در غیاب نور مزاحم}$$

پاسخ: گزینه «۳»

$$\frac{p_s}{p_0} = 1/5\% \Rightarrow p_s = 0/015 p_0 \quad \text{در حضور نور مزاحم}$$



به این ترتیب عبور کل در حالت جدید (حضور نورمزامح) برابر است با:

$$T = \frac{p + p_s}{p_o + p_s} = \frac{0/1p_o + 0/015p_o}{p_o + 0/015p_o} = \frac{0/115p_o}{1/015p_o} = 0/1133, \%T = 11/33$$

مثال ۱۹: در اندازه‌گیری مس به روش جذب مولکولی میزان عبور (T) را در ۲۲/۳۸ درصد بدست آورده‌ایم. اگر بدانیم که در این اندازه‌گیری گونه‌ای

مزامح با غلظت  $10^{-4} M$  و ضریب جذب مولی حدود  $10^5$  وجود دارد، جذب محلول به خاطر مس چقدر است؟ (طول سل ۱cm است)

- (۱) ۰/۶۴ (۲) ۰/۶۵ (۳) ۱/۳۴ (۴) ۱/۳۵

پاسخ: گزینه «۱» جذب کل برابر مجموع جذب گونه مس و گونه مزامح است.

$$\text{کل } A = -\log T = -\log\left(\frac{22/38}{100}\right) = 0/65$$

$$\text{گونه مزامح } A = \epsilon bc = 10^5(1)(10^{-4}) = 10^{-2} = 0/01$$

$$\text{گونه مس } A = 0/65 - 0/01 = 0/64$$

بنابراین جذب محلول به خاطر حضور مس برابر است با:

مثال ۲۰: کدامیک از موارد زیر دلیل استفاده از  $\lambda_{max}$  در سنجش‌های کمی به روش اسپکتروسکوپی جذبی است؟

- (۱) وجود رابطه خطی میان طول موج و شدت جذب  
(۲) حساسیت بیشتر و انحراف بیشتر از قانون بیر  
(۳) حساسیت بیشتر و انحراف کمتر از قانون بیر  
(۴) حذف کامل مزامحت‌ها جذبی

پاسخ: گزینه «۳»

مثال ۲۱: در کدامیک از موارد زیر یک انحراف حقیقی از قانون بیر رخ داده است؟

- (۱) حضور ذرات معلق در محلول  
(۲) حضور تابش‌های هرز  
(۳) افزایش ضریب شکست محلول در نتیجه افزایش غلظت  
(۴) افزایش یک عامل کمپلکس دهنده به محلول

پاسخ: گزینه «۳» در غلظت‌های بالا ( $C > 0/01M$ ) از نمونه انحراف حقیقی رخ می‌دهد که در نتیجه آن ضریب شکست نمونه افزایش می‌یابد و

ضریب جذب مولی در حالت جدید برابر است با:  $\epsilon' = \frac{\epsilon\eta}{(\eta^2 + 2)^2}$ . به این ترتیب ضریب شکست نمونه ( $\epsilon'$ ) کاهش می‌یابد و انحراف منفی در جذب

بوجود می‌آید. حضور تابش‌های هرز منجر به انحرافات ظاهری و دستگاهی شده و حضور عامل کمپلکس دهنده نیز زیرمجموعه انحرافات شیمیایی و می‌تواند هم منجر به انحراف مثبت و هم انحراف منفی شود. انحراف شیمیایی نیز جزء انحراف ظاهری محسوب می‌شود.

مثال ۲۲: اگر عقربه یک دستگاه طیف نورسنج که از ۰ تا ۱۰۰٪ عبور را نشان می‌دهد، به هنگام قرائت دارای ۵٪ خطا باشد، دقت نسبی

موجود در غلظت محلولی که جذب آن ۰/۰۲ است برابر است با:

- (۱) ۵/۲٪ (۲) ۶/۸٪ (۳)  $\pm 11/4$  (۴) ۱۳/۵٪

پاسخ: گزینه «۳» طبق رابطه  $\frac{\Delta C}{C} = \frac{0/434\Delta T}{T \log T}$  خواهیم داشت:  $A = 0/02 = -\log T \Rightarrow T = 0/955$

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{0/434(\pm 0/005)}{(0/955)(-0/02)} = 0/1136 \Rightarrow \frac{\% \Delta C}{C} = \pm 11/4\%$$

مثال ۲۳: اگر تابش سرگردان ( $p_s$ ) برابر ۱۰٪ توان تابشی ( $p_o$ ) که از سل مرجع عبور می‌کند باشد و عبور واقعی نمونه در غیاب تابش هرز برابر

۰/۰۴۰ باشد، درصد خطا در اندازه‌گیری غلظت در محلول به خاطر حضور تابش سرگردان کدام است؟

- (۱) -۷/۳۶ (۲) -۹/۸۱ (۳) -۱۲/۰۴ (۴) +۴/۱۵

پاسخ: گزینه «۱»

$$T = \frac{p}{p_o} = 0/040 \Rightarrow p = 0/04p_o$$

$$T = \frac{p + p_s}{p_o + p_s} = \frac{0/04p_o + 0/01p_o}{p_o + 0/01p_o} = \frac{0/05p_o}{1/01p_o} = 0/0495$$

و به این ترتیب طبق رابطه  $\frac{\Delta C}{C} = \frac{0/434\Delta T}{T \log T}$  درصد خطای نسبی در محاسبه غلظت برابر است با:

$$\Delta T = 0/0495 - 0/04 = 0/0095 \Rightarrow \frac{\Delta C}{C} = \frac{0/434(0/0095)}{0/04 \log 0/04} = -0/0736 \Rightarrow \% \frac{\Delta C}{C} = -7/36\%$$

کله مثال ۲۴: اگر خطای سیستماتیک  $\pm 0.005\%$  واحد در خواندن عبور وجود داشته باشد، درصد خطای نسبی در اندازه‌گیری غلظت نمونه‌ای که دارای جذب واقعی  $0.45\%$  است، کدام است؟

- (۱)  $0.81\%$  (۲)  $1.36\%$  (۳)  $1.62\%$  (۴)  $2.4\%$

پاسخ: گزینه «۲» خطای مطلق در خواندن عبور ( $\Delta T$ ) برابر  $0.005\%$  واحد است.

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{0.434 \Delta T}{T \log T}, \quad A = 0.45 = -\log T \Rightarrow T = 0.355$$

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{0.434(0.005)}{0.355(-0.45)} = -0.0136 \Rightarrow \frac{\% \Delta C}{C} = -1.36\%$$

کله مثال ۲۵: در روش فتومتری درصد خطای نسبی مربوط به محاسبه غلظت برابر  $0.6\%$  بدست آمده است. اگر عبور واقعی محلول برابر  $0.005\%$  باشد، خطای مطلق رخ داده در خواندن عبور کدام است؟

- (۱)  $0.002\%$  (۲)  $0.004\%$  (۳)  $0.006\%$  (۴)  $0.008\%$

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{0.434 \Delta T}{T \log T}, \quad \frac{\Delta C}{C} = -0.006, \quad T = 0.500$$

$$\Rightarrow -0.006 = \frac{0.434 \Delta T}{(0.5) \log(0.5)} \Rightarrow \Delta T = \frac{-0.003(\log 0.5)}{0.434} = \frac{-0.003(-0.3)}{0.434} \approx 0.002$$

خطای مطلق در خواندن عبور برابر  $0.002\%$  واحد از عبور می‌باشد.

کله مثال ۲۶: در دستگاه طیف‌سنج مرئی - فرابنفش منوکروماتور را قبل از نمونه قرار می‌دهند و نه بعد از آن زیرا:

- (۱) با این کار قدرت تفکیک منوکروماتور بیشتر از حالتی خواهد بود که بعد از آن باشد.  
 (۲) با این کار نور منبع مستقیماً به نمونه برخورد نکرده و مانع از فلئورسانس نمونه و یا تجزیه نمونه خواهد شد.  
 (۳) با این کار پراکندگی نور توسط نمونه افزایش خواهد یافت.  
 (۴) هیچ‌کدام

پاسخ: گزینه «۲» پرتوهای فرابنفش دارای انرژی بالایی‌اند که توانایی برانگیختگی و در نتیجه فلئورسانس نمونه و یا تجزیه نمونه را دارند. قرار دادن تکفامساز قبل از نمونه از شدت پرتوهای رسیده به نمونه می‌کاهد و در نتیجه احتمال فلئورسانس و یا تجزیه شدن نمونه را کاهش می‌دهد.

کله مثال ۲۷: کدامیک از دستگاه‌های اسپکتروفتومتری، از دو آشکارساز برای اندازه‌گیری شدت پرتوها استفاده می‌کند؟

- (۱) تک پرتوی (۲) دو پرتوی در زمان (۳) دو پرتوی در فضا (۴) چندکانالی

پاسخ: گزینه «۳» دستگاه‌های دو پرتوی در فضا از دو آشکارساز (یکی برای پرتو مرجع و دیگری برای پرتو عبور کرده از سل نمونه) استفاده می‌کنند و معمولاً به دلیل اینکه دقت دو آشکارساز دقیقاً برابر نیست، حساسیت روش کاهش می‌یابد.

کله مثال ۲۸: متداول‌ترین دستگاه اسپکتروفتومتری در اندازه‌گیری‌های کیفی و کمی کدام است؟

- (۱) تک پرتوی (۲) دو پرتوی در زمان (۳) دو پرتوی در فضا (۴) چند کانالی

پاسخ: گزینه «۲»

کله مثال ۲۹: وجود عوامل اکسوکروم بر روی حلقه‌های آروماتیک باعث می‌شود که:

- (۱) اکسیداسیون ترکیبات آروماتیک ساده‌تر انجام گرفته و در آنها ایجاد رنگ نماید.  
 (۲) از شدت جذب این گونه ترکیبات در مقایسه با ترکیبات آروماتیک بدون عوامل اکسوکروم کاسته می‌شود.  
 (۳)  $\lambda_{max}$  در ناحیه مرئی و فرابنفش به سوی طول موج‌های کوتاه‌تر جابه‌جا شود.  
 (۴)  $\lambda_{max}$  در ناحیه مرئی و فرابنفش به سوی طول موج‌های بلندتر جابه‌جا شود.

پاسخ: گزینه «۲» وجود عوامل اکسوکروم در یک مولکول می‌تواند موجب افزایش یا کاهش جذب و یا طول موج جذب توسط مولکول گردد.



کله مثال ۳۰: با افزایش پلاریته حلال در انتقالات  $n \rightarrow \pi^*$  ، کدامیک از اثرات زیر مشاهده می‌شود؟

- (۱) باثو کرومی (۲) اکسوکرومی (۳) هیپسوکرومی (۴) هیچکدام

پاسخ: گزینه «۴» افزایش پلاریته حلال در انتقالات  $n \rightarrow \pi^*$  ، منجر به جابه‌جایی آبی (جابه‌جایی به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر) می‌گردد. هر چند اثر هیپسوکرومی نیز منجر به جابه‌جایی آبی می‌گردد ولی این اثر ناشی از حضور گروه‌های اکسوکروم در مولکول است و ربطی به افزایش پلاریته حلال ندارد.

کله مثال ۳۱: فرکانس ارتعاشی مولکول گازی HCl نسبت به محلول آن در بنزن با کدامیک از موارد زیر تطبیق می‌کند؟

(۱) به سمت فرکانس بالاتر می‌رود.

(۲) به سمت فرکانس پایین‌تر می‌رود.

(۳) تغییر نمی‌کند.

(۴) تغییر عدد موج آن در مقایسه با یک حلال قطبی‌تر از بنزن یکسان است.

پاسخ: گزینه «۳» بنزن حلالی غیر قطبی بوده و تأثیری بر تغییر فرکانس ارتعاش گونه قطبی HCl ندارد.

کله مثال ۳۲: بوتان در ناحیه ماوراءبنفش معمولی (۳۸۰-۱۸۰ nm) در دستگاه اسپکتروفتومتر مرئی - ماوراء بنفش از خود پیک جذبی نشان نمی‌دهد، زیرا:

(۱) در دمای معمولی به صورت گاز می‌باشد و گازها در این ناحیه جذبی ندارند.

(۲) فقط دارای پیوند سیگما است و انرژی این ناحیه برای انتقال  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  کافی نیست.

(۳) ارتعاشات و چرخش‌های مولکولی مانع جذب فوتون‌های ماوراءبنفش می‌گردد.

(۴) بطور کلی هیدروکربن‌ها دارای طیف ماوراءبنفش نیستند.

پاسخ: گزینه «۲» ترکیبات آلیفاتیک نظیر بوتان تنها دارای سیگماند و انتقالات موجود از نوع  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  می‌باشد. انرژی این انتقالات بالاست و طول

موج آنها در ناحیه فرابنفش خلاء قرار می‌گیرد؛ در نتیجه در طیف UV/Vis آنها پیکی مشاهده نمی‌گردد.

کله مثال ۳۳: طیف UV - Visible ترکیب تری‌اتیل‌آمین در آب با طیف همین ترکیب در محیط کاملاً اسیدی کدامیک از تفاوت‌های ذیل را خواهد داشت؟

(۱) انتقال  $n \Rightarrow \delta^*$  بطرف طول موج کوتاه‌تر جابه‌جا خواهد شد. (Blue shift)

(۲) انتقال  $n \Rightarrow \delta^*$  بطرف طول موج بلندتر جابه‌جا خواهد شد. (Red shift)

(۳) انتقال  $n \Rightarrow \delta^*$  کاملاً محو خواهد شد.

(۴) انتقال  $n \Rightarrow \delta^*$  بدون هیچ تغییری باقی خواهد ماند.

پاسخ: گزینه «۳» در محیط اسیدی زوج ناپیوندی نیتروژن پروتونه می‌گردد  $\left( \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{N}^+ \\ | \\ \text{C} \end{array} \right)$  و در نتیجه امکان شرکت زوج ناپیوندی نیتروژن در انتقال

$n \rightarrow \delta^*$  وجود ندارد و پیک مربوط به این انتقال محو می‌گردد.

کله مثال ۳۴: حضور گروه‌های اکسوکروم در برخی موارد موجب کاهش شدت جذب یک گروه کروموفور می‌گردد. اثر فوق چه نام دارد؟

(۱) اثر باثو کرومی (۲) اثر هیپروکرومی (۳) اثر هیپوکرومی (۴) اثر هیسوکرومی

پاسخ: گزینه «۳» اثر هیپوکرومی مربوط به کاهش شدت جذب کروموفور در حضور گروه‌های اکسوکروم می‌باشد.

کله مثال ۳۵: با افزایش پلاریته حلال در انتقالات  $\pi \rightarrow \pi^*$  ، کدامیک از اثرات زیر مشاهده می‌شود؟

(۱) جابه‌جایی باثو کرومی (۲) جابه‌جایی قرمز

(۳) جابه‌جایی هیپسوکرومی (۴) جابه‌جایی آبی

پاسخ: گزینه «۲» توجه گردد که هر چند جابه‌جایی باثو کرومی نیز جزء جابه‌جایی قرمز محسوب می‌گردد اما این جابه‌جایی ناشی از حضور گروه‌های اکسوکروم در مولکول می‌باشد.

کجه مثال ۳۶: کدامیک از موارد زیر از آثار مخرب حلال قطبی بر طیف‌های جذبی UV-Visible می‌باشد؟

(۱) ایجاد جابه‌جایی آبی (Blue shift) (۲) ایجاد جابه‌جایی قرمز (Red shift)

(۳) از بین بردن ساختار ظریف طیف (۴) افزایش شدت جذب و ایجاد خطای مثبت

پاسخ: گزینه «۳» حلال‌های قطبی تمایل به از بین بردن ساختار ظریف طیف‌های UV/Vis دارند که در نتیجه آن امکان مطالعات کیفی نمونه محدود می‌گردد.

کجه مثال ۳۷: برای تعیین فرمول کمپلکس تشکیل شده بین M و L، از روش اسپکتروفتومتری استفاده شده و جذب محلول‌هایی که از اختلاط دو محلول M و L با غلظت‌های اولیه یکسان تهیه شده بود، اندازه‌گیری شد. جذب ماکزیمم مربوط به محلولی بود که در آن کسر مولی M برابر ۰/۴ بود. فرمول کمپلکس مذکور کدام است؟

ML (۱) ML<sub>۲</sub> (۲) M<sub>۲</sub>L<sub>۳</sub> (۳) ML<sub>۳</sub> (۴)

پاسخ: گزینه «۳» با توجه به روش جاب، در حداکثر جذب خواهیم داشت:

$x_M + x_L = 1$  و کسر مولی L =  $x_L$  و کسر مولی M =  $x_M$

$$x_M = 0.4 \Rightarrow x_L = 1 - 0.4 = 0.6 \Rightarrow \frac{x_M}{x_L} = \frac{0.4}{0.6}, \frac{x_L}{x_M} = \frac{0.6}{0.4} = 1.5$$

در نتیجه فرمول کمپلکس به صورت  $ML_{1.5}$  و یا به عبارت بهتر به صورت  $M_2L_3$  می‌باشد.

کجه مثال ۳۸: برای پی بردن به ثابت تفکیک شناساگر HX، از اسپکتروفتومتری استفاده شده و جذب  $X^-$  در pH‌های مختلف و در طول موج معین اندازه‌گیری شد اگر مقدار جذب در محلول ۱/۰ M از HCl برابر ۰/۱۶۵ و در محلول ۱/۰ M از NaOH برابر ۰/۷۲ باشد و در یک محلول بافری با pH = ۸ برابر ۰/۳۵ باشد، ثابت تفکیک شناساگر مذکور کدام است؟

(۱)  $2 \times 10^{-8}$  (۲)  $5 \times 10^{-9}$  (۳)  $5 \times 10^{-8}$  (۴)  $2 \times 10^{-9}$

پاسخ: گزینه «۲» با توجه به اینکه جذب  $X^-$  در pH‌های مختلف اندازه‌گیری می‌شود می‌توان از رابطه  $pK_a = pH - \log \frac{A - A_{min}}{A_{max} - A}$  و با

داشتن مقادیر  $A_{min} = 0.165$  و  $A_{max} = 0.72$  و  $A = 0.35$  و  $pH = 8$  ثابت تفکیک اسید را بدست آورد.

$$pK_a = 8 - \log \frac{0.35 - 0.165}{0.72 - 0.35} = 8 - \log 0.5 = 8/3 \Rightarrow K_a = 5 \times 10^{-9}$$

کجه مثال ۳۹: شناساگر اسیدی HIn به صورت  $HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$  تفکیک می‌گردد. اگر ضریب جذب مولی HIn و  $In^-$  در طول موج ۵۶۰ nm به ترتیب برابر  $2000 M^{-1}$  و  $3500 M^{-1}$  باشد و محلول  $10^{-5} M$  از HX در طول موج ۵۶۰ nm دارای جذب ۰/۲۴۵ باشد، pH محلول کدام است؟

$pK_{HX} = 5 \times 10^{-6}$  (۱) ۶/۵۰ (۲) ۵/۲۴ (۳) ۴/۹۵ (۴) ۳/۵۰

پاسخ: گزینه «۳» در pH‌های بسیار بالا یا پائین می‌توان غلظت گونه‌های HIn و  $In^-$  را برابر  $10^{-5} M$  در نظر گرفت.

$$A_{max} = 3500 \times 1 \times 10^{-5}, A_{min} = 2000 \times 1 \times 10^{-5} = 0.200 M, A = 0.245$$

$$pK_a = -\log(5 \times 10^{-6}) = pH - \log \frac{0.245 - 0.200}{0.350 - 0.245} \Rightarrow 5/3 = pH - \log 0.43 \Rightarrow pH = 4/93$$

در نتیجه خواهیم داشت:

کجه مثال ۴۰: محلولی از Co با غلظت  $8/5 \times 10^{-5} M$  و  $700 nm$  به ترتیب دارای جذب‌های ۰/۳ و ۰/۸۵ است و محلولی از Ni نیز تحت همین شرایط دارای جذب ۰/۶۸ و ۰/۳۶ می‌باشد، در محلولی که از مخلوط Co و Ni بوجود آمده و جذب آن در ۴۷۵ و  $700 nm$  به ترتیب برابر ۰/۶ و ۰/۹ می‌باشد، غلظت Co و Ni به چه صورت است؟ (طول سل ۱ cm است)

$$C_{Co} = 1/83 \times 10^{-4} M, C_{Ni} = 1/31 \times 10^{-4} M \quad (2) \quad C_{Co} = 3/12 \times 10^{-5} M, C_{Ni} = 2/3 \times 10^{-5} M \quad (1)$$

$$C_{Co} = 1/31 \times 10^{-4} M, C_{Ni} = 1/83 \times 10^{-4} M \quad (4) \quad C_{Co} = 2/31 \times 10^{-5} M, C_{Ni} = 3/12 \times 10^{-5} M \quad (3)$$

پاسخ: گزینه «۴» ضرائب جذب مولی گونه‌ها در طول موج‌های ۴۷۵ nm و ۷۰۰ nm برابر است با:

$$\text{محلول Co} \begin{cases} \lambda = 475 \text{ nm} : A = \epsilon b C \Rightarrow \epsilon = \frac{A}{b.C} = \frac{0/300}{1 \times 1/53 \times 10^{-5}} = 3500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \\ \lambda = 700 \text{ nm} : \epsilon = \frac{0/85}{1/53 \times 10^{-5}} = 1000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \end{cases}$$

$$\text{محلول Ni} \begin{cases} \lambda = 475 : \epsilon = \frac{0/68}{1/53 \times 10^{-5}} = 800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \\ \lambda = 700 \text{ nm} : \epsilon = \frac{0/360}{1/53 \times 10^{-5}} = 4200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \end{cases}$$

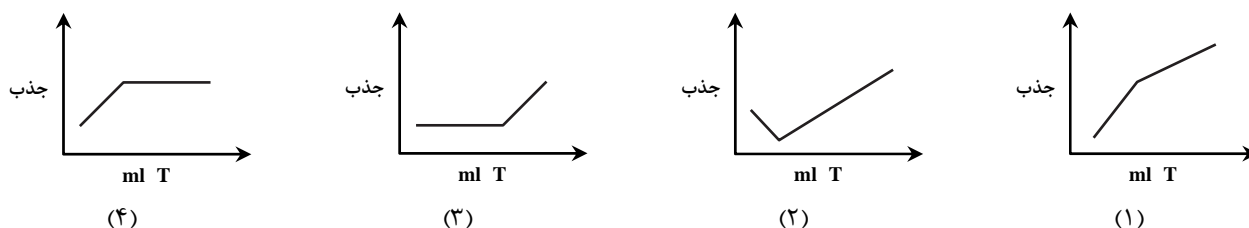
جذب مخلوط در طول موج‌های ۴۷۵ و ۷۰۰ nm برابر مجموع جذب هر یک از گونه‌هاست.

$$\begin{cases} 475 \text{ nm طول موج} & 3500 C_{\text{Co}} + 800 C_{\text{Ni}} = 0/6 \\ 700 \text{ nm طول موج} & 1000 C_{\text{Co}} + 4200 C_{\text{Ni}} = 0/9 \end{cases} \Rightarrow C_{\text{Co}} = 1/31 \times 10^{-4} \text{ M}, C_{\text{Ni}} = 1/83 \times 10^{-4} \text{ M}$$

محصول  $P \Rightarrow$  «تیرانت»  $X + T$  «تیتراشونده»

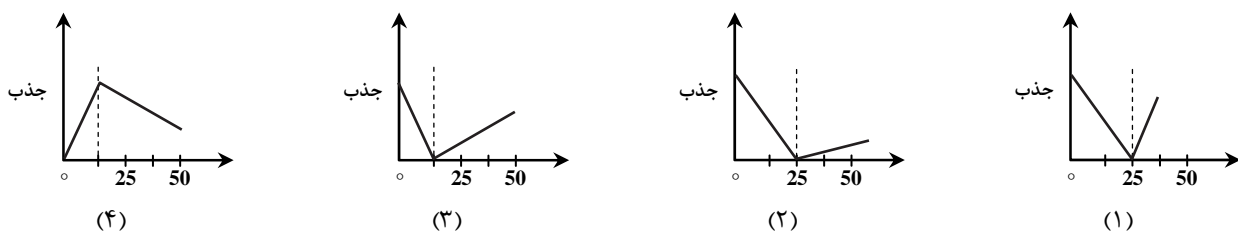
مثال ۴۱: منحنی تیتراسیون فتومتری برای واکنش ذیل به کدام صورت روبه‌رو است:

در طول موج اندازه‌گیری شده،  $\epsilon_P > \epsilon_T > \epsilon_X$  است.



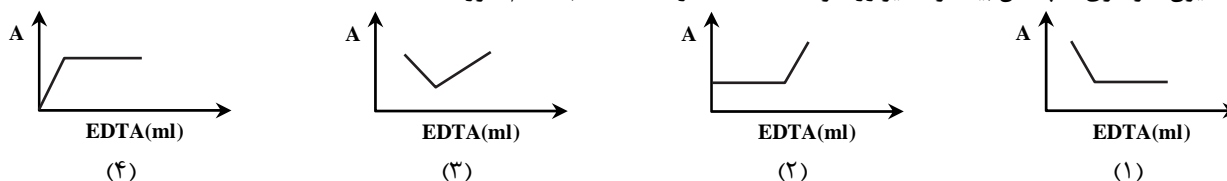
پاسخ: گزینه «۱» تا قبل از نقطه هم‌ارزی از غلظت X کاسته شده و به مرور زمان بر غلظت P افزوده شده و چون  $\epsilon_P > \epsilon_X$  می‌باشد، میزان جذب در نتیجه تولید P، بیشتر از میزان کاهش جذب در نتیجه مصرف X است و در نتیجه جذب محلول افزایش می‌یابد. بعد از نقطه هم‌ارزی با حضور مازاد T نیز جذب محلول افزایش می‌یابد ولی چون  $\epsilon_P > \epsilon_T$  می‌باشد، شیب نمودار بعد از هم‌ارزی نسبت به قبل هم‌ارزی کاهش می‌یابد.

مثال ۴۲: کدامیک از موارد زیر نشان‌دهنده نمودار تیتراسیون فتومتری ۲۵ ml محلول ۰/۰۰۵ M جسم B توسط محلول ۰/۰۱ M جسم A بر اساس واکنش  $2A + B \Rightarrow C$  خواهد بود. در صورتی که ضریب جذب مولی جسم A بیشتر از ضریب جذب مولی جسم B باشد، ضریب جذب مولی جسم C صفر است؟



پاسخ: گزینه «۲» با توجه به معادله واکنش و غلظت و حجم هر یک از گونه‌ها، حجم اکی‌والان لازم از A برابر ۲۵ ml می‌باشد (علت حذف گزینه ۴ و ۳). از آنجایی که ضریب جذب مولی محصول صفر است، با مصرف A به مرور زمان مقدار جذب کاهش می‌یابد (علت حذف گزینه ۴). همچنین بعد از نقطه هم‌ارزی مازاد B در محلول حضور دارد که موجب افزایش جذب می‌گردد. چون  $\epsilon_A > \epsilon_B$  می‌باشد، شیب نمودار افزایش جذب بعد از هم‌ارزی نسبت به شیب نمودار کاهش جذب تا قبل از هم‌ارزی کمتر می‌باشد. با توجه به توضیحات فوق نمودار گزینه (۲) مطلوب است.

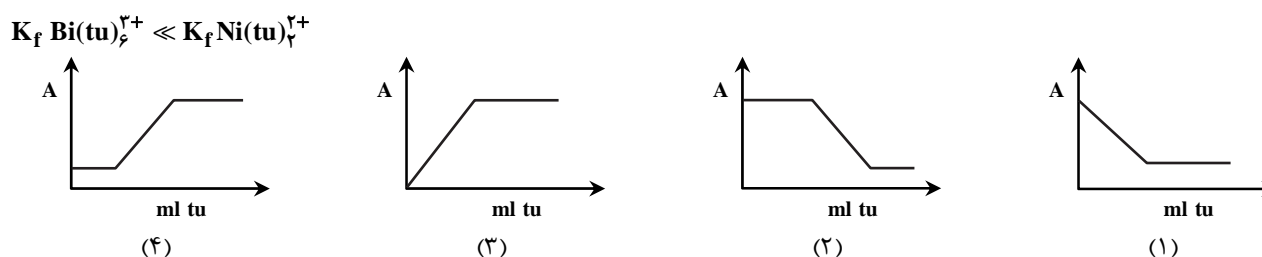
کله مثال ۴۳: طیف‌های جذبی کمپلکس‌های بیسموت - تیواوره و بیسموت - EDTA - ماکزیمم جذب‌هایی به ترتیب در ۴۷۰ nm و ۲۶۵ nm دارند. منحنی تیتراسیون فتومترى کمپلکس بیسموت تیواوره توسط EDTA در ۴۷۰ nm به کدام صورت است؟



پاسخ: گزینه «۱» واکنش کلی تیتراسیون به صورت روبرو است:  

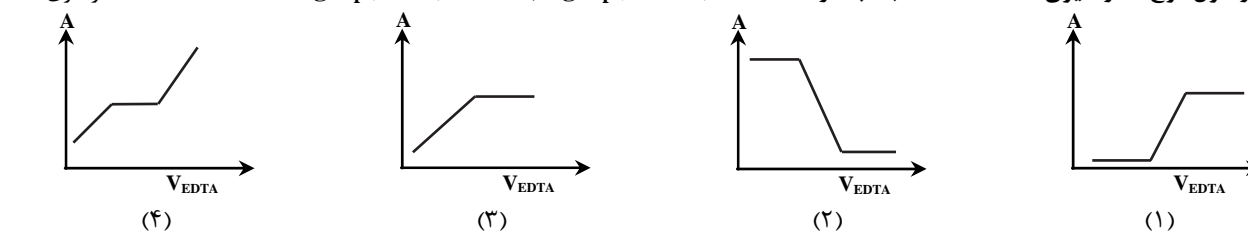
$$\text{Bi}(\text{tu})_6^{3+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow \text{BiY}^- + 6\text{tu} + 2\text{H}^+$$
  
 در نتیجه این واکنش کمپلکس  $\text{Bi}(\text{tu})_6^{3+}$  شکسته شده و به مرور زمان از غلظت آن کاسته می‌گردد و بر غلظت کمپلکس  $\text{BiY}^-$  افزوده می‌گردد. با توجه به اینکه در طول موج ۴۷۰ nm کمپلکس  $\text{BiY}^-$  جذب ندارد، با مصرف کمپلکس  $\text{Bi}(\text{tu})_6^{3+}$  جذب محلول کاهش می‌یابد. همچنین بعد از نقطه هم‌ارزی مازاد EDTA در محلول حضور دارد که جذبی ندارد و در نتیجه مقدار جذب بعد از نقطه هم‌ارزی صفر می‌باشد.

کله مثال ۴۴: کمپلکس‌های بیسموت - تیواوره ( $\text{Bi}(\text{tu})_6^{3+}$ ) و نیکل - تیواوره ( $\text{Ni}(\text{tu})_4^{2+}$ ) دارای ماکزیمم جذب‌هایی به ترتیب در طول موج‌های ۳۶۰ nm و ۴۴۲ nm اند. کدام یک از نمودارهای زیر مربوط به تیتراسیون مخلوط حاوی یون  $\text{Bi}^{3+}$  و  $\text{Ni}^{2+}$  در طول موج ۴۴۲ nm است؟



پاسخ: گزینه «۳» با توجه به ثابت‌های تشکیل کمپلکس‌های  $\text{Bi}$  و  $\text{Ni}$ ، ابتدا گونه  $\text{Ni}$  وارد تیتراسیون با تیواوره می‌گردد و بعد از هم‌ارزی اول گونه  $\text{Bi}$  وارد واکنش تیتراسیون می‌گردد. در طول موج ۴۴۲ nm تنها کمپلکس  $\text{Ni}(\text{tu})_4^{2+}$  جذب می‌دهد که به مرور زمان و با افزایش غلظت کمپلکس در محلول جذب محلول افزایش می‌یابد. از آنجا که کمپلکس  $\text{Bi}(\text{tu})_6^{3+}$  جذبی ندارد و همچنین بعد از نقطه هم‌ارزی دوم گونه EDTA مازاد در محلول جذبی ندارد تنها یک نقطه هم‌ارزی که مربوط به تیترا شدن  $\text{Ni}$  است، قابل مشاهده می‌باشد.

کله مثال ۴۵: منحنی تیتراسیون اسپکتروفوتومترى مخلوط  $\text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Bi}^{3+}$  (هر یک به غلظت  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) توسط محلول EDTA یک صدم مولار (سراسری ۸۰) کدام است؟ در طول موج اندازه‌گیری، فقط  $\text{CuY}^{2-}$  جذب دارد.  $\log K_f(\text{BiY}^-) = 27/8$ ,  $\log K_f(\text{CuY}^{2-}) = 18/8$  دارد.



پاسخ: گزینه «۱» در ابتدا فقط یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  در محلول وجود دارند که هیچکدام جذب ندارند. پس در نقطه شروع جذب باید مینیمم باشد. (در نتیجه گزینه «۲» نادرست می‌باشد).

سؤال: از  $\text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Bi}^{3+}$  کدامیک زودتر وارد واکنش با EDTA می‌شوند؟

پاسخ: بار  $\text{Bi}^{3+}$  بیشتر است و کمپلکس پایدارتری با EDTA تشکیل می‌دهد. در نتیجه  $\text{Bi}^{3+}$  ابتدا واکنش می‌دهد و تا زمانی که  $\text{Bi}^{3+}$  تمام نشده،  $\text{Cu}^{2+}$  واکنش نمی‌دهد.

سؤال: آیا کمپلکس حاصل از واکنش  $\text{Bi}^{3+}$  با EDTA جذبی در این طول موج دارد؟ پاسخ خیر. پس تا زمانی که  $\text{Bi}^{3+}$  تمام نشده است هیچ جذبی نداریم. (یعنی گزینه «۳» و «۴» نیز نادرست هستند). ولی به محض اینکه  $\text{Cu}^{2+}$  با EDTA واکنش داد، جذب افزایش می‌یابد تا  $\text{Cu}^{2+}$  تمام شود که در این نقطه جذب تقریباً ثابت می‌ماند. البته به مرور کاهش می‌یابد چون کمپلکس تشکیل شده به مرور رقیق تر می‌شود. پس گزینه «۱» پاسخ صحیح است. در صورتیکه هم  $\text{BiY}^-$  و هم  $\text{CuY}^{2-}$  جذب داشتند گزینه «۴» درست بود و در صورتیکه  $\text{BiY}^-$  جذب داشت و  $\text{CuY}^{2-}$  جذب نداشت گزینه «۳» درست بود.



مثال ۴۶: اگر حداکثر تابش هرز یک دستگاه اسپکتروفتومتر برابر  $0.1$  درصد باشد حداکثر جذب قابل اندازه‌گیری این دستگاه چقدر خواهد بود؟ (آزاد ۸۵)

۴ (۴)

۲ (۳)

۳ (۲)

۱ (۱)

$$T = \frac{P}{P_0} = 0 \Rightarrow p = 0$$

پاسخ: گزینه «۱» حداکثر جذب مربوط به حالتی است که عبور صفر درصد باشد، یعنی:

$$T = \frac{P + P_s}{P_0 + P_s} = \frac{0 + P_s}{P_0 + P_s}, P_s = 0.1P_0$$

در حضور تابش هرز ( $P_s$ ) خواهیم داشت:

$$A = -\log T = -\log \frac{0.1P_0}{P_0 + 0.1P_0} = -\log \frac{0.1}{1.1} = 1.04$$

مثال ۴۷: یک محلول  $M = 2/83 \times 10^{-4}$  از پتانسیم پرمنگنات وقتی در یک سل  $0.982$  سانتی‌متری در  $520 \text{ nm}$  مورد اندازه‌گیری قرار می‌گیرد جذب مولی برابر  $0.510$  دارد. مطلوب است محاسبه ضریب جذب وقتی که غلظت با واحد ppm بیان می‌شود. ( $MW_{\text{KMnO}_4} = 158 \text{ g/mol}$ ) (آزاد ۸۶)

۱/۱۶ × ۱۰<sup>-۲</sup> (۴)۲/۲ × ۱۰<sup>-۲</sup> (۳)۱/۹ × ۱۰<sup>-۴</sup> (۲)۱/۴۲ × ۱۰<sup>-۳</sup> (۱)

پاسخ: گزینه «۴»

$$\text{ppm KMnO}_4 = \frac{2/83 \times 10^{-4} \text{ mole}}{\text{Lit}} \times \frac{158 \text{ gr}}{1 \text{ mole}} \times \frac{10^3 \text{ mgr}}{1 \text{ gr}} = 44/714$$

$$A = \epsilon b C \Rightarrow \epsilon = \frac{A}{b.C} = \frac{0.510}{(0.982 \text{ cm})(44/714 \text{ ppm})} = 1/16 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{ppm}^{-1}$$

مثال ۴۸: کدام یک از شرایط زیر جذبی بیشتر از مقدار پیش‌بینی شده به وسیله قانون «بیر» ایجاد می‌کند؟ (سراسری ۸۸)

(۲) عوامل کمپلکس دهنده وجود داشته باشد.

(۱) تابش فرودی غیر تکفام باشد.

(۴) وجود ذرات معلق در نمونه

(۳) وجود تابش‌های هرز

پاسخ: گزینه «۴»  اگر تابش فرودی غیر تکفام باشد یعنی علاوه بر تابش (طول موج) موردنظر، طول موج‌های دیگر نیز وجود داشته باشند که دقیقاً

مانند حالتی است که تابش هرز (گزینه ۳) داشته باشیم. و در هر دو حالت جذب کمتر از مقدار پیش‌بینی شده توسط قانون بیر می‌باشد.

در صورتیکه عوامل کمپلکس کننده وجود داشته باشد و کمپلکس موردنظر در این طول موج جذب نداشته باشد یا ضریب جذب مولی آن کوچکتر از ضریب

جذب مولی گونه باشد جذب کمتر از مقدار پیش‌بینی شده می‌باشد. ولی حضور ذرات معلق باعث افزایش پراکندگی شده و نور عبوری از نمونه کمتر از

مقدار واقعی است و جذب مقدار حقیقی بیشتر اندازه‌گیری می‌شود.



## آزمون فصل سوم

۱- میزان عبور محلول‌های A, B به ترتیب برابر ۵۰/۱۲٪ و ۲۵/۱۲٪ می‌باشد. عبور محلولی که از اختلاط دو محلول A و B با نسبت حجمی

$$V_A = \frac{2}{3} V_B \text{ به دست می‌آید، برابر است با:}$$

- (۱) ۳۷/۶۲٪ (۲) ۳۵/۱۲٪ (۳) ۳۳/۱۱٪ (۴) ۳۰/۹٪

۲- عبور یک محلول برابر ۲/۰ می‌باشد. چقدر رقیق‌سازی لازم است تا مقدار عبور با ضریب ۴ افزایش یابد؟

- (۱) ۲/۵ برابر (۲) ۴/۲ برابر (۳) ۵/۱ برابر (۴) ۷/۲ برابر

۳- یک قسمت ۲۰ میلی‌لیتری از محلول یک داروی جدید، در طول موج ۵۷۰ nm دارای جذب معادل ۰/۶۲ می‌باشد. افزایش ۲ ml از محلول استاندارد ۵ ppm از این دارو به محلول اولیه موجب می‌شود که جذب محلول در همان طول موج معادل ۰/۶۴ گردد. غلظت داروی تهیه شده کدام است؟

- (۱) ۵/۲ ppm (۲) ۴/۵ ppm (۳) ۳/۷ ppm (۴) ۲/۱ ppm

۴- در تیتراسیون پتانسیومتری محلول استاندارد  $Fe^{2+}$  توسط محلول استاندارد دی‌کرومات در  $pH = 1$ ، در نقطه هم‌ارزی پتانسیل الکتروود شناساگر فرو برده شده در محلول برابر ۱/۱۱۶ ولت می‌باشد. با فرض آنکه تنها گونه  $Cr^{3+}$  در طول موج ۴۵۰ nm قابلیت جذب داشته باشد، جذب محلول در نقطه هم‌ارزی و در یک سلول یک سانتی‌متری برابر است با:

$$E_{Fe^{2+}}^{\circ} = 0.77 \text{ V} \quad E_{Cr_2O_7^{2-}}^{\circ} = 1.23 \text{ V} \quad \epsilon_{Cr^{3+}} = 250 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

- (۱) ۰/۲۲۵ (۲) ۰/۳۷۰ (۳) ۰/۴۱۵ (۴) ۰/۶۲۵

۵- محلول  $M = 2/5 \times 10^{-4}$  از یک ماده خالص رنگین، در طول موج ۵۷۰ nm و در یک سل ۱ cm دارای جذب معادل ۰/۶۲۵ می‌باشد. از این ماده جهت تهیه یک دارو استفاده شده است. مقدار ۰/۸ گرم از داروی مذکور در حلال مناسب حل شده است و به حجم یک لیتر رسانده شده است. جذب محلول حاصل در همان سلول و همان طول موج برابر ۰/۴ گزارش شده است. درصد ماده رنگین در دارو برابر است با:

$$M_w = 80 \frac{\text{gr}}{\text{mole}} \quad \text{ماده رنگین}$$

- (۱) ۱٪ (۲) ۱/۶٪ (۳) ۲/۴٪ (۴) ۳٪

۶- محلول حاصل از اختلاط حجم معینی از محلول  $M = 5 \times 10^{-3}$  از کاتیون  $M^{2+}$  و  $EDTA^{4-}$  در طول موج ۴۴۶ nm دارای جذب معادل ۰/۶ می‌باشد. در صورتی که در طول موج مذکور، تنها کمپلکس  $[MY^{2-}]$  دارای جذب باشد، ثابت تفکیک برابر کمپلکس است با:

$$\epsilon_{446nm}[MY^{2-}] = 1200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

- (۱)  $10^4$  (۲)  $10^5$  (۳)  $10^6$  (۴)  $10^7$

۷- جذب محلول  $M = 2/5 \times 10^{-3}$  از اسید ضعیف HA در  $pH = 13$  و در طول موج ۲۴۰ nm که تنها گونه  $X^-$  در آن جذب دارد، معادل ۰/۴۵ گزارش شده است. جذب محلول  $M = 4 \times 10^{-3}$  از این اسید در طول موج ۲۴۰ nm و در همان سلول قبلی معادل ۰/۲۵ می‌باشد. ثابت تفکیک اسید HA برابر است با:

$$(b = 1 \text{ cm})$$

- (۱)  $7/4 \times 10^{-4}$  (۲)  $2/2 \times 10^{-5}$  (۳)  $1/0 \times 10^{-6}$  (۴)  $6/8 \times 10^{-6}$

۸- در تیتراسیون محلول  $M = 10^{-3}$  از اسید ضعیف HA با یک باز قوی، در صورتی که فرض شود در طول موج ۲۷۰ nm، تنها گونه جاذب گونه  $X^-$  باشد، مقدار جذب محلول در  $pH = 5/05$  برابر است با:

$$k_a = 1/8 \times 10^{-5} \quad \epsilon_{270nm} X^- = 400$$

- (۱) ۰/۲۷ (۲) ۰/۳۵ (۳) ۰/۴۲ (۴) ۰/۶۰

۹- در اثر افزودن ۱۰ ml از محلول  $EDTA^{4-}$  به ۱۰ میلی‌لیتر محلول  $M^{2+}$  ۵ ppm محلولی تشکیل می‌شود که در طول موج ۴۱۰ nm تنها کمپلکس  $[MY^{2-}]$  جذب می‌دهد. میزان جذب این محلول در یک سل ۱ cm و در طول موج ۴۱۰ nm برابر است با:

$$\epsilon_{410nm} = 4 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad M_w M = 40 \frac{\text{gr}}{\text{mole}}$$

- (۱) ۰/۵۵ (۲) ۰/۴۵ (۳) ۰/۵ (۴) ۰/۲۵



کله ۱۰- در کدام یک از حالات زیر، میزان جذب محلول در یک دستگاه دو پرتوی منفی خواهد بود؟

- (۱) حضور تابش‌های هرز  
(۲) استفاده از منبع تابش چند فام  
(۳) جایگذاری سلول مرجع و نمونه به جای یکدیگر  
(۴) تمام موارد

کله ۱۱- عدم قطعیت بوجود آمده در جایگذاری تکرار پذیر سلول مرجع و نمونه، چه تأثیری بر روی میزان عدم قطعیت در اندازه‌گیری غلظت نمونه دارد؟

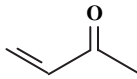
$$\frac{SC}{C} = kT \quad (۴) \quad \frac{SC}{C} = \frac{0.434k}{T \log T} \quad (۳) \quad \frac{SC}{C} = \frac{0.434k}{\log T} \quad (۲) \quad \frac{SC}{C} = \frac{0.434k}{\log T} \sqrt{\frac{1}{T} + 1} \quad (۱)$$

کله ۱۲- میزان جذب محلولی در غیاب نور مزاجم معادل ۰/۷ می‌باشد. در صورتی که در حضور پرتو مزاحمی میزان جذب به ۰/۶۵ تغییر کند، نسبت شدت پرتو نور مزاحم به شدت پرتو ورودی اولیه برابر است با:

- (۱) ۱% (۲) ۲% (۳) ۳% (۴) ۴%

کله ۱۳- در یک روش فتومتری، عدم قطعیت مطلق به وجود آمده در اندازه‌گیری غلظت محلول  $M \times 10^{-3}$  از یک ترکیب، معادل  $M \times 10^{-5}$  می‌باشد. در صورتی که جذب واقعی این محلول برابر ۰/۷ باشد، عدم قطعیت به وجود آمده در خواندن مقدار عبور، برابر است با:

- (۱) ۰/۰۰۴۰ (۲) ۰/۰۰۳۲ (۳) ۰/۰۰۲۵ (۴) ۰/۰۰۱۳

کله ۱۴- طیف UV/Vis ترکیب  در حلال هگزان، دارای دو پیک جذبی در طول موج‌های ۲۱۳ nm و ۳۲۰ nm می‌باشد که شدت پیک موجود در طول موج ۲۱۳ nm به مراتب بیشتر از شدت پیک موجود در طول موج ۳۲۰ nm می‌باشد. چنانچه از حلال آب استفاده شود چه اتفاقی برای پیک‌های مذکور رخ می‌دهد؟

- (۱) پیک موجود در ۳۲۰ nm در طول موج ۲۹۰ nm و پیک موجود در ۲۱۳ nm، در طول موج ۲۱۸ nm ظاهر می‌شود.  
(۲) پیک موجود در ۳۲۰ nm در طول موج ۳۲۵ nm و پیک موجود در ۲۱۳ nm، در طول موج ۱۸۳ nm ظاهر می‌شود.  
(۳) پیک موجود در ۳۲۰ nm در طول موج ۲۹۰ nm و پیک موجود در ۲۱۳ nm، در طول موج ۱۸۳ nm ظاهر می‌شود.  
(۴) پیک موجود در ۳۲۰ nm، تغییری نمی‌کند ولی پیک موجود در طول موج ۲۱۳ nm در طول موج ۱۸۳ nm ظاهر می‌شود.

