



تیتراسیون پتانسیومتر

استان : اعضای گروه ۱

تاریخ:

زمان:

پاییز ۹۱

تئوری

در تیتراسیون های اکسایش کاهش از الکترو پلاتین و طلا و پالادیم به عنوان شناساگر استفاده می شود. پتانسیل روی این الکترودها با توجه به غلظت گونه های اکسیدی و احیایی است که از رابطه نرنست بدست می آید. پتانسیل برای این واکنش از اختلاف میان پتانسیل های احیا برای نیمه واکنش های اکسید و احیا به دست می آید، بعد از هر اضافه کردن تیترانت، واکنش بین آنالیت و تیترانت به حالت تعادل می رسد پس پتانسیل الکترو شیمیایی واکنش، صفر می گردد.

منحنی های تیتراسیون های اکسایش – کاهش

برای ارزیابی تیتراسیون های اکسید – احیا باید شکل منحنی را بشناسیم. در یک تیتراسیون اسید – باز یا یک تیتراسیون کمپلکسومتری منحنی تیتراسیون تغییر در غلظت (به عنوان PH) یا (به عنوان PM) را در برابر تغییرات حجم واکنشگر یا تیتراژ کننده را نشان می دهد. برای تیتراسیون اکسید – احیا باید نیروی پتانسیل شیمیایی را در برابر حجم مونیتور کرد. برای مثال، در نظر بگیرید یک تیتراسیون که در آن آنالیت در یک شکل کاهش یافته، به وسیله یک تیتراژ کننده در فرم اکسید شونده آن تیتراژ می گردد. واکنش تیتراسیون به صورت زیر است:

بنابراین:

بعد از هر اضافه کردن تیترانت، واکنش بین آنالیت و تیترانت به حالت تعادل می رسد پس پتانسیل الکتروشیمیایی واکنش، صفر می گردد.

قبل از نقطه پایانی مخلوط تیتراسیون شامل مقادیر پذیرفتنی از شکل های اکسید و احیا آنالیت می باشد، اما حاوی مقدار خیلی کمی از تیترانت که هنوز واکنش نداده می باشد. بنابراین، بهتر است که از معادله نرنست نیم واکنش آنالیت استفاده شود.

محل نقطه اکی والان:

هر چه واکنش کاملتر باشد، تغییر در پتانسیل الکترو سیستم بزرگتر است و نقطه هم ارزی مشخص تر. در تیتراسیون های اسید – باز و تیتراسیون های کمپلکسومتری، نقطه پایانی تقریباً در نقطه خم منحنی در هنگامی که منحنی به سمت بالا می رود قرار دارد و این نقطه تقریباً در وسط منحنی قرار دارد و این باعث می شود که پیدا کردن آن آسان باشد و آن را یک نقطه اکی والان تقارنی یا متقارن می نامیم.

هنگامی که استوکیومتری یک واکنش اکسید – احیا متقارن باشد (یک مول آنالیت برابر یک مول تیترانت) باشد، منحنی نیز متقارن است اما اگر استوکیومتری متقارن نباشد نقطه پایانی در وسط قرار نمی گیرد و ممکن است به بالاتر یا پایین تر منتقل گردد. در این حالت نقطه اکی والان را غیر متقارن می نامند.

تشخیص نقطه پایانی با استفاده از شناساگر ها

سه نوع از شناساگر ها برای تشخیص نقطه پایانی تیتراسیون های کاهشی استفاده می شود. بعضی از تیترانتها،

مانند، در حالت اکسایش و کاهش در محلول رنگ های کاملاً متفاوتی دارند. محلول کاملاً ارغوانی می باشد، در محلول های اسیدی، به شکل کاهش یافته آن، بی رنگ است. هنگامی که به عنوان تیتراکس اکسید کننده استفاده می شود محلول بی رنگ باقی مانده تا اولین قطره اضافه به محلول اضافه شود اولین حالت و طنین ماندگار رنگ ارغوانی نشانه رسیدن به نقطه پایانی است.

بعضی از مواد حالت اکسید و یا کاهش نمونه را تشخیص و معلوم می کنند. برای مثال، نشاسته با تشکیل کمپلکس آبی تیره می دهد که می تواند به عنوان علامتی برای حضور اضافه باشد (تغییر رنگ. بی رنگ به آبی)، یا تکمیل یک واکنش که در آن مصرف می شود. (تغییر رنگ: آبی به بی رنگ) مثال دیگری از شناساگر های خاص تیوسیانات است که تشکیل یک کمپلکس محلول قرمز رنگ، با می دهد.

مهمترین خاصیت شناساگر این است که نباید در واکنش احیا رسوب کنند و در حالت اکسایش و کاهش تغییر رنگ متفاوتی از خود نشان دهند...

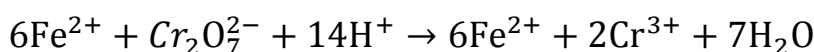
به طور کلی عوامل اکسید کننده برای تیتراکس کردن آنالیت هایی که در حالت احیا خود موجود باشند. استفاده می شود اگر آنالیت در حالت اکسایش باشد می توان آن را به وسیله یک عامل احیا کننده کمکی احیا کرد و سپس با تیتراکس های اکسید کننده تیتراکس کرد.

