

مقدمات شیمی تجزیه

هدفهای رفتاری: از فراگیر انتظار می‌رود که بعد از پایان این فصل بتواند:

- ۱- اهمیت شناسایی و تجزیه‌ی مواد را در شیمی توضیح دهد.
- ۲- شیمی تجزیه و روشهای تجزیه را با مثال تشریح نماید.
- ۳- با چند مثال ساده‌ی همراه با محاسبه، کاربرد شیمی تجزیه را توضیح دهد.
- ۴- خطای شخصی و خطای ابزاری را توضیح دهد.

۱-۱- معرفی شیمی تجزیه

بخشی از علم شیمی که با روشهای شناسایی و سنجش مواد شیمیایی سروکار دارد شیمی تجزیه نامیده می‌شود و به پرسشهای زیر پاسخ می‌دهد:

- ۱- چه گونه‌هایی در نمونه وجود دارد؟ (تجزیه‌ی کیفی)^۱
- ۲- چه مقدار از هرگونه وجود دارد؟ (تجزیه‌ی کمی)^۲

یک متخصص شیمی برای شناسایی مواد شیمیایی باید آنها را با استفاده از روشهای مختلف تجزیه کند.

برای اینکه بدانیم چه مقدار هیدروکربن، اکسیدهای نیتروژن و منوکسید کربن در گازهای اگزوز اتومبیل وجود دارد، باید با روشهای تجزیه‌ی شیمیایی آنها را شناسایی و اندازه‌گیری کنیم. این کار برای کنترل میزان آلودگی هوا ضروری است.

^۱— qualitative analysis

^۲— quantitative analysis

۲-۱- روشهای تجزیه‌ی شیمیایی

شیمی تجزیه را می‌توان علم شناسایی و اندازه‌گیری مواد در یک مخلوط و یا شناسایی و اندازه‌گیری عناصر موجود در یک ترکیب شیمیایی خالص، تعریف کرد.

فرایند شناسایی را تجزیه‌ی کیفی و فرایند اندازه‌گیری را تجزیه‌ی کمی می‌گویند. برای مثال، اگر آلودگی آب رودخانه‌ای باعث مرگ ماهیها شود، از تجزیه‌ی کیفی برای شناسایی موادشیمیایی آلوده‌کننده‌ی آب رودخانه استفاده می‌کنند.

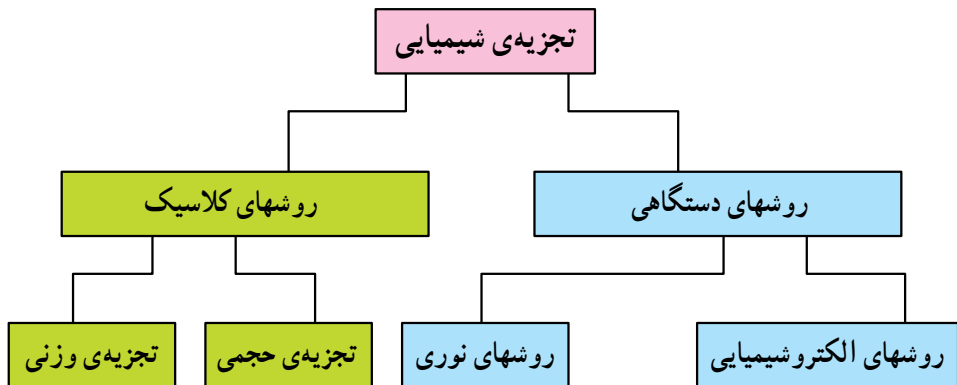
تجزیه‌ی کیفی نشان می‌دهد که آلودگی آب رودخانه، ناشی از وجود ترکیبات عناصری مثل سرب، جیوه یا کادمیم می‌باشد یا به سایر مواد مربوط است.

حال اگر بخواهیم غلظت اجزای آلوده‌کننده‌ی آب رودخانه را تعیین کنیم، برای اندازه‌گیری باید تجزیه‌ی کمی انجام دهیم.

در این کتاب، بیشتر مورد دوم یعنی تجزیه‌ی کمی را بررسی خواهیم کرد.

تقسیم‌بندی روشهای تجزیه‌ای معمولاً بر مبنای خاصیتی است که در فرایند اندازه‌گیری نهایی مبنای قرار می‌گیرد. شکل ۱-۱ این تقسیم‌بندی را نشان می‌دهد.

این روشها شامل روشهای کلاسیک^۱ و روشهای دستگاهی^۲ است.