کله ۱۵- جهت تعیین فرمول یک کمپلکس به وجود آمده بین فلز M و لیگاند L، محلول‌هایی با نسبت‌های حجمی متفاوتی از لیگاند و فلز تهیه شده است که غلظت اولیه لیگاند و فلز قبل از مخلوط کردن در آن‌ها برابر است. در صورتی که فرمول کمپلکس مذکور به صورت  $M_pL_r$  باشد، ماکزیمم جذب محلول‌های تهیه شده در چه کسر مولی از لیگاند به دست می‌آید؟

- (۱) ۰/۳ (۲) ۰/۴ (۳) ۰/۵ (۴) ۰/۶

کله ۱۶- محلول  $M \times 10^{-4}$  از یک باز ضعیف در  $pH = 1$  دارای هیچ‌گونه جذبی نمی‌باشد و در  $pH = 13$  دارای جذبی معادل ۰/۵ می‌باشد. در صورتی که جذب این محلول در  $pH = 9$  برابر ۰/۳۲ باشد، ثابت تفکیک باز مربوطه برابر است با:

- (۱)  $2/1 \times 10^{-6}$  (۲)  $3/1 \times 10^{-8}$  (۳)  $8/7 \times 10^{-8}$  (۴)  $5/6 \times 10^{-10}$

کله ۱۷- به چه منظور از عنصر ید در لامپ‌های تنگستن که به عنوان منبع در تکنیک UV/Vis مورد استفاده قرار می‌گیرند، استفاده می‌شود؟

- (۱) افزایش شدت تابش لامپ  
(۲) افزایش طول عمر لامپ  
(۳) جابه‌جایی طول موج نشر شده از لامپ به سمت Near IR  
(۴) جابه‌جایی طول موج لامپ به سمت ناحیه مرئی

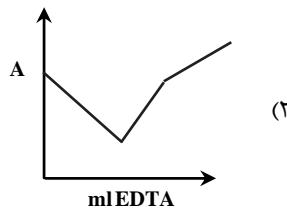
کجه ۱۸- در تیتراسیون فتومترى ۵۰ میلی لیتر از مخلوط دو یون  $A^{2+}$  و  $B^{3+}$  توسط لیگاند EDTA، با توجه به اطلاعات زیر، نمودار تیتراسیون به چه صورت خواهد بود؟

$$k_f AY^{2-} < k_f BY^{-}$$

$$\epsilon_{EDTA} > \epsilon_{AY^{2-}}$$

$$\epsilon_{AY^{2-}} < \epsilon_{A^{2+}}$$

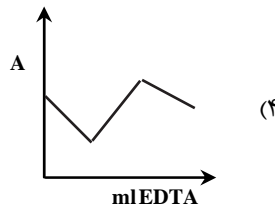
$$\epsilon_{BY^{-}} > \epsilon_{B^{3+}}$$



(۲)



(۱)



(۴)



(۳)

کجه ۱۹- ترکیب استن دارای پیک جذبی در طول موج  $280\text{ nm}$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ) در حلال هگزان می باشد که ضریب جذب مولى مربوط به این انتقال برابر ۱۵ می باشد. استخلاف گروه کلر به جای یکی از گروه های متیل در این ترکیب موجب می شود که پیک مربوطه در طول موج  $235\text{ nm}$  و با ضریب جذب مولى ۵۳ ظاهر شود. اثرات فوق به ترتیب مربوط به کدام خاصیت از اکسوکروم مربوطه می باشند؟

(۲) باثوکرومى - هیپرکرومى

(۱) باثوکرومى - هیپوکرومى

(۴) هیپسوکرومى - هیپرکرومى

(۳) هیپسوکرومى - هیپوکرومى

کجه ۲۰- ضریب جذب مولى ترکیبات خالص X و Y در طول موج های مشخص به صورت زیر گزارش شده است.

$\lambda$ (nm)	$\epsilon (M^{-1}.cm^{-1})$	
	X	Y
۲۷۲	۱۶۴۰۰	۳۸۷۰
۳۲۷	۳۹۹۰	۶۴۲۰

مخلوطی از ترکیب دو گونه X, Y در یک سل یک سانتی متری دارای جذبى معادل ۰/۹۵۷ در طول موج  $272\text{ nm}$  و جذبى معادل ۰/۵۵۹ در طول موج  $327\text{ nm}$  می باشند. غلظت X و Y در مخلوط مورد نظر به چه صورت خواهد بود؟

(۲)  $[Y] = 4/43 \times 10^{-5} M, [X] = 5/95 \times 10^{-5} M$

(۱)  $[Y] = 5/95 \times 10^{-5} M, [X] = 4/43 \times 10^{-5} M$


(۴)  $[Y] = 4/62 \times 10^{-4} M, [X] = 3/21 \times 10^{-4} M$

(۳)  $[Y] = 3/21 \times 10^{-4} M, [X] = 4/62 \times 10^{-4} M$




## فصل چهارم

## «روش‌های لومینسانس»

کج مثال ۱: ترکیب  از خود فلوئورسانس نشر نمی‌کند. کدامیک از عوامل زیر می‌تواند دلیل این امر می‌باشد؟

- (۱) تبدیل بیرونی (۲) تبدیل درونی (۳) پیش تفکیک (۴) عبور بین سیستمی

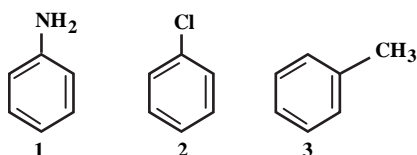
پاسخ: گزینه «۲» ترکیب ، جزء ترکیبات آلیفاتیک می‌باشد و فرآیند تبدیل درونی در مورد ترکیبات آلیفاتیک موجب می‌گردد که این ترکیبات به ندرت از خود نور فلوئورسانس نشر کنند.

کج مثال ۲: برای ترکیبی که در آن اختلاف بین ترازهای انرژی ناچیز است، احتمال کدامیک از فرآیندهای زیر افزایش می‌یابد؟


- (۱) آسایش ارتعاشی و تفکیک (۲) تبدیل درونی و تبدیل بیرونی (۳) تبدیل بیرونی و پیش تفکیک (۴) فسفرسانس و تبدیل درونی

پاسخ: گزینه «۴» همان‌طور که در متن درس نیز اشاره شد، در صورتی که اختلاف بین انرژی ترازهای ارتعاشی کاهش یابد، احتمال تبدیل درونی و فسفرسانس افزایش می‌یابد.

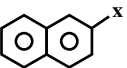
کج مثال ۳: ترتیب فلوئورسانس ترکیبات زیر به چه صورت می‌باشد؟



- (۱)  $1 > 4 > 3 > 2$   
 (۲)  $4 > 1 > 3 > 2$   
 (۳)  $3 > 1 > 2 > 4$   
 (۴)  $1 > 3 > 2 > 4$

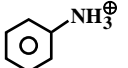
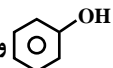
پاسخ: گزینه «۴» ترکیب  از خود فلوئورسانس نشان نمی‌دهد و در نتیجه گزینه‌های ۱، ۲ حذف می‌گردد. رزونانس زوج ناپیوندی نیتروژن

با حلقه بنزن، موجب افزایش فرم‌های رزونانسی و در نتیجه شدت فلوئورسانس می‌گردد. استخلاف گروه کشنده الکترون بر روی حلقه بنزن موجب کاهش دانسیته الکترون‌ها در حلقه بنزن و کاهش تعداد فرم‌های رزونانسی و در نتیجه کاهش شدت فلوئورسانس می‌گردد.

کج مثال ۴: کدام ترتیب در مقایسه شدت فلوئورسانس برای مشتقات  صحیح است؟

- (۱)  $-CN > -CH_3 > -H > -I$   
 (۲)  $-CH_3 > -H > -I > -CN$   
 (۳)  $-H > -CH_3 > -I > -CN$   
 (۴)  $-CH_3 > -H > -CN > -I$

پاسخ: گزینه «۱» معمولاً گروه‌های کشنده الکترون موجب کاهش شدت فلوئورسانس و گروه‌های دهنده الکترون موجب افزایش شدت فلوئورسانس می‌گردند. استخلاف  $-CN$  یک استثناء بوده و موجب افزایش شدید شدت فلوئورسانس می‌گردد.

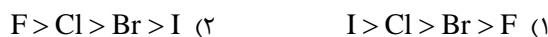
کج مثال ۵: فلوئورسانس دو ترکیب  و  با افزایش pH، به ترتیب ..... می‌یابد.

- (۱) افزایش - کاهش (۲) افزایش - افزایش (۳) کاهش - افزایش (۴) کاهش - کاهش

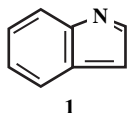
پاسخ: گزینه «۳» با افزایش pH، فلوئورسانس محلول فنول کاهش می‌یابد. اما در مورد کاتیون آنیلینیوم در حالت عادی طول موج فلوئورسانس در ناحیه فرابنفش قرار دارد و مشاهده نمی‌شود. اما با افزایش pH، دپروتوناسیون صورت گرفته و امکان رزونانس مجدد جفت ناپیوندی با حلقه میسر می‌گردد که در نتیجه آن طول موج فلوئورسانس ترکیب افزایش یافته و در ناحیه مرئی قرار می‌گیرد. به این ترتیب برای کاتیون آنیلینیوم با افزایش pH شدت فلوئورسانس افزایش می‌یابد.



مثال ۶: ترتیب فلئورسانس مشتقات هالوژن دار بنزن به چه صورت می باشد؟



پاسخ: گزینه «۲» با افزایش جرم مولکولی هالوژن ها فلئورسانس مشتقات بنزن آنها به دلیل اثر اتم سنگین کاهش می یابد.



مثال ۷: ترتیب فلئورسانس ترکیبات زیر به چه صورت می باشد؟



شدت فلئورسانس دو ترکیب برابر است. (۳) دو ترکیب فوق اصلاً فلئورسانس ندارند. (۴)

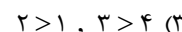
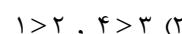
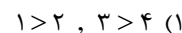
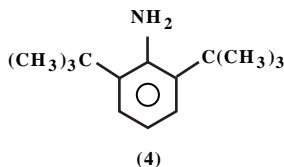
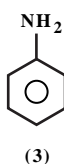
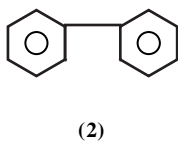
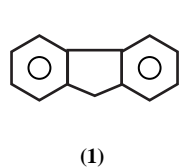
پاسخ: گزینه «۱» انتقالات ترکیب از نوع  $n \rightarrow \pi^*$  بوده و برای آن فلئورسانس مشاهده نمی گردد. اما هنگامی که این ترکیب با حلقه های بنزن جوش می خورد، فلئورسانس از خود نشان می دهد.

مثال ۸: ترتیب شدت فلئورسانس مشتقات به چه صورت می باشد؟



پاسخ: گزینه «۴» گروه  $-OCH_3$  یک گروه دهنده رزونانسی است و شدت فلئورسانس را تا حد زیادی افزایش می دهد. گروه  $NO_2$  یک کشنده رزونانس قوی بوده و کمترین میزان شدت فلئورسانس را ایجاد می کند. استخلاف گروه کربوکسیلیک اسید موجب کاهش انرژی  $n \rightarrow \pi^*$  و کاهش شدت فلئورسانس می گردد اما تأثیر آن به اندازه  $NO_2$  نمی باشد.  $F$  یک کشنده غیر رزونانسی بوده و تأثیر آن نسبت به  $-CO_2H$  که کشنده رزونانسی است، کمتر است.

مثال ۹: کدام مقایسه در رابطه با فلئورسانس ترکیبات زیر صحیح است؟



پاسخ: گزینه «۱» از بین دو ترکیب فلئورن (۱) و بی فینل (۲)، ترکیب فلئورن به دلیل ساختار صلب تر دارای فلئورسانس بیشتری است. از بین دو ترکیب آنیلین (۳) و ۲،۶-دی ترسیو بوتیل آنیلین (۹)، فلئورسانس آنیلین بیشتر است. زیرا در ترکیب شماره (۴) به دلیل ممانعت فضائی گروه های حجیم  $t$ -بوتیل امکان رزونانس زوج ناپیوندی نیتروژن با حلقه وجود ندارد، در حالی که این امکان در ترکیب آنیلین وجود دارد.

مثال ۱۰: کدام یک از موارد زیر باعث افزایش شدت فلئورسانس در محلول می گردد؟

(۱) افزایش دمای محلول، کاهش شدت تابش، کاهش اکسیژن محلول

(۲) کاهش دمای محلول، کاهش شدت منبع تابش، افزایش یک نمک فلزی سنگین

(۳) کاهش دمای محلول، افزایش شدت منبع تابش، کاهش اکسیژن محلول

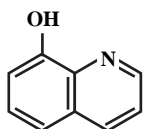
(۴) کاهش دمای محلول، افزایش شدت منبع تابش، اشباع کردن محلول از اکسیژن

پاسخ: گزینه «۳» کاهش دمای محلول احتمال تبدیل بیرونی را کاهش داده و موجب افزایش فلئورسانس می گردد. در فلئورسانس، شدت نشر فلئورسانس به طور مستقیم با تابش منبع در ارتباط است ( $F \propto P_0$ ) و با افزایش شدت منبع افزایش می یابد. با کاهش اکسیژن در محلول احتمال عبور بین سیستمی کاهش می یابد و در نتیجه شدت فلئورسانس افزایش می یابد.



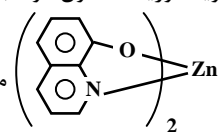
مثال ۱۱: کدام عبارت زیر صحیح می‌باشد؟

- (۱) pH محلول بر شدت فلئوئورسانس محلول فنل تأثیری ندارد.
  - (۲) فلئوئورسانس محلول فنل در pH برابر ۱۰ بزرگتر از pH برابر ۳ می‌باشد.
  - (۳) فلئوئورسانس محلول فنل در pH برابر ۳ بزرگتر از pH برابر ۱۰ می‌باشد.
  - (۴) فلئوئورسانس محلول فنل در pH برابر ۱۰ و ۳ برابر می‌باشد.
- پاسخ: گزینه «۳» فلئوئورسانس آنیون فنولات کمتر از فنول است. در نتیجه با افزایش pH محلول فلئوئورسانس محلول فنول کاهش می‌یابد.



مثال ۱۲: در کدامیک از موارد زیر، شدت فلئوئورسانس محلول ۸- هیدروکسی کینولین افزایش می‌یابد؟

- (۱) افزایش ویسکوزیته محلول
  - (۲) افزایش یون  $Zn^{2+}$  به محلول
  - (۳) افزایش تعدادی از  $CBr_4$  به محلول
  - (۴) افزایش دمای محلول
- پاسخ: گزینه «۲» افزایش ویسکوزیته محلول موجب افزایش احتمال تبدیل بیرونی و کاهش شدت فلئوئورسانس می‌گردد. افزایش یون  $Zn^{2+}$  به محلول موجب تشکیل کی لیت  $(Zn^{2+})_2$  می‌گردد که در نتیجه آن صلبیت ساختار و به دنبال آن شدت فلئوئورسانس محلول افزایش می‌یابد. حضور حلال با اتم‌های سنگین نظیر Br، موجب افزایش عبور بین سیستمی و کاهش شدت فلئوئورسانس می‌گردد.



مثال ۱۳: در کدامیک از حلال‌های زیر فلئوئورسانس ترکیب نفتالن بیشترین است؟

- (۱) کلرو پروپان
  - (۲) برم پروپان
  - (۳) یدو پروپان
  - (۴) در تمام حلال‌ها یکسان می‌باشد.
- پاسخ: گزینه «۱» حضور حلال با اتم‌های سنگین موجب کاهش شدت فلئوئورسانس می‌گردد (اثر اتم سنگین) که در مورد هالوژن‌ها شدت این اثر از Cl به I افزایش می‌یابد. در نتیجه فلئوئورسانس نفتالن در حلال کلرو پروپان نسبت به سایر حلال‌ها بیشترین می‌باشد.

مثال ۱۴: کدامیک از جملات زیر در مورد تابش‌های فلئوئورسانس و فسفرسانس صحیح نیست؟

- (۱) تابش فلئوئورسانس بلافاصله پس از برانگیخته کردن سیستم اتفاق می‌افتد، در حالی که در فسفرسانس مدتی طول می‌کشد.
  - (۲) هر عاملی که سبب تغییر جهت اسپین الکترون در حالت برانگیخته شود، شدت تابش فلئوئورسانس را افزایش می‌دهد.
  - (۳) معمولاً تابش فسفرسانس در طول موج‌های بلندتری از تابش فلئوئورسانس مشاهده می‌شود.
  - (۴) معمولاً شدت تابش فسفرسانس کمتر از تابش فلئوئورسانس است.
- پاسخ: گزینه «۲» تابش فسفرسانس از حالت برانگیخته تریپلت رخ می‌دهد و در نتیجه تغییر در جهت اسپین الکترون از حالت سینگلت به تریپلت موجب کاهش شدت فلئوئورسانس و افزایش شدت فسفرسانس می‌گردد. بقیه موارد صحیح می‌باشد و در متن درس به آنها اشاره شده است.

مثال ۱۵: در مقایسه بین روش‌های فسفرسانس و فلئوئورسانس، کدامیک از موارد زیر صحیح می‌باشد؟

- (۱) دقت روش‌های فلئوئورسانس بیشتر ولی گزینش‌پذیری کمتری نسبت به فسفرسانس دارند.
  - (۲) دقت روش‌های فلئوئورسانس بیشتر و نیز گزینش‌پذیری بیشتری نسبت به فسفرسانس دارند.
  - (۳) دقت روش‌های فلئوئورسانس کمتر ولی گزینش‌پذیری بیشتری نسبت به فسفرسانس دارند.
  - (۴) دقت روش‌های فلئوئورسانس کمتر و نیز گزینش‌پذیری کمتری، نسبت به فسفرسانس دارند.
- پاسخ: گزینه «۱»

مثال ۱۶: کاربرد روش‌های فلئوئورسانس در مورد فلزات واسطه محدود است زیرا .....

- (۱) فلئوئورسانس این ترکیبات در ناحیه فرابنفش قرار دارد.
  - (۲) میزان خود جذبی و خود فرونشانی این ترکیبات بالا است.
  - (۳) احتمال عبور بین سیستمی و تبدیل درونی در این ترکیبات بالا است.
  - (۴) هیچ‌کدام
- پاسخ: گزینه «۳» همان‌طور که در متن اشاره شد، در مورد فلزات واسطه به دلیل آنکه اکثراً پارامغناطیس و دارای ترازهای انرژی نزدیک به هم هستند، احتمال عبور بین سیستمی و تبدیل درونی بالاست که موجب کاهش شدید شدت فلئوئورسانس این ترکیبات می‌گردد.

کجه مثال ۱۷: کدامیک از موارد زیر جزء تفاوت بین روش‌های فلئورسانس و UV/Vis، در اسپکتروسکوپی جذب مولکولی نمی‌باشد؟

- (۱) امکان استفاده از منابع پر شدت‌تر در فلئورسانس
- (۲) استفاده از دو تکفامساز در فلئورسانس
- (۳) آشکارسازی طول موج‌ها در زاویه ۹۰° نسبت به منبع در فلئورسانس
- (۴) انحراف منفی برای منحنی کالیبراسیون در غلظت‌های بالا از آنالیت.

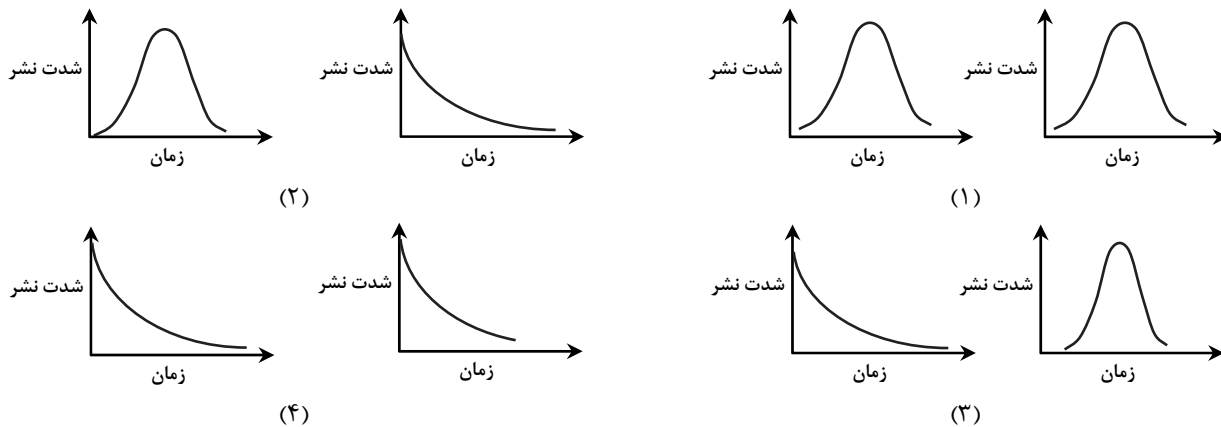
✓ پاسخ: گزینه «۴» در روش‌های فلئورسانس، در غلظت‌های بالا از نمونه به دلیل امکان خود جذبی و خود فرونشانی، شدت نشر فلئورسانس کاهش یافته و یک انحراف منفی در منحنی کالیبراسیون بوجود می‌آید. در UV/Vis نیز در غلظت‌های بالای محلول ( $C > 0.01M$ )، انحراف منفی در جذب بوجود می‌آید (انحراف حقیقی را به یاد آورید!!). بقیه موارد جزء تفاوت فلئورسانس با UV/Vis می‌باشد و در متن درس به آنها اشاره شده است.

کجه مثال ۱۸: ترتیب اجزاء یک دستگاه لومینسانس شیمیایی به چه صورت می‌باشد؟

- (۱) منبع تابش، طول موج گزین، آشکارساز، ثبت داده‌ها
- (۲) ظرف نمونه، طول موج گزین، آشکارساز، ثبت داده‌ها
- (۳) منبع تابش، طول موج گزین، ظرف نمونه، طول موج گزین، آشکارساز، ثبت داده‌ها
- (۴) ظرف نمونه، آشکارساز، ثبت داده‌ها

✓ پاسخ: گزینه «۴» دستگاه‌های لومینسانس شیمیایی بسیار ساده‌اند و حاوی هیچ طول موج گزینی نمی‌باشند. همچنین در این دستگاه‌ها، منبع تابش همان ظرف حاوی نمونه می‌باشد.

کجه مثال ۱۹: کدامیک از موارد زیر منحنی شدت نشر بر حسب زمان را به ترتیب برای تکنیک فلئورسانس و لومینسانس شیمیایی نشان می‌دهد؟



✓ پاسخ: گزینه «۲» در مورد فلئورسانس، شدت نشر با گذشت زمان کاهش می‌یابد. اما در مورد لومینسانس شیمیایی، ابتدا شدت نشر افزایش و سپس کاهش می‌یابد.

(سراسری ۸۴)

کجه مثال ۲۰: چرا در غلظت‌های زیاد رابطه‌ی شدت فلئورسانس - غلظت از حالت خطی خارج می‌شود؟

- (۱) به علت خود جذبی
- (۲) به علت خود خاموشی
- (۳) اساساً روش فلئورسانس یک روش حساس و برای غلظت‌های کم به کار می‌رود.
- (۴) هر دو مورد ۱ و ۲ صحیح است.

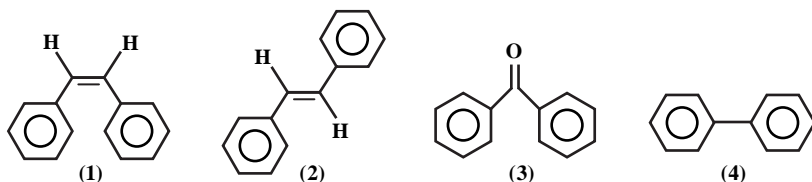
✓ پاسخ: گزینه «۴» در غلظت‌های زیاد خود جذبی (Self - Absorption) صورت می‌گیرد یعنی اتم‌های در حالت پایه نور نشر شده توسط اتم‌های برانگیخته را جذب می‌کنند. همچنین در غلظت‌های بالا، خود خاموشی یا quenching صورت می‌گیرد.



آزمون فصل چهارم

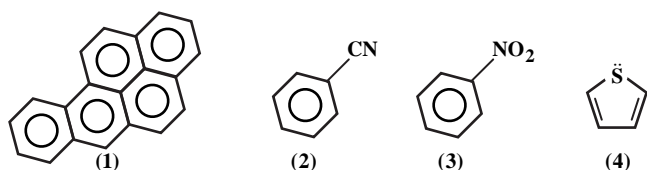
۱- شدت فلئوئورسانس ترکیبی با تغییر نوع حلال کاهش یافته است. احتمالاً کدام یک از فرآیندهای زیر با فلئوئورسانس رقابت کرده است؟  
 (۱) تبدیل درونی (۲) تبدیل برونی (۳) عبور بین سیستمی (۴) موارد «۲» و «۳»

۲- ترتیب فلئوئورسانس ترکیبات مقابل به چه صورت خواهد بود؟



- (۱) ۱ > ۲, ۳ > ۴
- (۲) ۱ > ۲, ۴ > ۳
- (۳) ۲ > ۱, ۴ > ۳
- (۴) ۲ > ۱, ۳ > ۴

۳- کدام ترتیب در مورد مقایسه شدت فلئوئورسانس ترکیبات زیر صحیح می‌باشد؟

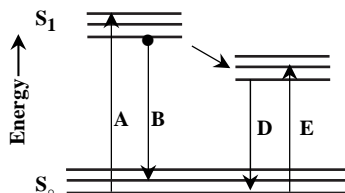


- (۱) ۱ > ۲ > ۳ > ۴
- (۲) ۱ > ۲ > ۴ > ۳
- (۳) ۲ > ۱ > ۴ > ۳
- (۴) ۲ > ۱ > ۳ > ۴

۴- ترکیب  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$  فلئوئورسانس بسیار ناچیزی از خود نشان می‌دهد. علت این امر می‌تواند مربوط به پدیده..... باشد.

(۱) تبدیل درونی (۲) تبدیل بیرونی (۳) عبور بین سیستمی (۴) تفکیک

۵- کدام یک از فرآیندهای نشان داده شده در تصویر مقابل، مربوط به فلئوئورسانس می‌باشد؟



- B (۱)
- C (۲)
- D (۳)
- E (۴)

۶- داده‌های موجود در جدول مقابل، مربوط به شدت فسفرسانس چند ترکیب در حلال‌های مختلف می‌باشد. داده‌های ارائه شده با کدام یک از پدیده‌های زیر در ارتباط می‌باشد؟

اتانول / اتیل یدید

	$\frac{1}{19}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{5}$
آنتراسن	۰/۶	۰/۷	۰/۹
نفتالن	۲/۴	۳/۱	۴/۶
۳ و ۴- بنزو پیریدین	۱/۵	۲/۲	۳/۵

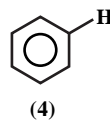
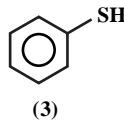
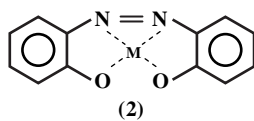
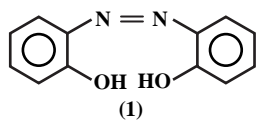
- (۱) عبور بین سیستمی
- (۲) اثر اتم سنگین
- (۳) تبدیل بیرونی
- (۴) افزایش سیستم مزدوج

۷- در مورد ترکیب ۲- نفتول ، با ..... pH محلول، طول موج ماکزیمم ..... می‌یابد و شدت فلئوئورسانس ترکیب ..... می‌یابد.

- (۱) افزایش - افزایش - افزایش
- (۲) افزایش - افزایش - کاهش
- (۳) افزایش - کاهش - کاهش
- (۴) افزایش - کاهش - افزایش



۸- کدام ترتیب در رابطه با شدت فلئورسانس ترکیبات زیر صحیح می باشد؟



$$1 > 2, 3 > 4 \quad (1)$$

$$2 > 1, 4 > 3 \quad (2)$$

$$2 > 1, 3 > 4 \quad (3)$$

$$1 > 2, 4 > 3 \quad (4)$$

۹- کدام یک از عبارات زیر صحیح نمی باشد؟

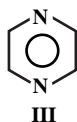
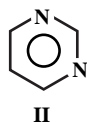
(۱) با افزایش سطح مقطع ذرات، منحنی شدت فلئورسانس از حالت خطی انحراف بیشتری می یابد.

(۲) در فلئورمتر، برای جداسازی طول موج های مورد نظر از ۲ تکفامساز استفاده می شود.

(۳) با افزایش احتمال پیوند هیدروژنی در یک ترکیب، احتمال تبدیل درونی افزایش می یابد که در نتیجه آن، شدت فلئورسانس ترکیب کاهش می یابد.

(۴) با افزایش ترکیبات پارامغناطیس به محلول یک گونه، شدت فلئورسانس گونه مورد نظر کاهش می یابد.

۱۰- ترتیب شدت فسفرسانس ترکیبات مقابل به چه صورت می باشد؟



$$I > II > III \quad (1)$$

$$I > III > II \quad (2)$$

$$III > II > I \quad (3)$$

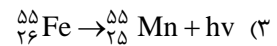
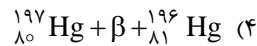
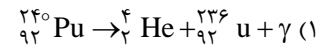
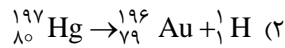
$$II > III > I \quad (4)$$



## فصل پنجم

## «اسپکتروسکوپی پرتو ایکس و الکترون»

کدامیک از موارد زیر مربوط به یک فرآیند k گیراندازی به منظور تولید پرتو ایکس می باشد؟



پاسخ: گزینه «۳» در طی فرآیند k گیراندازی عدد جرمی بدون تغییر باقی می ماند، اما از عدد اتمی یک واحد کم شده و یک فوتون آزاد می گردد.

مثال ۲: ماکزیمم شدت طیف پیوسته پرتو ایکس عنصر Mn در طول موج  $0.54\text{A}^\circ$  و ولتاژ شتاب دهنده  $40\text{kv}$  بدست آمده است. برای عنصر

$$M_w\text{Al} = 27 \frac{\text{gr}}{\text{mole}}, M_w\text{Mn} = 55 \frac{\text{gr}}{\text{mole}}$$

Al، در همان ولتاژ شتاب دهنده، این ماکزیمم در کدام طول موج قرار دارد؟

$$1/29\text{A}^\circ \quad (4)$$

$$1/32\text{A}^\circ \quad (3)$$

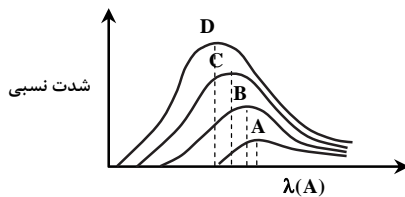
$$0.71\text{A}^\circ \quad (2)$$

$$0.54\text{A}^\circ \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۱» طول موج مربوط به ماکزیمم شدت یک طیف پیوسته، مستقل از جنس عنصر هدف بوده و تنها به ولتاژ شتاب دهنده بستگی دارد.

به این ترتیب در ولتاژ شتاب دهنده یکسان برای دو عنصر Mn و Al مقداری ثابت می باشد.

مثال ۳: کدام ترتیب در مورد ولتاژ شتاب دهنده، جهت تولید یک طیف پیوسته پرتو ایکس در یک لوله کولج، صحیح می باشد؟



$$V_A > V_B > V_C > V_D \quad (1)$$

$$V_A > V_B, V_D > V_C \quad (2)$$

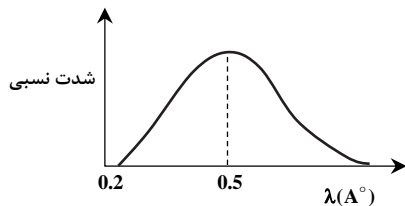
$$V_B > V_A, V_C > V_D \quad (3)$$

$$V_D > V_C > V_B > V_A \quad (4)$$

پاسخ: گزینه «۴» با افزایش ولتاژ شتاب دهنده، طول موجی که در آن شدت یک طیف پیوسته ماکزیمم است به سمت طول موجهای کوتاهتر جابه جا می گردد.

مثال ۴: منحنی زیر مربوط به طیف پیوسته تولید شده توسط یک لوله پرتو ایکس است که در آن از عنصر مولیبدن به عنوان هدف استفاده شده است.

ولتاژ شتاب دهنده جهت شتاب دادن الکترونهای خارج شده از کاتد تنگستن کدام است؟



$$24/\text{kv} \quad (1)$$

$$44\text{kv} \quad (2)$$

$$62\text{kv} \quad (3)$$

$$124\text{kv} \quad (4)$$

$$(A^\circ)\lambda_{\min} = \frac{12398}{V(v)}, \lambda_{\min} = 0.2\text{A} \Rightarrow V = \frac{12398}{0.2} \approx 62000\text{v} = 62\text{kv}$$

پاسخ: گزینه «۳» بر اساس قانون دوین-هانت داریم؛

مثال ۵: شدت نسبی یک طیف پیوسته از پرتو ایکس به کدامیک از عوامل زیر بستگی ندارد؟

(۴) شدت جریان

(۳) جنس کاتدی فلزی

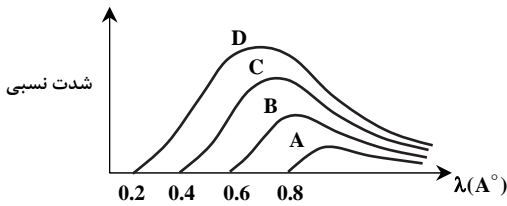
(۲) نوع عنصر هدف

(۱) ولتاژ شتاب دهنده

پاسخ: گزینه «۳» شدت یک طیف پیوسته رابطه مستقیم با ولتاژ شتاب دهنده، عدد اتمی عنصر هدف و شدت جریان اعمال شده دارد ولی مستقل از جنس کاتد فلزی است.

جنس کاتد فلزی است.

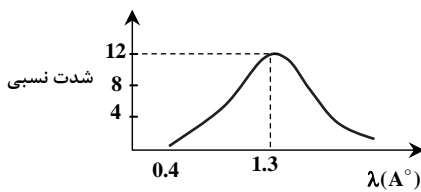
کجه مثال ۶: منحنی‌های A مربوط به تولید یک طیف پیوسته پرتو ایکس توسط یک لوله پرتو ایکس با عنصر هدف مولیبدن می‌باشد. در صورتی که مقدار ولتاژ شتاب دهنده دو برابر شود، کدامیک از منحنی‌ها حاصل می‌شود؟



- A (۱)
- B (۲)
- C (۳)
- D (۴)

پاسخ: گزینه «۳» بر طبق قانون دوین - هانت، رابطه عکس بین ولتاژ شتاب دهنده و  $\lambda_{\min}$  در یک طیف پیوسته وجود دارد.  $(\lambda_{\min} \propto \frac{1}{V})$  به این ترتیب با دو برابر شدن ولتاژ شتاب دهنده مقدار  $\lambda_{\min}$  برابر می‌شود.

کجه مثال ۷: منحنی زیر مربوط به یک طیف پیوسته تولید شده از یک لوله پرتو ایکس با عنصر هدف تنگستن می‌باشد. در صورتی که ولتاژ شتاب دهنده



۳۰ kv باشد، مقدار ثابت پلانک کدام است؟ ( $C = 3 \times 10^8 \frac{m}{s}$ )

- (۱)  $4/4 \times 10^{-33} \text{ j.s}$
- (۲)  $1/8 \times 10^{-33} \text{ j.s}$
- (۳)  $5/2 \times 10^{-34} \text{ j.s}$
- (۴)  $6/4 \times 10^{-34} \text{ j.s}$

پاسخ: گزینه «۴» بر اساس قانون دوین - هانت، داریم؛

$$\frac{hC}{\lambda_{\min}} = V.e \Rightarrow \lambda_{\min} = \frac{hC}{V.e}, \lambda_{\min} = 0.9 \text{ \AA} = 4 \times 10^{-11} \text{ m}, V = 30 \text{ kv} = 3 \times 10^4 \text{ V}, C = 3 \times 10^8 \text{ m/s}, e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\Rightarrow h = \frac{\lambda_{\min} \cdot V.e}{C} = \frac{4 \times 10^{-11} \text{ (m)} \times 3 \times 10^4 \text{ (V)} \times 1.6 \times 10^{-19}}{3 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}} = 6/4 \times 10^{-34} \text{ (c.v.s)} = 6/4 \times 10^{-34} \text{ j.s}$$

کجه مثال ۸: با توجه به جدول زیر، پتانسیل تهییج بحرانی برای سریهای k و L جهت عنصر Al به ترتیب عبارتند از:

عنصر	k absorptin Edge, A°	LIII Edge, A°
Al	۷۹۵۱	۱۷۰۰۰۰

- (۱)  $1/524 \text{ eV}, 1/232 \text{ eV}$
- (۲)  $0/085 \text{ eV}, 1/059 \text{ eV}$
- (۳)  $0/073 \text{ eV}, 1/559 \text{ eV}$
- (۴)  $1/232 \text{ eV}, 0/073 \text{ eV}$

پاسخ: گزینه «۳» با توجه به قانون دوین - هانت خواهیم داشت؛

$$\text{خط k: } \lambda_{\min} = \frac{12398}{V} \Rightarrow 7951 = \frac{12398}{V} \Rightarrow V = 1/559 \text{ eV}$$

$$\text{خط L: } \lambda_{\min} = 170 = \frac{12398}{V} \Rightarrow V = 0/073 \text{ eV}$$

کجه مثال ۹: در اسپکتروسکوپی پرتو ایکس، خطوط نشری  $k_{\alpha}, L_{\beta}$  به ترتیب مربوط به کدامیک از انتقالات زیر می‌باشند؟

- (۱) انتقال  $N \rightarrow L, L \rightarrow k$
- (۲) انتقال  $N \rightarrow k, k \rightarrow L$
- (۳) انتقال  $M \rightarrow k, M \rightarrow L$
- (۴) انتقال  $M \rightarrow L, L \rightarrow K$

پاسخ: گزینه «۱» خط  $k_{\alpha}$  مربوط به اخراج یک الکترون از لایه k و سقوط یک الکترون از لایه L به K می‌باشد و خط  $L_{\beta}$  مربوط به اخراج یک الکترون از لایه L و سقوط الکترون از لایه N به لایه L می‌باشد.

کجه مثال ۱۰: کدامیک از عبارات زیر صحیح نمی‌باشد؟

- (۱) طیف‌های پرتو ایکس مربوط به انتقالات الکترونی است که در تشکیل پیوند شرکت ندارند.
- (۲) طیف‌های پرتو ایکس هم به صورت خطی و هم پیوسته‌اند.
- (۳) طیف پرتو ایکس Br در دو ترکیب NaBr و KBr یکسان می‌باشد.
- (۴) حداقل ولتاژ شتاب دهنده عنصر  $M_0$  بیشتر از عنصر W است.