روش کار

وسایل تیتراسیون : دستگاه پتانسیومتر ، الکتروود مرجع : کالومل اشباع ، الکتروود شناساگر پلاتین ، همزن مغناطیسی و مگنت ، بورت ۵۰ میلی لیتر ، بالن ۱۰۰ میلی لیتری، پیپت حباب دار، بشر ۱۵۰ میلی لیتر ، استوانه مدرج، پایه و گیره بورت، محلول پتاسیم دی کرومات ۰.۰۲ مولار . محلول مجهول آهن(II)، اسید سولفوریک غلیظ

نمونه مجهول حاوی آهن(II) را در بالن ۱۰۰ میلی لیتری با آب مقطر به حجم می رسانیم . ۲۵ میلی لیتر مجهول را با یک پی پت حباب دار در یک بشر ۱۵۰ میلی لیتری منتقل کرده و به آن تقریباً ۵۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه می کنیم و ۹ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ اضافه می کنیم و محلول را به وسیله همزن مغناطیسی هم می زنیم و الکتروود شناساگر و مرجع را درون بشر قرار می دهیم و سپس به وسیله پتاسیم دی کرومات ۰.۰۲ مولار تیتراکس می کنیم . و تغییر پتانسیومتر را از مولتی متر می خوانیم و نمودار پتانسیل را بر حسب حجم نقره نیترات رسم کرده و نقطه هم ارزی را مشخص می کنیم.

معادله واکنش به صورت زیر می باشد:

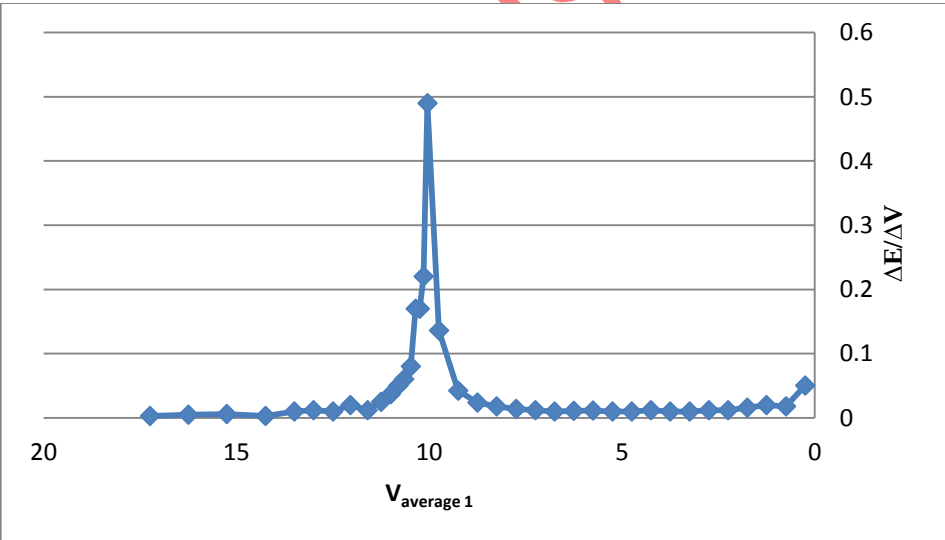
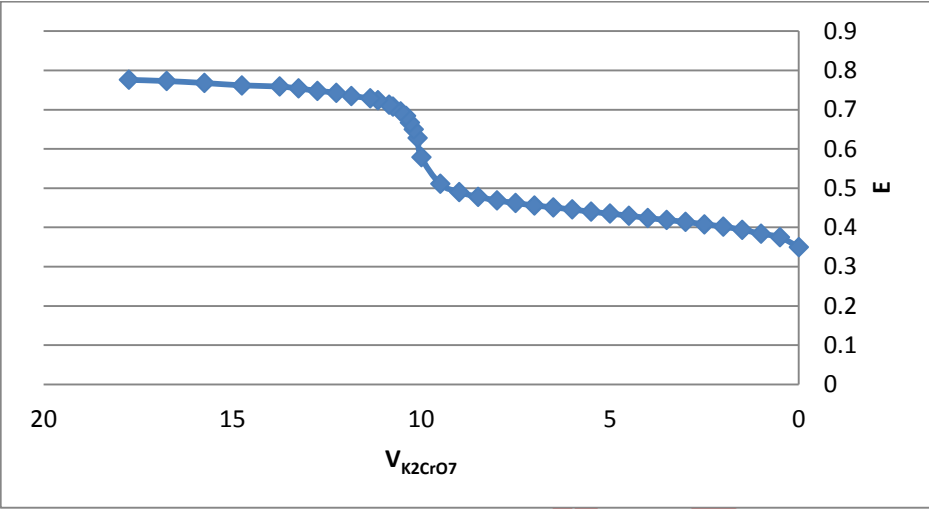