شکل ۱-۱- روشهای گوناگون تجزیه‌ی شیمیایی

روشهای کلاسیک در تجزیه: این روشها به دو دسته تقسیم می‌شوند: الف - روش تجزیه‌ی

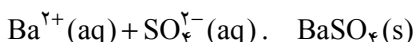
وزنی ب - روش تجزیه‌ی حجمی^۳.

۱- classic method

۲- instrumental method

۳- volumetric method

الف – روش تجزیه‌ی وزنی (گراویمتری):^۱ فرض کنیم که در حجم V از محلولی، جسمی مانند A وجود دارد و منظور اندازه‌گیری آن است. در شرایط مناسب (از قبیل دما) با افزودن مقدار کافی از معرف مناسب، ترکیب A را رسوب می‌دهند (ترکیب شیمیایی رسوب برای آزمایشگر کاملاً مشخص است). مثلاً اگر بخواهند Ba^{2+} را اندازه‌گیری کنند، به محلول مقداری از یونهای SO_4^{2-} مثلاً محلول آمونیوم سولفات می‌افزایند و باریم سولفات را رسوب می‌دهند.



سپس رسوب را (با صاف کردن) از محلول جدا کرده و پس از خشک کردن و احتمالاً کلسینه^۲ نمودن در دمای مشخص وزن می‌کنند و با استفاده از این وزن، مقدار جسم A را که در حجم V محلول نمونه وجود داشته است حساب می‌کنند، پس در این روش جسم A را با وزن کردن اندازه می‌گیریم.

ب – روش تجزیه‌ی حجمی: در این روش به حجم V (حاوی سازنده‌ی A) در شرایط معین از محلول B با غلظت معلوم اضافه می‌کنند و ایجاد واکنشی می‌شود (مثلاً واکنش اسید و باز) فرض کنید معرف B با A طبق واکنش زیر ترکیب می‌گردد:



آنگاه با استفاده از یک شناساگر که نقطه پایان واکنش را تمیز می‌دهد حجم B با غلظت معلوم لازم برای A را مشخص و سپس مقدار A را در حجم V تعیین می‌کنند، چون در این روش با اندازه‌گیری حجم به مقدار A پی برده می‌شود این روش «حجم سنجی» یا «تیتراژ کردن»^۳ نامیده می‌شود.

روشهای دستگاهی: یکی از مهمترین روشهای تجزیه شیمیایی، روشهای تجزیه دستگاهی می‌باشد. در اینجا تجزیه شیمیایی با استفاده از یک دستگاه صورت می‌گیرد. مانند pH متر و...

۱- gravimetric method

۲- منظور از کلسینه نمودن آن است که رسوب را در دمای مشخصی تا رسیدن به وزن ثابت باید حرارت داد که در جریان این عمل ممکن است ماهیت رسوب تغییر نیافته و یا در مواردی دچار تغییر شود، مثلاً وقتی که می‌خواهند یونهای آهن (III) را به صورت وزنی سنجش کنند ابتدا آهن (III) را به صورت هیدروکسید رسوب می‌دهند سپس رسوب هیدروکسید را باید در دمای $900-1100^{\circ}C$ تا رسیدن به وزن ثابت کلسینه نمایند در این شرایط آهن (III) هیدروکسید طبق واکنش زیر تبدیل به آهن (III) اکسید می‌شود.



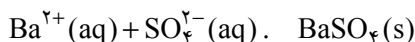
توجه داشته باشید که ماهیت شیمیایی ترکیب کلسینه شده نزد آزمایشگر کاملاً مشخص است.

۳- Titration

که در این روشها نیاز به شناساگر برای تمیز نقطه پایان نمی باشد.

مثالهایی از تجزیه کلاسیک

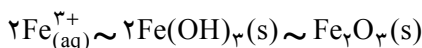
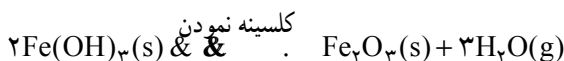
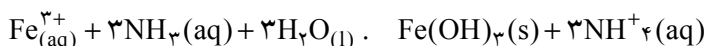
مثال ۱: 20.80° گرم از یک ترکیب شیمیایی دارای یون Ba^{2+} با محلول آمونیوم سولفات 22.30° گرم رسوب باریم سولفات تولید کرده است. درصد یون Ba^{2+} را در این نمونه حساب کنید.



$$\text{درصد } Ba^{2+} \text{ در نمونه} = \frac{\text{وزن باریم سولفات}}{\text{وزن نمونه}} \times \frac{\text{وزن } Ba^{2+}}{\text{وزن باریم سولفات}} \times 100$$

$$= \frac{22.30^\circ g BaSO_4}{20.80^\circ g \text{ نمونه}} \times \frac{137 g Ba^{2+}}{233 g BaSO_4} \times 100 = 65.86\%$$