✓ پاسخ: گزینه «۴» حداقل ولتاژ شتاب دهنده با افزایش عدد اتمی عنصر افزایش می‌یابد. در نتیجه برای عنصر تنگستن (W) با عدد اتمی ۷۴ بیشتر از عنصر مولیبدن (Mo) با عدد اتمی ۴۲ می‌باشد. طیف پرتو ایکس (به جز برای عناصر بسیار سبک) مستقل از محیط فیزیکی و شیمیایی آن بوده و برای Br و NaBr و KBr یکسان است.

✓ مثال ۱۱: اگر ضریب جرمی هیدروژن و اکسیژن برای تابش  $k_{\alpha}$  مولیبدن ( $0/711A^{\circ}$ ) به ترتیب برابر با صفر و  $1/5 \text{ cm}^2/\text{g}$  باشد، ضریب جذب جرمی  $H_2O$  برابر خواهد بود با:

$$(1) 0/05 \quad (2) 0/75 \quad (3) 1/33 \quad (4) 3$$

✓ پاسخ: گزینه «۳» با توجه به اینکه ضریب جذب جرمی میانگین برابر مجموع درصد وزنی عناصر در ضریب جذب جرمی آنهاست و هر مول  $H_2O$  از

$$16 \text{ گرم اکسیژن و } 2 \text{ گرم هیدروژن تشکیل شده است؛ داریم: } \%O = \frac{16 \text{ gr O}}{18 \text{ gr H}_2\text{O}} \times 100 = 88/89, \%H_2 = \frac{2 \text{ gr H}_2}{18 \text{ gr H}_2\text{O}} \times 100 = 11/11$$

$$\mu_M = \sum_{i=1}^2 w_i \mu_i = (0/8889 \times 1/5) + (0/1111 \times 0) = 1/33 \frac{\text{cm}^2}{\text{gr}}$$

✓ مثال ۱۲: با توجه به اینکه ضریب جذب جرمی نیکل در طول موج  $k_{\alpha}$  در X-Ray برابر  $49/3 \text{ cm}^2/\text{g}$  و برای مس در همین طول موج  $52/7 \text{ cm}^2/\text{g}$  می‌باشد، ضریب جرمی آلیاژی شامل ۳۹ درصد نیکل و ۶۱ درصد مس در طول موج  $k_{\alpha}$  برابر است با:

$$(1) 62 \text{ cm}^2/\text{g} \quad (2) 51 \text{ cm}^2/\text{g} \quad (3) 81 \text{ cm}^2/\text{g} \quad (4) 65 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$\mu_M = \sum_{i=1}^2 w_i \mu_i = (0/39 \times 49/3) + (0/61 \times 52/7) = 51/37 \frac{\text{cm}^2}{\text{gr}} \quad \text{پاسخ: گزینه «۲»}$$

✓ مثال ۱۳: ضریب جذب جرمی آلیاژی از نیکل با چگالی  $9/2 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$  در طول موج  $6A^{\circ}$  برابر  $25 \frac{\text{cm}^2}{\text{gr}}$  می‌باشد. در صورتی که میزان عبور پرتو تابیده شده به ورقه نازکی از آلیاژ برابر  $0/04$  باشد، ضخامت ورقه آلیاژی کدام است؟

$$(1) 140 \mu\text{m} \quad (2) 60 \mu\text{m} \quad (3) 0/14 \text{ cm} \quad (4) 0/06 \text{ cm}$$

✓ پاسخ: گزینه «۱» بر اساس قانون جذب در X-ray خواهیم داشت:

$$\ln \frac{P_0}{P} = \ln \frac{1}{T} = \mu_M \cdot \rho \cdot x \Rightarrow \ln \frac{1}{0/04} = (25 \frac{\text{cm}^2}{\text{gr}}) (9/2 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}) \cdot x \Rightarrow 3/22 = 23 \cdot x \Rightarrow x = 0/14 \text{ cm} = 140 \mu\text{m}$$

✓ مثال ۱۴: محلولی از ید ( $I_2$ ) در اتانول، دارای چگالی  $0/8 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$  است. یک لایه  $2 \text{ cm}$  از این محلول،  $30\%$  از پرتو  $k_{\alpha}$  حاصل از منبع تنگستن

را از خود عبور می‌دهد. در صورتی که ضریب جذب جرمی عناصر O, H, C, I به ترتیب برابر  $0/8, 0/08, 0/05, 1/5$  باشد، میزان درصد  $I_2$  در محلول کدام است؟ (از تابش جذب شده توسط اتانول صرف نظر شود).

$$(\mu_w I = 127 \frac{\text{gr}}{\text{mole}}) \quad (1) 4/65\% \quad (2) 3/72\% \quad (3) 2/79\% \quad (4) 1/86\%$$

✓ پاسخ: گزینه «۴» در ابتدا ضریب جذب جرمی متوسط محلول را از قانون جذب در X-ray بدست می‌آوریم.

$$\ln \frac{P_0}{P} = \ln \frac{1}{T} = \mu_M \cdot \rho \cdot x \quad \ln \frac{1}{0/3} = \mu_M \times (0/8 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}) (2 \text{ cm}) \Rightarrow 1/2 = \mu_M (1/6) \Rightarrow \mu_M = 0/75 \frac{\text{cm}^2}{\text{gr}}$$

از آنجایی که از تابش جذب شده بوسیله اتانول صرف نظر شده است، ضریب جذب جرمی متوسط بدست آمده برابر حاصلضرب درصد  $I_2$  در ضریب جذب جرمی  $I_2$  می‌باشد.

$$\mu_M = w_I \times \mu_I \Rightarrow 0/75 = w_I \times 40 \Rightarrow w_I = 0/01875, \% w_I = 1/875$$

که این مقدار برابر درصد  $I_2$  در محلول نیز می‌تواند باشد.

$$I_2 = \frac{1/875 \text{ gr I}_2}{100 \text{ gr محلول}} \times \frac{1 \text{ mole I}_2}{127 \text{ gr I}_2} \times \frac{1 \text{ mole I}_2}{2 \text{ mole I}_2} \times \frac{254 \text{ gr I}_2}{1 \text{ mole I}_2} = \frac{1/875 \text{ gr I}_2}{100 \text{ gr محلول}} = 1/875\% I_2$$

کله مثال ۱۵: برای تابش  $k_{\alpha}$  فلز مولیبدن ( $^{\circ}711A$ )، ضریب جذب جرمی عناصر O, H, I, K به ترتیب برابر ۱۶/۷ و ۳۹/۲ و ۰/۰ و ۱/۵  $\frac{cm^2}{gr}$  است. ضریب جذب جرمی محلولی که از مخلوط کردن ۸/۰۰ gr از KI با ۹۲ gr آب تهیه شده است، کدام است؟

$$\begin{array}{llll} ۵/۴۲ \frac{cm^2}{gr} & (۴) & ۴/۲۲ \frac{cm^2}{gr} & (۳) \\ ۳/۹۴ \frac{cm^2}{gr} & (۲) & ۲/۳۳ \frac{cm^2}{gr} & (۱) \end{array}$$

پاسخ: گزینه «۲» مقدار هر یک از عناصر بر حسب گرم در محلول نهایی برابر است با:

$$w_K = 8 \text{ gr KI} \times \frac{1 \text{ mole KI}}{166 \text{ gr KI}} \times \frac{1 \text{ mole K}}{1 \text{ mole KI}} \times \frac{39/1 \text{ gr K}}{1 \text{ mole K}} = 1/88 \text{ gr} \quad , \quad w_I = 8 \text{ gr KI} - 1/88 \text{ gr K} = 6/12 \text{ gr}$$

$$w_H = 92 \text{ gr H}_2\text{O} \times \frac{2 \text{ mole H}}{18 \text{ gr H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ gr H}}{1 \text{ mole H}} = 10/22 \text{ gr} \quad , \quad w_O = 92 \text{ gr H}_2\text{O} - 10/22 \text{ gr H} = 81/78 \text{ gr}$$

وزن نهایی مخلوط برابر ۱۰۰ gr می باشد و بنابراین ضریب جذب جرمی متوسط محلول برابر است با:

$$\mu_M = \left( \frac{1/88 \text{ gr K}}{100} \times 16/7 \right) + \left( \frac{6/12 \text{ gr I}}{100} \times 39/2 \right) + \left( \frac{10/22 \text{ gr H}}{100} \times 0/0 \right) + \left( \frac{81/78 \text{ gr O}}{100} \right) = 3/94 \frac{cm^2}{gr}$$

کله مثال ۱۶: در صورتی که چگالی محلول KI تهیه شده در مثال بالا برابر  $1/05 \frac{gr}{cm^3}$  باشد، چه کسری از تابش  $k_{\alpha}$  منبع مولیبدن می تواند از یک

لایه  $0/5 \text{ cm}$  از این محلول عبور کند؟

$$\begin{array}{llll} ۲۴/۸۵\% & (۴) & ۲۰/۴۳\% & (۳) \\ ۱۲/۶۲\% & (۲) & ۵/۰۷\% & (۱) \end{array}$$

پاسخ: گزینه «۲»

$$\ln \frac{P_0}{P} = \ln \frac{1}{T} = \mu_M \cdot \rho \cdot x \quad , \quad \mu_M = 3/94 \frac{cm^2}{gr} \quad , \quad \rho = 1/05 \frac{gr}{cm^3} \quad , \quad x = 0/5 \text{ cm}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{1}{T} = (3/94)(1/05)(0/5) = 2/07$$

$$\ln \frac{1}{T} = 2/07 \Rightarrow \frac{1}{T} = \exp(2/07) = 7/924 \Rightarrow \%T = \frac{1}{7/924} \times 100 = 12/62$$

کله مثال ۱۷: ضریب جذب جرمی آلومینیوم در طول موج خط  $k_{\alpha}$  عنصر Ag برابر  $2/74 \frac{cm^2}{gr}$  و چگالی آلومینیوم برابر  $2/70 \frac{gr}{cm^3}$  است حداکثر

ضخامت ورقه‌ای از آلومینیوم که می توان برای ساخت یک سلول پرتوایکس به طوری که ۲/۰٪ از تابش توسط آن جذب نشود، چقدر باید باشد؟

$$\begin{array}{llll} ۵۰/۳ \mu\text{m} & (۱) & ۲۷/۳ \mu\text{m} & (۲) \\ ۰/۰۲۷۳ \text{ cm} & (۳) & ۰/۵۳ \text{ cm} & (۴) \end{array}$$

پاسخ: گزینه «۴» با توجه به اینکه ۲/۰٪ از تابش توسط ورقه جذب نمی شود، عبور محلول برابر ۰/۰۲ می باشد.

$$\ln \frac{P_0}{P} = \ln \frac{1}{T} = \mu_M \cdot \rho \cdot x \quad , \quad T = 0/02 \quad , \quad \mu_M = 2/74 \frac{cm^2}{gr} \quad , \quad \rho = 2/70 \frac{gr}{cm^3}$$

$$\ln \frac{1}{0/02} = (2/74 \frac{cm^2}{gr})(2/70 \frac{gr}{cm^3}) \cdot x \Rightarrow 3/91 = 7/4x \Rightarrow x = 0/53 \text{ cm}$$

کله مثال ۱۸: برای تجزیه مخلوطی از  $\text{MoO}_3$  و  $\text{MoO}_4$  کدامیک از روش های زیر مناسب است؟

$$\begin{array}{llll} \text{NMR} & (۱) & \text{دیفراکسیون اشعه X} & (۲) \\ \text{کروماتوگرافی گازی} & (۳) & \text{ESCA} & (۴) \end{array}$$

پاسخ: گزینه «۲» پراش پرتو ایکس (XRD) تنها روشی است که می تواند به آنالیز کیفی و کمی ترکیبات در یک مخلوط بپردازد.



کجه مثال ۱۹: در صورتی که طول موج پرتو  $k\beta$  تابیده شده از یک عنصر فلزی با زاویه  $45^\circ$  درجه به یک بلور پرتو ایکس برابر  $4/2A^\circ$  باشد، و تداخل سازنده‌ای در مرتبه پراش ۱ رخ دهد، فاصله بین صفحات بلور به کار رفته کدام است؟

- (۱)  $2/97A^\circ$  (۲)  $1/486A^\circ$  (۳)  $5/94A^\circ$  (۴)  $7/23A^\circ$

پاسخ: گزینه «۱» بر اساس قانون براگ خواهیم داشت:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta, \quad n = 1, \quad \lambda = 4/2A^\circ, \quad \theta = 45^\circ \Rightarrow 4/2 = 2d \sin 45^\circ \Rightarrow d = \frac{4/2}{2(\frac{\sqrt{2}}{2})} = 2/97A^\circ$$

کجه مثال ۲۰: کدام روش را می‌توان جهت تجزیه یک سکه قدیمی و با ارزش به کار برد؟

- (۱) تکنیک IR (۲) رفرآکتومتری (۳) طیف سنجی نشر اتمی (۴) فلوتورسانس اشعه X

پاسخ: گزینه «۴» از فلوتورسانس پرتو ایکس (XRF) به دلیل غیر تخریبی بودن آن می‌توان در آنالیز آثار قدیمی و با ارزش استفاده کرد.

کجه مثال ۲۱: کدامیک از موارد زیر جزء محاسن XRF نسبت به سایر تکنیک‌های پرتوایکس نمی‌باشد؟

- (۱) غیر تخریبی بودن (۲) نسبت  $\frac{S}{N}$  بالاتر

- (۳) امکان استفاده از نشر اوزه در مطالعات کیفی (۴) تداخلات طیفی کمتر

پاسخ: گزینه «۳» نشر اوزه در اعداد اتمی پائین ( $Z < 23$ ) با فلوتورسانس پرتوایکس رقابت کرده و شدت فلوتورسانس را کاهش می‌دهد. به همین دلیل XRF برای عناصر با عدد اتمی پائین مناسب نیست.

کجه مثال ۲۲: پراکندگی زاویه‌ای بلوری که به عنوان تکفامساز در تکنیک اسپکتروسکوپی پرتو ایکس بکار می‌رود، در حالتی که فاصله بین صفحات بلور برابر  $2A^\circ$  و مقدار  $\theta = 1^\circ$  بوده و پراش در مرتبه اول رخ دهد، کدام است؟

$$\sin(\theta) = 0/087$$

- (۱)  $0/09 \frac{\text{deg}}{A^\circ}$  (۲)  $0/18 \frac{\text{deg}}{A^\circ}$  (۳)  $0/25 \frac{\text{deg}}{A^\circ}$  (۴)  $0/5 \frac{\text{deg}}{A^\circ}$

پاسخ: گزینه «۳»  
پراکندگی زاویه‌ای:  $\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{2d \cos \theta}, \quad n = 1, \quad d = 2A^\circ, \quad \sin \theta = 0/087$

$$\Rightarrow \cos \theta = \sqrt{1 - \sin^2 \theta} = \sqrt{1 - (0/087)^2} = \sqrt{0/9924} = 0/9961 \approx 1 \Rightarrow \frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{1}{2(2A^\circ)(1)} = 0/25 \frac{\text{deg}}{A^\circ}$$

کجه مثال ۲۳: در یک تکفامساز بلوری به کار رفته در اسپکتروسکوپی پرتوایکس، با افزایش فاصله بین صفحات بلور پاشندگی بلور..... یافته و گستره طول موج مورد مطالعه ..... می‌یابد.

- (۱) کاهش - افزایش (۲) افزایش - کاهش (۳) کاهش - کاهش (۴) افزایش - افزایش

پاسخ: گزینه «۱»

کجه مثال ۲۴: اساس کار آشکارساز جرقه زن در ناحیه پرتو X عبارت است از:

(۱) ایجاد زوج حفره - الکترون و در نتیجه تولید جریان در مدار بر اثر جذب پرتو X

(۲) خروج الکترون‌ها از آشکار ساز بر اثر جذب پرتو X و جمع شدن الکترون‌ها توسط سطلاند و در نتیجه تولید جریان

(۳) جذب پرتو X توسط آشکار ساز و فلوتورسانس آن در ناحیه مرئی و فرابنفس

(۴) یونی شدن گاز داخل آشکار ساز و به وجود آمدن جریان در مدار بر اثر جذب پرتو X

پاسخ: گزینه «۳» اساس کار آشکار سازهای جرقه‌زن (سوسوزن) در ناحیه پرتوایکس بر خاصیت فلوتورسانس یا لومینسانس بلور به کار رفته به عنوان منبع فلوتورسانس استوار است.

کله مثال ۲۵: پر کاربردترین دکتور مورد استفاده در اسپکتروسکوپی پرتو ایکس کدام است؟

- (۱) دکتورهای نیمرسانا (۲) شمارگرهای جرقه زن (۳) شمارگر گایگر (۴) شمارگر تناسبی
- پاسخ: گزینه «۲» متداولترین دکتور مورد استفاده در اسپکتروسکوپی پرتو ایکس، دکتورهای جرقه زن می باشند.

کله مثال ۲۶: کدام ناحیه از یک دکتور ستون پر شده از گاز، توانایی تمایز بین انرژی دو پرتو با طول موجهای  $2/6\text{\AA}$  و  $3/1\text{\AA}$  را دارد؟

- (۱) شمارگر گایگر (۲) شمارگر تناسبی (۳) محفظه یونش و شمارگر گایگر (۴) شمارگر تناسبی و شمارگر تناسبی
- پاسخ: گزینه «۲»

کله مثال ۲۷: کدام ناحیه از یک ستون پر شده از گاز برای آشکارسازی پرتوهای ایکس در طیف بینی پرتو ایکس مناسب نمی باشد؟

- (۱) شمارگر گایگر (۲) شمارگر تناسبی (۳) محفظه یونش (۴) هیچکدام
- پاسخ: گزینه «۳» از محفظه یونش به دلیل حساسیت بسیار پائین آن به عنوان ناحیه آشکار ساز در ستونهای پر شده از گاز استفاده نمی شود.

کله مثال ۲۸: استفاده از ترکیباتی نظیر گاز متان یا برخی الکلها در کدامیک از دکتورهای پرتو ایکس و به دلیل چیست؟

- (۱) ستونهای پر شده از گاز- جلوگیری از تولید الکترونها در طی زمان مرده  
(۲) دکتورهای نیمه رسانا- افزایش خاصیت رسانندگی آشکارساز  
(۳) ستونهای پر شده از گاز- کاهش گستره ولتاژ مورد نیاز برای آشکارسازی  
(۴) دکتورهای جرقه زن - افزایش حساسیت فلورسانس آشکار ساز
- پاسخ: گزینه «۱» از ترکیبات متان یا برخی الکلها به عنوان گاز فرونشاندنده در ستونهای پر شده از گاز و برای جلوگیری از تولید الکترونهای اضافی توسط پرتو فرودی در جریان حذف بار فضائی مثبت استفاده می شود.

کله مثال ۲۹: کدام یک از عبارات زیر صحیح نمی باشد؟

- (۱) معمولاً زمانی از شیوه فوتون شماری برای آشکارسازی استفاده می شود که شدت پرتوهای موجود نسبتاً کم باشد.  
(۲) زمان مرده دکتورهای جرقه زن به مراتب کمتر از ستونهای پر شده از گاز می باشد.  
(۳) زمان مرده در ناحیه شمارگر گایگر کمتر از زمان مرده ناحیه شمارگر تناسبی است.  
(۴) در ناحیه گایگر از ستونهای پر شده از گاز، تعداد الکترونهای تقویت شده که به آند می رسند مستقل از انرژی پرتو فرودی است.
- پاسخ: گزینه «۳» زمان مرده یک شمارگر گایگر در حدود  $(200-50)\mu\text{s}$  بوده و بسیار بیشتر از زمان مرده یک شمارگر تناسبی  $(1\mu\text{s})$  می باشد. به طور کلی عیب عمده یک شمارگر گایگر که کاربرد آن را نیز محدود می کند، زمان مرده نسبتاً طولانی آن می باشد. باقی گزینهها به صراحت در متن درس اشاره شده است.

کله مثال ۳۰: در کدامیک از روشهای تجزیه ای زیر، تجزیه همزمان چند عنصری با مشکل بیشتری روبه رو است؟ (سراسری ۷۸)

- (۱) نشر اتمی (۲) جذب اتمی (۳) نشر پرتو ایکس (۴) فلورسانس پرتو ایکس
- پاسخ: گزینه «۲» در روشهای نشر و فلورسانس در هر زمان چندین عنصر را می توان اندازه گیری کرد. ولی در جذب برای هر عنصر از لامپ HCl مربوط به همان عنصر استفاده می شود لذا امکان آنالیز عنصر مشکل است.



## آزمون فصل پنجم

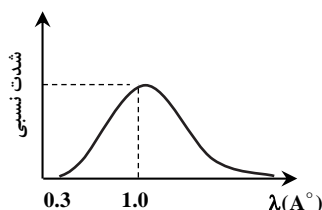
۱- طول موج اشعه X مورد استفاده در پراش اشعه X برای مطالعه ساختمان کریستالی مواد در چه محدوده‌ای است؟

- (۱) آنگسترم  $2/5 - 5/0$  (۲) آنگسترم  $25 - 0/05$   
 (۳) آنگسترم  $25 - 5$  (۴) آنگسترم  $2/5 - 0/05$

۲- جهت افزایش شدت اشعه ایکس تولید شده در یک لوله اشعه ایکس، بهتر است از یک عنصر..... به عنوان هدف استفاده شود.

- (۱) سبک (۲) رادیواکتیو (۳) نیمه هادی (۴) سنگین

۳- منحنی زیر مربوط به طیف پیوسته تولید شده توسط یک لوله کولج است که در آن از عنصر Ni به عنوان هدف استفاده شده است. ولتاژ شتاب دهنده لازم جهت شتاب دادن الکترون‌های خارج شده از کاتد تنگستن برابر است با:



(۱)  $35/12 \text{ kv}$

(۲)  $41/33 \text{ kv}$

(۳)  $54/57 \text{ kv}$

(۴)  $62/0 \text{ kv}$

۴- در اسپکتروسکوپی پرتو ایکس، از کدام یک از منابع زیر به طور متداول در دستگاه‌های پاشنده طول موج مورد استفاده می‌شود؟

- (۱) لوله کولج (۲) فلئورسانس ثانویه (۳) ایزوتوپهای پرتوزا (۴) همه موارد

۵- جهت بی بردن به عناصر موجود در یک نمونه کانی، از XRF استفاده شده است. نور اولیه از یک منبع X-ray با طول موج  $9/37 \text{ A}$  به نمونه مجهول تابیده می‌شود. نور نشر شده از نمونه برانگیخته با یک جابه‌جایی استوکس  $7/2 \text{ A}$  به بلور آشکارساز یاقوت با فاصله بین صفحات

$1/356 \text{ A}$  برخورد کرده و در نهایت پس از پراش مرتبه اول، در یک زاویه معین ثبت می‌گردد. با توجه به جدول مقابل، عنصر مورد نظر برابر است با:

عنصر	$2\theta$	
Ti	$82^\circ$	Fe (۱)
Fe	$90^\circ$	Co (۲)
Co	$106^\circ$	W (۳)
W	$120^\circ$	Zn (۴)
Zn	$135^\circ$	
Cr	$160^\circ$	

۶- بلور مورد استفاده در یک تکفامساز X-ray با فاصله بین صفحات  $4/404 \text{ A}$ ، توانایی دارد تا طول موج  $8/67 \text{ A}$  که به آن تابیده می‌شود را

در پراش مرتبه اول در زاویه  $2\theta = 16^\circ$  ثبت کند. با توجه به جدول مقابل، بلور مورد نظر کدام است؟ ( $\sin^{-1}(0/985) = 8^\circ$ )

بلور	پاشیدگی ( $\frac{\text{deg}}{\text{A}}$ )	یاقوت (۱)
یاقوت	$2/12$	LiF (۲)
LiF	$1/43$	EDDT (۳)
EDDT	$0/65$	ADP (۴)
ADP	$0/54$	

۷- استفاده از کدام یک از روش‌های زیر جهت آنالیز ترکیب رنگ به کار رفته در یک نقاشی به جا مانده از قرن شانزدهم مناسب‌تر است؟

- (۱) پراش پرتو ایکس (۲) فلئورسانس پرتو ایکس (۳) ICP-Mass (۴) طیفسنجی جرمی

۸- ضریب جذب جرمی بریلیوم در طول موج خط  $L\beta$  عنصر U برابر  $1/05 \frac{\text{cm}^2}{\text{gr}}$  می‌باشد. حداکثر ضخامت پنجره بریلیوم چقدر باشد تا تنها

۵% تابش تولید شده از عنصر هدف U توسط پنجره بریلیوم جذب شود؟

- (۱)  $0/264 \text{ mm}$  (۲)  $0/418 \text{ mm}$  (۳)  $2/64 \text{ mm}$  (۴)  $4/18 \text{ mm}$



کله ۹- کدام یک از عبارت‌های زیر صحیح نمی‌باشد؟

- (۱) از جمله مشکلات XRF، مربوط به مراحل آماده سازی نمونه جهت آنالیز می‌باشد.  
 (۲) در یک لوله پرتو ایکس، حداقل ولتاژ شتاب‌دهنده جهت تولید پرتوهای ایکس، با افزایش عدد اتمی عنصر هدف، افزایش می‌یابد.  
 (۳) در ناحیه شمارشگر کایگر، تعداد الکترون‌های رسیده به آند تحت تأثیر شکل هندسی و فشار گاز درون لوله قرار دارد.  
 (۴) از XRF به خوبی می‌توان جهت آنالیز آلاینده‌های جو استفاده کرد.

کله ۱۰- استفاده از کدام یک از روش‌های زیر جهت بررسی مسمومیت نوعی کاتالیست جامد مورد استفاده در یک واکنش شیمیایی مناسب تر می‌باشد؟

- XRF (۱) XPS (۲) رامان (۳) IR (۴)

کله ۱۱- مشخص شده است که عنصر گوگرد در ترکیب تیوسولفات ( $S_4O_6^{2-}$ ) دارای دو عدد اکسایش متفاوت می‌باشد. تشخیص فوق با کدام یک از تکنیک‌های زیر میسر می‌باشد؟

- XPS (۱) XRD (۲) XRF (۳) XRA (۴)

کله ۱۲- کدام یک از عبارت‌های زیر صحیح نمی‌باشد؟

- (۱) فرکانس نشر اوژه مستقل از فرکانس منبع تابش می‌باشد.  
 (۲) در اثر آسایش هسته، پرتوهای  $\beta$  تولید می‌گردند.  
 (۳) تابش ترمزی (برموسترالنگ) شامل اکثر طول موج‌هاست.  
 (۴) بیشترین احتمال جذب پرتوهای X-ray توسط یک ترکیب، در لبه جذب ترکیب اتفاق می‌افتد.

کله ۱۳- با در نظر گرفتن رابطه براگ، در روش‌های دمای شرر برای مطالعه مواد با اشعه X:

- (۱)  $\lambda$  و  $\theta$  هر دو متغیرند. (۲)  $\lambda$  ثابت و  $\theta$  متغیر است. (۳)  $\lambda$  متغیر و  $\theta$  ثابت است. (۴)  $\lambda$  و  $\theta$  هر دو ثابت‌اند.

کله ۱۴- ۳۰۰ میلی‌لیتر از یک نمونه گازوئیل در یک سلول ۲/۵ cm قرار داده شده است. نمونه مورد نظر شامل مقادیر بسیار کمی از تترا اتیل سرب در

n-اکتان بوده و دارای دانسیته  $\frac{gr}{cm^3} 0.72$  می‌باشد. نمونه مورد نظر ۷۵ درصد از تابش خط  $k_{\alpha}$  عنصر Cu را جذب می‌کند. در صورتی که ضریب جذب

جرمی عناصر Pb و C و H به ترتیب برابر ۲۳۰، ۴/۵۲ و  $\frac{cm^2}{gr} 0.48$  باشد، درصد تترا اتیل سرب در نمونه مذکور برابر است با:

- (۱) ۱/۰۸ (۲) ۲/۶۴ (۳) ۳/۱۵ (۴) ۷/۵۸

کله ۱۵- کدام یک از موارد زیر جز معایب دستگاه‌های پاشنده انرژی در مقایسه با دستگاه‌های پاشنده طول موج می‌باشد؟

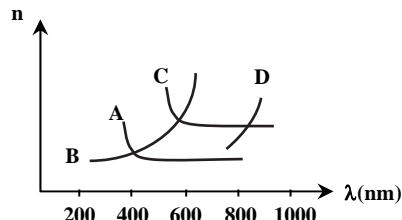
- (۱) پیچیدگی بیشتر اجزاء اپتیکی و وجود تابش‌های هرز بیشتر  
 (۲) قیمت بیشتر دستگاه  
 (۳) کاهش قدرت تفکیک دستگاه در طول موج‌های بلندتر  
 (۴) همه موارد



## فصل ششم

## «طیف‌سنجی مادون قرمز و رامان»

کدام مثال ۱: با ملاحظه شکل زیر، مناسب‌ترین منشوری که باید طیف نورسنج به آن مجهز باشد تا بتوان طیف ماده‌ای را در ناحیه N-IR به دست آورد کدام است؟



- A (۱)  
B (۲)  
C (۳)  
D (۴)

پاسخ: گزینه «۴» همان طور که در جدول بالا هم مشخص شده، ناحیه N-IR (نزدیک IR) شامل طول موج‌های  $2/5 \mu\text{m}$  تا  $0/78 \mu\text{m}$  می‌باشد که معادل  $2500 \text{ nm}$  تا  $800 \text{ nm}$  است. منشور موردنظر باید در ناحیه فوق از تفرق کافی برخوردار باشد یعنی تغییرات  $\frac{dn}{d\lambda}$  بالا باشد که با توجه به نمودار فوق، تنها منشور D در محدوده موردنظر دارای شرایط مناسب می‌باشد.

کدام مثال ۲: کدام یک از ترکیبات زیر در IR فعال نیست؟



پاسخ: گزینه «۳» مولکول H<sub>2</sub> کروی بوده و هیچ تغییر خالصی برای ممان دوقطبی آن در خلال ارتعاش یا چرخش رخ نمی‌دهد.

کدام مثال ۳: برای آن که یک مولکول در IR فعال باشد، باید ..... .

- (۱) دارای ممان دوقطبی باشد.  
(۲) ممان دوقطبی پیوندهای آن در حین ارتعاش یا چرخش تغییر کند.  
(۳) برآیند تغییرات ممان دوقطبی پیوندها در حین ارتعاش یا چرخش مخالف صفر باشد.  
(۴) گزینه (۱) و (۳).

پاسخ: گزینه «۳»

کدام مثال ۴: تعداد مدهای ارتعاشی هگزان (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) در ناحیه IR برابر است با؟

$3N - 3 = 3(20) - 3 = 57$  (۴)       $3N - 4 = 3(4) - 6 = 6$  (۳)       $3N - 5 = 3(3) - 5 = 4$  (۲)       $3N - 6 = 3(3) - 6 = 3$  (۱)

پاسخ: گزینه «۱» هیدروکربن هگزان حالت زنجیری دارد و از حالت خطی خارج شده است، در نتیجه تعداد مدهای ارتعاشی آن از رابطه  $3N - 6$  تبعیت می‌کند.

کدام مثال ۵: تعداد مدهای ارتعاشی مولکول غیرخطی ABCD عبارت است از:

۶ (۴)      ۲ (۳)      ۷ (۲)      ۳ (۱)

پاسخ: گزینه «۴» برای مولکول غیرخطی ABCD داریم: تعداد مدهای ارتعاشی  $3N - 6 = 3(4) - 6 = 6$

کدام مثال ۶: ارتعاشات کششی متقارن دو مولکول CO<sub>2</sub>، H<sub>2</sub>O در ، به ترتیب IR ..... می‌باشند.

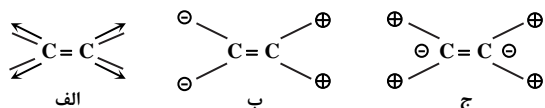
- (۱) فعال - غیرفعال      (۲) غیرفعال - فعال      (۳) غیرفعال - غیرفعال      (۴) فعال - فعال

پاسخ: گزینه «۱» همان طور که در متن درس هم اشاره شد برای مولکول H<sub>2</sub>O با تقارن C<sub>2v</sub> ارتعاش کششی متقارن در IR فعال می‌باشد، اما برای مولکول CO<sub>2</sub> با تقارن D<sub>∞h</sub>، ارتعاش کششی متقارن در IR غیرفعال است.

کدام یک از مولکول‌های زیر دارای ارتعاش کششی متقارن فعال در IR می‌باشند؟

(۴) همه موارد       $H_2O$  (۳)       $SF_6$  (۲)       $NH_3$  (۱)

پاسخ: گزینه «۴»  $NH_3$  دارای تقارن  $C_{3v}$ ،  $SF_6$  تقارن  $C_{3v}$ ،  $H_2O$  تقارن  $C_{2v}$  می‌باشد. با توجه به نکته اشاره شده در متن درس برای تقارن  $C_{nv}$ ، ارتعاش کششی در IR فعال می‌باشد.



مثال ۸: از بین ارتعاشات زیر، کدام یک در IR فعال‌اند؟

(۱) الف و ب      (۲) ب و ج      (۳) ج      (۴) ب

پاسخ: گزینه «۳» حالت الف مربوط به ارتعاش کششی متقارن مولکول اتیلن است که برآیند بردارهای ممان دوقطبی صفر شده و در نتیجه ارتعاش مذکور در IR فعال نمی‌باشد. حالت‌های ب و ج به ارتعاشات خمشی اتیلن مربوط هستند که در حالت ب، برآیند بردارهای ممان دوقطبی خارج از صفحه و داخل صفحه صفر شده و در نتیجه ارتعاش مذکور در IR غیرفعال است. بنابراین تنها حالت ج که در آن برآیند بردارهای ممان دوقطبی مخالف صفر است، ارتعاشی فعال در IR می‌باشد.

مثال ۹: طول موج ارتعاش کششی اصلی  $N-H$  در حدود  $3\mu m$  است. عدد موجی و طول موج تقریبی اولین پیک اورتون برای کشش  $N-H$  به ترتیب کدام است؟

(۱)  $3333\text{ cm}^{-1}$ ،  $0.75\mu m$       (۲)  $3333\text{ cm}^{-1}$ ،  $1.5\mu m$       (۳)  $6666\text{ cm}^{-1}$ ،  $1.05\mu m$       (۴)  $6666\text{ cm}^{-1}$ ،  $0.75\mu m$

پاسخ: گزینه «۳» طول موج تقریبی اولین اورتون حدوداً نصف طول موج ارتعاش اصلی بوده و در نتیجه داریم؛

$$\lambda' = \frac{\lambda}{2} = \frac{3\mu m}{2} = 1.5\mu m$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{1.05\mu m} \times \frac{10^6}{1\text{ cm}} = 6666/67\text{ cm}^{-1}$$

عدد موج مربوط به طول موج به دست آمده برابر است با:

مثال ۱۰: کدام یک از موارد زیر در رابطه با ترتیب شدت نوارهای جذبی در طیف سنجی جذبی مادون قرمز صحیح می‌باشد؟

(۱) نوار داغ > اورتون دوم > اورتون اول > نوار اصلی  
(۲) اورتون دوم > نوار داغ > اورتون اول > نوار اصلی  
(۳) اورتون دوم > اورتون اول > نوار داغ > نوار اصلی  
(۴) نوار داغ > اورتون دوم > نوار اصلی > اورتون اول

پاسخ: گزینه «۱»

مثال ۱۱: در اسپکتروسکوپی IR در درجه حرارت‌های بالا خطوط جذبی جدیدی به طیف یک مولکول دو اتمی اضافه می‌شوند که به آن‌ها Hot bands می‌گویند. کدام یک از انتقال‌های زیر می‌تواند مربوط به این خطوط باشد.

(۱)  $v=0 \Rightarrow v=1$       (۲)  $v=0 \Rightarrow v=2$       (۳)  $v=0 \Rightarrow v=3$       (۴)  $v=1 \Rightarrow v=2$

پاسخ: گزینه «۴» نوار داغ مربوط به انتقال از تراز ۱ به تراز ۲ می‌باشند.

مثال ۱۲: طول موج ارتعاش اصلی مربوط به گروه  $O-H$  برابر  $1/4$  میکرومتر است. طول موج تقریبی اولین پیک اورتون مربوط به ارتعاش کششی  $O-H$  برابر چند میکرومتر است؟

(۱)  $0.35$       (۲)  $0.70$       (۳)  $2.80$       (۴)  $4.20$

پاسخ: گزینه «۲» طول موج مربوط به اولین اورتون، تقریباً نصف طول موج ارتعاش اصلی می‌باشد.

مثال ۱۳: در صورتی که پیک زیر قرمز مربوط به ارتعاش پیوند  $H-Cl$  در  $2890\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شود، عدد موجی مربوط به پیک جذب  $D-Cl$  با فرض یکسان بودن ثابت پیوند کدام است؟

$$\mu_w Cl = 35/5 \frac{\text{gr}}{\text{mole}}$$

(۱)  $1625\text{ cm}^{-1}$       (۲)  $2071\text{ cm}^{-1}$       (۳)  $3120\text{ cm}^{-1}$       (۴)  $4142\text{ cm}^{-1}$



پاسخ: گزینه «۲» با توجه به رابطه  $\bar{v} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  خواهیم داشت:

$$\frac{\bar{v}_{\text{Cl-D}}}{\bar{v}_{\text{Cl-H}}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{Cl-H}}}{\mu_{\text{Cl-D}}}} \Rightarrow \frac{\bar{v}_{\text{Cl-D}}}{2890} = \sqrt{\frac{(M_{\text{wCl}} + M_{\text{wD}})(M_{\text{wCl}} \times M_{\text{wH}})}{(M_{\text{wCl}} \times M_{\text{wD}})(M_{\text{wCl}} + M_{\text{wH}})}} \Rightarrow \frac{\bar{v}_{\text{Cl-D}}}{2890} = \sqrt{\frac{(35/5 + 2)(35/5 \times 1)}{(35/5 \times 2)(35/5 + 1)}}$$

$$\Rightarrow \frac{\bar{v}_{\text{Cl-D}}}{2890} = \sqrt{\frac{(37/5)}{2(36/5)}} \approx 0.717 \Rightarrow \bar{v}_{\text{Cl-D}} = 2071 \text{ cm}^{-1}$$

مثال ۱۴: طیف زیر قرمز CO یک پیک جذب در ارتعاش در  $2150 \text{ cm}^{-1}$  از خود نشان می‌دهد. ثابت نیرو برای پیوند CO کدام است؟

۱۸۰۰  $\frac{\text{N}}{\text{m}}$  (۴)     
  ۲۵۰۰  $\frac{\text{N}}{\text{m}}$  (۳)     
  ۱۰۰۰  $\frac{\text{N}}{\text{m}}$  (۲)     
  ۱۵۰۰  $\frac{\text{N}}{\text{m}}$  (۱)

پاسخ: گزینه «۴» جرم یک اتم کربن و یک اتم اکسیژن برابر است با:

$$m_{\text{C}} = 12 \times 10^{-3} \text{ kg/mole} \Rightarrow 2.0 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$m_{\text{O}} = 16 \times 10^{-3} \text{ kg/mole} \Rightarrow 2.67 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\mu = \frac{m_{\text{C}} \times m_{\text{O}}}{m_{\text{C}} + m_{\text{O}}} = \frac{2.0 \times 10^{-26} \text{ kg} \times 2.67 \times 10^{-26} \text{ kg}}{(2.0 + 2.67) \times 10^{-26} \text{ kg}} = 1.1 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

جرم کاهش یافته برابر است با:

به این ترتیب با توجه به رابطه  $\bar{v} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  داریم:

$$\bar{v} = 2150 \text{ cm}^{-1} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Rightarrow k = 1800 \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

مثال ۱۵: قاعده گزینش در نوسانگر هارمونیک ساده در IR چگونه است؟

$\Delta n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  (۴)     
   $\Delta n = 0, \pm 1$  (۳)     
   $\Delta n = 0, \pm 2$  (۲)     
   $\Delta n = \pm 1$  (۱)

پاسخ: گزینه «۱» برای یک نوسانگر هماهنگ ساده، قاعده گزینش تنها مربوط به انتقالات با  $\Delta n = \pm 1$  است.

مثال ۱۶: در صورتی که انرژی یک مولکول در تراز ارتعاشی n ام از رابطه زیر به دست آید، حداکثر تعداد ترازهای ارتعاشی که مولکول می‌تواند در آن ارتعاش کند کدام است؟

$$E_n = (n + \frac{1}{2})h\nu_e - 0.02(n + \frac{1}{2})^2 h\nu_e$$

۲۵ (۴)

۲۴ (۳)

۲۳ (۲)

۲۲ (۱)

پاسخ: گزینه «۳» با توجه به رابطه انرژی مولکول، ثابت ناهماهنگی مولکول برابر ۰/۰۲ می‌باشد در نتیجه حداکثر عدد کوانتومی ارتعاشی برابر است با:

$$n_{\text{max}} = \frac{1}{2x_e} - 1 = \frac{1}{2(0.02)} - 1 = 25 - 1 = 24$$

مثال ۱۷: کدام یک جزء منابع مورد استفاده در IR نمی‌باشد:

لامپ  $D_p$  (۴)

منبع گلوبار (۳)

لامپ تنگستن (۲)

لیزر  $\text{CO}_2$  (۱)

پاسخ: گزینه «۴» لامپ دوتریم ( $D_p$ ) منبع پرشدنی است که در ناحیه فرابنفش مورد استفاده قرار می‌گیرد.

مثال ۱۸: کدام یک از موارد زیر به عنوان منبع تابش در ناحیه IR دور به کار می‌رود؟

سیم ملتهد نیکروم (۴)

افروزه نرنست (۳)

قوس جیوه (۲)

لامپ تنگستن (۱)

پاسخ: گزینه «۴»

کلمه مثال ۱۹: در اسپکتروسکوپی مادون قرمز با توجه به این که تعداد فریزهای تداخلی یک سل خالی که بین اعداد موجی  $1150\text{ cm}^{-1}$  تا  $2700\text{ cm}^{-1}$  قرار دارد، برابر ۸ باشد طول سلول کدام است؟

- (۱)  $5/0\ \mu\text{m}$  (۲)  $2/5\ \mu\text{m}$  (۳)  $25\ \mu\text{m}$  (۴)  $0/25\ \text{cm}$

پاسخ: گزینه «۳»  
$$b = \frac{1}{2} \left( \frac{\lambda}{(2700 - 1100)\text{cm}^{-1}} \right) = \frac{4}{1600\text{cm}^{-1}}$$

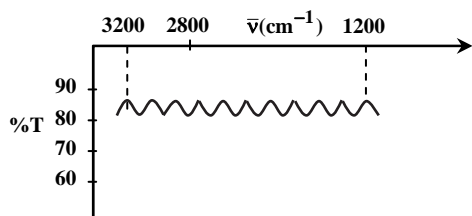
$\Rightarrow b = 0/025\text{ cm} = 25\ \mu\text{m}$

کلمه مثال ۲۰: در ناحیه IR - میانه جنس سل های مورد استفاده کدام است؟

- (۱) کوارتز (۲) هالید فلزات قلیایی (۳) پلی اتیلن (۴) شیشه

پاسخ: گزینه «۲» در ناحیه Middle - IR از سل هایی با جنس هالید فلزات قلیایی نظیر NaCl یا KBr استفاده می شود.