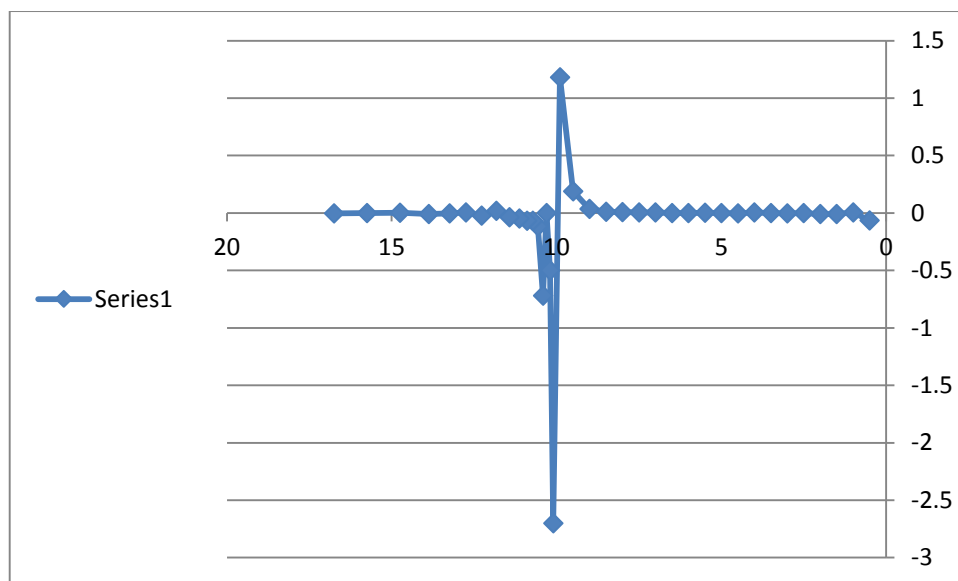
$$0.1N_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = M \times 6 \rightarrow M = 0.017\text{mol/lit}$$

داده های آزمایش:

E	v	$\Delta E / \Delta V$	$V_{\text{average 1}}$	$\frac{\Delta(\Delta E)}{\Delta V}$	$V_{\text{average 2}}$
0.35	0	-	-	-	-
0.375	0.5	0.05	0.25	-	-
0.384	1	0.018	0.75	-0.064	0.5
0.394	1.5	0.02	1.25	0.004	1
0.402	2	0.016	1.75	-0.008	1.5
0.408	2.5	0.012	2.25	-0.008	2
0.414	3	0.012	2.75	2.22E-16	2.5
0.419	3.5	0.01	3.25	-0.004	3
0.424	4	0.01	3.75	0	3.5
0.43	4.5	0.012	4.25	0.004	4
0.435	5	0.01	4.75	-0.004	4.5
0.44	5.5	0.01	5.25	0	5
0.4456	6	0.0112	5.75	0.0024	5.5
0.451	6.5	0.0108	6.25	-0.0008	6
0.456	7	0.01	6.75	-0.0016	6.5
0.462	7.5	0.012	7.25	0.004	7
0.469	8	0.014	7.75	0.004	7.5
0.478	8.5	0.018	8.25	0.008	8
0.49	9	0.024	8.75	0.012	8.5
0.511	9.5	0.042	9.25	0.036	9
0.579	10	0.136	9.75	0.188	9.5
0.628	10.1	0.49	10.05	1.18	9.9
0.65	10.2	0.22	10.15	-2.7	10.1
0.667	10.3	0.17	10.25	-0.5	10.2
0.684	10.4	0.17	10.35	3.03E-14	10.3
0.696	10.55	0.08	10.475	-0.72	10.4125
0.708	10.75	0.06	10.65	-0.11429	10.5625
0.713	10.85	0.05	10.8	-0.06667	10.725
0.724	11.15	0.036667	11	-0.06667	10.9
0.729	11.35	0.025	11.25	-0.04667	11.125
0.735	11.85	0.012	11.6	-0.03714	11.425
0.743	12.25	0.02	12.05	0.017778	11.825
0.748	12.75	0.01	12.5	-0.02222	12.275
0.754	13.25	0.012	13	0.004	12.75
0.759	13.75	0.01	13.5	-0.004	13.25
0.762	14.75	0.003	14.25	-0.00933	13.875
0.768	15.75	0.006	15.25	0.003	14.75

0.773	16.75	0.005	16.25	-0.001	15.75
0.776	17.75	0.003	17.25	-0.002	16.75





محاسبات :

حجم نقطه هم ارزی = ۱۰ ml پتانسیم دی کرومات

$$10\text{ml}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times \frac{0.017\text{mol}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{1000\text{ml}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} \times \frac{6\text{mol}_{\text{Fe}^{2+}}}{1\text{mol}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} \times \frac{1}{0.025\text{L}} = 0.0408 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ Fe}^{2+}$$

نتیجه : استفاده از روش های پتانسیومتری در مقایسه با روش های تیتروسینجی دقیق تر و دارای خطای کمتری می باشد.

منابع :

• دستور کار آزمایشگاه شیمی تجزیه ۲

• [www. Azshimi.ir](http://www.Azshimi.ir)