کلمه مثال ۲۱: تصویر زیر مربوط به قرار دادن یک سلول خالی IR در مسیر باریکه نمونه می باشد. طول مسیر پرتو کدام است؟



- (۱)  $0/25\ \text{cm}$   
(۲)  $22\ \mu\text{m}$   
(۳)  $0/22\ \text{cm}$   
(۴)  $25\ \mu\text{m}$

پاسخ: گزینه «۴» با توجه به تصویر مقابل تعداد فریزهای تداخلی در ناحیه  $2000\text{ cm}^{-1}$  تا  $3200\text{ cm}^{-1}$  برابر ۱۰ عدد می باشد و در نتیجه طول مسیر باریکه برابر است با:

$$b = \frac{1}{2\eta} \left( \frac{10}{(3200 - 1200)\text{cm}^{-1}} \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{10}{2000} \right) = 0/025\text{ cm} = 25\ \mu\text{m}$$

مسیر باریکه برابر است با:

\* اگر تعداد فریزهای تداخلی اشتباهاً به جای ۱۰ عدد ۹ عدد شمارش گردد، آن گاه طول سل مقدار اشتباه  $22\ \mu\text{m}$  به دست می آید.

کلمه مثال ۲۲: استفاده از پتاسیم برمید در تهیه نمونه های جامد در اسپکتروسکوپی IR به کدام دلیل زیر است؟

- (۱) مسئله جذب رطوبت موجود سدیم کلرید را ندارد.  
(۲) درجه جدایی دستگاه را بهتر می کند.  
(۳) حدود طول موج را که می توان مطالعه نمود نسبت به NaCl تا  $25\ \mu\text{m}$  بیش تر است.  
(۴) هیچ کدام.

پاسخ: گزینه «۳»

کلمه مثال ۲۳: برای نمونه های مرطوب از کدام یک از موارد زیر برای تهیه نمونه در اسپکتروسکوپی IR استفاده می شود:

- (۱) KBr (۲) CsI (۳)  $\text{CaF}_2$  (۴) روغن نوجل

پاسخ: گزینه «۳» برای طیف گیری از نمونه های مرطوب می توان از نمک فلوئورید کلسیم  $\text{CaF}_2$  به جای KBr و NaCl استفاده کرد.

کلمه مثال ۲۴: علت ترجیح CsI بر KBr در تهیه نمونه در اسپکتروسکوپی IR کدام است؟

- (۱) جذب کم تر رطوبت نسبت به KBr  
(۲) امکان مطالعه گستره بیشتری از فرکانس های ارتعاشی پیوندی.  
(۳) امکان آنالیز جامداتی که حلال مناسبی برای آنها وجود ندارد.  
(۴) همه موارد.

پاسخ: گزینه «۲» گونه CsI تنها زیر  $200\text{ cm}^{-1}$  جذب دارد در حالی که جذب Br زیر  $400\text{ cm}^{-1}$  است. در نتیجه گستره عدد موجی یا فرکانس

مورد مطالعه توسط CsI بیش تر از KBr می باشد.



مثال ۲۵: برای گرفتن طیف IR یک نمونه ماده که حالت گرد دارد، کدام یک از تکنیک‌های زیر مناسب‌تر است؟

- (۱) تهیه فیلم خمیر نوجل (۲) سل بازتابش کل تضعیف شده (۳) سل مایع تزریقی (۴) تهیه قرص KBr
- پاسخ: گزینه «۲» برای گرفتن طیف نمونه‌های گرد، پلیمری، خمیری و ... می‌توان از بازتابش کل تضعیف شده (ATR) استفاده کرد.

مثال ۲۶: دکتورهای معمول در IR بر چه اساسی کار می‌کنند؟

- (۱) تهییج الکترون (۲) تغییرات دما (۳) اندازه‌گیری ممان مغناطیسی (۴) هیچ کدام
- پاسخ: گزینه «۲» آشکارسازهای مورد استفاده در IR، به تغییرات دمائی پاسخ می‌دهند.

مثال ۲۷: کدام آشکارساز جهت ناحیه مادون قرمز مناسب‌تر است؟

- (۱) ترموکوپل (۲) فتومولتی پلایر (۳) فتوتیوپ (۴) لامپ سیلیکون
- پاسخ: گزینه «۱»

مثال ۲۸: جنس مونوکروماتورهای متداول مورد استفاده در اسپکتروسکوپی IR کدام است؟

- (۱) شیشه (۲) کوارتز (۳) نمک‌های کوهی (۴) پیرکس
- پاسخ: گزینه «۳» نمک‌های کوهی در اکثر نواحی طیف IR شفاف‌اند و در نتیجه برای این منظور مناسب هستند.

مثال ۲۹: کدام یک از موارد زیر علت انحرافات جدی تراز قانون بیر در IR، نسبت به UV/Vis می‌باشد؟

- (۱) شدت کم‌تر منابع مورد استفاده (۲) پائین‌تر بودن حساسیت آشکارسازها (۳) باریک‌تر بودن طول سل‌ها (۴) همه موارد
- پاسخ: گزینه «۴» با توجه به توضیحات متن درس، تمام عوامل فوق سبب جدی‌تر بودن انحرافات از قانون بیر در IR به UV/Vis هستند.

مثال ۳۰: در اسپکتروسکوپی مادون قرمز، جهت مطالعه ارتعاشات پیوند فلز - لیگاند، (ترکیبات معدنی) و ارتعاشات  $(X : C - N - O)X - H$  به ترتیب از کدام نواحی طیف استفاده می‌گردد؟

- (۱) Near - IR, Middle - IR (۲) Middle - IR, Far - IR (۳) Near - IR, Far - IR (۴) Far - IR, Near - IR
- پاسخ: گزینه «۳» ارتعاشات مربوط به پیوندهای فلز لیگاند نظیر ارتعاش  $CO - N$  در  $Co(NH_3)_6^{3+}$  در IR دور و ارتعاشات پیوند اتم هیدروژن با اتم‌های نظیر N و O و C معمولاً در ناحیه IR نزدیک فعال می‌باشد.

مثال ۳۱: در تکنیک FT-IR برای جداسازی پرتوهای منبع تشعشع:

- (۱) از شبکه‌های عبوری استفاده می‌نمایند. (۲) از منشورهایی با زاویه راس  $60^\circ$  درجه استفاده می‌نمایند. (۳) از شبکه‌های انعکاسی با تعداد بسیار زیادی شیار استفاده می‌نمایند. (۴) هیچ کدام
- پاسخ: گزینه «۴» دستگاه‌های تبدیل فوریه از هیچ گونه مونوکروماتوری جهت جداسازی طول موج‌ها استفاده نمی‌کنند.

مثال ۳۲: فرکانس تابش عبور داده شده از یک تداخل سنج مایکلسون که در آن از آینه‌ای متحرک با سرعت ثابت  $4 \frac{cm}{s}$  جهت عبور پرتوهای

تابیده شده با طول موج  $600 \text{ nm}$  استفاده می‌شود کدام است؟

- (۱)  $5/2 \times 10^6 \text{ Hz}$  (۲)  $1/3 \times 10^5 \text{ Hz}$  (۳)  $4/7 \times 10^5 \text{ Hz}$  (۴)  $6/3 \times 10^6 \text{ Hz}$

پاسخ: گزینه «۲» با توجه به رابطه  $F = \frac{2V_m v}{C}$ ، فرکانس عبور داده شده از تداخل سنج برابر است با:

$$f = \frac{2V_m \times v}{C} = \frac{2V_m}{\lambda} = \frac{2 \times 4 \left(\frac{cm}{s}\right)}{600 \text{ nm}} \times \frac{10^7 \text{ nm}}{1 \text{ cm}} = 1/3 \times 10^5 \text{ s}^{-1} = 1/3 \times 10^5 \text{ Hz}$$

کله مثال ۳۳: جهت تفکیک تابش های زیر قرمز با اعداد موجی  $1480/3 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1480/2 \text{ cm}^{-1}$  با استفاده از یک تداخل سنج مایکلسون، چه رانشی از طول آینه متحرک لازم است؟

- (۱) ۴ cm (۲) ۱۰ cm (۳) ۸ cm (۴) ۵ cm

پاسخ: گزینه «۴» قدرت تفکیک موردنیاز برای جدا کردن طول موج های فوق برابر است با:

$$\Delta \bar{\nu} = \bar{\nu}_p - \bar{\nu}_q = 1480/3 - 1480/2 \text{ cm}^{-1} = 0/1 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta \bar{\nu} = \frac{1}{\delta} \Rightarrow 0/1 \text{ cm}^{-1} = \frac{1}{\delta} \Rightarrow \delta = 10 \text{ cm}$$

با توجه به ارتباط قدرت تفکیک و مقدار پس افتادگی، داریم؛

به این ترتیب طول لازم برای رانش آینه برابر نصف مقدار پس افتادگی، یعنی ۵ cm می باشد.

کله مثال ۳۴: جهت آنالیز نمونه ای با استفاده از تکنیک FT-IR، تعداد ۱۶ اندازه گیری برای دست یابی به نسبت  $\frac{S}{N} = 5$  انجام شد. اگر هدف رسیدن

به مقدار  $\frac{S}{N} = 50$  باشد، باید از چه تعداد اندازه گیری جمعی کرد؟

- (۱) ۸۰۰ (۲) ۱۲۰۰ (۳) ۱۶۰۰ (۴) ۲۰۰۰

$$\left(\frac{S}{N}\right)' = \sqrt{\frac{n'}{n}} \left(\frac{S}{N}\right) \Rightarrow 50 = \sqrt{\frac{n'}{16}} \times 5 \Rightarrow n' = 1600$$

پاسخ: گزینه «۳»

کله مثال ۳۵: در یک تداخل مایکلسون، در صورتی که آینه متحرک حداکثر توانایی جا به جایی ۲ cm را داشته باشد، کدام یک از زوج پرتوهای تابش زیر قرمز را می توان به وسیله این تداخل سنج از یکدیگر جدا کرد؟

- (۱)  $1270/50 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1270/70 \text{ cm}^{-1}$  (۲)  $1150/69 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1150/85 \text{ cm}^{-1}$   
(۳)  $2250/61 \text{ cm}^{-1}$ ،  $2250/34 \text{ cm}^{-1}$  (۴)  $3200/91 \text{ cm}^{-1}$ ،  $3201/01 \text{ cm}^{-1}$

پاسخ: گزینه «۳» در حالتی که آینه متحرک حداکثر توانایی جابه جایی ۲ cm را داشته باشد، قدرت تفکیک تداخل سنج برابر است با:

$$\delta = 2 \times \text{آینه جایی} = 2(2 \text{ cm}) = 4 \text{ cm} \Rightarrow \Delta \bar{\nu} = \bar{\nu}_p - \bar{\nu}_q = \frac{1}{\delta} = \frac{1}{4 \text{ cm}} = 0/25 \text{ cm}^{-1}$$

به این ترتیب تداخل سنج مذکور، حداقل پرتوهایی را از یکدیگر جدا می کند که اختلاف اعداد موجی آن ها بزرگ تر یا مساوی  $0/25 \text{ cm}^{-1}$  باشد.

$$\Delta \bar{\nu} = 1270/85 \text{ cm}^{-1} - 1270/50 \text{ cm}^{-1} = 0/16 \text{ cm}^{-1} \quad (2) \quad \Delta \bar{\nu} = 1270/70 \text{ cm}^{-1} - 1270/50 \text{ cm}^{-1} = 0/20 \text{ cm}^{-1} \quad (1)$$

$$\Delta \bar{\nu} = 3200/91 \text{ cm}^{-1} - 3200/01 \text{ cm}^{-1} = 0/1 \text{ cm}^{-1} \quad (4) \quad \Delta \bar{\nu} = 2250/61 \text{ cm}^{-1} - 2250/34 \text{ cm}^{-1} = 0/27 \text{ cm}^{-1} \quad (3)$$

کله مثال ۳۶: کدام یک از موارد زیر جزء مزایای یک طیف سنج تبدیل فوریه (FT) نسبت به یک دستگاه پاشنده (Dispersive)، در اسپکتروسکوپی مادون قرمز نمی باشد؟

- (۱) امکان استفاده از منابع پر شدت تر جهت افزایش حساسیت  
(۲) افزایش نسبت  $\frac{S}{N}$   
(۳) افزایش تکرارپذیری اندازه گیری ها  
(۴) کاهش اجزاء آپتیکی

پاسخ: گزینه «۱» منابع تابش IR مورد استفاده در دستگاه های تبدیل فوریه، با دستگاه های پاشنده معمولی یکسان است.

کله مثال ۳۷: آبی به نظر رسیدن آسمان در نتیجه کدام یک از پراکندگی های زیر است؟

- (۱) رامان (۲) دبابی (۳) تیندال (۴) رایلی

پاسخ: گزینه «۴» از آنجایی که قطر ذرات موجود در هوا کوچکتر از طول موج نور خورشید تابیده شده است، پراکندگی رایلی رخ می دهد.

کله مثال ۳۸: پراکندگی های رایلی، رامان و تیندال به ترتیب ..... می باشند.

- (۱) کشسان - ناکشسان - ناکشسان (۲) ناکشسان - کشسان - ناکشسان (۳) کشسان - ناکشسان - کشسان (۴) ناکشسان - کشسان - کشسان

پاسخ: گزینه «۳» پراکندگی رایلی و تیندال از نوع کشسان و پراکندگی رامان از نوع ناکشسان می باشد.



کله مثال ۳۹: برای آن که یک مولکول در رامن فعال باشد، باید ..... .

- (۱) ممان دوقطبی آن مخالف صفر باشد.  
 (۲) ممان دوقطبی آن درحین ارتعاش تغییر کند.  
 (۳) قطبش پذیری پیوند در حین ارتعاش تغییر کند.  
 (۴) گزینه ۲ و ۳

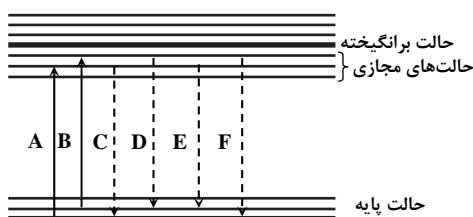
پاسخ: گزینه «۳» شرط فعال بودن مولکول در رامن تغییر قطبش پذیری به صورت تابعی از فاصله بین هسته‌ها  $(\frac{\partial \alpha}{\partial r})$  در حین ارتعاش پیوند است.

کله مثال ۴۰: ترتیب  $(\alpha)$  ثابت قطبش پذیری برای پیوندهای یگانه، و سه گانه به چه صورت خواهد بود؟

- (۱) سه گانه > دوگانه > یگانه (۲) یگانه > دوگانه > سه گانه (۳) سه گانه > یگانه > دوگانه (۴) سه گانه = دوگانه = یگانه

پاسخ: گزینه «۱» طول پیوند یگانه بیش‌تر از دوگانه و ۳ گانه می‌باشد که موجب سهولت قطبش پذیری و افزایش مقدار  $(\alpha)$  ثابت قطبش‌پذیری می‌شود.

کله مثال ۴۱: با توجه به تصویر مقابل، انتقالات مربوط به جذب IR، رامن آنتی استوکس، رایلی و رامن استوکس به ترتیب از راست به چپ با کدام



حروف قابل تشخیص‌اند؟

- (۱) E, C, F, A  
 (۲) F, D, E, B  
 (۳) D, E, F, A  
 (۴) E, F, C, B

پاسخ: گزینه «۱» خطوط A و B مربوط به ارتعاشاتی‌اند که منجر به جذب تابش IR می‌شوند و خطوط C و D مربوط به پراکندگی‌های رایلی‌اند که در آن‌ها هیچ گونه جابه‌جایی رخ نداده است. خطوط E و F نیز به ترتیب پراکندگی آنتی استوکس و استوکس مربوط می‌شوند که در آن‌ها به ترتیب افزایش و کاهش عدد موجی نسبت به خط رایلی مشاهده می‌شود.

کله مثال ۴۲: با ..... دما نسبت خطوط ..... افزایش می‌یابد.

- (۱) افزایش - رایلی به استوکس  
 (۲) کاهش - استوکس به آنتی استوکس  
 (۳) افزایش - آنتی استوکس به استوکس  
 (۴) کاهش - استوکس به رایلی

پاسخ: گزینه «۳» طبق قانون ماکسول - بولتزمن، با افزایش دما تعداد بیش‌تری از ذرات در تراز برانگیخته ارتعاشی  $n=1$  قرار می‌گیرند و در نتیجه احتمال انتقال آنتی استوکس افزایش می‌یابد.

کله مثال ۴۳: کدام ترتیب در رابطه با مقایسه شدت پراکندگی‌های مختلف صحیح می‌باشد؟

- (۱) آنتی استوکس > رایلی > استوکس  
 (۲) استوکس > رایلی > تیندال  
 (۳) آنتی استوکس > تیندال > رایلی  
 (۴) استوکس > آنتی استوکس > رایلی

پاسخ: گزینه «۲» پراکندگی تیندال در مورد ذرات با ابعاد درشت رخ می‌دهد و شدت آن بیش‌تر از پراکندگی‌های رامن و رایلی است. از بین دو پراکندگی رامن (استوکس و آنتی استوکس) و رایلی، پراکندگی رایلی بخش اعظم پراکندگی را به خود اختصاص می‌دهد.

کله مثال ۴۴: اگر با استفاده از یک لیزر آرگون با طول موج  $488 \text{ nm}$  یک خط رامن برای کربن تتراکلرید در طول موج  $460 \text{ nm}$  مشاهده می‌شود، این خط مربوط به کدام انتقال بوده و عدد موجی مربوط به جابه‌جایی رامن رخ داده کدام است؟

- (۱) استوکس،  $2/17 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$   
 (۲) استوکس،  $2/05 \times 10^4$   
 (۳) آنتی استوکس،  $1/2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$   
 (۴) آنتی استوکس،  $2/17 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$

پاسخ: گزینه «۳» از آنجا که طول موج خط رامن به دست آمده نسبت به طول موج منبع کاهش یافته است (عدد موج خط رامن افزایش یافته است)، خط رامن مشاهده شده مربوط به انتقال آنتی استوکس می‌باشد و میزان جابه‌جایی رخ داده بر حسب عدد موجی برابر است با:

$$\Delta \bar{\nu} = \bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1 = \frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} = \left( \frac{1}{460 \text{ nm}} - \frac{1}{488 \text{ nm}} \right) \times \frac{10^9 \text{ nm}}{1 \text{ cm}} \approx 1/2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$$



کله مثال ۴۵: جهت آنالیز نوعی پروتئین در یک سرم خونی، از لیزر هلیوم / نئون با طول موج  $630\text{ nm}$  استفاده شد و یک خط رامان در طول موج  $640\text{ nm}$  مشاهده گردید. طول موج مربوط به انتقال آنتی استوکس کدام است؟

- (۱)  $620/31\text{ nm}$  (۲)  $660/12\text{ nm}$  (۳)  $610/22\text{ nm}$  (۴)  $645/45\text{ nm}$

پاسخ: گزینه «۱» با توجه به آن که طول موج خط رامان مشاهده نسبت به طول موج لیزر به کار رفته کوتاه تر است، خط رامان مربوط به انتقال استوکس می باشد و برای محاسبه طول موج مربوط به انتقال آنتی استوکس، ابتدا باید اختلاف عدد موج مربوط به خط رامان و خط لیزر منبع محاسبه

$$\bar{\nu}_s = \bar{\nu}_o - \bar{\nu}_{\Delta s} \Rightarrow |\bar{\nu}_{\Delta s}| = \bar{\nu}_o - \bar{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_o} - \frac{1}{\lambda_s} \Rightarrow \nu_{\Delta s} = \left( \frac{1}{630\text{ nm}} - \frac{1}{640\text{ nm}} \right) \times \frac{10^9\text{ nm}}{1\text{ cm}} = 248\text{ cm}^{-1}$$

گردد که داریم؛

برای به دست آوردن عدد موجی مربوط به انتقال آنتی استوکس باید مقدار  $\bar{\nu}_{\Delta s}$  را با عدد موجی مربوط به خط منبع جمع کرد.

$$\bar{\nu}_{\text{anti}} = \bar{\nu}_o + \bar{\nu}_{\Delta s} = \left( \frac{1}{\lambda_o} \right) + \bar{\nu}_{\Delta s} = \left( \frac{10^9\text{ nm}}{630\text{ nm}} \right) + 248\text{ cm}^{-1} = 16121\text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda_s = \frac{1}{\bar{\nu}_s} = \frac{1}{16121\text{ cm}^{-1}} \times \frac{10^9\text{ nm}}{1\text{ cm}} = 620/3\text{ nm}$$

به این ترتیب، طول موج مربوط به انتقال استوکس برابر است با:

کله مثال ۴۶: کدام یک از مولکول های مقابل در رامان فعال اند؟

- (۱)  $O_2, H_2, N_2$  (۲)  $O_2, NH_3, H_2$  (۳)  $H_2, N_2, H_2O$  (۴) همه موارد فعال اند.

پاسخ: گزینه «۴» گونه های  $O_2, H_2, N_2$  دارای مرکز تقارن اند و در نتیجه طبق قاعده طرد متقابل چون در IR فعال نیستند (ممان دوقطبی آنها در حین ارتعاش تغییر نمی کند) در رامان فعال می باشند. گونه های  $H_2O, NH_3$  دارای تقارن های  $C_{2v}, C_{3v}$  و مرکز تقارن ندارند، در نتیجه حداقل برخی از ارتعاشات آنها، از جمله کششی متقارن، هم در IR و هم در رامان فعال می باشد.

کله مثال ۴۷: برای مولکول  $CO_2$ ، ارتعاش کششی متقارن در IR ..... و در رامان ..... می باشد و برای مولکول  $H_2O$  نیز، ارتعاش کششی متقارن در IR ..... و در رامان ..... می باشد.

- (۱) فعال - غیرفعال - غیرفعال - فعال  
(۲) غیرفعال - فعال - غیرفعال - فعال  
(۳) غیرفعال - فعال - فعال - غیرفعال  
(۴) فعال - غیرفعال - فعال - غیرفعال

پاسخ: گزینه «۳» مولکول  $CO_2$  دارای مرکز تقارن می باشد و طبق قاعده طرد متقابل چون ارتعاش کششی متقارن آن در IR فعال نیست (قبلاً نشان داده شد)، در رامان فعال است. مولکول  $H_2O$  دارای مرکز تقارن نبوده و ارتعاش کششی متقارن آن هم در IR و هم در رامان فعال می باشد.

کله مثال ۴۸: در طیف سنجی رامان نسبت دیپلاریزاسیون نشان دهنده کدام ویژگی است؟

- (۱) تقارن مولکولی (۲) تقارن ارتعاشی (۳) قطبش پذیری پیوند (۴) قطبش پذیری مولکولی

پاسخ: گزینه «۲»

کله مثال ۴۹: آشکارساز متداول مورد استفاده در اسپکتروسکوپی رامان کدام است؟

- (۱) گولی (Golay) (۲) PMT (۳) ترموکوپل (۴) بلور پیزوالکتریک

پاسخ: گزینه «۲» آشکارساز مورد استفاده در رامان PMT می باشد، سایر آشکارسازهای ذکر شده در ناحیه IR کاربرد دارند.

کله مثال ۵۰: جهت تابش دهی نمونه در اسپکتروسکوپی رامان از کدام یک از منابع زیر استفاده می گردد؟

- (۱) لیزر (۲) لامپ تنگستن (۳) قوس جیوه (۴) منبع گلوبار

پاسخ: گزینه «۱»

کله مثال ۵۱: جهت حذف مزاحمت های فلئورسانس نمونه در اسپکتروسکوپی رامان، از کدام یک از منابع زیر جهت تابش دهی نمونه، مناسب تر است؟

- (۱) لیزر دیودی (۲) لیزر آرگون (۳) لیزر کریپتون (۴) افزوده Nd/YAG

پاسخ: گزینه «۴» از جمله مزایای رامان بر IR، امکان استفاده از لیزرهایی است که طول موج های کوتاه تر و شدت بالاتری دارند و در ناحیه مرئی نیز کار می کنند از جمله لیزرهای آرگون، کریپتون یا هلیوم / نئون. اما برای حذف مزاحمت های ناشی از فلئورسانس نمونه معمولاً از لیزرهای دیودی یا Nd/YAG استفاده می گردد که در این بین، لیزر Nd/YAG فلئورسانس را به طور مؤثرتری حذف می کند.



کله مثال ۵۲: جهت طیف‌گیری از نمونه در اسپکتروسکوپی رامان، از کدام یک از سل‌های زیر استفاده می‌گردد؟

- (۱) بلور ATR (۲) قرص KBr (۳) سل‌های شیشه‌ای (۴) بلور NaCl

پاسخ: گزینه «۳» در رامان، برخلاف IR، امکان استفاده از سل‌های شیشه‌ای یا کوارتزی وجود دارد و مشکلات کار با سل‌های NaCl, KBr, ... وجود ندارد. بلور ATR نیز جهت طیف‌های بازتابشی کل تضعیف شده در ناحیه IR مورد استفاده قرار می‌گیرد.

کله مثال ۵۳: در اسپکتروسکوپی رامان و فلوتورسانس، با افزایش توان منبع تابش:

- (۱) حساسیت در هر دو روش افزایش می‌یابد. (۲) حساسیت در روش فلوتورسانس افزایش و در رامان تغییری نمی‌کند.  
(۳) حساسیت در روش رامان افزایش و در فلوتورسانس تغییری نمی‌کند. (۴) حساسیت در هر دو روش تغییری نمی‌کند.

پاسخ: گزینه «۱» از آن جایی که شدت خطوط رامان و فلوتورسانس به طور مستقیم با شدت تابش منبع در ارتباط می‌باشد، با افزایش شدت توان منابع، شدت خطوط حاصل افزایش یافته و حساسیت نیز افزایش می‌یابد. بنابراین تأثیر به کارگیری منابع با شدت بالا نظیر لیزرها در تکنیک‌هایی نظیر رامان و فلوتورسانس به مراتب بیشتر از سایر تکنیک‌هاست.

کله مثال ۵۴: برای مطالعه سیستم‌های معدنی تکنیک رامان به زیر قرمز برتری دارد زیرا:

- (۱) قطبش‌پذیری آب در ضمن ارتعاش به میزان کمی تغییر می‌کند و هم چنین پیوندهای کووالانسی بین یون‌های فلزی و لیگاندها اغلب در رامان فعال‌اند.  
(۲) قطبش‌پذیری آب در ضمن ارتعاش به میزان زیادی تغییر می‌کند و هم چنین پیوندهای کووالانسی بین یون‌های فلزی و لیگاندها اغلب در زیر قرمز فعال‌اند.  
(۳) قطبش‌پذیری آب در ضمن ارتعاش به میزان زیادی تغییر می‌کند.  
(۴) هیچ کدام

پاسخ: گزینه «۱» قطبش‌پذیری آب در حین ارتعاش به میزان کمی تغییر کرده و در نتیجه آب توانایی پراکندگی کمی در رامان دارد و مزاحمت آن در رامان نسبت به IR کم‌تر می‌باشد. هم چنین پیوندهای فلز - لیگاند که در ناحیه Far - IR فعال هستند و مطالعه آن‌ها کمی در IR مشکل است، به خوبی در رامان فعال و قابل شناسایی‌اند.

کله مثال ۵۵: کدام یک از تکنیک‌های زیر، جهت آنالیز نوعی پروتئین در یک نمونه فرآورده خونی، مفیدتر است؟

- (۱) جذب اتمی (۲) IR (۳) رامان (۴) UV/Vis

پاسخ: گزینه «۳» تکنیک رامان جهت مطالعات بیولوژیکی و زیستی بسیار مناسب است.

کله مثال ۵۶: در مقایسه IR, RAMAN کدام عبارت صحیح است؟

- (۱) تفکیک پیک‌ها در IR بیش‌تر از رامان است.  
(۲) در رامان حساسیت بیش‌تر از IR است.  
(۳) در مطالعه سیستم‌های معدنی و بیولوژیکی رامان بر IR مزیت دارد.  
(۴) سیستم اپتیک در اسپکتروفتومترهای IR معمولاً ساده‌تر از رامان است.

پاسخ: گزینه «۳» قدرت تفکیک رامان و IR در حدود یکدیگر است، اما به دلیل ساده‌تر بودن طیف‌های رامان (غیرفعال بودن برخی ارتعاشات در رامان) حساسیت رامان کمی پائین‌تر از IR می‌باشد. هم چنین سیستم اپتیکی دستگاه‌های مورد استفاده در رامان نسبت به IR ساده‌تر می‌باشد.

کله مثال ۵۷: کدام یک از عبارات زیر صحیح می‌باشد؟

- (۱) در غیاب جذب، توان نشر رامان با توان چهارم فرکانس منبع افزایش می‌یابد.  
(۲) واقطبش خاصیتی از مولکول بوده و مربوط به تغییر شکل پذیر پیوند است.  
(۳) جهت آنالیز گونه‌های تک اتمی، رامان بهتر از IR است.  
(۴) موارد ۱ و ۲

پاسخ: گزینه «۱» همان طور که در متن درس نیز اشاره شد، در غیاب جذب، توان رامان با توان چهارم فرکانس منبع افزایش می‌یابد. توجه گردد که قطبش‌پذیری خاصیتی از مولکول می‌باشد، در حالی که واقطبش خاصیتی از باریکه تابیده شده است (علت حذف گزینه «۲»). هم چنین طیف بینی رامان و IR مربوط به گونه‌های مولکولی است نه تک اتمی‌ها (علت حذف گزینه «۳»).

## آزمون فصل ششم

- ۱- کدام یک از تکنیک‌های زیر، جهت آنالیز ترکیب کمپلکس  $\text{Al(OH)}_4^-$  مناسب می‌باشد؟  
 (۱) مادون قرمز (۲) NMR (۳) رامان (۴) طیف سنجی جرمی
- ۲- از جمله حساس‌ترین و پرکاربردترین آشکار ساز در ناحیه IR کدام است؟  
 (۱) دتکتور گولی (۲) ترموکوپل (۳) سلول فوتولتائی (۴) PMT
- ۳- جهت تعیین میزان درصد آب در یک ترکیب غذایی، از کدام یک از نواحی IR می‌توان استفاده کرد؟  
 (۱) IR میانه (۲) IR دور (۳) IR نزدیک (۴) از IR نمی‌توان استفاده کرد
- ۴- کدام یک از عبارات زیر صحیح می‌باشد؟  
 (۱) در دستگاه‌های تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)، مزیت ژاکینو مربوط به بالا بودن سرعت آنالیز و امکان متوسط گیری از سیگنال‌ها می‌باشد.  
 (۲) ارتعاش کششی متقارن مولکول  $\text{SO}_2$  در IR فعال نمی‌باشد.  
 (۳) جهت ثبت پس افتادگی صفر در یک دستگاه FT-IR از منبع نور لیزر استفاده می‌شود.  
 (۴) در یک دستگاه FT-IR، تداخل‌سنج می‌تواند قبل از نمونه یا بعد از نمونه قرار گیرد.
- ۵- کدام یک از موارد زیر، علت استفاده از شبکه‌هایی از جنس آلومینیوم در یک دستگاه IR پاشنده می‌باشد؟  
 (۱) عدم جذب تابش‌هایی با طول موج‌های بلند تر از  $3/5 \mu\text{m}$  توسط آلومینیوم  
 (۲) استحکام مناسب جهت شکل دهی  
 (۳) عدم حساسیت به رطوبت  
 (۴) همه موارد
- ۶- یک سلول خالی در ناحیه IR، تعداد ۱۵ پیک تداخلی را در گستره طول موجی  $6/25 \mu\text{m}$  تا  $12/5 \mu\text{m}$  به نمایش می‌گذارد. طول مسیر سلول فوق برابر است با:  
 (۱)  $7/5 \text{ mm}$  (۲)  $0/075 \text{ cm}$  (۳)  $7/5 \mu\text{m}$  (۴)  $75 \mu\text{m}$
- ۷- حداکثر تعداد ترازهای ارتعاشی مولکولی که انرژی آن از رابطه زیر تبعیت می‌کند، برابر است با:  

$$E_n = (n + \frac{1}{4})h\nu_e - 0/05(n + \frac{1}{4})^2 h\nu_e$$
  
 (۱) ۹ (۲) ۱۰ (۳) ۱۹ (۴) ۲۰
- ۸- استفاده از کدام مورد جهت گرفتن طیف IR گونه معلق در یک محلول آبی مناسب‌تر می‌باشد؟  
 (۱) سل مایع تزریقی (۲) سل بازتابش کلی (۳) تهیه خمیر نوجل (۴) تهیه قرص
- ۹- جهت جداسازی دو پیک در اعداد موجی  $1550 \text{ cm}^{-1}$  و  $1550/2 \text{ cm}^{-1}$  در یک طیف سنج تبدیل فوریه، چه طولی از رانش آینه لازم می‌باشد؟  
 (۱)  $2 \text{ cm}$  (۲)  $4 \text{ cm}$  (۳)  $2/5 \text{ cm}$  (۴)  $5 \text{ cm}$
- ۱۰- اگر سرعت حرکت آینه یک تداخل سنج مایکلسون برابر  $2 \text{ cm/s}$  باشد، فرکانس نوری که منبع را با عدد موجی  $1700 \text{ cm}^{-1}$  ترک می‌کند، در آشکار ساز برابر است با:  
 (۱)  $4250 \text{ Hz}$  (۲)  $6800 \text{ Hz}$  (۳)  $6375 \text{ Hz}$  (۴)  $11875 \text{ Hz}$
- ۱۱- کدام یک از موارد زیر صحیح نمی‌باشد؟  
 (۱) در رامان، امکان استفاده از سل‌های پلاستیکی و شیشه‌ای وجود دارد.  
 (۲) از تکنیک رامان می‌توان جهت جداسازی مخلوط‌ها نیز استفاده کرد.  
 (۳) نسبت دیپلاریزاسیون (و قطبش) برای ارتعاشات متقارن، معمولاً بیشتر از ارتعاشات نامتقارن می‌باشد.  
 (۴) از تکنیک رامان می‌توان جهت آنالیز فلزات نیز استفاده کرد.
- ۱۲- جنس سل مورد استفاده در ناحیه مادون قرمز دور (Far-IR) کدام است؟  
 (۱) کوارتز (۲) پلی‌اتیلن (۳) CsI (۴) KBr



۱۳- کدام یک از عبارات‌های زیر صحیح نمی‌باشد؟

- (۱) از تکنیک رامان جهت تعیین آنالیت مورد نظر در گونه‌های تک سلولی نیز می‌توان استفاده کرد.
- (۲) در رامان، امکان آنالیز مستقیم و بدون نیاز به آماده‌سازی نمونه وجود دارد.
- (۳) از تکنیک رامان می‌توان جهت آنالیز کیفی و کمی استفاده کرد.
- (۴) استفاده از منبع لیزر دیودی در تکنیک رامان، موجب به وجود آمدن مزاحمت‌های شدید فلئوئورسانس می‌شود.

۱۴- کدام یک از عبارات زیر صحیح نمی‌باشد؟

- (۱) جهت آنالیز مقدار آمین‌ها در یک ترکیب، از ناحیه IR دور استفاده می‌شود.
- (۲) با افزایش شدت منبع تابش، طول موج مربوط به خط آنتی استوکس در رامان، به سمت فرکانس‌های بالاتر جابه‌جا می‌شود.
- (۳) از رامان می‌توان جهت تعیین ثابت تفکیک اسیدی، ترکیب  $H_5IO_6$  استفاده کرد.
- (۴) افروزه نرنست در IR، منبعی با ضریب مقاومت دمایی منفی می‌باشد.

۱۵- جهت آنالیز یک ترکیب پلیمری، از لیزر کریبتون در طول موج  $530\text{ nm}$  استفاده شده است و خط رامان در طول موج  $510\text{ nm}$  ظاهر شده

است. این خط رامان مربوط به کدام انتقال بوده و عدد موجی مربوطه به جابه‌جایی رخ داده شده، کدام است؟

- (۱) استوکس و  $740\text{ cm}^{-1}$
- (۲) آنتی استوکس و  $2 \times 10^4\text{ cm}^{-1}$
- (۳) استوکس و  $2 \times 10^4\text{ cm}^{-1}$
- (۴) آنتی استوکس و  $740\text{ cm}^{-1}$

۱۶- کدام یک از ارتعاشات مولکول اتیلن نشان داده شده در شکل زیر، در IR فعال می‌باشد؟



۱۷- کدام یک از مولکول‌های هیدروژن زیر، بیشترین فرکانس ارتعاش را داراست؟

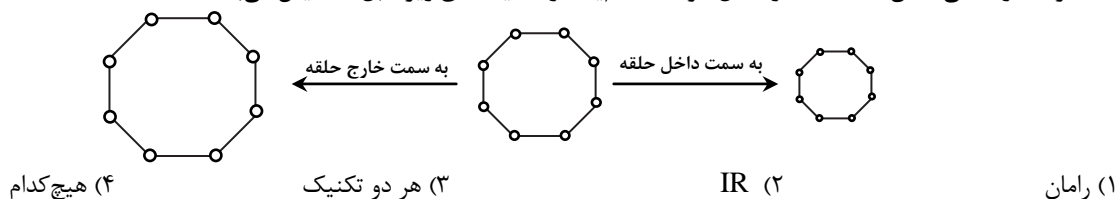
- (۱) HD (۲)  $D_2$  (۳) HT (۴)  $T_2$

۱۸- مولکول HBr در حالت الکترونی پایه، تابش مادون قرمز را جذب می‌کند. در رابطه با تغییر عدد کوانتومی ارتعاشی و چرخشی (قواعد

گزینشی)، کدام یک از موارد زیر صحیح می‌باشد؟

- (۱)  $\Delta v = 0, \Delta j = 0$
- (۲)  $\Delta v = 1, \Delta j = 0$
- (۳)  $\Delta v = 1, \Delta j = +1$
- (۴)  $\Delta v = 2, \Delta j = 0$

۱۹- حرکت ارتعاشی نشان داده شده در شکل، توسط کدام یک از تکنیک‌های زیر قابل تشخیص می‌باشد؟



۲۰- با توجه به اطلاعات به دست آمده از ترکیب  $CHCl_3$ ، نسبت واقطبش برای خط رامان قطبیده شده برابر است با:

شدت‌های نسبی

$I_{\perp}$	$I_{\parallel}$	$\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$
۵/۰	۶/۰	۷۶۰
۱/۰	۸/۴	۶۶۰
۳/۲	۴/۲	۲۵۸

(۱) ۸۳/۰

(۲) ۷۶/۰

(۳) ۳۸/۰

(۴) ۱۲/۰

## فصل هفتم

## «طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته NMR Spectroscopy»

کله مثال ۱: فرکانس رزونانس هسته مغناطیسی X در یک اسپکترومتر  ${}^1\text{H-NMR}$  ۱۸۰ مگا هرتز با قدرت میدان ۴۲/۳ کیلوگوس برابر ۳۰ مگا هرتز است. چنانچه جدایی بین پیک مربوط به رفرانس و پیک نمونه ۶۰۰ هرتز باشد، جابجایی شیمیایی سیگنال نمونه نسبت به سیگنال رفرانس برابر با چند ppm است؟

- (۱) ۱/۴ (۲) ۳/۳ (۳) ۲۰ (۴) ۳۰

پاسخ: گزینه «۲»

$$(\text{ppm})\delta = \frac{\text{تغییر مکان نسبت به استاندارد داخلی (Hz)}}{\text{قدرت دستگاه (MHz)}} = \frac{600}{180} = 3/3 \text{ ppm}$$

کله مثال ۲: در NMR پدیده جابجایی شیمیایی (Chemical shift) چیست؟

(۱) تغییر جزئی فرکانس رزونانس هسته به علت اثر پوششی الکترون‌های احاطه کننده هسته.

(۲) تعویض برخی گروههای عاملی با سایر پاره‌های مولکولی به علت فرکانس‌های چشمه تابش رادیویی دستگاه.

(۳) تغییر مکان پیکها به علت تغییرات فرکانس چشمه تابش رادیویی دستگاه.

(۴) تغییر مکان پیکها به علت تغییر شدت میدان مغناطیسی دستگاه.

پاسخ: گزینه «۱» تفاوت در دانسیته الکترونی اطراف هسته‌های مختلف موجب تفاوت در میزان پوشیدگی این هسته‌ها و تفاوت در فرکانس رزونانس هسته‌ها می‌شود.

کله مثال ۳: چنانچه فاصله بین یک زوج پیک هیدروژن در یک دستگاه  ${}^1\text{H-NMR}$  ۴۰۰ MHz برابر ۶۰۰ Hz باشد، فاصله بین همین زوج پروتون، در یک دستگاه  ${}^1\text{H-NMR}$  ۹۰ MHz، کدام است؟

- (۱) ۹۰ Hz (۲) ۱۲۰ Hz (۳) ۱۳۵ Hz (۴) ۱۶۵ Hz

پاسخ: گزینه «۳» از آنجایی که میزان جابه‌جایی شیمیایی ( $\delta$ ) یک هسته، مستقل از قدرت میدان مغناطیسی اعمال شده می‌باشد، خواهیم داشت:

$$400 \text{ MHz دستگاه: } \delta(\text{ppm}) = \frac{v_{\text{ref}} - v_s(\text{Hz})}{\text{قدرت دستگاه (MHz)}} = \frac{600(\text{Hz})}{400(\text{Hz})} = 1.5 \text{ ppm}$$

$$90 \text{ MHz دستگاه: } \delta(\text{ppm}) = \frac{v_{\text{ref}} - v_s(\text{Hz})}{\text{قدرت دستگاه (MHz)}} = \frac{v_{\text{ref}} - v_s(\text{Hz})}{90(\text{Hz})} \Rightarrow v_{\text{ref}} - v_s = 135 \text{ Hz}$$

کله مثال ۴: در طیف NMR کدامیک از ترکیبات زیر Spin-Splitting وجود ندارد؟

- (۱)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$  (۲) بنزن (۳)  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$  (۴) هیچکدام

پاسخ: گزینه «۴» پروتون‌های بنزن از لحاظ شیمیایی معادل هستند، اما از لحاظ مغناطیسی دقیقاً معادل نبوده و در نتیجه موجب شکافتگی یکدیگر می‌شوند. این شکافتگی در دستگاه‌های با قدرت پایین قابل صرف‌نظر کردن بوده اما در دستگاه‌های با تفکیک بالا، به خوبی قابل مشاهده کردن می‌باشد. در باقی گزینه‌ها نیز امکان کوپلاژ هسته پروتون‌ها وجود دارد.

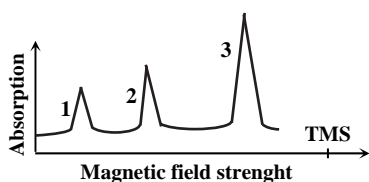
کله مثال ۵: در یک سیستم  ${}^1\text{H-NMR}$  با قدرت جداکنندگی بالا برای پروتون‌های ترکیب زیر چند پیک دیده می‌شود؟

- (۱)  $X:Y:Z=2:5:2$  (۲)  $X:Y:Z=3:2:2$  (۳)  $X:Y:Z=3:6:3$  (۴)  $X:Y:Z=3:12:3$

پاسخ: گزینه «۴» پروتون Y، توسط پروتون‌های Z به صورت ۳ تایی و توسط پروتون‌های X به صورت ۴ تایی شکافته می‌شود. در نتیجه در کل پیک پروتون Y به صورت ۱۲ شاخه مشاهده می‌شود.



مثال ۶: طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب ویژه‌ای که با یک دستگاه NMR با تفکیک پایین بدست آمده است، به صورت مقابل می‌باشد. براساس این طیف، کدامیک از عبارات زیر صحیح می‌باشد؟



(۱) حداقل ۳ نوع کربن متفاوت در این ترکیب وجود دارد.

(۲) تعداد پروتون‌های پیک ۳ بیشتر از پروتون‌های پیک ۱ می‌باشد.

(۳) پروتون‌های پیک ۲ نسبت به پروتون‌های پیک ۱ پوشیده‌ترند.

(۴) همه موارد.

پاسخ: گزینه «۴» با توجه به اینکه در طیف ترکیب، ۳ پیک مجزا مشاهده می‌شود، واضح است که در این ترکیب حداقل ۳ نوع هیدروژن متفاوت وجود دارد و با توجه به مساحت زیر سطح پیک‌ها، تعداد پروتون‌های پیک ۳ از پیک ۲ بیشتر می‌باشد. همچنین به دلیل نزدیک‌تر بودن پیک ۲ نسبت به پیک ۱ به TMS، قاعدتاً باید پروتون‌های آن Shield تر (پوشیده‌تر) باشند.

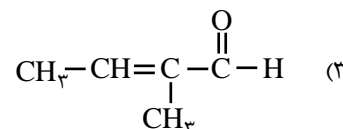
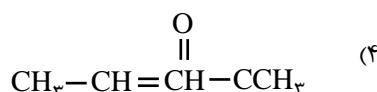
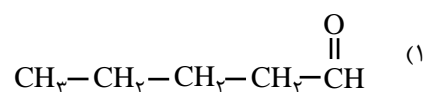
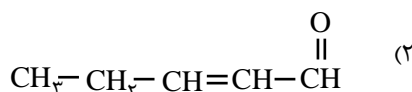
مثال ۷: مشخصات طیفی مقابل، مربوط به کدامیک از ترکیبات زیر می‌باشد؟

$\delta 9/5 \text{ ppm}$  , Singlet , ۱H

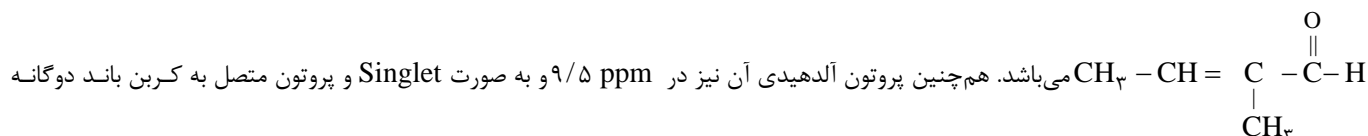
$\delta 6/5 \text{ ppm}$  , Quartet , ۱H

$\delta 2/0 \text{ ppm}$  , Dublet , ۳H

$\delta 1-8 \text{ ppm}$  , Singlet , ۳H



پاسخ: گزینه «۳» با توجه به اینکه دو نوع کربن  $\text{CH}_3$  در ترکیب حضور دارد، به راحتی می‌توان پی برد که ترکیب موردنظر به صورت



نیز، به صورت Quartet (ناشی از شکافتگی توسط  $\text{CH}_3$ ) و در حوالی ۶ ppm ظاهر می‌گردد.

مثال ۸: ترکیب  $\text{IF}_6$  در حالت محلول با ساختار دو هرمی با قاعده مثلث (TBP) وجود دارد. با توجه به اینکه عدد کوانتومی اسپین هسته  $^{19}\text{F}$

برابر  $\frac{1}{2}$  می‌باشد. طیف NMR این ترکیب با فرض عدم کوپلاژ ناچور هسته F و I، به کدام صورت خواهد بود؟

(۱) یک تک شاخه با انتگرال ۵

(۲) یک سه شاخه با انتگرال ۳ و یک ۴ شاخه با انتگرال ۲

(۳) یک ۴ شاخه با انتگرال ۳ و یک سه شاخه با انتگرال ۲

(۴) یک دو شاخه با انتگرال ۴ و یک ۵ شاخه با انتگرال ۱

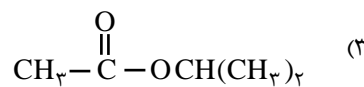
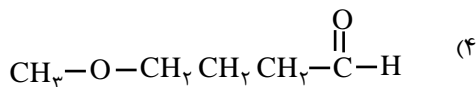
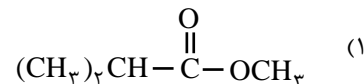
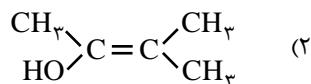
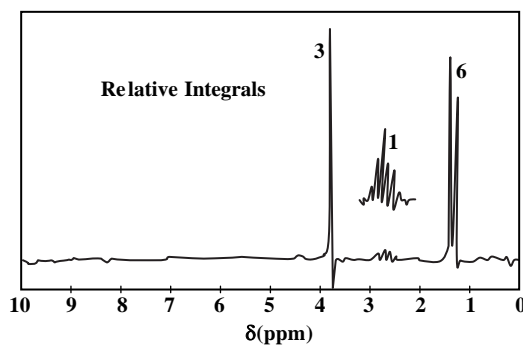


پاسخ: گزینه «۲» هسته  $^{19}\text{F}$  دارای  $I = \frac{1}{2}$  بوده و در نتیجه از قاعده  $(2nI+1) = (n+1)n+1$  پیروی می‌کند. با توجه

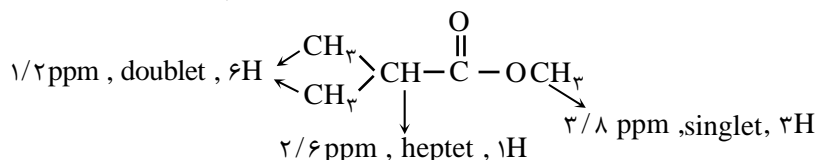
به ساختار TBP این ترکیب، هسته‌های F قرار گرفته در موقعیت محوری (axial) با یکدیگر معادلند و هسته‌های F قرار گرفته در موقعیت استوایی (equatorial) نیز با یکدیگر معادلند.

به این ترتیب هسته‌های محوری (axial) به صورت چهارتایی (quartet) و با انتگرال ۲H و هسته‌های استوایی (equatorial) به صورت سه تایی (triplet) و با انتگرال ۳H شکافته می‌شوند.

کله مثال ۹: طیف  ${}^1\text{H-NMR}$  ۶۰ MHz ترکیبی به صورت زیر می باشد. این ترکیب کدام است؟



پاسخ: گزینه «۱»



کله مثال ۱۰: اگر ثابت جفت شدن در یک پیک  $\text{NMR}$  و در یک دستگاه ۶۰ مگا هرتز برابر با ۵ Hz باشد، این مقدار در یک دستگاه ۱۰۰ مگاهرتز بر حسب Hz برابر است با:

۵/۶ (۴)

۳ (۳)

۸/۳ (۲)

۵ (۱)

پاسخ: گزینه «۱» ثابت کوپلاژ دستگاه مستقل از قدرت دستگاه می باشد.

کله مثال ۱۱: اگر قدری  $\text{D}_2\text{O}$  به  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  افزوده و سپس طیف  ${}^1\text{H-NMR}$  آن را رسم کنیم چه تغییر مهمی در طیف این ترکیب حاصل خواهد شد؟

(۱) سیگنال مربوط به OH بطور کلی محو خواهد شد.

(۲) سیگنال مربوط به  $\text{CH}_2$  در شکافتگی اسپین شرکت نخواهد کرد.

(۳) سیگنال مربوط به  $\text{CH}_3$  در شکافتگی اسپین شرکت نخواهد کرد.

(۴) طیف حاصله پیچیده تر و تفسیر آن مشکل تر خواهد شد.

پاسخ: گزینه «۱» بر اثر فرآیند تبادل پروتون و دوتریم بین گروه هیدروکسیل و حلال  $\text{D}_2\text{O}$ ، پیک مربوط به پروتون هیدروکسیل محو خواهد شد.

کله مثال ۱۲: در روش  $\text{NMR}$  سیگنال مربوط به پروتون های متصل به اتم ازت معمولاً پهن می باشد. این مطلب بدین علت است که:

(۱) فرایند رهایی از انرژی بطور سریع صورت می گیرد.

(۲) فرایند رهایی از انرژی بسیار کند صورت می گیرد.

(۳) حالت اشباع پیک صورت می گیرد.

(۴) فرایند رهایی از انرژی اصلاً صورت نمی گیرد.

پاسخ: گزینه «۱» فرآیند آسایش هسته های پروتون برانگیخته متصل به نیتروژن سریع بوده که در نتیجه آن طول عمر هسته برانگیخته کاهش یافته و به موجب اصل عدم قطعیت، موجب پهن شدن پیک ها می شود.



کله مثال ۱۳: طیف  ${}^1\text{H-NMR}$  ترکیب اتانول در دمای اتاق به چه صورت خواهد بود؟

$x : y : z = \text{quartet} : \text{octet} : \text{singlet}$  (۲)

$x : y : z = \text{triplet} : \text{sextet} : \text{triplet}$  (۱)

$x : y : z = \text{triplet} : \text{quintet} : \text{triplet}$  (۴)

$x : y : z = \text{triplet} : \text{quartet} : \text{singlet}$  (۳)

پاسخ: گزینه «۳» به دلیل فرآیند تبادل سریع پروتون های هیدروکسیل، هیچ گونه شکافتگی بین پروتون گروه هیدروکسیل  $-\text{OH}$  و پروتون های متیلن  $-\text{CH}_2-$  رخ نخواهد داشت و در نتیجه پروتون هیدروکسیل به صورت singlet و پروتون  $-\text{CH}_2-$  به صورت quartet شکافته می شود.



کله مثال ۱۴:  $^{13}\text{C-NMR}$  از کدام جنبه نسبت به  $^1\text{H-NMR}$  برتری دارد؟

(۱) جفت شدن اسپین ملاحظه نمی‌شود.

(۲) حساسیت آن از پروتون بیشتر است و لذا مقادیر کمتری را می‌توان تعیین کرد.

(۳) جابه‌جایی شیمیایی آن از پروتون بهتر است.

(۴) ثابت جفت شدن (J) آن از بزرگتر از پروتون است.

پاسخ: گزینه «۳» عدم وجود کوپلاژ اسپین کربن - کربن در طیف‌های  $^{13}\text{C}$ ، مزیتی محسوب نمی‌گردد، بلکه عیب محسوب می‌شود (علت حذف گزینه «۱»). - همانگونه که اشاره شد، حساسیت  $^{13}\text{C}$ ، حدود ۶۰۰۰ کمتر از  $^1\text{H-NMR}$  می‌باشد (علت حذف گزینه «۲»). وسیع‌تر بودن گستره جابه‌جایی شیمیایی  $^{13}\text{C-NMR}$ ، نسبت به  $^1\text{H-NMR}$ ، مزیت محسوب می‌گردد زیرا موجب تفسیر ساده‌تر طیف می‌شود. ثابت کوپلاژ بین دو هسته  $^{13}\text{C}$  بسیار ناچیز است، زیرا معمولاً احتمال جفت شدن اسپین - اسپین دو هسته  $^{13}\text{C}$  بسیار کم است (علت حذف گزینه «۴»).

کله مثال ۱۵: استفاده از تکنیک تبدیل فوریه (FT) در طیف‌های  $^{13}\text{C-NMR}$  به کدام دلیل ضرورت دارد؟

(۱) کوپلاژ شدید هسته  $^1\text{H}$  و  $^{13}\text{C}$  یکسان نبودن نسبت ژیرومغناطیس دو هسته  $^1\text{H}$  و  $^{13}\text{C}$

(۲) پایین بودن درصد فراوانی  $^{13}\text{C}$  در طبیعت

پاسخ: گزینه «۳» به دلیل پایین بودن درصد فراوانی  $^{13}\text{C}$  در طبیعت و کمتر بودن نسبت ژیرومغناطیس آن نسبت به هسته پروتون، لزوم استفاده از FT در طیف‌های  $^{13}\text{C-NMR}$  ضرورت دارد.

کله مثال ۱۶: تعداد حالات اسپین مجاز برای یک هسته  $^{13}\text{C}$  کدام است؟

(۱) ۲ (۲) ۳ (۳) ۴ (۴) ۵

پاسخ: گزینه «۲» با توجه به اینکه عدد کوانتومی اسپین  $^{13}\text{C}$  برابر ۱ می‌باشد و با توجه به رابطه  $2I + 1$  خواهیم داشت.

$$2I + 1 = 2(1) + 1 = 3$$

کله مثال ۱۷: جهت ساده‌سازی یک طیف NMR از کدامیک از تکنیک‌های زیر می‌توان بهره گرفت؟

(۱) افزایش قدرت دستگاه

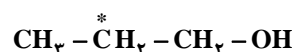
(۲) روش‌های وا جفت شدگی (Decoupling)

(۳) تقویت اورهاوزر (N.O.E)

(۴) همه موارد

پاسخ: گزینه «۴»

کله مثال ۱۸: در طیف  $^{13}\text{C}$  از ترکیب مقابل که با تکنیک Off-resonance Decoupling و در دمای اتاق تهیه شده است، کربن مشخص شده با علامت \* به صورت چند شاخه مشاهده می‌شود؟



(۱) تک شاخه

(۲) سه شاخه

(۳) شش شاخه

(۴) دوازده شاخه

پاسخ: گزینه «۲» در تکنیک Off-resonance Decoupling، هر هسته کربن تنها توسط پروتون‌های متصل به خود شکافته می‌شود. به این ترتیب، هسته مورد نظر به صورت triplet شکافته می‌شود.

کله مثال ۱۹: در صورتی که فرکانس جذب در NMR برای هسته فعال  $^{31}\text{P}$  با عدد کوانتومی  $I = \frac{1}{2}$  برابر ۲۰۰ MHz باشد، قدرت میدان اعمال شده دستگاه کدام است؟ ( $T^{-1}, S^{-1}$ ، رادیان)  $\gamma = 1/0.84 \times 10^8$

(۱) ۸/۸T

(۲) ۹/۲T

(۳) ۱۱/۶T

(۴) ۱۲/۴T

پاسخ: گزینه «۳» با توجه به اینکه عدد کوانتومی اسپین  $^{31}\text{P}$  مشابه  $^1\text{H}$  برابر  $\frac{1}{2}$  می‌باشد. رابطه  $\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$  برای هسته  $^{31}\text{P}$  نیز صادق می‌باشد

و در نتیجه خواهیم داشت:

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \Rightarrow 200 \times 10^6 \text{ Hz} = \frac{(1/0.84 \times 10^8) \times B_0}{2\pi} \Rightarrow B_0 = 11/58 \text{ T}$$



کله مثال ۲۰: برای تبدیل طیف‌های NMR رتبه دوم به رتبه اول (ساده‌تر کردن طیف‌های پیچیده NMR)، از کدام مورد باید استفاده نمود؟

(سراسری ۷۶)

- (۱) استفاده از یک دستگاه NMR با قدرت مغناطیسی کمتر
- (۲) تعویض دستگاه ۶۰ NMR مگاهرتزی با یک دستگاه ۳۰ مگاهرتزی
- (۳) تعویض دستگاه ۶۰ NMR مگاهرتزی با یک دستگاه ۶۰۰ مگاهرتزی
- (۴) چرخش سریع لوله NMR در دستگاه

پاسخ: گزینه «۳» روش‌های ساده کردن طیف NMR عبارتند از: رزونانس دوگانه، تعویض هیدروژن توسط دوتریم و افزایش قدرت میدان.

در دستگاه ۶۰۰ مگاهرتزی پیک‌ها بهتر از همدیگر جدا می‌شوند و از تداخل آن‌ها می‌کاهد. بنابراین گزینه «۳» صحیح می‌باشد. در ضمن گزینه ۱ و ۲ یک مفهوم را می‌رسانند. چرخش سریع لوله NMR فقط باعث یکنواخت شدن محیط می‌شود و تاثیری بر روی ساده شدن طیف‌ها ندارد.

کله مثال ۲۱: افزایش شدت میدان مغناطیسی در NMR، باعث ایجاد کدامیک از تغییرات زیر در طیف می‌گردد؟

(سراسری ۷۷)

- (۱) حساسیت بیشتر، تفکیک بیشتر، بدون تغییر اثرات شکافتگی (Splitting)
- (۲) حساسیت کمتر، تفکیک بیشتر، بدون تغییر اثرات شکافتگی
- (۳) حساسیت بیشتر، تفکیک بیشتر، اثرات شکافتگی بیشتر
- (۴) حساسیت بیشتر، تفکیک کمتر، اثرات شکافتگی بیشتر

پاسخ: گزینه «۱» افزایش شدت میدان مغناطیسی باعث افزایش حساسیت و قدرت تفکیک می‌شود. شکافتگی پیک‌ها در اثر میدان مغناطیسی پروتون

مجاور به وجود می‌آیند نه میدان مغناطیسی دستگاه و با تغییر میدان مغناطیسی دستگاه شکافتگی تغییری نمی‌کند.

کله مثال ۲۲: عدد کوانتومی اسپین برای هسته‌های  $^{19}\text{F}$  و  $^{31}\text{P}$  برابر با  $\frac{1}{2}$  است. در مولکول  $\text{PF}_3$  تعداد پیک‌های جذبی در NMR برای هسته‌های  $^{19}\text{F}$

(سراسری ۷۸)

و  $^{31}\text{P}$  به ترتیب برابر است با:

- (۱) ۳ و ۱ (۲) ۲ و ۴ (۳) ۳ و ۱ (۴) ۴ و ۲

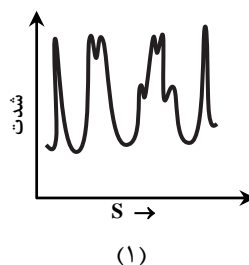
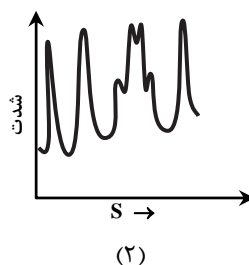
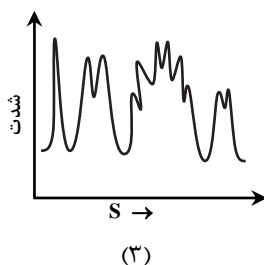
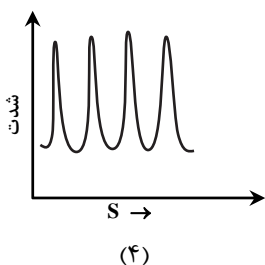
پاسخ: گزینه «۲» دقت کنید که اتم‌های F باعث شکافتگی اتم P و اتم P باعث شکافتگی اتم‌های F می‌شود.  $2nI + 1 =$  تعداد شکافتگی

که n تعداد اتم، I ممان القایی می‌باشد. مقدار I بر F و P برابر است با  $\frac{1}{2}$ . تعداد پیک‌های جذبی در F برابر است با:  $1 +$  تعداد اتم  $P = 2$

تعداد پیک‌های جذبی در P برابر است با:  $1 +$  تعداد اتم‌های F  $= 4$

(سراسری ۷۹)

کله مثال ۲۳: طیف NMR مولکول  $\text{CH}_2\text{CN}$  کدامیک از طیف‌های زیر می‌باشد



پاسخ: گزینه «۱» مقادیر جابه‌جایی به صورت زیر افزایش می‌یابند:  $\text{CH}_2 > \text{CH} > \text{CH}_3$

اولین پیک سمت چپ مربوط به مرجع است. تعداد هیدروژن‌های متصل به کربن‌های مجاور  $\text{CH}_2$ ، صفر است پس  $\text{CH}_2$  شکافته نمی‌شود و یک پیک می‌دهد تعداد هیدروژن‌های متصل به کربن‌های مجاور CH، سه تا ( $\text{CH}_2$ ) است پس به  $3 + 1 = 4$  پیک شکافته می‌شود و  $\text{CH}_3$  نیز به دو پیک شکافته می‌شود.



(آزاد ۸۳)

کدام مثال ۲۴: طیفسنجی  $^{13}\text{C-NMR}$  از کدام جنبه بر طیفسنجی  $^1\text{H-NMR}$  برتری دارد؟

(۱) جفت شدن اسپین مشاهده نمی‌شود.

(۲) جابه‌جایی شیمیایی آن از پروتون بهتر است.

(۳) حساسیت آن از پروتون بیشتر و لذا مقادیر کمتری را می‌توان مطالعه نمود.

(۴) طیف حاصله ساده‌تر خواهد شد و تفسیر آن راحت‌تر است.

✓ پاسخ: گزینه «۲» به دلیل آنکه فراوانی هسته‌های  $^{13}\text{C}$  در طبیعت به مراتب کمتر از  $^1\text{H}$  بوده و همچنین  $\gamma_{^1\text{H}} = 4\gamma_{^{13}\text{C}}$  می‌باشد، احتمال آنکه دو هسته  $^{13}\text{C}$  در یک مولکول قرار گیرند و با یکدیگر کوپل شوند، بسیار پایین است و این از معایب  $^{13}\text{C}$  نسبت به  $^1\text{H-NMR}$  می‌باشد. همچنین چون  $\gamma_{^1\text{H}} = 4\gamma_{^{13}\text{C}}$  می‌باشد، هسته‌های  $^{13}\text{C}$  در فرکانس کمتری نسبت به  $^1\text{H}$  رزونانس می‌کنند و احتمال اشباع شدگی در  $^{13}\text{C}$  بیشتر بوده و حساسیت آن به مراتب کمتر از  $^1\text{H}$  است. در مورد  $^{13}\text{C}$ ، گستره جابه‌جایی شیمیایی بیشتر از  $^1\text{H-NMR}$  است و این عامل یک مزیت محسوب می‌گردد، زیرا که گستره جابه‌جایی شیمیایی بیشتر، موجب همپوشانی کمتر پیک‌ها شده و تفسیر طیف‌ها را آسانتر می‌سازد.

(آزاد ۸۴)

کدام مثال ۲۵:  $^{13}\text{C-NMR}$  از کدام نسبت به  $^1\text{H-NMR}$  برتری دارد؟

(۱) جفت شدن اسپین ملاحظه نمی‌شود.

(۳) ثابت جفت شدن (J) آن بزرگ‌تر است.

(۲) جابجایی شیمیایی آن از پروتون بهتر است.

(۴) حساسیت آن از پروتون بیشتر و لذا مقادیر کمتری را می‌توان تعیین نمود.

✓ پاسخ: گزینه «۲» به دلیل درصد فراوانی بسیار پایین  $^{13}\text{C}$  در طبیعت، معمولاً احتمال اینکه دو هسته  $^{13}\text{C}$  در یک مولکول در کنار یکدیگر قرار گیرند بسیار پایین بوده و کوپلاژ یا جفت شدن اسپین دو هسته  $^{13}\text{C}$  مشاهده نمی‌گردد (علت حذف گزینه ۳). همچنین علاوه بر دلیل بالا، به دلیل اینکه  $\gamma_{^1\text{H}} = 4\gamma_{^{13}\text{C}}$  می‌باشد، حساسیت  $^{13}\text{C}$  به مراتب کمتر از  $^1\text{H}$  می‌باشد و به همین دلیل از  $^{13}\text{C-FT}$  به جای  $^{13}\text{C}$  استفاده می‌شود. (گزینه «۱») و «۴» حذف شدند. بیشتر بودن گستره جابه‌جایی شیمیایی در  $^{13}\text{C}$  نسبت به  $^1\text{H}$  مزیت محسوب می‌گردد، زیرا موجب همپوشانی کمتر پیک‌ها شده و تفسیر طیف را ساده‌تر و آسانتر می‌کند.

(سراسری ۸۵)

کدام مثال ۲۶: روش اسپکتروسکوپی اطلاعات کیفی مشابهی به دست می‌دهد؟

(۴) IR و جذب UV/Vis

(۳) NMR و رامان

(۲) IR و NMR

(۱) IR و رامان

✓ پاسخ: گزینه «۱» طیف IR و رامان برای یک گونه خاص بسیار شبیه به یکدیگر است، به هر حال بین انواع گروه‌هایی که در زیر قرمز فعال اند با آنهایی که در رامان فعالند آن قدر تفاوت وجود دارد که این دو فن را به جای رقیب بودن، بصورت مکمل یکدیگر در می‌آورد. برای بعضی مسائل روش IR و برای بعضی مسائل دیگر روش رامان اطلاعات مفیدتری را در اختیار می‌گذارد.

(سراسری ۸۶)

کدام مثال ۲۷: در همه روش‌های اسپکتروسکوپی اتمی سیستم اتمی کننده به کار می‌رود به جز:

(۴) نشر اتمی لیزری

(۳) فلورسانس اشعه X

(۲) طیفسنج جرمی

(۱) جذب اتمی نوری

✓ پاسخ: گزینه «۳» روش فلورسانس اشعه X بر خلاف سایر روش‌های ذکر شده یک روش غیر تخریبی می‌باشد و لازم نیست نمونه بصورت اتم درآید. ولی در سایر روش‌های ذکر شده از سیستم اتمی کننده استفاده می‌شود و اندازه‌گیری‌ها بر روی اتمهای منفرد صورت می‌گیرد.

(آزاد ۸۶)

کدام مثال ۲۸:  $^{13}\text{C-NMR}$  از کدام جنبه نسبت به  $^1\text{H-NMR}$  برتری دارد؟

(۱) جفت شدن اسپین ملاحظه نمی‌شود.

(۲) ثابت جفت شدن "J" آن بزرگتر از پروتون است.

(۳) جابجایی شیمیایی آن از پروتون بهتر است.

(۴) حساسیت آن از پروتون بیشتر و لذا مقادیر کمتری را می‌توان تعیین کرد.

✓ پاسخ: گزینه «۳» به دلیل درصد فراوانی بسیار پایین  $^{13}\text{C}$  در طبیعت، معمولاً احتمال اینکه دو هسته  $^{13}\text{C}$  در یک مولکول در کنار یکدیگر قرار گیرند بسیار پایین بوده و کوپلاژ یا جفت شدن دو هسته  $^{13}\text{C}$  مشاهده نمی‌گردد ( علت حذف گزینه ۲). همچنین علاوه بر دلیل بالا، به دلیل اینکه  $^1\text{H} = 4\gamma^{13}\text{C}$  می‌باشد، حساسیت  $^{13}\text{C}$  به مراتب کمتر از  $^1\text{H}$  می‌باشد و به همین دلیل از  $^{13}\text{C}$ -FT به جای  $^{13}\text{C}$  استفاده می‌شود. ( علت حذف گزینه «۱» و «۴»). بیشتر بودن گستره جابه‌جایی شیمیایی در  $^{13}\text{C}$  نسبت به  $^1\text{H}$  مزیت محسوب می‌گردد، زیرا همپوشانی کمتر پیک‌ها و تفسیر آسانتر طیف‌ها را موجب می‌شود.

(آزاد ۸۸)

✓ مثال ۲۹: کدام یک از گذارهای کوانتومی زیر با انواع روش‌های طیف‌بینی ذکر شده مطابقت دارد؟

- ۱) هسته‌ای در نشر پرتوی گاما، چرخش مولکول‌ها در جذب ریزموج، الکترونهای پیوندی در پراش پرتو ایکس
- ۲) اسپین هسته در میدان مغناطیسی در رزونانس مغناطیسی هسته، ارتعاش مولکولها در جذب ریز موج
- ۳) ارتعاش و چرخش مولکول‌ها در پراکندگی رامان، الکترون‌های درونی در نشر و جذب فرابنفش - مرئی
- ۴) اسپین الکترونها در میدان مغناطیسی در رزونانس اسپین الکترون، چرخش مولکول‌ها در جذب ریز موج

✓ پاسخ: گزینه «۴» انواع گذارهای کوانتومی درگیر در روش‌های طیف بینی عبارتند از:

- |  |  |
|--|--|
| روش‌های هسته‌ای ← نشر پرتو گاما  | جذب ریز موج ← چرخش مولکول‌ها                   |
| جذب فرابنفش ← الکترون‌های پیوندی                                       | رامان ← ارتعاشات پیوند و مولکول                |
| NMR ← اسپین هسته   | رزونانس اسپین الکترون (ESR) ← اسپین الکترون‌ها |
| پراش پرتو ایکس (XRD) ← الکترون‌های لایه‌های اتم‌ها (الکترون‌های ماده). |  |

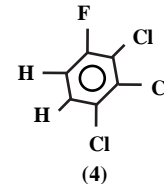
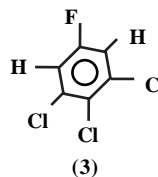
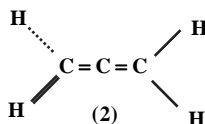
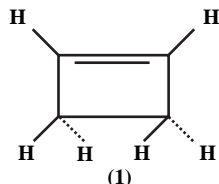


آزمون فصل هفتم

۱- فرکانس جذب هسته  $^{19}\text{F}$  در یک دستگاه  $^{13}\text{C-NMR}$  با آهنربایی به قدرت  $50$  کیلوگوس برابر است با:  $\gamma^{19}\text{F} = 2/5 \times 10^8 \text{ (rad/T.S)}$   
 (۱)  $60 \text{ MHz}$  (۲)  $90 \text{ MHz}$  (۳)  $180 \text{ MHz}$  (۴)  $200 \text{ MHz}$

۲- جابه‌جایی شیمیایی مربوط به هسته مغناطیسی  $X$  که در یک دستگاه  $\text{NMR}$  با قدرت میدان  $11/75 \text{ T}$  و در فاصله  $500 \text{ Hz}$  نسبت به استاندارد داخلی رزونانس می‌کند، برابر  $4/5 \text{ ppm}$  می‌باشد. فرکانس رزونانس هسته فوق در یک دستگاه  $\text{NMR}$  با قدرت  $5/3 \text{ T}$  برابر است با:  
 (۱)  $40 \text{ MHz}$  (۲)  $50 \text{ MHz}$  (۳)  $100 \text{ MHz}$  (۴)  $180 \text{ MHz}$

۳- هیدروژن‌های موجود در کدام یک از مولکول‌های زیر، موجب شکافتگی یکدیگر نمی‌شوند؟



(۴) ۱ و ۳ و ۴

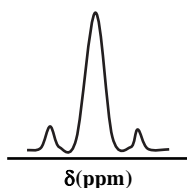
(۳) ۱ و ۲

(۲) ۲ و ۳

(۱) ۲ و ۳ و ۴

۴- در اثر افزودن مقداری  $\text{D}_2\text{O}$  به محلول پروپانویک اسید و رسم طیف  $^1\text{H-NMR}$  مربوط به پروپانویک اسید، .....  
 (۱) طیف حاصل نسبت به قبل پیچیده‌تر می‌گردد.  
 (۲) پیک مربوط به  $\text{-OH}$  به طور کلی محو می‌گردد.  
 (۳) پیک مربوط به گروه متیلن به صورت یکتایی مشاهده می‌گردد.  
 (۴) تغییر خاصی نسبت به حالت قبل رخ نخواهد داد.

۵- در طیف  $^1\text{H-NMR}$  گرفته شده از ترکیب کلروفرم ( $\text{CHCl}_3$ )، ۲ پیک متقارن و با فواصل برابر نسبت به پیک اصلی، در اطراف پیک اصلی هسته پروتون ظاهر شده‌اند. علت این پدیده می‌تواند مربوط به ..... باشد.



(۱) وجود ناخالصی در نمونه

(۲) عدم یکنواختی میدان مغناطیسی

(۳) کوپلاژ هسته  $^{13}\text{C}$  با هسته  $^1\text{H}$

(۴) کوپلاژ هسته  $^1\text{H}$  از یک مولکول با هسته  $^1\text{H}$  از مولکول دیگر

۶- طیف  $^1\text{H-NMR}$  محلول اتانول در دماهای بسیار پایین به چه صورت خواهد بود؟

(۱) یک سیگنال ۴ تایی و یک سیگنال سه تایی

(۲) یک سیگنال هشت تایی و یک سیگنال سه تایی

(۳) یک سیگنال هشت تایی و دو سیگنال سه تایی

(۴) یک سیگنال پنج تایی و دو سیگنال سه تایی

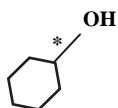
۷- در طیف  $^{13}\text{C}$  Fully decoupling ترکیب مقابل، کربن مشخص شده با علامت (\*) به صورت چند شاخه مشاهده می‌گردد؟

(۱) یکتایی

(۲) دوتایی

(۳) سه تایی

(۴) چهار تایی



۸- کدام یک از عبارات زیر صحیح نمی‌باشد؟

(۱) پروتون‌های متصل به هسته‌های فلزی، معمولاً در مقادیر منفی تری نسبت به TMS ظاهر می‌شوند.

(۲) گستره جابه‌جایی شیمیایی هسته  $^{19}\text{F}$  به مراتب بیشتر از  $^1\text{H}$  می‌باشد.

(۳) احتمال اشباع شدگی در مورد هسته‌های  $^{31}\text{P}$  به مراتب بیشتر از هسته‌های  $^1\text{H}$  می‌باشد.

(۴) از  $^{13}\text{C-NMR}$  می‌توان در زمینه کارهای کیفی و کمی استفاده کرد.

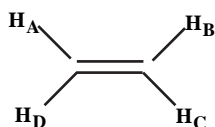
۹- کدام مقایسه در رابطه با ترتیب ثابت کوپلاژ هیدروژن‌ها در مولکول اتیلن، صحیح می‌باشد؟

(۱)  $^3J_{AB} > ^3J_{AC} > ^2J_{BC}$

(۲)  $^2J_{BD} > ^3J_{AB} > ^2J_{AD}$

(۳)  $^2J_{BC} > ^3J_{AC} > ^3J_{AB}$

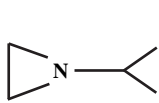
(۴)  $^3J_{AB} > ^2J_{AD} > ^3J_{AC}$



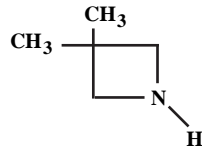
کج ۱۰- مشخصات طیفی زیر، مربوط به کدام یک از ترکیبات نشان داده شده می باشد؟

(۴H),  $^{13}\text{C}$ : three peak  $> 100\text{ppm}$

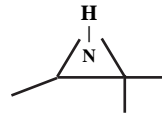
singlet (۱H), ۲/۷ppm (singlet (۶H)), ۱/۴ppm (singlet IR :  $3300\text{cm}^{-1}$  ,  $^1\text{H-NMR}$ : ۱ppm)



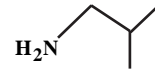
(۴)



(۳)



(۲)

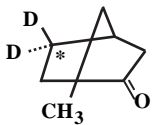


(۱)

کج ۱۱- کدام یک از عبارات زیر صحیح نمی باشد؟

- (۱) با کاهش غلظت الکل در یک محلول، جابه جایی شیمیایی پروتون OH به سمت میدان های بالاتر جابه جا می شود.
- (۲) به دلیل رخ دادن پدیده تقویت اورهاوز هسته ای در مورد هسته  $^{13}\text{C}$ ، امکان کار کمی در  $^{13}\text{C-NMR}$  وجود ندارد.
- (۳) سرعت انتقال الکترونی در مورد هسته  $^1\text{H}$  نسبت به هسته  $^{15}\text{N}$  بالاتر است.
- (۴) قاعده گزینش در NMR به صورت  $\Delta M_j = \pm 1$  می باشد.

کج ۱۲- در طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  Off resonance ترکیب مقابل، کربن مشخص شده با علامت (\*) به چه صورت ظاهر خواهد شد؟



- (۱) یک پیک سه شاخه
- (۲) یک پیک پنج شاخه
- (۳) یک پیک تک شاخه
- (۴) یک پیک دو شاخه و یک پیک سه شاخه

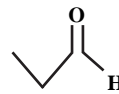
کج ۱۳- مشخصات طیفی ارائه شده، مربوط به کدام یک از ایزومرهای زیر می باشد؟  $^{13}\text{C}$ : three peak (two peak at  $> 200\text{ppm}$ ):  $^1\text{H}$ : three peak



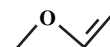
(۴)



(۳)

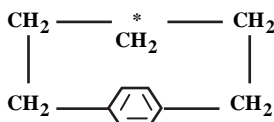


(۲)



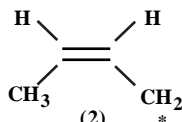
(۱)

کج ۱۴- کدام ترتیب در رابطه با جابه جایی شیمیایی پروتون های مشخص شده با علامت (\*) در ترکیبات زیر صحیح می باشد؟



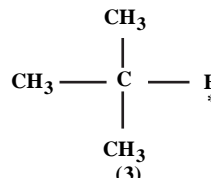
(۱)

$5 > 3 > 2 > 4 > 1$  (۴)



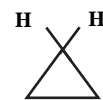
(۲)

$5 > 2 > 3 > 4 > 1$  (۳)

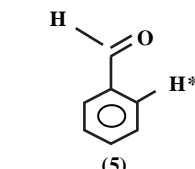


(۳)

$5 > 1 > 2 > 3 > 4$  (۲)



(۴)



(۵)

$1 > 5 > 2 > 4 > 3$  (۱)

کج ۱۵- طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب ۱- برموا-۲- کلرو- ۱ و ۲- تری فلئورواتان به چه صورت خواهد بود؟

- (۱) یک پیک تک شاخه
- (۲) یک پیک دو شاخه و یک پیک سه شاخه
- (۳) دو پیک دو شاخه و یک پیک سه شاخه
- (۴) دو پیک دو شاخه



## فصل هشتم

## «طیف‌سنج جرمی Mass Spectroscopy»

کله مثال ۱: دکتور متداول مورد استفاده در طیف‌سنجی جرمی کدام است؟

- (۱) PMT (۲) فیلم عکاسی (۳) فنجان فارادی (۴) بلورهای نیمه رسانا

پاسخ: گزینه «۱»

کله مثال ۲: در ارتباط با روش طیف‌سنجی جرم کدام عبارت زیر صحیح است؟

- (۱) جداسازی یون‌ها از یکدیگر در یک میدان مغناطیسی انجام می‌شود.  
 (۲) تفکیک مولکول به یون توسط تابش پرتوی از ریزموچها انجام می‌شود.  
 (۳) با افزایش نسبت  $\frac{m}{e}$  انحراف ذره در میدان تشدید می‌شود.  
 (۴) تفکیک مولکول به یون با افزایش دما و فشار انجام می‌گیرد.

پاسخ: گزینه «۱»

کله مثال ۳: در یک طیف‌سنج جرمی با منبع یونش شیمیایی (CI)، از کدامیک از واکنشگرهای زیر به طور متداول استفاده می‌گردد؟

- (۱) CH<sub>4</sub> (۲) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (۳) C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (۴) O<sub>3</sub>

پاسخ: گزینه «۱»

کله مثال ۴: در یک طیف‌سنج جرمی با منبع یونش شیمیایی، پیکی با یک واحد  $\frac{m}{z}$  بالاتر از پیک یون مولکولی ظاهر شده است که شدت آن با افزایش

- فلوی ترکیب مجهول به درون منبع یونیزاسیون، ثابت مانده است. کدامیک از عوامل فوق منشأ تولید پیک مذکور می‌باشند؟  
 (۱) اثر ایزوتوپی (۲) برخورد بین گونه‌ها (۳) وجود ناخالصی در نمونه (۴) انتقال یون هیدرید

پاسخ: گزینه «۱» طیف ظاهر شده در  $M+1$ ، در صورتی که مستقل از فلوی نمونه باشد، مربوط به اثر ایزوتوپی می‌باشد.

کله مثال ۵: در یک طیف‌سنج جرمی با منبع یونش شیمیایی، عمده گونه‌های واکنشگر تولید شده کدامند؟

- (۱) CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, CH<sub>4</sub><sup>+</sup> (۲) CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> (۳) CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, CH<sub>4</sub><sup>+</sup> (۴) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, CH<sub>4</sub><sup>+</sup>

پاسخ: گزینه «۳»

کله مثال ۶: در یک دستگاه طیف‌سنج جرمی استفاده از کدامیک از منابع یونیزاسیون زیر جهت آنالیز یک ترکیب پلیمری با جرم مولکولی بالا مناسب‌تر می‌باشد؟

- (۱) تفنگ الکترونی (۲) منبع یونش شیمیایی (۳) منبع یونش میدانی (۴) بمباران با اتم‌های سریع

پاسخ: گزینه «۴» منبع بمباران با اتم‌های سریع (FAB)، جهت آنالیز ماکرومولکول‌هایی با جرم مولکولی بالا، مناسب‌تر می‌باشد.

کله مثال ۷: در منابع بمباران با اتم‌های سریع از کدامیک از ذرات زیر جهت یونیزاسیون گونه مورد نظر استفاده می‌شود؟

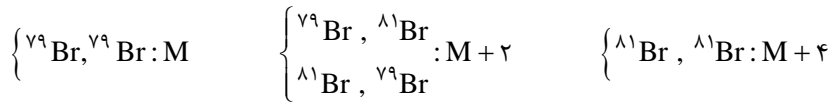
- (۱) CH<sub>4</sub> (۲) الکترون‌ها (۳) Ar (۴) O<sub>3</sub>

پاسخ: گزینه «۳» به دلیل حجیم بودن گاز آرگون نسبت به الکترون‌ها و افزایش راندمان اتمی شدن نمونه، معمولاً از اتم‌های آرگون جهت بمباران استفاده می‌شود.

کله مثال ۸: در طیف جرمی ترکیبی ناشناخته، پیکهای  $M$ ،  $M+2$ ،  $M+4$  ظاهر شده است که شدت پیکهای  $M$ ،  $M+4$ ،  $M+2$  برابر و شدت پیک  $M+2$ ،  $M+4$  برابر شدت دو پیک دیگر می باشد. این ترکیب احتمالاً شامل کدام یک از گونه های زیر می باشد؟

- (۱) یک اتم کلر (۲) یک اتم کلر و یک اتم برم (۳) دو اتم کلر (۴) دو اتم برم

پاسخ: گزینه «۴» با توجه به اینکه درصد فراوانی دو ایزوتوپ  $^{79}\text{Br}$ ،  $^{81}\text{Br}$ ، تقریباً با یکدیگر برابر است، در نتیجه واضح است که احتمال پیک  $M+2$ ،  $M+4$  برابر پیکهای  $M$  و  $M+4$  می باشد.



کله مثال ۹: شدت پیک یون مولکولی به هنگام استفاده از کدامیک از منابع زیر کمترین مقدار خود را دارد؟

- (۱) منبع یونش شیمیایی (۲) منبع یونش میدانی (۳) منبع تفنگ الکترونی (۴) منبع واجذب میدانی

پاسخ: گزینه «۳» به هنگام استفاده از تفنگ الکترونی، قطعه قطعه شدن بیشتری رخ می دهد و در نتیجه شدت پیک یون مولکولی کاهش شدیدی می یابد.

کله مثال ۱۰: در یک طیف سنج جرمی، قدرت تفکیک مورد نیاز جهت جدا کردن دو پیک  $\text{C}_7\text{H}_7^+$  ( $M_w = 28/0.33$ ) و  $\text{CO}^+$  ( $M_w = 27/99.49$ ) کدام است؟

- (۱) ۹۴۶ (۲) ۷۷۰ (۳) ۶۳۲ (۴) ۵۸۱

پاسخ: گزینه «۲»

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{(28/0.33 + 27/99.49)}{2(28/0.33 - 27/99.49)} = 769/6$$

کله مثال ۱۱: در صورتی که شعاع یک آنالیزور قطاع مغناطیس برابر  $10\text{ cm}$  باشد، ولتاژ شتاب دهنده مورد نیاز جهت رسیدن یک مولکول  $\text{CO}^+$  به دکتور در میدان اعمال  $3\text{ T}$  کدام است؟

- (۱)  $1000\text{ V}$  (۲)  $1500\text{ V}$  (۳)  $2000\text{ V}$  (۴)  $2500\text{ V}$

پاسخ: گزینه «۲»

$$q = z.e = 1 \times e = 1 \times 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$m = \frac{28 \text{ gr Co}^+ / \text{mole}}{6.02 \times 10^{23} \text{ Co}^+ / \text{mole}} \times 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{gr}} = 4.65 \times 10^{-26} \text{ kg CO}^+, r = 0.1 \text{ m}, B = 3 \text{ T}$$

$$\frac{m}{q} = \frac{B^2 r^2}{2V} \Rightarrow V = \frac{B^2 \cdot r^2 \cdot q}{2m} = \frac{(3 \text{ T})^2 (0.1 \text{ m})^2 (1.6 \times 10^{-19} \text{ C})}{2(4.65 \times 10^{-26} \text{ kg CO}^+)} = 1.548 \times 10^2 \text{ V} \approx 1550 \text{ V}$$

کله مثال ۱۲: در طیف سنجی جرمی زمان پرواز، اساس جداسازی یون ها عبارت است از:

- (۱) اختلاف در شعاع حرکت یون های مختلف در یک میدان مغناطیسی.  
 (۲) اختلاف در زمان حرکت یون های مختلف در یک میدان مغناطیسی.  
 (۳) اختلاف در پتانسیل لازم در جهت عبور دادن یون های مختلف از یک مسیر معین.  
 (۴) اختلاف سرعت حرکت یون های مختلف دارای انرژی حرکتی یکسان در یک منطقه فاقد میدان.

پاسخ: گزینه «۴»



مثال ۱۳: در یک آنالیزور T.O.F با طول لوله  $10\text{ cm}$ ، اختلاف زمانی رسیدن دو یون تک بار با  $\frac{m}{z} = 44$ ،  $\frac{m}{z} = 43$  در ولتاژ  $2800\text{ V}$  به دکتور کدام است؟

- (۱)  $10\ \mu\text{s}$       (۲)  $1\ \mu\text{s}$       (۳)  $0.1\ \mu\text{s}$       (۴)  $0.01\ \mu\text{s}$

پاسخ: گزینه «۲» با استفاده از رابطه  $t^2 = \frac{m.L^2}{2.q.V}$  و با توجه به ثابت بودن مقادیر  $L$  و  $V$ ، خواهیم داشت:

$$\Delta t = t_2 - t_1 = \frac{L}{\sqrt{2V}} \left( \sqrt{\frac{m_2}{q}} - \sqrt{\frac{m_1}{q}} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta t = \frac{0.1\text{ m}}{\sqrt{2 \times 2800\text{ V}}} \left( \sqrt{\frac{44 \times 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mole}}}{(6.02 \times 10^{23} \frac{\text{molecule}}{\text{mole}})(1.6 \times 10^{-19} \text{ C})}} - \sqrt{\frac{43 \times 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mole}}}{(6.02 \times 10^{23} \frac{\text{molecule}}{\text{mole}})(1.6 \times 10^{-19} \text{ C})}} \right)$$

$$\Delta t = (1/362 \times 10^{-7})(\sqrt{44} - \sqrt{43}) = 1.032 \times 10^{-8} \text{ S} \approx 0.01\ \mu\text{s}$$

مثال ۱۴: در مورد دو جرم  $m_2 > m_1$  با بار یکسان، کدام یک از عبارات زیر در طیف‌سنجی جرمی با کافنده (analyser) میدان مغناطیسی صحیح است؟ (سراسری ۷۷)

- (۱)  $m_1$  در میدان بالاتر و ولتاژ کمتری ظاهر می‌شود.      (۲)  $m_2$  در میدان بالاتری ظاهر می‌شود.  
(۳)  $m_1$  در میدان بالاتری ظاهر می‌شود.      (۴)  $m_2$  در ولتاژ شتاب‌دهنده بیشتری ظاهر می‌شود.

پاسخ: گزینه «۲» طبق رابطه  $\frac{m}{e} = \frac{H^2 r^2}{2V}$  جرم سنگین‌تر در میدان بالاتری ظاهر می‌شود.

نکته: به ازاء افزایش جرم و بار ثابت باید میدان قوی‌تری اعمال شود تا گونه موردنظر توسط آشکارساز قابل تشخیص باشد.

مثال ۱۵: در طیف‌سنجی جرمی چهارقطبی، یونی زودتر به آشکارساز می‌رسد که در حد فاصل چهار قطب: (سراسری ۷۸)

- (۱) فقط دارای سرعت حرکت بیشتری باشد.      (۲) فقط دارای سرعت حرکت کمتری باشد.  
(۳) دارای فضای حرکت تناوبی کمتری باشد.      (۴) دارای بار موافق با الکترودها باشد.

پاسخ: گزینه «۳» در آنالیزور جرمی چهار قطبی در هر لحظه دو الکتروود روبرو مثبت و دو الکتروود روبروی دیگر منفی هستند که به سرعت جای مثبت و

منفی‌ها عوض می‌شود. پس بار الکترودها دقیقاً مشخص نیست یعنی نمی‌توان گفت مثبت است یا منفی پس گزینه «۴» اصلاً نمی‌تواند پاسخ صحیح باشد. یون‌ها در فضای چهار قطبی به صورت سینوسی حرکت می‌کنند و هر چه دامنه سینوسی کمتر باشد به صورت خط مستقیم‌تری حرکت خواهند کرد و زودتر به آشکارساز می‌رسند. پس گزینه «۳» پاسخ صحیح است. سرعت حرکت یون‌ها اهمیت زیادی ندارد. پس گزینه «۱» و «۲» صحیح نیست. در صورتی که دامنه حرکت سینوسی دو یون یکسان باشد یونی سریع‌تر به آشکارساز می‌رسد که سرعت حرکت بیشتری داشته باشد (گزینه ۱).

مثال ۱۶: نتایج زیر از طیف جرمی مخلوط ایزوتوپهای  $^{14}\text{N}$  و  $^{15}\text{N}$  به دست آمده است. درصد  $^{15}\text{N}$  برابر است با: (آزاد ۸۳)

m/e	۲۸	۲۹	۳۰
ارتفاع پیک	۱۰۰	۳۶/۸	۵/۳۶

- (۱)  $16/71\%$       (۲)  $6/25\%$       (۳)  $23/8\%$       (۴)  $33/5\%$

پاسخ: هیچکدام از گزینه‌ها صحیح نیست.

$\frac{m}{e}$	۲۸	۲۹	۳۰	
مولکول	$^{14}\text{N}-^{14}\text{N}$	$^{14}\text{N}-^{15}\text{N}$	$^{15}\text{N}-^{15}\text{N}$	x: درصد فراوانی $^{15}\text{N}$
ارتفاع پیک	۱۰۰	۳۶/۸	۵/۳۶	۱۰۰: درصد فراوانی $^{14}\text{N}$

$$(100+x)(100+x) = 10^4 + 200x + x^2 \xrightarrow{\text{تقسیم بر } 100} 100 + 2x + \frac{x^2}{100} \rightarrow \text{درصد فراوانی } ^{15}\text{N}_2$$

$$\Rightarrow 2x = 36/8 \Rightarrow x = 18/4, \frac{x^2}{100} = 3/38 \approx 5/36 \quad (\text{درصد فراوانی } ^{14}\text{N}_2) \quad (\text{درصد فراوانی } ^{14}\text{N}-^{15}\text{N})$$



(آزاد ۸۵)

کجه مثال ۱۷: در طیف‌سنجی جرمی به عنوان آشکارگر نمی‌توان از ..... استفاده نمود.

- (۱) فنجان فارادی  
(۲) تکثیر کننده‌های الکترون  
(۳) ترموکوپل  
(۴) صفحات عکاسی حساس به یون

پاسخ: گزینه «۳» ترموکوپل جزء آشکارسازهای مادون قرمز (IR) می‌باشد و باقی گزینه‌ها جزء آشکارسازهای طیف‌سنجی جرمی‌اند.

(آزاد ۸۷)

کجه مثال ۱۸: هدف از کوپل کردن دو وسیله آنالیز مثل GC و MS چیست؟

- (۱) اطمینان از نتیجه آزمایش به لحاظ دقیق بودن  
(۲) مقایسه و چک کردن نتیجه حاصل از دستگاه اول توسط دستگاه دوم برای اطمینان بیشتر  
(۳) جداسازی کیفی و اندازه‌گیری کمی همراه هم  
(۴) امکان جداسازی و تشخیص کیفی قابل اطمینان همراه هم

پاسخ: گزینه «۳» با استفاده از MS می‌توان جداسازی کیفی مناسبی انجام داد و از GC نیز بیشتر در کارها و اندازه‌گیری‌های کمی استفاده می‌شود.

کجه مثال ۱۹: در طیف‌سنجی جرمی چگونه می‌توان پیک  $M+1$  مربوط به محصول برخورد را از پیک  $M+1$  حاصل از ایزوتوپ‌های مختلف تشخیص داد؟

(آزاد ۸۷)

- (۱) با تغییر غلظت مواد  
(۲) با تغییر دما  
(۳) با تغییر شدت میدان الکتریکی  
(۴) با تغییر شدت میدان مغناطیسی

پاسخ: گزینه «۱» شدت پیک‌های ایزوتروپی در تمام غلظت‌ها ثابت می‌ماند، اما شدت پیک  $M+1$  که حاصل از برخورد بین گونه‌ها می‌باشد، با تغییر غلظت مواد، تغییر می‌کند.

(آزاد ۹۰)

کجه مثال ۲۰: کدامیک از ترانس‌دیوسرهای زیر برای طیف‌سنجی جرمی مناسب نمی‌باشند؟

- (۱) فوتودیودها  
(۲) تکثیر کننده الکترون  
(۳) فنجان فارادی  
(۴) صفحات عکاسی

پاسخ: گزینه «۱» از آشکار سازهای فوتودیود معمولاً در طیف سنج جرمی استفاده نمی‌گردد. دتکتورهای PMT به طور متداول در طیف سنجی جرمی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

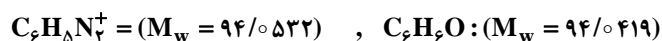


## آزمون فصل هشتم

کله ۱- جهت شناسایی اجزاء یک اسانس آلی از تکنیک اسپکتروسکوپی جرمی استفاده شده است. چنانچه گونه یونی خاصی، طول  $10\text{ cm}$  لوله آنالیزور زمان پرواز موجود در اسپکترومتر جرمی را که تحت ولتاژ ثابت  $1500\text{ V}$  قرار دارد، در مدت زمان  $1/8\text{ }\mu\text{s}$  طی کند، گونه مذکور احتمالاً کدام یک از گونه‌های زیر می‌باشد؟

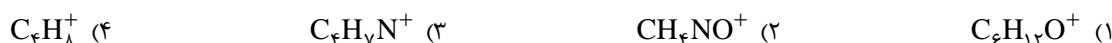


کله ۲- جهت جداسازی دو یون نشان داده شده در زیر، از کدام یک از آنالیزورهای زیر می‌توان استفاده کرد؟



(۱) تمرکز دو گانه (۲) چهار قطبی (۳) زمان پرواز (۴) همه موارد

کله ۳- کدام یک از یون‌های زیر را می‌توان توسط یک آنالیزور قطاع مغناطیسی با شعاع  $12\text{ cm}$  و ولتاژ اعمالی  $2500\text{ V}$  و در حضور میدان  $0.45\text{ T}$  را شناسایی کرد؟



کله ۴- در یک آنالیزور قطاع مغناطیسی جهت شناسایی گونه‌های مختلف از تکنیک روبش میدان مغناطیسی استفاده می‌شود. در صورتی که کاتیون

رادیکال  $\left[ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{O} \right]^+$  در حضور میدان  $4/2\text{ T}$  به دکتور برسد، کاتیون رادیکال  $\left[ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{O} \right]^+$  در حضور کدام میدان مغناطیسی قابل شناسایی است؟

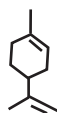
(۱)  $1/6\text{ T}$  (۲)  $2/5\text{ T}$  (۳)  $3/24\text{ T}$  (۴)  $3/8\text{ T}$

کله ۵- در آنالیزور T.O.F به کار رفته در یک اسپکترومتر جرمی، اختلاف زمانی طی کردن مسیر  $10\text{ cm}$  لوله آنالیزور توسط دو یون در ولتاژ ثابت

$5000\text{ V}$  برابر  $1\text{ }\mu\text{s}$  می‌باشد. در صورتی که یکی از یون‌ها در طیف جرمی رسم شده در  $20 = \frac{m}{z}$  ظاهر گردد، یون دیگر در کدام  $\frac{m}{z}$  ظاهر می‌شود؟

(۱) ۴۲ (۲)  $80/8$  (۳)  $155/2$  (۴)  $204/1$

کله ۶- جهت شناسایی ترکیب معطر لیمونن موجود در پوست میوه نارنگی، از طیف سنجی جرمی استفاده شده است. با توجه به ساختار این ماده، پیک



مینا (پایه) این ترکیب در کدام  $\frac{m}{z}$  نمایان می‌شود؟

(۱) ۳۹ (۲) ۶۸ (۳) ۹۳ (۴) ۱۳۶

کله ۷- با توجه به جدول مقابل، نسبت ارتفاع  $\frac{(M+1)^+}{M^+}$  در ترکیب  $\text{C}_7\text{HN}_4\text{O}$  برابر است با:

عنصر	درصد فراوانی	
$^2\text{H}$	$0/016$	(۱) ۲
$^{13}\text{C}$	$1/08$	(۲) $\frac{1}{2}$
$^{15}\text{N}$	$0/38$	(۳) $\frac{1}{3}$
$^{17}\text{O}$	$0/04$	(۴) ۳

کله ۸- نتایج زیر از طیف جرمی مخلوطی از ایزوتوپ‌های  $^A\text{X}$  و  $^{A+1}\text{X}$  به دست آمده است.

$\frac{m}{e}$	M	M+1	M+2
ارتفاع پیک	۱۰۰	$12/5$	$0/391$

درصد  $^{A+1}\text{X}$  در ترکیب فوق برابر است با:

(۱)  $0/135\%$  (۲)  $6/25\%$  (۳)  $16/45\%$  (۴)  $33/5\%$

کله ۹- استفاده از کدام تجزیه‌گر جرمی در تکنیک GC-Mass متداول تر می‌باشد؟

(۱) زمان پرواز (۲) تمرکز دوگانه (۳) چهار قطبی (۴) تمرکز یگانه

کله ۱۰- در یک اسپکترومتر جرمی، حداقل قدرت تفکیک مورد نیاز جهت جداسازی دو یون  $C_3H_7N_2O^+$  ( $M_w = 70/0167$ ) و  $C_3H_7O_2$  ( $M_w = 70/054$ ) برابر است با:

(۱) ۲۵۰۰ (۲) ۴۴۰۰ (۳) ۶۲۰۰ (۴) ۸۵۰۰

کله ۱۱- نتایج زیر از طیف جرمی ترکیبی که شامل استخلاف‌های کلر یا برم و یا مخلوطی از آن‌هاست به دست آمده است.

$\frac{m}{e}$	M	M+۲	M+۴	M+۶
ارتفاع پیک	۱۰۰	۲۲۸/۰	۱۵۹/۰	۳۱/۲

ترکیب زیر احتمالاً شامل کدام یک از استخلاف‌های زیر می‌باشد؟

(۱) ۳ اتم کلر (۲) ۳ اتم برم (۳) دو اتم کلر و یک اتم برم (۴) دو اتم برم و یک اتم کلر

کله ۱۲- علت به وجود آمدن پیک‌های باریک‌تر و قدرت تفکیک بالاتر در طیف‌سنج‌های مجهز به آنالیزور تمرکز دوگانه نسبت به آنالیزور تمرکز یگانه کدام است؟

(۱) اعمال میدان‌های مغناطیسی بالاتر در آنالیزور تمرکز دو گانه

(۲) اعمال پتانسیل‌های بالاتر در آنالیزورهای تمرکز دو گانه

(۳) گستره باریک‌تری از انرژی جنبشی ذرات به هنگام ورود به میدان مغناطیسی در آنالیزور تمرکز دو گانه

(۴) قابلیت استفاده از دکتورهای با قدرت تفکیک بالاتر در آنالیزورهای تمرکز دو گانه

کله ۱۳- جهت رسیدن به ماکزیمم قدرت تفکیک در یک آنالیزور چهار قطبی، نسبت پتانسیل ac به پتانسیل dc باید چگونه باشد؟

(۱) برابر ۱ باشد. (۲) برابر ۲ باشد.

(۳) برابر ۶ باشد. (۴) فقط ثابت می‌باشد و می‌تواند هر مقدار دلخواهی را داشته باشد.

کله ۱۴- جهت آنالیز و شناسایی ترتیب یک نمونه زنجیر پپتیدی در نوعی پروتئین با استفاده از طیف سنجی جرمی، استفاده از کدام یک از منابع زیر مناسب‌تر است؟

(۱) تفنگ الکترون (۲) بمباران با اتم سریع (۳) یونش شیمیایی (۴) واجذب میدانی

کله ۱۵- با توجه به جدول مقابل، نسبت ارتفاع پیک  $(M+2)^+$  به پیک  $(M+1)^+$  در ترکیب  $C_3H_7NO_2$  برابر است با:

عنصر	درصد فراوانی	
$^1H$	۱/۰۸	(۱) ۰/۸
$^{12}C$	۰/۰۱۶	(۲) ۰/۱۲
$^{15}N$	۰/۳۸	(۳) ۱/۲
$^{17}O$	۰/۰۴	(۴) ۸/۳
$^{18}O$	۰/۲	



## فصل نهم

## «روش‌های جداسازی Separation Methods»

کج مثال ۱: ثابت توزیع جسم A در سیستم  $\text{CCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$  مساوی ۵/۰ است. یک محلول آبی حاوی  $\frac{20 \text{ mg A}}{\text{ml}}$  است. اگر ۵۰/۰ ml از این محلول با ۵۰/۰ ml از تتراکلرید کربن به تعادل برسد، چند گرم A در فاز آبی باقی می‌ماند؟

۴) ۰/۳۹۲gr

۳) ۰/۳۱۵gr

۲) ۰/۲۴۲gr

۱) ۰/۱۶۶gr

$$k_d = \frac{[A]_{\text{org}}}{[A]_{\text{aq}}} \Rightarrow [A]_{\text{org}} = 5/[A]_{\text{aq}} \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۱»

مجموع غلظت نمونه در فاز آبی و آلی پس از برقراری تعادل برابر غلظت اولیه نمونه یعنی  $\frac{20 \text{ mg}}{\text{ml}}$  می‌باشد. (۲)  $[A]_{\text{org}} + [A]_{\text{aq}} = 20$

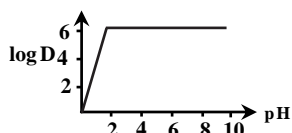
$$\begin{cases} [A]_{\text{org}} = 5[A]_{\text{aq}} \\ [A]_{\text{org}} + [A]_{\text{aq}} = 20 \end{cases} \Rightarrow [A]_{\text{aq}} = \frac{20 \text{ mg}}{6 \text{ ml}}, [A]_{\text{org}} = \frac{100 \text{ mg}}{6 \text{ ml}}$$

از روابط (۱) و (۲) خواهیم داشت:

با توجه به اینکه حجم اولیه محلول آبی برابر ۵۰/۰ ml می‌باشد، مقدار گرم A باقیمانده در فاز آبی، پس از برقراری تعادل برابر است با:

$$\text{mgr } A_{\text{aq}} = \frac{20 \text{ mg}}{6 \text{ ml}} \times 50 \text{ ml} = \frac{1000}{6} \text{ mgr} = 166.67 \text{ mgr} \approx 0.166 \text{ gr}$$

کج مثال ۲: اگر نمودار ثابت توزیع یک جسم در (فاز آبی / فاز غیرآبی) نسبت به pH به صورت باشد، با افزایش pH استخراج ...



(۱) به فاز غیرآبی بهبود می‌یابد.

(۲) به فاز آبی بهبود می‌یابد.

(۳) یک باز به فاز آلی بهبود می‌یابد.

(۴) یک اسید ضعیف به فاز غیرآلی بهبود می‌یابد.

پاسخ: گزینه «۳» نمودار فوق به بررسی تأثیر pH بر استخراج یک باز ضعیف می‌پردازد که با افزایش pH، تفکیک باز کاهش یافته و استخراج آن به فاز آلی بهبود می‌یابد.

کج مثال ۳: ثابت توزیع اسید HA بین یک حلال آلی و آب ۵۰ است. در صورتی که مقدار ۲۰٪ از این اسید در  $\text{pH} = 8$  توسط حلال آلی استخراج گردد، ثابت تفکیک اسید HA کدام است؟

۴)  $2 \times 10^{-6}$

۳)  $1/2 \times 10^{-5}$

۲)  $5/2 \times 10^{-6}$

۱)  $1/4 \times 10^{-5}$

پاسخ: گزینه «۴» در صورت استخراج ۲۰٪ از اسید، ۸۰٪ آن در فاز آبی باقی می‌ماند و در نتیجه نسبت توزیع برابر است با:

$$D = \frac{\sum [HA]_{\text{org}}}{\sum [HA]_{\text{aq}}} = \frac{20}{80} = \frac{1}{4} = 0.25$$

با توجه به رابطه بدست آمده برای نسبت توزیع اسید ضعیف HA در pHهای مختلف، خواهیم داشت:

$$D = k_d \left( \frac{[H^+]}{[H^+] + k_a} \right) \Rightarrow \frac{1}{4} = 50 \left( \frac{10^{-8}}{10^{-8} + k_a} \right) \Rightarrow 200 = 1 + \frac{k_a}{10^{-8}} \Rightarrow k_a = 2 \times 10^{-6}$$

کج مثال ۴: ۵۰ میلی‌لیتر آب حاوی ترکیب X به غلظت ۰/۱۵M را دوبار با ۲۰ میلی‌لیتر کلروفرم استخراج می‌کنیم. مقدار X باقی‌مانده در آب چند

$$\text{درصد است؟} \left( K_D = \frac{|X|_{\text{آلی}}}{|X|_{\text{آبی}}} = 10 \right) \text{ ضریب توزیع}$$

۴) ۸

۳) ۶

۲) ۴

۱) ۲

پاسخ: گزینه «۲» کسر باقیمانده از نمونه در محلول آبی پس از ۲ بار استخراج برابر است با:

$$q_r = \left( \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{aq}} + DV_{\text{org}}} \right)^2 = \left( \frac{50}{50 + (10)20} \right)^2 = \left( \frac{50}{250} \right)^2 = \frac{1}{25}$$

مقدار باقیمانده از نمونه  $\frac{1}{25}$  مقدار اولیه می‌باشد که معادل ۴ درصد است.

کله مثال ۵: اگر در استخراج با یک قسمت ۵۰ میلی لیتری از اتر امکان استخراج ۹۰٪ از ماده A از محلول آبی فراهم باشد، با پنج استخراج با حجم های ۱۰ میلی لیتری از اتر چند درصد از A از محلول آبی آن استخراج می گردد؟

(۱) ۹۵/۲٪ (۲) ۹۹/۴٪ (۳) ۹۷/۲٪ (۴) ۹۹/۹٪

پاسخ: گزینه «۲» مقدار باقیمانده از نمونه در فاز آبی طی یک استخراج برابر ۱۰٪ است و داریم:

$$q = \frac{1}{10} = \left( \frac{V_{aq}}{V_{aq} + DV_{org}} \right), V_{org} = 50 \Rightarrow \frac{1}{10} = \frac{V_{aq}}{V_{aq} + 50D} \Rightarrow 9V_{aq} = 50D \Rightarrow V_{aq} = \frac{50}{9}D$$

در نتیجه مقدار باقیمانده از نمودار طی پنج استخراج برابر است با:

$$q_5 = q' = \left( \frac{V_{aq}}{V_{aq} + 10D} \right)^5 = \left( \frac{\frac{50}{9}D}{\frac{50}{9}D + 10D} \right)^5 = \left( \frac{\frac{50}{9}D}{\frac{140}{9}D} \right)^5 = \left( \frac{50}{140} \right)^5 = 0/006$$

بنابراین ۰/۰۰۶٪ از نمونه دو فاز آبی باقیمانده و مقدار ۹۹/۴٪ از نمونه استخراج شده است.

کله مثال ۶: نسبت توزیع A بین  $CCl_4$  و  $H_2O$  برابر ۲۰ است. یک قسمت ۱۰۰ میلی لیتری از محلول آبی ۰/۲۰M از A، با حجم های ۱۰ میلی لیتری از  $CCl_4$  تا زمانی استخراج می شود که غلظت A در فاز آبی به حدود ۰/۰۰۲M کاهش یابد. حجم کل  $CCl_4$  مورد نیاز جهت استخراج کدام است؟

(۱) ۱۰ ml (۲) ۲۰ ml (۳) ۳۰ ml (۴) ۴۰ ml

پاسخ: گزینه «۴» برای محاسبه حجم کل مورد نیاز از  $CCl_4$ ، باید به تعداد دفعاتی که لازم است استخراج صورت گیرد تا غلظت محلول به مقدار ۰/۰۰۲M برسد، پی برد.

$$q' = \frac{C_{aq}}{C_t} = \frac{0/002M}{0/2M} = \frac{1}{100} = \left( \frac{V_{aq}}{V_{aq} + DV_{org}} \right)^n \Rightarrow \frac{1}{100} = \left( \frac{100}{100 + 10(20)} \right)^n = \left( \frac{1}{3} \right)^n \Rightarrow \frac{1}{100} = \left( \frac{1}{3} \right)^n \Rightarrow n = 4/2 = 4$$

در نتیجه کل حجم لازم از حلال جهت ۴ بار استخراج برابر است با:

$$V_t = 4 \times 10 \text{ ml} = 40 \text{ ml}$$

کله مثال ۷: ۲۰ ml یک نمونه آبی شامل ۱۰ mgr از یک حشره کش هالوژن دار و ۱۰ mgr از یک آفت کش یونی است. اگر نسبت توزیع حشره کش در متیل بنزن به فاز آبی برابر ۵۰ باشد، بازده استخراج حشره کش توسط ۱۰ ml از متیل بنزن در کدام است؟

(۱) ۹۲/۰۵ (۲) ۹۶/۴۵ (۳) ۹۷/۸۵ (۴) ۹۹/۹۵

پاسخ: گزینه «۲» بازده استخراج همان گونه است و در نتیجه داریم:

$$\% p = \left( \frac{DV_{org}}{V_{aq} + DV_{org}} \right) \times 100 = \left( \frac{50(10)}{20 + 50(10)} \right) \times 100 = \frac{500}{520} \times 100 = 96/15$$

کله مثال ۸: یک قسمت ۱۰۰ میلی لیتری از یک محلول آبی ۰/۱۰M از یک اسید ضعیف HA با ۵۰/۰ میلی لیتر از  $CCl_4$  استخراج می شود. پس از استخراج، یک قسمت ۲۵/۰ میلی لیتری از فاز آبی با ۱۰/۰ ml از محلول ۰/۱M NaOH تیترو می شود. نسبت توزیع HA کدام است؟

(۱) ۸ (۲) ۴ (۳) ۲ (۴) ۰/۵

پاسخ: گزینه «۴» با توجه به تیتراسیون انجام شده، تعداد میلی مول های استخراج شده اسید در ۲۵ میلی لیتر از حلال آلی  $CCl_4$  برابر است با:

$$\text{mmole HA} = \text{mmole NaOH} = 0/1(M) \times 10(\text{ml}) = 1 \text{ mmole}$$

در نتیجه تعداد میلی مول های اسید در ۵۰ میلی لیتر از  $CCl_4$  برابر ۲ میلی مول می باشد. بنابراین کسر استخراج شده از اسید از فاز آبی به فاز آلی برابر

$$p = \frac{C_{org}}{C_t} = \frac{\text{mmole HA}_{org}}{\text{mmole HA}_{کل}} = \frac{2 \text{ mmole}}{100(0/1) \text{ mmole}} = 0/2$$

است با:

از روی کسر استخراج شده (p) می توان به مقدار نسبت توزیع (D) پی برد.

$$p = \left( \frac{DV_{org}}{V_{aq} + DV_{org}} \right) \Rightarrow 0/2 = \frac{50D}{100 + 50D} \Rightarrow 20 = 40D \Rightarrow D = 0/5$$



کله مثال ۹: حداقل مقدار  $D$  چقدر باشد تا امکان استخراج  $99/9\%$  از جسم حل شده در  $25$  میلی‌لیتر از محلول آبی توسط چهار قسمت  $25$  میلی‌لیتری از کلروفرم ( $CHCl_3$ ) وجود داشته باشد؟

۱/۶ (۱) ۲/۲ (۲) ۳/۱ (۳) ۴/۲ (۴)

پاسخ: گزینه «۳» کسر باقیمانده از نمونه در فاز آبی پس از ۴ استخراج برابر  $0/1\%$  یا  $10^{-3}$  می‌باشد و در نتیجه داریم:

$$q_f = 0/001 = \left( \frac{V_{aq}}{V_{aq} + DV_{org}} \right)^4 \Rightarrow 10^{-3} = \left( \frac{25}{25 + 25D} \right)^4 = \left( \frac{1}{1+D} \right)^4 \Rightarrow 0/24 = \frac{1}{1+D} \Rightarrow 0/24D = 0/76 \Rightarrow D = 3/17$$

کله مثال ۱۰: جهت جداسازی محلول آبی شامل مخلوط دو نوع ویتامین با قطبیت کم از یک حلال آلی استفاده شد. در صورتی که نسبت توزیع ویتامین‌ها در فاز آلی به ترتیب برابر  $0/75$  و  $10/25$  باشد، فاکتور جداسازی (گزینه پذیرد) کدام است؟

۱۰/۲۵ (۱) ۱۳/۶۷ (۲) ۱۶/۴۱ (۳) ۱۸/۰۲ (۴)

پاسخ: گزینه «۲» برای محلول دو حل شونده با نسبت‌های توزیع  $D_1$ ,  $D_2$  که  $D_1 > D_2$  می‌باشد، فاکتور گزینش‌پذیری یا جداسازی ( $\beta$ ) به صورت مقابل تعریف می‌گردد.

$$\beta = \frac{D_1}{D_2} > 1 \Rightarrow \frac{10/25}{0/75} = 13/67$$

کله مثال ۱۱: سرعت گاز حامل  $He$  در یک ستون کروماتوگرافی گازی برابر  $40 \frac{cm}{s}$  می‌باشد. فاکتور بازدارداری برای گونه‌ای که با سرعت ثابت  $1 \frac{cm}{s}$  به طرف انتهای ستون در حرکت می‌باشد، کدام است؟

۱ (۱) ۲ (۲) ۳ (۳) ۴ (۴)

پاسخ: گزینه «۳» با توجه به ارتباط سرعت فاز متحرک و سرعت آنالیت در یک ستون کروماتوگرافی، خواهیم داشت:

$$\bar{v} = u \left( \frac{1}{1+k'} \right) \Rightarrow 1 \text{ (cm/s)} = 4 \text{ (cm/s)} \left( \frac{1}{1+k'} \right) \Rightarrow k' = 3$$

کله مثال ۱۲: کروماتوگرام حاصل از یک ستون به طول  $50 \text{ cm}$  دارای مشخصاتی به شرح زمان بازداری  $t = 59 \text{ sec}$  و پهنای پیک  $W = 8/3 \text{ sec}$  می‌باشد. ارتفاع معادل تشتک فرضی (HETP) برای مورد فوق برابر است با:

$1/1 \times 10^{-2} \text{ cm}$  (۱)  $2/1 \times 10^{-3} \text{ cm}$  (۲)  $6/3 \times 10^{-2} \text{ cm}$  (۳)  $4/2 \times 10^{-2} \text{ cm}$  (۴)

تعداد بشقابک تئوری  $N = 16 \left( \frac{t_R}{W} \right)^2 = 16 \left( \frac{59}{8/3} \right)^2 = 809$  پاسخ: گزینه «۳»

$$H = \frac{L}{N} = \frac{50 \text{ cm}}{809} = 0/062 \text{ cm} = 6/2 \times 10^{-2} \text{ cm}$$

کله مثال ۱۳: برای جداسازی دو ماده  $B$  و  $A$  آنها را به ستون مناسبی در دستگاه  $GLC$  تزریق می‌کنیم. پیک ماده  $A$  قبل از پیک ماده  $B$  و  $6$  دقیقه پس از تزریق ظاهر می‌گردد. در صورتی که پهنای پیک  $A$  برابر  $0/4$  دقیقه باشد، تعداد صفحات تئوریک برای  $A$ ، کدام است؟

۱۹۰۰ (۱) ۲۵۰۰ (۲) ۳۶۰۰ (۳) ۴۲۰۰ (۴)

پاسخ: گزینه «۳» برای گونه  $A$  خواهیم داشت:  $(t_R)_A = 6 \text{ min}$ ,  $W_A = 0/4 \text{ min} \Rightarrow N_A = 16 \left( \frac{t_R}{W} \right)^2 = 16 \left( \frac{6 \text{ min}}{0/4 \text{ min}} \right)^2 = 3600$

کله مثال ۱۴: مخلوطی شامل دو جزء  $A$  و  $B$  به یک ستون کروماتوگرافی گازی تزریق شده است. در صورتی که  $k'_A = 4/0$  و  $k'_B = 5/0$  و زمان بازداری جزء  $A$  برابر  $10$  دقیقه باشد، پارامترهای  $t_M$  و  $(t_R)_B$  و  $W_1$  به ترتیب کدامند؟ (تعداد بشقابک‌های تئوری ستون را برای هر دو جزء،  $1/0 \times 10^3$  در نظر بگیرید).

$W_1 A = 1/08 \text{ min}$ ,  $(t_R)_B = 12/0 \text{ min}$ ,  $t_M = 1/0 \text{ min}$  (۱)

$W_1 A = 0/80 \text{ min}$ ,  $(t_R)_B = 12/0 \text{ min}$ ,  $t_M = 1/0 \text{ min}$  (۳)

$W_1 A = 0/74 \text{ min}$ ,  $(t_R)_B = 12/0 \text{ min}$ ,  $t_M = 2/0 \text{ min}$  (۲)

$W_1 A = 1/08 \text{ min}$ ,  $(t_R)_B = 14/0 \text{ min}$ ,  $t_M = 2/0 \text{ min}$  (۴)

$$k'_A = \frac{(t_R)_A - t_M}{t_M} \Rightarrow 4/0 = \frac{10/0 - t_M}{t_M} \Rightarrow t_M = 2/0 \text{ min}$$

پاسخ: گزینه «۲»

$$\frac{k'_B}{k'_A} = \frac{(t_R)_B - t_M}{(t_R)_A - t_M} \Rightarrow \frac{5/0}{4/0} = \frac{(t_R)_B - 2/0}{10/0 - 2/0} \Rightarrow (t_R)_B = 12 \text{ min}$$

$$N = 5.54 \left( \frac{(t_R)_A}{W_{1/2}} \right)^2 \Rightarrow 10^3 = 5.54 \left( \frac{10/0}{W_{1/2}} \right)^2 \Rightarrow W_{1/2} = 0.74 \text{ min}$$

مثال ۱۵: منحنی وان - دیمتر عبارت است از:

(۱)  $R_s$  در مقابل  $F$  (۲)  $t_R$  در مقابل  $u$  (۳)  $t_R$  در مقابل  $F$  (۴)  $H$  در مقابل  $u$

پاسخ: گزینه «۴»

مثال ۱۶: برای یک ستون کروماتوگرافی گازی به طول  $40 \text{ cm}$ ، کمیت‌های  $A$  و  $B$  و  $C$  در معادله وان دیمتر به ترتیب برابرند، با:  $0.7 \text{ cm}$  و

$\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$   $0.5$  و  $0.45$ . حداکثر تعداد بشقابک‌های تئوری این ستون کدام است؟

(۴)  $212/3$

(۳)  $190/3$

(۲)  $114/3$

(۱)  $11/3$

پاسخ: گزینه «۱» حداکثر تعداد بشقابک‌های تئوری در حالتی که طول ستون ثابت باشد، در صورتی بدست می‌آید که ارتفاع بشقابک‌ها  $\text{min}$  باشد.

$$H_{\min} = A + 2\sqrt{BC} = 0.7 \text{ cm} + 2\sqrt{(0.5 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}})(0.45)} = 0.7 \text{ cm} + 2(0.14 \text{ cm}) = 0.35 \text{ cm} ; N = \frac{L}{H} = \frac{40 \text{ cm}}{0.35 \text{ cm}} = 114/3$$

مثال ۱۷: در کروماتوگرافی گازی:

(۱) افزایش سرعت همواره سبب افزایش  $H$  می‌شود.

(۲) افزایش سرعت همواره سبب کاهش  $H$  می‌شود.

(۳) افزایش سرعت تا حد معینی سبب کاهش  $H$  و از آن به بعد سبب افزایش  $H$  می‌گردد.

(۴) هیچکدام

پاسخ: گزینه «۳» براساس معادله و منحنی وان دیمتر، افزایش سرعت تا حد معینی که به  $u_{\text{opt}}$  نزدیک گردد، موجب کاهش  $H$  گردیده و از آن به بعد با افزایش  $u_{\text{opt}}$ ،  $H$  نیز افزایش می‌یابد.

مثال ۱۸: eddy diffusion در کروماتوگرافی:

(۱) نشان‌دهنده مقاومت در مقابل برقراری تعادل توزیع است.

(۲) نشان‌دهنده نفوذ با انتشار مولکولهای نمونه آزمایش در راستای ستون به علت پدیده نفوذ می‌باشد.

(۳) نشان‌دهنده حرکت مولکولهای نمونه آزمایشی از مسیرهای مختلف در طول ستون است.

(۴) هیچکدام

پاسخ: گزینه «۳»

مثال ۱۹: کدامیک از موارد زیر صحیح نمی‌باشد؟

(۱) شیب منفی در معادله وان دیمتر مربوط به پدیده نفوذ طولی می‌باشد.

(۲) پدیده نفوذگرایی به کیفیت پرشدن ستون بستگی دارد.

(۳) با افزایش سرعت فاز متحرک، کمیت  $B$  در معادله وان دیمتر کاهش می‌یابد.

(۴) با افزایش سرعت انتقال جرم گونه‌ها در ستون، ارتفاع بشقابک‌های تئوری (HETP) کاهش می‌یابد.

پاسخ: گزینه «۳»



مثال ۲۰: برای دو برابر کردن قدرت تفکیک یک ستون کروماتوگرافی، تعداد تشتک‌های فرضی آن را بایستی چند برابر کرد؟

- (۱) ۲ (۲) ۴ (۳) ۱۶ (۴)  $\sqrt{2}$

$$\frac{R'_s}{R_s} = \sqrt{\frac{N'}{N}}, R'_s = 2R_s \Rightarrow 2 = \sqrt{\frac{N'}{N}} \Rightarrow \frac{N'}{N} = 4$$

پاسخ: گزینه «۲»

مثال ۲۱: کدام عامل باعث افزایش قدرت تفکیک در کروماتوگرافی می‌شود؟

- (۱) افزایش دما (۲) افزایش سرعت فاز متحرک  
(۳) کاهش سرعت فاز متحرک (۴) افزایش ویسکوزیته (گرانروی) فاز متحرک

پاسخ: گزینه «۱» با افزایش دما و کاهش ویسکوزیته، ضریب نفوذ در فاز متحرک افزایش می‌یابد که موجب کاهش ارتفاع بشقابک‌های تئوری و افزایش قدرت تفکیک می‌شود.

مثال ۲۲: اگر کارائی ستون کروماتوگرافی (تعداد تشتک‌های فرضی) به دو برابر افزایش یابد، قدرت تفکیک‌کنندگی آن:

- (۱)  $\sqrt{2}$  برابر افزایش خواهد یافت. (۲) دو برابر افزایش خواهد یافت.  
(۳) ۴ برابر افزایش خواهد یافت. (۴) تغییر نخواهد کرد.

$$\frac{R'_s}{R_s} = \sqrt{\frac{N'}{N}} = \sqrt{\frac{2N}{N}} \Rightarrow \frac{R'_s}{R_s} = \sqrt{2}$$

پاسخ: گزینه «۱»

مثال ۲۳: در یک ستون کروماتوگرافی گازی، فاکتور بازداری برای دو جزء به ترتیب برابر ۳ و ۳/۳ می‌باشد. در صورتی که تعداد بشقابک‌های تئوری این ستون برابر ۲۸۰۰ باشد، قدرت تفکیک این ستون کدام است؟

- (۱) ۰/۹۳ (۲) ۱/۴۱ (۳) ۱/۸۵ (۴) ۲/۰۲

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left( \frac{k'_B}{1 + k'_B} \right), \alpha = \frac{k'_B}{k'_A}$$

پاسخ: گزینه «۱»

$$\alpha = \frac{3/3}{3} = 1/1 \Rightarrow R_s = \frac{\sqrt{2800}}{4} \left( \frac{1/1 - 1}{1/1} \right) \left( \frac{3/3}{1 + 3/3} \right) = 0/93 \Rightarrow R_s = 0/93$$

مثال ۲۴: مقدار فاکتور بازداری برای دو گونه A و B در یک ستون کروماتوگرافی به طول ۲۰ cm به ترتیب برابر ۳/۵ و ۴ می‌باشد. اگر پهنای پیک هر دو گونه تقریباً برابر ۰/۶ min و زمان ماندگاری به ترتیب ۶ min و ۶/۸۴ min باشد، ارتفاع بشقابک‌های تئوری کدام است؟

- (۱) ۰/۶۴ mm (۲) ۵/۱۰ mm (۳) ۰/۰۶۴ mm (۴) ۰/۵۱۰ mm

$$\alpha = \frac{k'_B}{k'_A} = \frac{4}{3/5} = 1/143$$

پاسخ: گزینه «۳»

$$R_s = \frac{2((t_R)_B - (t_R)_A)}{W_A + W_B}, W_A = W_B = 0/6 \text{ min} \Rightarrow R_s = \frac{6/84 - 6/0}{0/6} = 1/4$$

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left( \frac{k'_B}{1 + k'_B} \right) \Rightarrow 1/4 = \frac{\sqrt{N}}{4} \left( \frac{1/143 - 1}{1/143} \right) \left( \frac{4}{1 + 4} \right) \Rightarrow \sqrt{N} = 56 \Rightarrow N = 9136$$

$$H = \frac{L}{N} = \frac{20 \text{ cm}}{9136} = 0/0064 \text{ cm} = 0/064 \text{ mm}$$

مثال ۲۵: در یک ستون کروماتوگرافی گازی، با اعمال شرایط مناسب قدرت تفکیک ستون ۳ برابر شده است. در صورتی که بخواهیم زمان بازداری گونه‌ای که دیرتر از ستون خارج می‌شود ۳ برابر گردد، باید سرعت فاز متحرک چند برابر گردد؟ (سایر شرایط را ثابت فرض کنید).

- (۱)  $\frac{1}{3}$  (۲) ۱ (۳) ۳ (۴) ۹



$$(t_R)_B = \frac{16R_s \cdot H}{u} \left(\frac{\alpha}{\alpha-1}\right)^2 \frac{(1+k'_B)^3}{k'_B} \Rightarrow \frac{(t'_R)_B}{(t_R)_B} = \left(\frac{R'_s}{R_s}\right)^2 \left(\frac{u}{u'}\right)$$

$$\frac{3(t_R)_B}{(t_R)_B} = \left(\frac{3R_s}{R_s}\right)^2 \left(\frac{u}{u'}\right) \Rightarrow \left(\frac{u}{u'}\right) = \frac{1}{3} \Rightarrow \left(\frac{u'}{u}\right) = 3$$

پاسخ: گزینه «۳»

مثال ۲۶: اطلاعات زیر از یک ستون کروماتوگرافی گازی که برای آنالیز مخلوطی از متیل سیکلوهگزان (A) و تولوئن (B) به کار رفته است، بدست آمده‌اند. زمان بازداری مربوط به تولوئن کدام است؟

جزء	$R_s$	$k'$	H(mm)	$u(\frac{cm}{s})$
A	۱/۸۲	۲	۲	۴
B	۱/۸۲	۳	۲	۴

(۱) ۱/۳ min

(۲) ۲/۸ min

(۳) ۴/۶ min

(۴) ۸/۱ min

پاسخ: گزینه «۲»

$$(t_R)_B = \frac{16R_s \cdot H}{u} \left(\frac{\alpha}{\alpha-1}\right)^2 \frac{(1+k'_B)^3}{k'_B}, \quad \alpha = \frac{k'_B}{k'_A} = \frac{3}{2}$$

$$(t_R)_B = \frac{16(1/82)^2 \times (0.2 \text{ cm})}{4(\frac{cm}{s})} \left(\frac{3}{3-1}\right)^2 \frac{(1+3)^3}{3^2} = 169/8 \text{ s} \Rightarrow (t_R)_B = 2/8 \text{ min}$$

مثال ۲۷: قدرت تفکیک یک ستون کروماتوگرافی به طول ۲۵ cm و تعداد بشقابک تئوری ۳۶۰۰ که برای جداسازی دو جزء A و B به کار می‌رود، برابر ۱/۱ می‌باشد. حداقل طول ستون لازم جهت جداسازی کامل دو جزء A و B کدام است؟

(۴) ۶۰/۶ cm

(۳) ۵۱/۱ cm

(۲) ۴۶/۵ cm

(۱) ۳۴/۱ cm

پاسخ: گزینه «۲» حداقل قدرت تفکیک برای جداسازی کامل دو پیک برابر ۱/۵ می‌باشد در نتیجه داریم؛

$$R_{S_1} = 1/1, R_{S_2} = 1/5$$

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{L_2}{L_1}$$

با توجه به اینکه ارتفاع بشقابک‌ها ثابت باقی می‌ماند، داریم؛

به این ترتیب با توجه به رابطه بین قدرت تفکیک و تعداد بشقابک‌های تئوری خواهیم داشت؛

$$\frac{R_{S_2}}{R_{S_1}} = \sqrt{\frac{N_2}{N_1}} = \sqrt{\frac{L_2}{L_1}} \Rightarrow \frac{1/5}{1/1} = \sqrt{\frac{L_2}{1/1}} \Rightarrow L_2 = 46/5 \text{ cm}$$

مثال ۲۸: تعداد صفحات فرض یک ستون کروماتوگرافی برابر N می‌باشد. دو نمونه مخلوط که هریک از آنها شامل دو جزء A و B بوده است، به هر صورت مجزا به ستون موردنظر تزریق شده است و نتایج بدست آمده در جدول گزارش شده است.

کدام مقایسه در مورد قدرت تفکیک ستون برای مخلوط‌ها صحیح می‌باشد؟

(۱) قدرت تفکیک برابر است.

(۲) قدرت تفکیک برای مخلوط ۱ بیشتر است.

(۳) قدرت تفکیک برای مخلوط شماره ۲ بیشتر است.

(۴) اطلاعات کافی نمی‌باشد.

مخلوط	$k'_A$	$k'_B$
۱	۱/۰۸	۱/۱۸
۲	۴/۹۷	۵/۴۳

پاسخ: گزینه «۳» با توجه به رابطه  $R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right) \left(\frac{k'_B}{1+k'_B}\right)$  خواهیم داشت؛

$$1 \text{ مخلوط: } \alpha = \frac{k'_B}{k'_A} = 1/0.93$$

$$2 \text{ مخلوط: } \alpha = \frac{k'_B}{k'_A} = \frac{5/43}{4/97} = 1/0.93$$



مثال ۲۹: زمان بازداری دو گونه A و B در یک ستون کروماتوگرافی با طول ۲۰ cm به ترتیب برابر ۱۰/۰ و ۱۰/۹ دقیقه و پهنای هریک از پیک‌ها برابر ۰/۸ دقیقه می‌باشد. جهت جداسازی کامل دو پیک، طول ستون را به حداقل مقدار ممکن افزایش می‌دهند. در این حالت زمان بازداری گونه‌ای که دیرتر از ستون خارج می‌شود کدام است؟

$$۲۲/۱ \text{ min (۴)}$$

$$۱۹/۴ \text{ min (۳)}$$

$$۱۶/۱ \text{ min (۲)}$$

$$۱۴/۵ \text{ min (۱)}$$

$$R_{S_1} = \frac{(t_R)_B - (t_R)_A}{\left(\frac{W_A + W_B}{2}\right)} = \frac{۱۰/۹ - ۱۰/۰}{۰/۸} = ۱/۱۲۵$$

پاسخ: گزینه «۳» قدرت جداسازی ستون در حالت اولیه برابر است با:

$$R_{S_p} = ۱/۵ \text{ در حالت دوم و در صورت جداسازی کامل:}$$

$$\frac{(t_R)'_B}{(t_R)_B} = \frac{(R'_s)^2}{(R_s)^2} \Rightarrow (t_R)'_B = ۱۰/۹(\text{min}) \left(\frac{۱/۵}{۱/۱۲۵}\right)^2 = ۱۹/۴ \text{ min}$$

با توجه به رابطه بین قدرت جداسازی و زمان بازداری گونه، خواهیم داشت:

مثال ۳۰: در یک آنالیز کروماتوگرافی محلول حاوی ۰/۰۸۳۷M از گونه X و ۰/۰۶۶۶M از گونه S، کروماتوگرافی می‌دهند که در آن مساحت پیک گونه X برابر ۴۲۳ واحد و مساحت پیک گونه S، برابر ۳۴۷ می‌باشد. جهت آنالیز یک نمونه ناشناخته، مقدار ۱۰ ml از محلول ۰/۱۴۶ از گونه S را به ۱۰ ml از محلول مجهول X افزوده و محلول حاصل را تا حجم ۲۵ ml رقیق می‌نمائیم. در این حالت مساحت پیک مربوط به گونه X و S دو کروماتوگرام حاصل به ترتیب برابر ۵۵۳ واحد و ۵۸۲ واحد می‌باشد. غلظت محلول مجهول کدام است؟

$$۰/۱۴۳ \text{ M (۴)}$$

$$۰/۱۳۲ \text{ M (۳)}$$

$$۰/۱۲۶ \text{ M (۲)}$$

$$۰/۱۲۲ \text{ M (۱)}$$

$$F = \frac{\frac{C_x}{A_x}}{\frac{C_s}{A_s}} = \frac{\left(\frac{۰/۰۸۳۷}{۰/۰۶۶۶}\right)}{\left(\frac{۴۲۳}{۳۴۷}\right)} = ۱/۰۳۱$$

پاسخ: گزینه «۴» فاکتور پاسخ سیستم کروماتوگرافی برابر است با:

$$۱/۰۳۱ = \frac{C_x}{\left(\frac{۵۵۳}{۵۸۲}\right)} \Rightarrow \left(\frac{C_x}{C_s}\right) = ۰/۹۸ \Rightarrow C_x \left(\frac{۲۵}{۱۰}\right) = ۰/۹۸(۰/۱۴۶ \text{ M}) \left(\frac{۲۵}{۱۰}\right) \Rightarrow C_x = ۰/۱۴۳ \text{ M}$$

در نتیجه خواهیم داشت:

مثال ۳۱: در یک نمونه تجاری از n-هگزان، مقداری ناخالصی n-پنتان وجود دارد. از تکنیک GC جهت پی‌بردن به میزان این ناخالصی استفاده شده است. با تزریق یک نمونه ۶ mgr به ستون GC، مساحت پیک n-پنتان در کروماتوگرام حاصل برابر ۱/۲ cm<sup>۲</sup> بدست می‌آید. هنگامی که ۱/۵ mgr از n-پنتانول به صورت مجزا به همان ستون تزریق شود، پیک با مساحت ۳/۶ cm<sup>۲</sup> در اختیار ما قرار می‌دهد. میزان خلوص نمونه تجاری کدام است؟

$$۹۱/۶\% \text{ (۴)}$$

$$۸۸/۲\% \text{ (۳)}$$

$$۸۴/۳\% \text{ (۲)}$$

$$۸۰/۰\% \text{ (۱)}$$

پاسخ: گزینه «۴» با استفاده از رابطه  $w_n = k_n S_n$  که در آن  $S_n$  سطح زیر پیک،  $k_n$  ثابت تناسب و  $w_n$  وزن نمونه تزریق شده به ستون می‌باشد، می‌توان سطح زیر پیک را در یک کروماتوگرام به وزن نمونه تزریق شده ارتباط داد.

$$۶ \text{ mgr در نمونه } w_1 + w_2 = ۶ \text{ mgr}$$

$$w_1 \text{ : وزن n-هگزان } \quad w_2 \text{ : وزن n-پنتان}$$

$$۱/۵ \text{ mgr در نمونه } w'_2 = k'_2 S'_2 \Rightarrow ۱/۵ \text{ mgr} = k'_2 (۳/۶ \text{ cm}^2) \Rightarrow k'_2 = ۰/۴۲$$

در نتیجه وزن n-پنتان در نمونه اولیه برابر است با:

$$w_1 = ۶ - w_2 = ۶ - ۰/۵ = ۵/۵ \text{ mgr}$$

$$= \frac{۵/۵ \text{ mgr}}{۶/۰ \text{ mgr}} \times ۱۰۰ = ۹۱/۶\%$$

نمونه n هگزان

به این ترتیب درصد خلوص نمونه برابر است با:

مثال ۳۲: کدام مقایسه در مورد ستون‌های GC صحیح می‌باشد؟

(۱) سرعت انتقال جرم در ستون‌های پر شده نسبت به ستون‌های موئینه بیشتر می‌باشد.

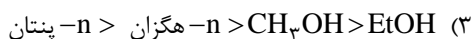
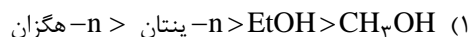
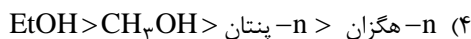
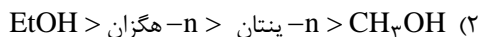
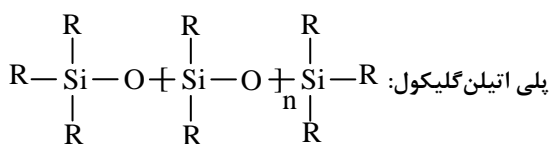
(۲) ظرفیت پذیرش نمونه در ستون‌های تکیه‌گاه اندوده (SCOT) بیشتر از ستون‌های دیواره اندوده (WCOT) می‌باشد.

(۳) ستون‌های موئین از نوع سیلیس جوش خورده، تحمل دمایی و فیزیکی بیشتری نسبت به ستون‌های پر شده دارند.

(۴) طول ستون‌ها، بستگی به نوع آن ندارد و می‌توان بسته به کاربرد آن، هر طولی از آن را انتخاب کرد.

پاسخ: گزینه «۳»

کله مثال ۳۳: ترتیب زمان شویش ترکیبات زیر در یک ستون کروماتوگرافی گازی با فاز ساکن پلی متیل سیلوکسان، به چه صورت خواهد بود؟



پاسخ: گزینه «۱» برهمکنش‌های گونه‌های غیرقطبی -n پنتان و -n هگزان با فاز ساکن غیرقطبی نظیر پلی‌متیل‌سیلوکسان بیشتر بوده و در نتیجه این گونه‌ها دیرتر از ستون خارج می‌شوند (گزینه‌های ۲ و ۴ حذف می‌شوند). برای دو گونه غیرقطبی با فاز ساکن غیرقطبی، ترتیب شویش براساس نقطه جوش ترکیبات بوده که آن هم به جرم مولکولی ترکیب بستگی دارد. جرم مولکولی -n هگزان بیشتر از -n پنتان بوده و نقطه جوش آن بالاتر است و در نتیجه دیرتر از ستون خارج می‌گردد.

کله مثال ۳۴: حضور گروه‌های سیانول در فاز ساکن تکیه‌گاه، چه تأثیری بر جداسازی یک ستون دارند؟

(۲) بروز پدیده Froting

(۱) بروز پدیده Tailing

(۴) افزایش طول عمر فاز ساکن

(۳) برهمکنش‌های هیدروژنی با آنالیت و امکان جداسازی بهتر

پاسخ: گزینه «۱» حضور گروه‌های سیانول موجب جذب سطحی آنالیت‌های قطبی بر روی فاز ساکن تکیه‌گاه شده که منجر به پدیده Tailing می‌شود.

کله مثال ۳۵: برای تجزیه یک نمونه آلی که به مقدار کمی آب و اکسیدهای ازت آلوده شده است از کدام آشکارساز استفاده می‌شود؟

(۴) THERMIONIC (گرمايوني)

(۳) FID

(۲) TCD

(۱) ECD

پاسخ: گزینه «۲» دکتور FID، قابلیت پاسخگویی به ترکیباتی که قابلیت سوختن را ندارند، نظیر  $\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{NO}_x$ ، نمی‌باشد و در نتیجه امکان مزاحمت این گونه‌ها، وجود نخواهد داشت.

کله مثال ۳۶: کدامیک از آشکارسازهای زیر جهت آنالیز مخلوطی از هیدروکربن‌های همولوگ مناسب‌تر می‌باشد؟

(۴) TID

(۳) FID

(۲) ECD

(۱) TCD

پاسخ: گزینه «۳» دکتور یونش شعله‌ای (FID) جهت پاسخگویی به هیدروکربن‌ها مناسب‌تر است.

کله مثال ۳۷: علت برتری استفاده از گاز حامل He به  $\text{N}_2$  در دکتورهای TCD کدام است؟

(۲) ضریب نفوذ بیشتر گونه در He

(۱) خاصیت هدایت گرمایی بیشتر He

(۴) امکان استفاده از سرعت‌های بالاتر گاز حامل He

(۳) جرم مولکولی کمتر He و افزایش راندمان جداسازی

پاسخ: گزینه «۱» از گاز حامل He، علی‌رغم پائین‌تر بودن قدرت جداسازی آن نسبت به  $\text{N}_2$ ، به دلیل هدایت گرمایی بالاتر آن در TCD استفاده می‌شود.

کله مثال ۳۸: دکتور ..... یک دکتور عمومی و حساس به جرم می‌باشد.

(۴) ECD

(۳) TID

(۲) FID

(۱) TCD

پاسخ: گزینه «۲» دکتورهای FID و TCD جزء دکتورهای عمومی‌اند که از این بین، دکتور FID نسبت به جرم حساس می‌باشد.

کله مثال ۳۹: کدامیک از دکتورهای زیر جهت پاسخگویی به مخلوطی از الکل‌ها مناسب می‌باشد؟

(۴) ECD

(۳) TID

(۲) FID

(۱) TCD

پاسخ: گزینه «۱» FID قادر به پاسخگویی به گروه‌های عاملی نظیر الکل‌ها، هالوژن‌ها و کربونیل‌ها نمی‌باشد. TID نسبت به نیتروژن و فسفر به صورت گزینشی عمل می‌کند و ECD معمولاً جهت آنالیز گروه‌های عاملی با الکترون‌گاتیو بالا نظیر، گروه‌های هالوژن، سولفور، پروکسید، نیترو و ..... مناسب‌تر می‌باشد.



مثال ۴۰: کدامیک از دتکتورهای زیر جهت آنالیز نمونه‌ای حاوی ناخالصی SO<sub>p</sub> مناسب‌تر می‌باشد؟

FID (۴)                      NPD (۳)                      ECD (۲)                      TCD (۱)

پاسخ: گزینه «۴» گونه SO<sub>p</sub> قابلیت سوختن در FID را ندارد و در نتیجه نمی‌تواند ایجاد مزاحمت کند. NPD نام دیگر آشکارساز TID می‌باشد.

مثال ۴۱: کدامیک از آشکارسازهای زیر جهت جداسازی مخلوطی از نیتروبنزن‌ها مناسب می‌باشد؟

FID (۴)                      ECD (۳)                      NPD (۲)                      TCD (۱)

پاسخ: گزینه «۳» ECD جهت جداسازی ترکیباتی حاوی گروه‌های عاملی پروکسید، هالوژن‌ها و گروه‌های غیراشباع و گروه‌های نیترو مناسب‌تر می‌باشد.

مثال ۴۲: کدامیک از آشکارسازهای زیر جهت جداسازی مخلوطی از آلکیل فسفرها مناسب‌تر می‌باشد.

TID (۴)                      FID (۳)                      ECD (۲)                      TCD (۱)

پاسخ: گزینه «۴» دتکتور NPD یا TID، برای ترکیبات فسفر حدود ۵۰۰ برابر گزینش‌پذیرتر از دتکتور FID می‌باشد.

مثال ۴۳: در یک ستون کروماتوگرافی با فاز ساکن ۳۰-SE زمان بازداری برای ترکیبات اتان، بوتان و هوا به ترتیب ۱۹/۶، ۴۶/۷، ۱/۹ ثانیه می‌باشد. زمان بازداری -n هگزان در همان ستون کدام است؟

۱) S ۶۷/۲                      ۲) S ۷۲/۴                      ۳) S ۹۶/۳                      ۴) S ۱۱۲/۲

پاسخ: گزینه «۴» در صورتی که Z تعداد اتم‌های کربن موجود در یک ترکیب هیدروکربنی باشد، رابطه بین زمان بازداری گونه و تعداد اتم‌های کربن آن به صورت مقابل می‌باشد.   
در نتیجه خواهیم داشت:

$$\begin{cases} \log(19/6 - 1/9) = 1/25 = 2a + b \\ \log(46/7 - 1/9) = 1/65 = 4a + b \end{cases} \Rightarrow a = 0/20, b = 0/85 \Rightarrow \log t'_R = 0/2(6) + 0/85 \Rightarrow t'_R \approx 112/2S$$

مثال ۴۴: برای بهبود جداسازی در کروماتوگرافی گازی، معمولاً از کدام روش زیر استفاده می‌شود؟

(۱) برنامه‌ریزی دمایی (temperature programming)

(۲) برنامه‌ریزی فشاری (pressure programming) و تغییر فاز ساکن

(۳) تغییر حلال (solvent programming) و تغییر فاز ساکن

(۴) تغییر حلال (solvent programming) و تغییر فلوی گاز حامل

پاسخ: گزینه «۱» در کروماتوگرافی گازی، بهترین روش برای بهبود k' (و در نتیجه افزایش قدرت جداسازی)، استفاده از برنامه‌ریزی دمایی (temperature programming) می‌باشد.

مثال ۴۵: کدامیک از عبارات زیر صحیح می‌باشد؟

(۱) در HPLC، استفاده از پمپ‌های بادی جهت شویش گرادییانی مناسب‌اند.

(۲) حلال مورد استفاده در HPLC، دقیقاً نقش گاز حامل مورد استفاده در GC را برعهده دارد.

(۳) در HPLC، از ستون‌های محافظ می‌توان جهت اشباع کردن فاز ساکن از حلال استفاده کرد.

(۴) با افزایش ضریب نفوذ گونه در فاز متحرک، پهن‌شدگی اضافی ستون افزایش می‌یابد.

پاسخ: گزینه «۳» سرعت جریان حلال در پمپ‌های بادی به گرانیروی حلال و افت فشار در ستون وابسته بوده و از این رو جهت شویش گرادییانی مناسب نمی‌باشند (علت حذف گزینه «۱»). حلال مورد استفاده در HPLC، برخلاف فاز متحرک GC تنها نقش حمل کردن آنالیت را برعهده ندارد، بلکه

توانایی برهمکنش با آنرا هم دارد (علت حذف گزینه «۲»). طبق رابطه  $H_{ex} = \frac{\pi r^2 \cdot u}{24 D_M}$  با افزایش ضریب نفوذ گونه در فاز متحرک پهن‌شدگی اضافی

ستون کاهش می‌یابد (علت حذف گزینه «۴»).

کجه مثال ۴۶: از کروماتوگرافی مایع، جهت جداسازی گونه‌های ..... و از کروماتوگرافی گازی، جهت جداسازی گونه‌های ..... استفاده می‌شود.

(۱) یونی - خنثی (۲) یونی و خنثی - خنثی (۳) یونی و خنثی - یونی و خنثی (۴) خنثی - یونی

پاسخ: گزینه «۲» کروماتوگرافی گازی تنها قادر به جداسازی گونه‌های خنثی بوده و از کروماتوگرافی مایع می‌توان جهت جداسازی گونه‌های یونی و خنثی استفاده کرد.

کجه مثال ۴۷: برای بهبود فرآیند جداسازی در کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC)، استفاده از کدامیک از روش‌های زیر مناسب‌تر می‌باشد؟

(۱) تغییر در ترکیب متحرک (۲) تغییر در دمای ستون  
(۳) تغییر در دمای ستون و قطر ذرات فاز ساکن (۴) تغییر در قطر ذرات فاز ساکن

پاسخ: گزینه «۱» بهترین روش برای تغییر  $k'$  و بهینه‌سازی قدرت جداسازی روش HPLC، استفاده از تغییر ترکیب فاز متحرک در خلال شویش (شویش گرادینانی) می‌باشد. هم‌چنین HPLC برخلاف GC نسبت به تغییرات دما چندان حساس اجزاء مخلوط‌های پیچیده با گستره وسیعی از قطبیت را فراهم می‌آورد.

کجه مثال ۴۸: در یک ستون کروماتوگرافی مایع با فاز نرمال ترتیب زمان بازداری هگزان، هگزانول و بنزن کدامیک از موارد زیر است؟

(۱) هگزانول < بنزن < هگزان (۲) هگزان < بنزن < هگزانول (۳) هگزانول < هگزان < بنزن (۴) بنزن < هگزانول < هگزان

پاسخ: گزینه «۱» در کروماتوگرافی مایع فاز نرمال، فاز ساکن به شدت قطبی بوده و از فاز متحرک غیرقطبی استفاده می‌گردد. به این ترتیب ترکیبات قطبی تر (نظیر هگزانول) دیرتر و ترکیبات غیرقطبی تر (نظیر بنزن و هگزان)، زودتر از ستون خارج می‌شوند.

کجه مثال ۴۹: در کدامیک از انواع کروماتوگرافی‌های زیر معمولاً از فاز ساکن  $C_8$  تا  $C_{18}$  استفاده می‌شود؟

(۱) کروماتوگرافی تقسیمی فاز نرمال (۲) کروماتوگرافی مایع فاز معکوس (۳) کروماتوگرافی گازی (۴) کروماتوگرافی اندازه طردی

پاسخ: گزینه «۲» کروماتوگرافی تقسیمی نام دیگر کروماتوگرافی مایع - مایع می‌باشد. در روش‌های کروماتوگرافی مایع فاز معکوس از فازهای ساکن هیدروکربنی غیر قطبی نظیر  $C_8$  تا  $C_{18}$  استفاده می‌شود.

کجه مثال ۵۰: در کدامیک از روش‌های کروماتوگرافی زیر درجه تفکیک اجزاء نمونه یا زمان باقیماندن در ستون بستگی به اندازه نسبی نمونه سلواته شده و مکانهای روی ستون دارد.

(۱) Gel - Permeation Chromatography (۲) Ion - Exchange  
(۳) Gas - Liquid (۴) Partition

پاسخ: گزینه «۱» همانطور که اشاره شد، در کروماتوگرافی ژل - تراوا، درجه تفکیک اجزاء نمونه در ستون بستگی به اندازه نسبی ذرات و مکان‌های موردنظر در فاز ساکن و به عبارتی به میزان نفوذ ذرات در مکان‌های متخلخل موجود در فاز ساکن بستگی دارد.

کجه مثال ۵۱: برای جداسازی هر کدام از اجزای مخلوط‌های a و b از چه نوع کروماتوگرافی مایع استفاده می‌شود.

(a)  $Ba^{+2}$ ,  $Sr^{+2}$  (b)  $C_4H_9COOH$ ,  $C_5H_{11}COOH$   
(۱) Exclusion (b), Adsorption (a) (۲) Exclusion (b), Ion - exchange  
(۳) Partition (b), partition (a) (۴) Normal Phase Prtition

پاسخ: گزینه «۴» برای جداسازی گونه‌های یونی از یکدیگر از کروماتوگرافی تبادل یونی استفاده می‌شود (گزینه‌های ۱ و ۳ حذف می‌شوند). از کروماتوگرافی اندازه طردی در مواردی استفاده می‌شود که مخلوط نمونه شامل اجزائی باجرم مولکولی بالا (معمولاً بالاتر از  $10^3$ ) باشند (گزینه ۲ حذف می‌شود). به این ترتیب برای جداسازی مخلوط و اسید کربوکسیلیک فوق، استفاده از کروماتوگرافی تقسیمی فاز نرمال، مناسب‌تر می‌باشد.

کجه مثال ۵۲: فاز ساکن مورد استفاده در کروماتوگرافی اندازه طردی کدام است؟

(۱) سیلیکاژل (۲)  $C_8$  تا  $C_{18}$  (۳) رزین‌های تبادل یون (۴) پلی متیل دی سیلوکسان

پاسخ: گزینه «۱» در کروماتوگرافی اندازه طردی از فاز ساکن سیلیکاژل استفاده می‌شود.



کلمه مثال ۵۳: این گفته که هیچ‌گونه برهمکنش شیمیایی و فیزیکی بین آنالیت و فاز ساکن اتفاق نمی‌افتد، مربوط به کدامیک از انواع تکنیک‌های کروماتوگرافی زیر می‌باشد؟

- (۱) گازی (۲) اندازه طردی (۳) جذب سطحی (۴) تقسیمی فاز نرمال

پاسخ: گزینه «۲» در کروماتوگرافی اندازه طردی هیچ‌گونه برهمکنشی بین آنالیت و فاز ساکن رخ نمی‌دهد.

کلمه مثال ۵۴: در کروماتوگرافی اندازه طردی، حد تراوش .....  
 (۱) وزن مولکولی است که مولکول‌های با وزن مولکولی بالاتر از آن به هیچ وجه توسط ستون نگه داشته نمی‌شوند.  
 (۲) وزن مولکولی است که مولکول‌های با وزن مولکولی بالاتر از آن به طور کامل توسط ستون جذب می‌شوند.  
 (۳) وزن مولکولی است که مولکول‌های با وزن مولکولی پایین‌تر از آن به طور کامل توسط ستون جذب می‌شوند.  
 (۴) وزن مولکولی است که مولکول‌های با وزن مولکولی پایین‌تر از آن به هیچ وجه توسط ستون نگه داشته نمی‌شوند.

پاسخ: گزینه «۳»

کلمه مثال ۵۵: کدامیک از انواع کروماتوگرافی‌های زیر جهت آنالیز مخلوطی از پلیمرها با اختلاف جرم مولکولی مناسب، مناسب‌تر می‌باشد؟

- (۱) کروماتوگرافی تقسیمی فاز نرمال (۲) کروماتوگرافی گازی (۳) کروماتوگرافی جذب سطحی (۴) کروماتوگرافی اندازه طردی

پاسخ: گزینه «۴» کروماتوگرافی اندازه طردی معمولاً جهت آنالیز مخلوطی از ترکیبات با جرم مولکولی بالاتر از  $10^3$  نظیر ترکیبات پلیمری و بیولوژیکی مناسب می‌باشد.

کلمه مثال ۵۶: کدام یک از عبارات زیر صحیح می‌باشد؟

- (۱) دستگاه GC برای جداسازی و تجزیه ترکیبات یونی و ترکیبات ناپایدار در مقابل حرارت بهتر از دستگاه LC می‌باشد.  
 (۲) دستگاه LC برای جداسازی و تجزیه ترکیبات با نقطه جوش کمتر از  $500^\circ\text{C}$  و ترکیبات ناپایدار در مقابل حرارت بهتر از دستگاه GC می‌باشد.  
 (۳) دستگاه LC برای جداسازی و تجزیه ترکیبات یونی، ترکیبات ناپایدار در مقابل حرارت و ترکیبات با نقطه جوش بالاتر از  $500^\circ\text{C}$  بهتر از دستگاه GC می‌باشد.  
 (۴) تفکیک دستگاه LC در همه موارد بهتر از GC می‌باشد و با سرعت عمل بیشتری هم جداسازی و تجزیه را انجام می‌دهد.  
 پاسخ: گزینه «۲» از LC برای جداسازی ترکیبات یونی و خنثی و با دمای جوش پایین که در مقابل حرارت ناپایدارند و به راحتی تجزیه می‌گردند، بهتر از GC می‌باشد.

کلمه مثال ۵۷: در بعضی موارد، در GLC هلیوم بیشتر از نیتروژن به عنوان گاز حامل انتخاب می‌شود زیرا:

- (۱) نیتروژن ضریب نفوذ بیشتری از هلیوم دارد و لذا پیک‌ها پهن‌تر می‌شوند.  
 (۲) نیتروژن دارای ایزوتوپ‌های پایدار است که باعث رفتار ناپایدار در ستون می‌شود.  
 (۳) هلیوم دارای هدایت گرمایی بزرگ‌تر از نیتروژن است.  
 (۴) هلیوم سبک‌تر از نیتروژن است و ترکیبات مختلف نمونه را سریع‌تر می‌شوید و بیرون می‌برد.  
 پاسخ: گزینه «۳» هر چه مولکول‌های گاز وزن مولکولی کمتری داشته باشد ضریب نفوذ بزرگتری دارند پس ضریب نفوذ  $H_2$  از همه گازها بیشتر است و بعد از  $H_2$ ،  $He$  ضریب نفوذ بزرگتری دارد. پس گزینه «۱» نادرست می‌باشد.  
 ایزوتوپ‌های مختلف در ستون‌های معمولی رفتار کاملاً یکسانی دارند پس گزینه «۲» نیز نادرست می‌باشد.  
 هلیوم سبک‌تر از نیتروژن است (گزینه ۴) ولی این دلیل انتخاب هلیوم نیست بلکه دلیل انتخاب هلیوم به عنوان گاز حامل (بیشتر برای آشکار سازی TCD)، هدایت حرارتی بالای آن می‌باشد. نیتروژن گاز حامل مناسب برای آشکار ساز رایش الکترونی ECD می‌باشد.

کلمه مثال ۵۸: برای استخراج ۹۹٪ اسید بنزوئیک از ۲۵ml آب، با استفاده از حجم‌های  $10^\circ$  میلی‌لیتری حلال آلی، چند بار باید عمل استخراج تکرار گردد؟ ( $K_D = 5$ )  
 (۱) ۲ بار (۲) ۳ بار (۳) ۴ بار (۴) ۵ بار

(سراسری ۷۶)

(۴) ۵ بار

(۳) ۴ بار

(۲) ۳ بار

(۱) ۲ بار

پاسخ: گزینه «۳» در صورتی که ۹۹٪ استخراج شود، ۱٪ باقی می ماند و برای تبدیل  $a_n = 0/01 a_0$  که در آن  $a_n$ ، غلظت بعد از  $n$  بار

$$a_n = \left( \frac{V_{aq}}{V_{aq} + V_{org} D} \right)^n a_0 \quad 0/01 a_0 = \left( \frac{25}{25 + 10 \times 5} \right)^n a_0 \Rightarrow n = 4/19 \cong 4$$

نکته:  $V_{aq}$ ، حجم حلال آب و  $V_{org}$ ، حجم حلال آلی می باشد و  $n$ ، تعداد استخراج ها می باشد.

مثال ۵۹: مخلوطی از یون های استات (A) و فرمات (B) را به ابتدای ستون کروماتوگرافی حاوی ۵ گرم رزین مبادله کننده (آنیون) ( $m_s = 5g$ ) تزریق کرده و با فاز متحرک مناسب شستشو (Elution) می دهیم. در صورتی که دو ترکیب با  $R_s \geq 1/5$  جدا شده باشند، حداقل تعداد تشتک ها (Plate number) چقدر است؟  $K_{DA} = 5/5$   $K_{DB} = 5$   $v_i = v_m = 2/5 ml$   $m_s = 5g$  (سراسری ۷۶)

$$5184 \text{ (۴)} \quad 6472 \text{ (۳)} \quad 2862 \text{ (۲)} \quad 3840 \text{ (۱)}$$

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left( \frac{K'_{DB}}{K'_{DA} + 1} \right) \quad ; \quad \alpha = \frac{K'_{DA}}{K'_{DB}} = \frac{5/5}{5} = 1/1$$

$$1/5 \leq \frac{\sqrt{N}}{4} \left( \frac{1/1 - 1}{1/1} \right) \left( \frac{5/5}{5/5 + 1} \right) \Rightarrow N \geq 6084$$

نزدیک ترین گزینه به پاسخ درست، گزینه «۳» می باشد.

مثال ۶۰: کروماتوگرام حاصل از دو ترکیب A و B دارای عامل ظرفیت متوسط  $K' = 5/5$  ( $\text{capacity Factor} = K'$ ) و ضریب گزینش پذیری  $\alpha = 1/1$  می باشد. اگر قدرت تفکیک ( $R_s$ ) برابر با ۱/۲ باشد، ارتفاع بشقابک تئوری (Theoretical Plate) برابر است با: (طول ستون = ۲۰ سانتی متر) (سراسری ۷۷)

$$51/3 \text{ میکرون (۴)} \quad 1/0 \text{ میکرون (۳)} \quad 0/12 \text{ میلی متر (۲)} \quad 0/025 \text{ میلی متر (۱)}$$

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \times \frac{\alpha - 1}{\alpha} \times \frac{K'}{1 + K'} \Rightarrow 1/2 = \frac{\sqrt{N}}{4} \left( \frac{1/1 - 1}{1/1} \right) \left( \frac{5/5}{1 + 5/5} \right) \Rightarrow N = 3896$$

$$L = NH \Rightarrow 20 \text{ cm} = 3896 \times H \Rightarrow H = 5/136 \times 10^{-3} \text{ cm} \text{ یا } 51/36 \text{ میکرون}$$

مثال ۶۱: حداقل مقدار ضریب توزیع (K) جهت استخراج یک ترکیب آلی حل شده در ۲۰ میلی لیتر آب طوری که بتوان ۹۹/۹ درصد از آن را به وسیله پنج حجم ۲۰ میلی لیتری از اتر استخراج نمود برابر است با: (سراسری ۷۷)

$$31/8 \text{ (۴)} \quad 6 \text{ (۳)} \quad 3 \text{ (۲)} \quad 0/58 \text{ (۱)}$$

$$0/001 a_0 = \left( \frac{V_{aq}}{V_{aq} + V_{org} D} \right)^n a_0 \Rightarrow 0/001 a_0 = \left( \frac{20}{20 + 20 D} \right)^5 a_0$$

$D = 3$  اگر از طرفین لگاریتم بگیریم خواهیم داشت:

مثال ۶۲: اگر زمان بازداری یک ماده در ستون A (با  $N = 1600$ )  $N =$  تعداد بشقابک های فرضی) دو برابر زمان بازداری در ستون B و عرض پیک در هر دو مورد یکسان باشد، تعداد بشقابک های فرضی (N) ستون B کدام است؟ (سراسری ۷۸)

$$400 \text{ (۴)} \quad 800 \text{ (۳)} \quad 3200 \text{ (۲)} \quad 6400 \text{ (۱)}$$

$$N = 16 \left( \frac{t_R}{W} \right)^2 \Rightarrow N \propto t_R^2 \quad ; \quad \frac{N_1}{N_2} = \left( \frac{t_{R1}}{t_{R2}} \right)^2 \Rightarrow \frac{1600}{N_2} = \left( \frac{2}{1} \right)^2 \Rightarrow N_2 = 400$$

دقت کنید هر چه زمان بازداری بیشتر باشد، تعداد بشقابک ها بیشتر است و هر چه پهنای پیک بیشتر باشد تعداد بشقابک ها کمتر است.

مثال ۶۳: در کدام روش درجه تفکیک اجزاء نمونه و یا زمان باقیماندن در ستون به اندازه های نسبی نمونه سلواته شده و حفره های فاز ساکن ستون بستگی دارد؟ (سراسری ۷۹)

Partition Chromatography (۲)  
Ion – Exchange Chromatography (۴)

Adsorption Chromatography (۱)  
Gel – Permeation Chromatography (۳)



**پاسخ: گزینه «۳»** در کروماتوگرافی جذب سطحی، زمان بازداری به میزان برهمکنش نمونه با فاز ساکن بستگی دارد هرچه برهمکنش قوی‌تر باشد زمان بازداری (باقی‌ماندن) طولانی‌تر است. در کروماتوگرافی تقسیمی هر چه نمونه در فاز ساکن بیشتر حل شود زمان بازداری طولانی‌تر و هرچه در فاز متحرک بیشتر حل شود زمان بازداری کمتری دارد. در کروماتوگرافی ژل تراوایی فاز ساکن از یک شبکه سه بعدی پلیمری (ژل) تشکیل شده است که اندازه حفرات متفاوت است و هرچه نمونه مورد نظر کوچکتر باشد یا حفره‌ها بزرگتر باشند زمان بازداری کمتر است. در کروماتوگرافی تبادل یونی، یون‌هایی که برهمکنش قویتری با فاز ساکن می‌دهند جایگزین یون‌های روی سطح فاز ساکن می‌شوند و دیرتر از ستون خارج می‌شوند.

**مثال ۶۴:** کدام اقدام، موجب افزایش کارآئی ستون کروماتوگرافی (تعداد پشقابک‌های فرضی ستون = N) در HPLC می‌گردد؟ (سراسری ۷۹)

- (۱) افزایش قطر دانه‌های فاز ثابت یا فاز ساکن  
(۲) کاهش طول ستون  
(۳) کاهش دمای ستون  
(۴) کاهش ویسکوزیته (چسبندگی) فاز متحرک

**پاسخ: گزینه «۴»** افزایش قطر دانه‌های پرکننده و کاهش طول ستون هر دو باعث کم شدن تعداد بشقابک‌های تئوری می‌شود:

**طبق رابطه:**  $N = \frac{L}{H}$  هرچه L (طول ستون) بلندتر باشد، N (تعداد بشقابک‌ها) بیشتر است و هرچه H (ارتفاع بشقابک) کمتر باشد، N بزرگتر است. در کروماتوگرافی گازی با افزایش دما  $K'$  را تغییر داده و باعث بهبود قدرت جداسازی می‌شود ولی در HPLC با شویش‌گرادیانی این کار صورت می‌گیرد و کاهش دما باعث کاهش N می‌شود. ولی با کاهش ویسکوزیته قدرت شویش زیاد می‌شود.

**مثال ۶۵:** کدام عبارت در مورد کروماتوگرافی گاز - مایع صحیح است؟ (سراسری ۸۱)

- (۱) در بین اجسام حل شده با قطبیت یکسان، ترتیب شویش معمولاً با ترتیب نقاط جوش مطابقت دارد.  
(۲) عبارت نفوذ طولی در کروماتوگرافی گاز - مایع، اهمیت کمتری از سایر فرآیندهای کروماتوگرافی دارد.  
(۳) چنانچه جسم حل شده‌ای بخواهد زمان توقف مناسبی در ستون داشته باشد، باید کاملاً در فاز ساکن حل شود.  
(۴) اندرکنش فاز ساکن مایع با گونه در حال شویش از نوع شیمیایی است.

**پاسخ: گزینه «۱»** در صورتی که قطبیت اجزای یک نمونه تزیق شده با یکدیگر یکسان باشد، هرچه دمای جوش بالاتر باشد نمونه دیرتر از ستون خارج می‌شود. در صورتی که ستون مورد نظر موئینه باشد پارامتر A در معادله وان دیمتر اهمیت کمتری دارد و تقریباً حذف می‌شود. در صورتی که یک نمونه کاملاً در فاز ساکن حل شود زمان توقف (بازداری) خیلی طولانی خواهد داشت که مناسب نیست. اندرکنش فاز ساکن با نمونه اگر شیمیایی باشد، نمونه از ستون خارج نخواهد شد.

**مثال ۶۶:** ۹ میلی‌لیتر آب حاوی ترکیب A به غلظت ۱M / ۰ را دوبار و هر بار با ۱ میلی‌لیتر حلال آلی مناسب استخراج می‌کنیم. مقدار A استخراج شده چند درصد می‌باشد؟ (فرض  $K_d = \frac{[A]_o}{[A]_{aq}}$ ) (سراسری ۸۲)

$$K_d = \frac{[A]_o}{[A]_{aq}}$$

- (۱) ۱۰  
(۲) ۱۸  
(۳) ۱۹  
(۴) ۸۱

**پاسخ: هیچکدام از گزینه‌ها صحیح نیست.**

چون  $K_d$  داده نشده است:

$$a_n = a_o \left( \frac{V_{aq}}{K_d V_{org} + V_{aq}} \right)^n \Rightarrow \frac{a_n}{a_o} = \left( \frac{9}{K_d + 9} \right)^n$$

ولی در صورتی که  $K_d = 1$  در نظر بگیریم گزینه «۳» صحیح است:

$$\frac{a_n}{a_o} = \left( \frac{9}{10} \right)^2 = 0.81$$

پس ۸۱ درصد آن در فاز آبی باقی می‌ماند و  $100 - 81 = 19$  درصد آن استخراج شده است.

**مثال ۶۷:** کدام عبارت نادرست است؟ (سراسری ۸۲)

- (۱) استفاده از He در مقایسه با  $N_2$  به عنوان گاز حامل در GC می‌تواند در کاهش زمان جداسازی مؤثر باشد.  
(۲) در GPC مبنای جداسازی گونه‌ها اختلاف در اندازه آنهاست.  
(۳) GC بیشتر از HPLC از برنامه‌ریزی دمایی استفاده می‌شود.  
(۴) عملکرد آشکارساز ECD در مقایسه با FID غیر اختصاصی (non-specific) است.



✓ پاسخ: گزینه «۴» FID یک آشکار ساز عمومی تر نسبت به ECD می باشد. FID برای اکثر ترکیبات آلی آشکار ساز مناسبی می باشد ولی برعکس، ECD در عکس العمل خود گزینشی عمل می کند و نسبت به مولکول های دارای گروه های عاملی الکترونگاتیو از قبیل هالوژن ها، پروکسیدها، کینون ها و گروه های نیترودار از حساسیت بالایی برخوردار است.

✓ مثال ۶۸: کدام یک از موارد زیر برای افزایش  $R_s$  در کروماتوگرافی مؤثرتر است؟ (سراسری ۸۳)

- (۱) کاهش قطر دانه های فاز ساکن به میزان دو برابر  
(۲) کاهش قطر ستون به میزان دو برابر  
(۳) افزایش طول ستون به میزان دو برابر  
(۴) افزایش سرعت حرکت فاز متحرک به میزان دو برابر
- ✓ پاسخ: گزینه «۱» کاهش قطر دانه های فاز ساکن و افزایش طول ستون باعث افزایش قدرت تفکیک می شوند ولی تأثیر کاهش قطر دانه های فاز ساکن بیشتر است. توجه کنید که افزایش سرعت فاز متحرک باعث کاهش قدرت تفکیک می شود.

✓ مثال ۶۹: کدام یک از پارامترهای معادله وان دیمتر (Van Deemter),  $H = A + B/u + Cu$  در زمان استفاده از ستون موئینه باز حذف خواهد شد؟ (سراسری ۸۴)

- (۱) A  
(۲) B  
(۳) C  
(۴) هیچ کدام
- ✓ پاسخ: گزینه «۱» در ستونهای موئینه اثر نفوذ گردابی وجود ندارد پس پارامتر A حذف می شود ولی پارامترهای B و C هم در ستونهای موئینه و هم در ستونهای پر شده وجود دارند. البته مقدار آنها در ستون موئینه کاهش می یابد.

✓ مثال ۷۰: با کدام یک از اقدامات زیر می توان راندمان استخراج ترکیبی با ضریب کوچک و معین را افزایش داد؟ (آزاد ۸۴)

- (۱) افزایش حجم آب در استخراج یک مرحله ای.  
(۲) استخراج با جریان مخالف.  
(۳) استخراج مکرر  
(۴) کاهش pH فاز آبی
- ✓ پاسخ: گزینه «۳» برای جداسازی ترکیباتی با ضریب تقسیم کوچک، راندمان استخراج با استخراج متوالی با چند حجم یکسان و کوچک تر از حلال در مقایسه با یک بار استخراج توسط حجم کل حلال، افزایش می یابد.

✓ مثال ۷۱: در جداسازی اجسام A و B به روش کروماتوگرافی، با افزایش قدرت تفکیک ( $R_s$ ) به میزان دو برابر، زمان بازداری (PETENTION TIME) جسم B،  $t_{R(B)}$  چند برابر تغییر می کند؟  $[t_{R(B)} > t_{R(A)}]$  (آزاد ۸۴)

- (۱)  $\frac{1}{4}$   
(۲) ۲  
(۳)  $\frac{1}{2}$   
(۴) ۴
- ✓ پاسخ: گزینه «۴» با توجه به رابطه  $t_{R(B)} = \frac{16R_s^2 H}{u} \left( \frac{\alpha}{\alpha-1} \right)^2 \frac{(1+k'_B)^2}{k'_B}$  خواهیم داشت:

$$\frac{t'_{R(B)}}{t_{R(B)}} = \left( \frac{R'_s}{R_s} \right)^2, R'_s = 2R_s \Rightarrow \frac{t'_{R(B)}}{t_{R(B)}} = 4$$

✓ مثال ۷۲: کاهش قطر دانه های فاز ثابت در کروماتوگرافی ستونی موجب: (آزاد ۸۴)

- (۱) افزایش سرعت حرکت فاز متحرک می شود.  
(۲) افزایش حجم بازداری می شود.  
(۳) افزایش کارایی ستون می شود.  
(۴) افزایش ارتفاع تشتک های فرضی معادل می شود.

✓ پاسخ: گزینه «۳» طبق معادله وان دیمتر ( $H = A + \frac{B}{u} + Cu$ )، با کاهش قطر ذرات فاز ساکن، پارامترهای A, C کاهش می یابند ( $A \propto d_p, C \propto d_p$ ) و

در نتیجه ارتفاع بشقابک های فرضی کاهش می یابد (گزینه «۴» حذف می شود). در نتیجه تعداد بشقابک های تئوری ( $N = \frac{L}{H}$ ) که بیانگر کارایی ستون می باشند، افزایش می یابد. ضمناً با کاهش قطر ذرات فاز ساکن، آفت فشار افزایش می یابد و حرکت حلال در درون فاز ساکن دشوارتر شده و سرعت آن کمتر می شود.



کله مثال ۷۳: برای حسابداری دو ماده A و B آنها را به ستون مناسبی در دستگاه GLC تزریق می‌کنیم. پیک ماده A قبل از ماده B و هفت دقیقه بعد از تزریق ظاهر می‌شود. در صورتی که پهنای پیک A برابر ۵/۰ باشد، تعداد صفحات تئوری برای A کدام است؟ (آزاد ۸۴)

(۱) ۳۶۰۰ (۲) ۳۱۳۶ (۳) ۲۵۰۰ (۴) ۴۲۰۰

پاسخ: گزینه «۲»

$N = 16 \left( \frac{t_R}{w} \right)^2$ ,  $t_{R(A)} = 7 \text{ min}$ ,  $w_A = 0.5 \text{ min}$

$$N_A = 16 \left( \frac{7}{0.5} \right)^2 = 3136$$

کله مثال ۷۴: در کروماتوگرافی گازی ارتفاع صفحات تئوری ..... ذرات پر شده در ستون و ..... مولکولی گاز حامل کاهش می‌یابد. (سراسری ۸۵)

(۱) با افزایش اندازه - کاهش وزن (۲) با کاهش اندازه - کاهش وزن (۳) با افزایش اندازه - افزایش وزن (۴) با کاهش قطر - افزایش وزن

پاسخ: گزینه «۲»  هر چه قطر ذرات پرکننده که در ستون کمتر باشد، مساحت سطح ذرات بیشتر شده و سطح برهمکنش فاز ساکن و متحرک افزایش می‌یابد و ارتفاع صفحات تئوری کاهش می‌یابد (جداسازی بهتر صورت می‌گیرد).

کله مثال ۷۵: حداقل مقدار ضریب توزیع (K) جهت استخراج آسپیرین حل شده در ۲۵/۰ mL آب به گونه‌ای که بتوان ۹۹٪ از آنرا بوسیله ۴/۰ حجم ۱۰ mL از حلالی استخراج کرد برابر است با: (آزاد ۸۶)

(۱) ۴ (۲) ۳ (۳) ۵ (۴) ۶

پاسخ: گزینه «۳»  برای استخراج یک گونه از فاز آبی توسط یک حلال آلی، رابطه بین درصد باقی‌مانده q و ضریب توزیع به صورت زیر می‌باشد.

$$\%q_n = \left( \frac{V_{aq}}{V_{aq} + D V_{org}} \right)^n \times 100$$

n: تعداد دفعات استخراج

D: نسبت توزیع (فرم جامع‌تر ضریب توزیع (k) می‌باشد).

به این ترتیب برای استخراج مذکور خواهیم داشت:

$$n = 4, q = 100 - p$$

$$q = 100 - 99 = 1\% \Rightarrow \frac{1}{100} = \left( \frac{25}{25 + D(10)} \right)^4$$

$$-\log 100 = 4 \log \frac{25}{25 + 10D} \Rightarrow \frac{-1}{2} = \log \frac{25}{25 + 10D} \Rightarrow \frac{25}{25 + 10D} = 0.316 \Rightarrow D = 5/41$$

کله مثال ۷۶: زمان بازداری برای اجسام A و B روی یک ستون ۳۰/۰ cm به ترتیب ۱۶/۴۰ و ۱۷/۶۳ دقیقه است. یک گونه نگهداری نشده در ۱/۳۰ دقیقه از درون ستون عبور می‌کند. در صورتیکه پهنای پیک‌ها (در پایه) برای A و B به ترتیب ۱/۱۱ و ۱۷/۲۱ دقیقه باشد، تعداد میانگین بشقاب‌های ستون چقدر است؟ (آزاد ۸۶)

(۱) ۳۴۹۳ (۲) ۳۵۲۰ (۳) ۳۴۴۵ (۴) ۳۴۱۳

پاسخ: گزینه «۳»

$$N_A = 16 \left( \frac{t_{R(A)}}{w_{(A)}} \right)^2 = 16 \left( \frac{16/40 \text{ min}}{1/11 \text{ min}} \right)^2 = 3492/7$$

$$N_B = 16 \left( \frac{t_{R(B)}}{w_{(B)}} \right)^2 = 16 \left( \frac{17/63 \text{ min}}{1/21} \right)^2 = 3396/7$$

$$N \text{ میانگین} = \frac{N_A + N_B}{2} = \frac{3492/7 + 3396/7}{2} = 3444/7 \approx 3445$$

کله مثال ۷۷: برای حصول بالاترین دقت در کروماتوگرافی کمی، استفاده از کدامیک از روش‌های زیر مناسب‌تر است؟ (آزاد ۸۶)

(۱) استانداردهای درونی (۲) زمان‌های بازداری (۳) حجم‌های بازداری (۴) شویش شیبی

پاسخ: گزینه «۱»  استفاده از استاندارد درونی مناسب‌ترین روش به منظور تصحیح اثرات متغیرهای غیر قابل کنترل و در نتیجه بالا بردن میزان دقت روش‌های کروماتوگرافی می‌باشد.

کجه مثال ۷۸: برای تجزیه یک نمونه آلی که به مقدار کمی آب و اکسیدهای ازت آلوده شده است، کدام یک از آشکارسازهای زیر مورد استفاده قرار می‌گیرد؟ (آزاد ۸۶)

FID (۱) TCD (۲) ECD (۳) FPD (۴)

پاسخ: گزینه «۱» دکتور FID (یونش شعله‌ای)، نسبت به عناصر و هیدروکربن‌هایی که قابلیت سوختن در شعله را دارند، حساسیت نشان می‌دهد و از این رو دکتوری عمومی است، گونه‌هایی نظیر آب و اکسید ازت ( $\text{NO}_x$ ) قابلیت سوختن در شعله را ندارند و از این رو نمی‌توانند ایجاد مزاحمت کنند.

کجه مثال ۷۹: در تعیین مقدار آب نمونه با استفاده از تکنیک کروماتوگرافی از کدام شناساگر استفاده می‌کنند؟ (آزاد ۸۷)

TCD (۱) FID (۲) ECD (۳) FPD (۴)

پاسخ: گزینه «۲» FID تنها به هیدروکربن‌هایی پاسخ می‌دهد که توانایی سوختن در شعله سوختن در شعله را دارند و به آب پاسخ نمی‌دهد علت حذف (گزینه «۳») ECD تنها به ترکیباتی با الکترون‌گاتیوی بالا و هالوژن‌ها نظیر پروکسیدها و  $\text{Cl}^-$  و  $\text{NO}_x$  پاسخ می‌دهد. FPD، دکتوری گزینشی برای شناسایی فسفر و گوگرد می‌باشد.

کجه مثال ۸۰: نمونه‌ای شامل گوگرد و فسفر را می‌خواهیم با استفاده از GC آنالیز کنیم. بهترین شناساگر کدام است؟ (آزاد ۸۷)

TCD (۱) FID (۲) FPD (۳) ECD (۴)

پاسخ: گزینه «۳» FPD دکتور گزینشی برای گوگرد و فسفر می‌باشد.

کجه مثال ۸۱: در GLC فاز متحرک با توجه به کدام یک از موارد زیر انتخاب می‌شود؟ (آزاد ۸۷)

(۱) نوع نمونه (۲) نوع فاز ساکن (۳) دمای ستون (۴) نوع آشکارساز

پاسخ: گزینه «۴» در روش‌های GC، فاز متحرک هیچ‌گونه برهم‌کنشی با اجزاء نمونه ندارد و تنها وظیفه حمل کردن اجزاء نمونه را سمت آشکارساز بر عهده دارد. اما نوع گاز حامل با توجه به نوع آشکارساز و سایر پارامترهای دیگر از قبیل میزان ضریب نفوذ گونه در آن و ... انتخاب می‌گردد. به عنوان مثال در TCD از گازهای حامل با هدایت بالا، نظیر He و  $\text{H}_2$  و در ECD از گاز حامل  $\text{N}_2$  استفاده می‌شود.

کجه مثال ۸۲: انجام کدام یک از موارد زیر باعث افزایش کارایی ستون HPLC می‌گردد؟ (آزاد ۸۷)

(۱) کاهش طول ستون (۲) استفاده از برنامه‌ریزی فاز متحرک  
(۳) کاهش قطر دانه‌های فاز ساکن (۴) افزایش قطر دانه‌های فاز ساکن

پاسخ: گزینه «۳» با کاهش قطر ذرات فاز ساکن، پارامترهای A (نفوذگرایی) و C (انتقال جرم غیر تعادلی) در معادله وان‌دیمتر  $H = A + \frac{B}{u} + Cu$  کاهش می‌یابند. و به این ترتیب ارتفاع بشقابک‌های تئوری (H) کاهش می‌یابد و تعداد بشقابک‌ها (N) افزایش می‌یابد (کارایی ستون بر اساس تعداد بشقابک‌های تئوری بیان می‌گردد). با توجه به یکسان بودن ارتفاع بشقابک‌ها، با کاهش ارتفاع ستون (L)، تعداد بشقابک‌ها نیز کاهش می‌یابد و از کارایی ستون کاسته می‌شود (علت حذف گزینه «۳»). استفاده از برنامه‌ریزی فاز متحرک (شویش گرادیانی) باعث بهینه شدن مقدار  $k'$  و افزایش میزان تفکیک پیک‌ها می‌گردد، اما ربطی به تعداد بشقابک‌ها ندارد (علت حذف گزینه «۲»).

کجه مثال ۸۳: در استخراج گونه A از  $1/100$  لیتر محلول آبی توسط  $10/100$  ml از فاز آلی، غلظت تعادلی به ترتیب در دو فاز آبی و آلی به ترتیب

$100 \text{ ppb}$  و  $1/100 \text{ ppm}$  است. ضریب توزیع A ( $D_A$ ) کدام است؟ (سراسری ۸۹)

(۱)  $0/11$  (۲)  $0/9$  (۳)  $9/0$  (۴)  $11/1$

پاسخ: هیچ‌کدام از گزینه‌ها صحیح نیست.

مقدار گونه استخراج شده  $10 \text{ ml} \times 1 \text{ ppm} = 0/10 \text{ lit} \times 1 \text{ ppm} = 0/10 \text{ mgr}$

مقدار گونه باقیمانده در فاز آبی  $1 \text{ lit} \times 100 \text{ ppb} = 1 \text{ lit} \times 0/1 \text{ ppm} = 0/1 \text{ mgr}$

مقدار کل گونه  $0/10 \text{ mgr} + 0/1 \text{ mgr} = 0/11 \text{ mgr}$

مقدار باقیمانده در فاز آبی  $q = \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{aq}} + DV_{\text{org}}} \Rightarrow q = \frac{0/1 \text{ mgr}}{0/1 \text{ mgr} + 1(\text{lit})} = \frac{1(\text{lit})}{1(\text{lit}) + D(0/10 \text{ lit})} \Rightarrow D = 10$



(آزاد ۹۰)

کدامیک از موارد زیر صحیح‌تر می‌باشند:

- (۱) ماده گدازآور (flux) ماده‌ای است حاوی یک کاتیون فلز قلیایی که با نمونه یک مذاب قابل حل در آب تشکیل می‌دهد.  
 (۲) بهتر است عمل استخراج را به جای چند حجم کوچک حلال با یک حجم بزرگ انجام دهیم.  
 (۳) جمع کننده (collector) برای خارج کردن اجزاء سازنده با غلظت بالا در محلول استفاده می‌شود.  
 (۴) ضریب توزیع یا نسبت توزیع کاملاً با هم مشابه بوده و توزیع جسم حل شده را بین دو حلال امتزاج ناپذیر تشریح می‌کنند.

پاسخ: گزینه «۳» 

- \* نوع ماده گداز آور بسته به نوع نمونه دارد. به عنوان مثال چنانچه سنگ آهن، آهنی (قلیایی) باشد، ماده گداز آور باید اسیدی (مثل  $\text{SiO}_2$ ) و چنانچه سنگ آهن سیلیس (اسیدی) باشد، ماده گداز آور باید قلیایی (سنگ آهنک، دولومیت و سنگ‌های فسفاته) باشد.  
 \* در واقع بهتر است که استخراج با چند حجم کوچک‌تر حلال به جای یک حجم بزرگ حلال انجام شود. (به متن کتاب مراجعه شود)  
 \* ضریب توزیع با نسبت توزیع متفاوت است (به متن کتاب مراجعه شود).

کاهش قطر دانه‌های فاز ثابت در کروماتوگرافی ستونی موجب:

- (۱) افزایش سرعت حرکت فاز متحرک می‌شود.  
 (۲) افزایش کارایی (قدرت جداکنندگی) ستون می‌شود.  
 (۳) افزایش حجم بازداری می‌شود.  
 (۴) افزایش ارتفاع معادل طشتکهای فرضی می‌گردد.

- پاسخ: گزینه «۲» به دلیل وابستگی مستقیم دو پارامتر A و C در رابطه وان دیمر به قطر ذرات پرکننده ستون، با کاهش قطر ذرات پرکننده ستون، ارتفاع بشقابها کاهش می‌یابد که در نتیجه آن بازده (قدرت جداکنندگی) ستون افزایش می‌یابد.

کدامیک از معادله وان دیمر که در زیر آمده است، مناسب‌ترین سرعت حرکت فاز متحرک در کروماتوگرافی گازی با کدامیک از روابط

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu$$

زیر مطابقت دارد؟

$$U_{\text{opt}} = \sqrt{\frac{B}{C}} \quad (۴)$$

$$H_{\text{opt}} = 2\sqrt{\frac{B}{u}} \quad (۳)$$

$$U_{\text{opt}} = \frac{B}{C} \quad (۲)$$

$$U_{\text{opt}} = \sqrt{\frac{C}{B}} \quad (۱)$$

پاسخ: گزینه «۴»

## آزمون فصل نهم

کله ۱- در صورتی که ۹۹/۱ درصد از ماده حل شده در ۲۵ میلی لیتر حلال A، به درون ۲۵ میلی لیتر از حلال B استخراج شود، ضریب توزیع گونه مورد نظر، بین دو حلال برابر است با:

(۱)  $1/01 \times 10^{-4}$  (۲) ۱ (۳)  $1/1 \times 10^2$  (۴)  $1/1 \times 10^4$

کله ۲- در استخراج گونه A از ۵۰ میلی لیتر محلول آبی توسط ۱۰ میلی لیتر از فاز آلی، در صورتی که غلظت تعادلی گونه A در دو فاز آبی و آلی به ترتیب برابر ۲۵ppb و ۱ppm باشد، ثابت توزیع گونه A کدام است؟

(۱) ۱۰/۱ (۲) ۱۶/۵ (۳) ۲۲/۴ (۴) ۴۰/۰

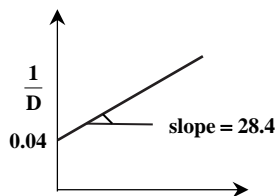
کله ۳- ثابت توزیع جسم A بین یک حلال آبی و آلی برابر ۱۰/۲ می باشد. ۱ لیتر محلول آبی حاوی ۲۰ppm جسم A با ۵۰ میلی لیتر از حلال آلی به تعادل می رسد. غلظت تعادلی گونه A در فاز آلی برابر است با:

(۱) ۱۰ppm (۲) ۱۳/۲ppm (۳) ۷۵ppm (۴) ۱۳۶ppm

کله ۴- ثابت توزیع باز ضعیف B بین یک حلال آبی و آلی برابر ۴۰ می باشد. در صورتی که در  $pH = 5$ ، مقدار ۲۵ درصد از این باز توسط حلال آلی استخراج گردد، ثابت تفکیک باز برابر است با:

(۱)  $6/60 \times 10^{-5}$  (۲)  $4/12 \times 10^{-6}$  (۳)  $1/23 \times 10^{-8}$  (۴)  $3/10 \times 10^{-10}$

کله ۵- نمودار  $\frac{1}{D}$  بر حسب غلظت  $[I^-]$  در استخراج گونه  $I_2$  در محلول KI توسط حلال آلی، به صورت مقابل می باشد. ثابت تشکیل کمپلکس  $[I_3^-]$  برابر است با:



(۱) ۷۱۰

(۲)  $1/2 \times 10^2$

(۳)  $3/6 \times 10^3$

(۴)  $1/1 \times 10^4$

کله ۶- جهت اندازه گیری مقدار مجاز دو نمونه ترکیب آلی خطرناک A و B در یک نمونه فاضلاب صنعتی، از اسپکتروفتومتری استفاده شده است. جهت جداسازی اولیه این دو ترکیب از نمونه فاضلاب، در صورتی که حداکثر ضریب بازیابی ترکیب A برابر ۰/۶۵، و مقدار واقعی ترکیب B در فاضلاب معادل ۲۸ppm و ضریب جداسازی دو گونه  $(S_{B/A})$  برابر ۱/۲ باشد، چه مقداری از ترکیب B قابل بازیابی می باشد؟

(۱) ۲۸ppm (۲) ۲۵/۲ppm (۳) ۲۱/۸۴ppm (۴) ۱۸/۱۲ppm

کله ۷- در فرآیند استخراج باز ضعیف با ثابت تفکیک  $k_b$  از فاز آبی به فاز آلی، رابطه بین  $\frac{1}{D}$  و  $\frac{1}{[OH^-]}$  به صورت خطی است. کدام یک از عبارات زیر صحیح می باشد؟

(۱) در محیط های شدیداً بازی،  $D = k_d$  می باشد. (۲) شیب خط مذکور برابر  $\frac{k_b}{k_d}$  می باشد.

(۳) با افزایش pH محلول، نسبت توزیع افزایش می یابد. (۴) عرض از مبدأ خط مذکور، برابر  $k_d$  می باشد.

کله ۸- یک قسمت ۲۰ میلی لیتری از یک محلول  $M \times 10^{-4}$  از  $Zn^{2+}$  با ۲۰ میلی لیتر محلول شامل لیگاند  $L^-$   $0.08M$  مخلوط می گردد، که نتیجه آن تشکیل کمپلکس  $[ZnL_4]$  با ثابت تشکیل  $k_f = 455$  می باشد. مخلوط حاصل توسط ۲۰ میلی لیتر حلال آلی  $CHCl_3$  استخراج می شود و پس از جداسازی فازها، غلظت تجزیه ای  $Zn^{2+}$  در فاز آبی با استفاده از روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی، مقدار  $M \times 10^{-5}$  به دست می آید. در صورتی که تنها جزء استخراج شونده گونه  $[ZnL_4]$  باشد، ضریب توزیع گونه مذکور بین آلی و حلال آبی برابر است با:

(۱) ۲ (۲) ۴ (۳) ۶ (۴) ۸

کله ۹- ۳ گرم از ترکیب بنزوئیک اسید در ۲۰۰ میلی لیتر از حلال آبی حل شده و توسط ۲۰۰ میلی لیتر از دی اتیل اتر استخراج شده است. ضریب توزیع بنزوئیک اسید بین حلال آلی و آبی برابر ۱۰۰ می باشد. نسبت توزیع این ترکیب در  $pH = 2/5$ ،  $k_a = 6/5 \times 10^{-5}$  برابر است با:

(۱) ۵۵ (۲) ۷۴ (۳) ۹۸ (۴) ۱۰۶

کله ۱۰- ترکیب خنثی BH در محلول های اسیدی به فرم کاتیونی  $BH^+$  و در محلول های آنیونی به فرم  $B^-$  وجود دارد. در صورتی که ضریب توزیع  $(k_D)$  فرم BH بین حلال آلی و آبی برابر ۷۲۰ باشد، در کدام pH، مقدار نسبت توزیع (D) ترکیب خنثی BH بین حلال آلی و آبی ماکزیمم می باشد؟

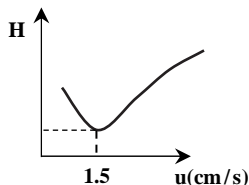
(۱) ۴/۸۰ (۲) ۵/۴۰ (۳) ۷/۳۵ (۴) ۸/۴۲

۱۱- سرعت گاز حامل  $N_2$  در یک ستون کروماتوگرافی، دو برابر سرعت گونه مورد مطالعه‌ای است که به طرف انتهای ستون در حال حرکت می‌باشد. فاکتور بازداری گونه مورد نظر در ستون مذکور برابر است با:

- (۱) ۱ (۲) ۲ (۳) ۳ (۴) ۴

$$H = \frac{B}{u} + \frac{C}{u} + \frac{D}{u^2}$$

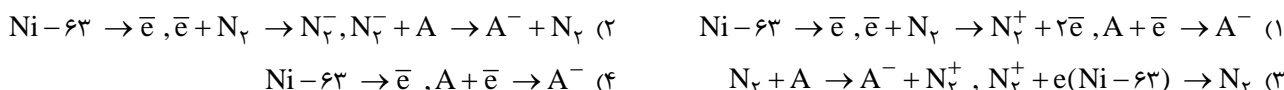
۱۲- معادله و منحنی وان دیمتر به دست آمده از یک ستون کروماتوگرافی مایع به صورت روبرو است:



مقدار نفوذ طولی در حداقل ارتفاع بشقابک‌ها در ستون مذکور برابر است با:

- (۱) ۳ cm (۲) ۲ cm (۳) ۱/۶۸۷۵ cm (۴) ۱/۱۲۵ cm

۱۳- کدام یک از موارد زیر مکانیسم عملکرد یک آشکارساز الکترون گیر انداز (ECD) را نشان می‌دهد؟ (A نماینده گونه آنالیت است).



۱۴- کدام یک از موارد زیر صحیح می‌باشد؟

- (۱) با کاهش دانسیته گاز حامل و کاهش جرم مولکولی آن، کارایی ستون کروماتوگرافی افزایش می‌یابد.  
 (۲) کاهش قطر دانه‌های فاز ثابت کروماتوگرافی، موجب افزایش سرعت فاز متحرک می‌شود.  
 (۳) همواره با افزایش طول ستون، تعداد بشقابک‌های تئوری و در نتیجه قدرت تفکیک دستگاه افزایش می‌یابد.  
 (۴) به طور کلی، کارایی ستون‌هایی که در آنها از گاز حامل He استفاده می‌شود نسبت به ستون‌های با گاز حامل  $N_2$ ، بیشتر می‌باشد.

۱۵- در کدام یک از انواع کروماتوگرافی‌های زیر، ذراتی با خاصیت قطبی یکسان و ابعاد مختلف را می‌توان جداسازی کرد؟

- (۱) کروماتوگرافی مایع فاز معکوس (۲) کروماتوگرافی اندازه طردی  
 (۳) کروماتوگرافی یونی (۴) کروماتوگرافی جذب سطحی

۱۶- در کدام یک از انواع دتکتورهای زیر، کاهش سیگنال از حالت عادی به منزله پاسخ دستگاه به حضور آنالیت می‌باشد؟

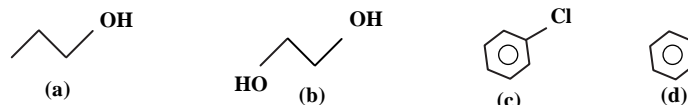
- (۱) TCD (۲) FID (۳) ECD (۴) TID

۱۷- ترتیب زمان بازداری اجزاء زیر در یک ستون کروماتوگرافی گازی با فاز ساکن غیر قطبی، به چه صورت خواهد بود؟

- Benzene (I)  
 Isopropanol (II)  
 Ethanol (III)

- (۱)  $I > II > III$  (۲)  $II > I > III$  (۳)  $II > III > I$  (۴)  $III > II > I$

۱۸- کدام ترتیب شویس اجزاء زیر در یک ستون کروماتوگرافی مایع فاز معکوس صحیح می‌باشد؟



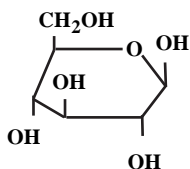
- (۱)  $a > b > d > c$  (۲)  $a > b > c > d$  (۳)  $d > c > a > b$  (۴)  $b > a > c > d$

۱۹- تعداد صفحات فرضی یک ستون کروماتوگرافی گازی در سرعت‌های خطی گاز حامل ۵۵/۵۰، ۱/۶۵ و ۳/۱۰ $^\circ$ cm/s به ترتیب برابر ۵۵/۳ و ۹۶/۹ و ۸۹/۸ به دست می‌آید. به ازاء کدام یک از سرعت‌های زیر، تعداد صفحات فرضی ستون حداکثر می‌باشد؟

- (۱) ۱/۴۵  $\frac{cm}{s}$  (۲) ۱/۶۵  $\frac{cm}{s}$  (۳) ۱/۹۵  $\frac{cm}{s}$  (۴) ۲/۲۵  $\frac{cm}{s}$

۲۰- جهت آنالیز مقدار ترکیب X در یک حشره‌کش، از GC استفاده شده است. ترکیب مورد نظر با ۱۵ ppm از ترکیب Q که به عنوان استاندارد داخلی به کار رفته بود مخلوط شده و ۱۰  $\mu$ L از آن به دستگاه تزریق شده و آشکارساز FID پاسخی معادل ۱۰۲۱ برای گونه Q و ۳۴۱۱ برای گونه X ارائه کرد. ۱۰  $\mu$ L از مخلوط محلول استاندارد ۳۰ ppm از Q به همراه ۱۵ ppm از X به همان ستون تزریق شده و پاسخ‌های ۸۹۹ و ۲۷۹۱ به دست آمد که به ترتیب مربوط به گونه Q و X می‌باشد. مقدار گونه X در نمونه مجهول برابر است با:

- (۱) ۲۸/۶ ppm (۲) ۳۲/۶ ppm (۳) ۴۲/۴ ppm (۴) ۴۸/۲ ppm



کدام یک از موارد زیر جهت آنالیز ترکیب مقابل مناسب تر می باشد؟

- (۱) HPLC با دتکتور UV
- (۲) HPLC با دتکتور RID
- (۳) GC با دتکتور FID
- (۴) GC با دتکتور ECD

کدام یک از عبارات زیر صحیح نمی باشد؟

- (۱) به طور کلی زمان آنالیز در HPLC طولانی تر از GC می باشد.
- (۲) با افزایش طول زنجیر هیدروکربنی فاز ساکن در ستون های فاز معکوس، ظرفیت ستون افزایش می یابد ولی امکان جداسازی ترکیبات قطبی کاهش می یابد.
- (۳) در HPLC، دتکتور الکتروشیمیایی نسبت به دتکتور ضریب شکست (RID) و دتکتور UV/Vis حساس تر و گزینش پذیرتر می باشد.
- (۴) استفاده از گاز حامل He نسبت به گاز حامل N<sub>۲</sub> در آنالیز ترکیبات حساس به گرما برتری دارد.

کدام یک در کروماتوگرافی ژل - فیلتراسیون، عمدتاً از فاز ساکن ..... و حلال هایی ..... استفاده می شود و کاربرد عمده این نوع کروماتوگرافی مربوط به جداسازی ترکیبات ..... می باشد.

- (۱) آبگریز - آبی - بیولوژیکی
- (۲) آبدوست - آبی - بیولوژیکی
- (۳) آبگریز - آلی - پلیمری
- (۴) آبدوست - آلی - پلیمری

کدام یک از موارد زیر صحیح نمی باشد؟

- (۱) تعداد بشقابک های تئوری و در نتیجه قدرت جداسازی الکتروفورز موئینه ای (CE) به مراتب بیشتر از روش های GC و HPLC می باشد.
- (۲) در الکتروفورز موئینه ای، با افزایش طول ستون و کاهش قطر ذرات پرکننده و افزایش ضریب نفوذ گونه حل شده، میزان کارایی ستون نیز افزایش می یابد.
- (۳) در ستون های الکتروفورز و در pH های بالاتر از ۳، جریان الکترواسمزی تولید شده، بر خلاف جهت حرکت آنیون ها می باشد.
- (۴) بر خلاف روش های HPLC، در الکتروفورز موئینه ای، تنها یک فاز در جداسازی درگیر می باشد.

کدام جهت دستیابی به قدرت تفکیک بالاتر در کروماتوگرافی با سیال فوق بحرانی (SFC) از کدام یک از روش های زیر استفاده می شود؟

- (۱) شویش گردانی
- (۲) برنامه ریزی دمایی
- (۳) برنامه ریزی فشاری
- (۴) موارد ۱ و ۲

کدام زمان بازداری دو گونه A و B در یک ستون کروماتوگرافی با طول ۲۴cm، به ترتیب برابر ۱۴min و ۱۵/۲۶min می باشد. پهنای دو پیک تقریباً یکسان بوده و معادل ۱/۱۲min می باشد. جهت جداسازی کامل دو پیک از یکدیگر، طول ستون را به حداقل مقدار ممکن افزایش داده ایم. در این حالت، زمان بازداری گونه ای که دیرتر از ستون خارج می شود، برابر است با:

- (۱) ۲۰/۳۴min
- (۲) ۲۷/۱۳min
- (۳) ۲۱/۹۷min
- (۴) ۱۸/۳۱۲min

کدام جهت آنالیز میزان کافئین موجود در یک نمونه نوشابه انرژی زا، از تکنیک HPLC استفاده شده است. ۱۰/۱ppm از متانول به عنوان استاندارد داخلی (IS) به نمونه و یک محلول استاندارد ۳۰۴ppm از کافئین اضافه شد. استفاده از آشکارساز آرایه دیودی در  $\lambda_{max}$  مربوط به جذب گونه های متانول و کافئین نتایج زیر را در اختیار قرار داد.

Sample	IS	Caffeine
۳۰۴ ppm Caffeine Standard	۲۳۱۴۱	۵۲۷۷۷
	۲۸۴۴۱	۷۷۳۱۳

غلظت کافئین در نوشابه مورد نظر برابر است با:

- (۱) ۱۶۵ ppm
- (۲) ۲۱۵ ppm
- (۳) ۲۵۵ ppm
- (۴) ۲۹۵ ppm

کدام در یک گاز کروماتوگرام که در اندازه گیری خلوص ماده A با استفاده از ۱۰/۰mgr نمونه به دست آمده است، در کنار پیک ماده A، پیک دومی با مساحت ۰/۵cm<sup>۲</sup> دیده می شود که مربوط به ناخالصی B می باشد. وقتی ۳/۰mgr از ماده B به دستگاه تزریق شد، مساحت پیک ۴/۱۷cm<sup>۲</sup> بدست آمده است. خلوص کروماتوگرافی نمونه برابر است با:

- (۱) ۳/۶%
- (۲) ۱۰/۸%
- (۳) ۹۳/۲%
- (۴) ۹۶/۴%

کدام در یک ستون HPLC با قطر درونی ۰/۵cm که به منظور جداسازی مخلوطی از چند ترکیب آلی به کار رفته است، در صورتی که سرعت فاز متحرک در حال عبور از ستون برابر ۰/۲  $\frac{cm}{s}$  باشد، پهن شدگی اضافی ارتفاع بشقابک ها، برای گونه ای که دارای ضریب نفوذ  $۱۰^{-۲} \frac{cm}{s}$  در فاز متحرک می باشد، برابر است با:

- (۱) ۱/۵۷cm
- (۲) ۰/۲۱cm
- (۳) ۰/۶۵cm
- (۴) ۱/۳cm

کدام با افزایش ۳ برابری طول یک ستون کروماتوگرافی، پهنای یک پیک معین چند برابر می شود؟

- (۱) ۱/۷۳ برابر
- (۲) ۳ برابر
- (۳)  $\frac{1}{3}$  برابر
- (۴) ۰/۵۸ برابر



## پاسخنامه آزمون‌ها

## پاسخنامه آزمون فصل اول: «مقدمه‌ای بر اصول شیمی تجزیه دستگاهی»

۱- گزینه «۱»	۲- گزینه «۲»	۳- گزینه «۲»	۴- گزینه «۱»	۵- گزینه «۳»
۶- گزینه «۲»	۷- گزینه «۱»	۸- گزینه «۱»	۹- گزینه «۴»	۱۰- گزینه «۲»
۱۱- گزینه «۳»	۱۲- گزینه «۳»	۱۳- گزینه «۲»	۱۴- گزینه «۴»	۱۵- گزینه «۴»
۱۶- گزینه «۳»	۱۷- گزینه «۳»	۱۸- گزینه «۴»	۱۹- گزینه «۲»	۲۰- گزینه «۱»

## پاسخنامه آزمون فصل دوم: «اسپکتروسکوپی اتمی»

۱- گزینه «۱»	۲- گزینه «۲»	۳- گزینه «۱»	۴- گزینه «۲»	۵- گزینه «۳»
۶- گزینه «۱»	۷- گزینه «۴»	۸- گزینه «۴»	۹- گزینه «۱»	۱۰- گزینه «۴»
۱۱- گزینه «۱»	۱۲- گزینه «۲»	۱۳- گزینه «۲»	۱۴- گزینه «۱»	۱۵- گزینه «۳»
۱۶- گزینه «۱»	۱۷- گزینه «۴»	۱۸- گزینه «۲»	۱۹- گزینه «۳»	۲۰- گزینه «۴»

## پاسخنامه آزمون فصل سوم: «اسپکتروسکوپی UV/Vis»

۱- گزینه «۳»	۲- گزینه «۴»	۳- گزینه «۳»	۴- گزینه «۴»	۵- گزینه «۲»
۶- گزینه «۲»	۷- گزینه «۱»	۸- گزینه «۱»	۹- گزینه «۴»	۱۰- گزینه «۳»
۱۱- گزینه «۲»	۱۲- گزینه «۳»	۱۳- گزینه «۴»	۱۴- گزینه «۱»	۱۵- گزینه «۴»
۱۶- گزینه «۴»	۱۷- گزینه «۲»	۱۸- گزینه «۳»	۱۹- گزینه «۳»	۲۰- گزینه «۱»

## پاسخنامه آزمون فصل چهارم: «روش‌های لومینسانس»

۱- گزینه «۴»	۲- گزینه «۲»	۳- گزینه «۱»	۴- گزینه «۱»	۵- گزینه «۱»
۶- گزینه «۲»	۷- گزینه «۱»	۸- گزینه «۳»	۹- گزینه «۲»	۱۰- گزینه «۳»

## پاسخنامه آزمون فصل پنجم: «اسپکتروسکوپی پرتو ایکس و الکترون»

۱- گزینه «۱»	۲- گزینه «۴»	۳- گزینه «۲»	۴- گزینه «۱»	۵- گزینه «۲»
۶- گزینه «۳»	۷- گزینه «۲»	۸- گزینه «۱»	۹- گزینه «۱»	۱۰- گزینه «۲»
۱۱- گزینه «۱»	۱۲- گزینه «۲»	۱۳- گزینه «۲»	۱۴- گزینه «۲»	۱۵- گزینه «۳»

## پاسخنامه آزمون فصل ششم: «اسپکتروسکوپی IR و رامان»

۱- گزینه «۳»	۲- گزینه «۱»	۳- گزینه «۳»	۴- گزینه «۴»	۵- گزینه «۴»
۶- گزینه «۴»	۷- گزینه «۱»	۸- گزینه «۲»	۹- گزینه «۲»	۱۰- گزینه «۲»
۱۱- گزینه «۳»	۱۲- گزینه «۲»	۱۳- گزینه «۴»	۱۴- گزینه «۲»	۱۵- گزینه «۱»
۱۶- گزینه «۳»	۱۷- گزینه «۱»	۱۸- گزینه «۲»	۱۹- گزینه «۱»	۲۰- گزینه «۴»

## پاسخنامه آزمون فصل هفتم: «رزونانس مغناطیسی هسته»

۱- گزینه «۴»	۲- گزینه «۲»	۳- گزینه «۲»	۴- گزینه «۲»	۵- گزینه «۳»
۶- گزینه «۳»	۷- گزینه «۱»	۸- گزینه «۴»	۹- گزینه «۲»	۱۰- گزینه «۳»
۱۱- گزینه «۳»	۱۲- گزینه «۲»	۱۳- گزینه «۲»	۱۴- گزینه «۳»	۱۵- گزینه «۳»

## پاسخنامه آزمون فصل هشتم: «طیف سنجی جرمی»

۱- گزینه «۱»	۲- گزینه «۱»	۳- گزینه «۴»	۴- گزینه «۲»	۵- گزینه «۴»
۶- گزینه «۲»	۷- گزینه «۳»	۸- گزینه «۲»	۹- گزینه «۳»	۱۰- گزینه «۳»
۱۱- گزینه «۴»	۱۲- گزینه «۳»	۱۳- گزینه «۲»	۱۴- گزینه «۲»	۱۵- گزینه «۲»

## پاسخنامه آزمون فصل نهم: «روش‌های جداسازی»

۱- گزینه «۳»	۲- گزینه «۴»	۳- گزینه «۴»	۴- گزینه «۳»	۵- گزینه «۱»
۶- گزینه «۳»	۷- گزینه «۴»	۸- گزینه «۴»	۹- گزینه «۳»	۱۰- گزینه «۳»
۱۱- گزینه «۱»	۱۲- گزینه «۴»	۱۳- گزینه «۱»	۱۴- گزینه «۱»	۱۵- گزینه «۲»
۱۶- گزینه «۳»	۱۷- گزینه «۱»	۱۸- گزینه «۴»	۱۹- گزینه «۳»	۲۰- گزینه «۲»
۲۱- گزینه «۱»	۲۲- گزینه «۳»	۲۳- گزینه «۲»	۲۴- گزینه «۲»	۲۵- گزینه «۳»
۲۶- گزینه «۲»	۲۷- گزینه «۳»	۲۸- گزینه «۴»	۲۹- گزینه «۳»	۳۰- گزینه «۱»