مثال ۲: به $1/560^\circ$ گرم از یک ترکیب شیمیایی دارای یون Fe^{3+} در شرایط مناسب محلول آمونیاک افزوده و رسوب آهن (III) هیدروکسید را صاف می کنیم و پس از کلسینه نمودن به صورت Fe_2O_3 توزین می کنیم وزن رسوب 800° گرم می باشد درصد آهن را در نمونه حساب کنید؟



$$\text{درصد } Fe^{3+} \text{ در نمونه} = \frac{\text{وزن } Fe_2O_3}{\text{وزن نمونه}} \times \frac{\text{وزن } Fe^{3+}}{\text{وزن } Fe_2O_3} \times 100$$

$$= \frac{1/8 g Fe_2O_3}{1/56 g \text{ نمونه}} \times \frac{2 \times 56 g Fe^{3+}}{160 g Fe_2O_3} \times 100 = 35.89\%$$

۳-۱- خطاها

نتیجه‌ی به دست آمده برای یک آزمایش کمی، همواره با مقداری خطا همراه می‌باشد به‌طوری‌که برای آن می‌توان نوشت :

خطا . مقدار حقیقی = نتیجه‌ی به دست آمده

$$R = E$$

خطاها در شیمی تجزیه به دو دسته تقسیم می‌شوند.

۱- **خطاهای سیستماتیک**^۱ که آنها را خطاهای قابل تعیین نیز می‌نامند.

۲- **خطاهای تصادفی**^۲ که خطاهای غیرقابل تعیین هستند.

۱- **خطاهای سیستماتیک**: اندازه‌ی این خطا در یک آزمایش ثابت است، و بر اثر عوامل خاصی ایجاد می‌شود. لازم نیست که مورد به وجود آورنده‌ی آن مشخص شود. خطای معین موجب می‌شود که نتیجه‌ی تجزیه به طور قابل توجهی بزرگتر یا کوچکتر از مقدار حقیقی شود.

انواع خطاهای سیستماتیک عبارتند از :

الف - خطاهای روشی^۳: این خطا به نوع روش بستگی دارد، مانند حل شدن رسوب (تحت تأثیر OH یون مشترک و...) جذب مواد خارجی و آب به وسیله‌ی رسوب، در روش گراویمتری.

ب - خطاهای دستگاهی^۴: این خطاها در نتیجه‌ی ابزار و مواد به کار برده شده حاصل می‌شوند. مانند صحیح نبودن ترازو یا بورت و نیز وجود ناخالصی در مواد شیمیایی و خطا در استاندارد کردن محلولها و سرانجام اثر مواد شیمیایی بر ظروف شیشه‌ای.

ج - خطاهای شخصی^۵: این نوع خطاها بستگی به نقایص و کم اطلاعی شخص آزمایش‌کننده دارد. مانند عدم قدرت تشخیص بعضی رنگها به دلیل نقص در بینایی، نمونه برداری غلط، کم شستن و یا زیاد شستن رسوب در روش گراویمتری یا سرد نکردن کروزه قبل از وزن کردن.

۲- **خطاهای تصادفی**: این نوع خطاها نتیجه‌ی عواملی هستند که از کنترل شخص آزمایش‌کننده خارج بوده و خطاهای غیرقابل تعیین نیز نامیده می‌شوند. مانند تغییرات دما و فشار هوای آزمایشگاه، آلوده بودن هوای آزمایشگاه به موادی که در آزمایش مورد نظر اثر دارد و ارتعاشات ساختمان در موقع وزن کردن.

۱- Systematic errors

۲- Random errors

۳- Methodic errors

۴- Instrumental and reagent errors

۵- Personal errors

برای اندازه‌گیری مقدار یک جسم، معمولاً برای اطمینان از نتیجه و کم کردن مقدار خطا، چند مرتبه آزمایش را تکرار کرده و چند جواب به دست می‌آورند. سپس میانگین آنها را پیدا می‌کنند.

الف – میانگین^۱: وقتی یک تجزیه‌گر چندین نتیجه برای یک آزمایش با یک روش به دست می‌آورد، جوابها به دلیل وجود خطای یکسان نیستند.

مسئله بعدی این است که کدام یک از این پاسخها را می‌توان به عنوان بهترین پاسخ انتخاب کرد. نزدیکترین جواب به مقدار واقعی در یک سری اندازه‌گیری عبارت از میانگین می‌باشد که آن را میانگین حسابی نیز می‌نامند و با حرف m نشان می‌دهند.

مقدار آن برابر با حاصل جمع جوابها تقسیم بر تعداد آنها است. یعنی :

$$m = \frac{\text{مجموع جوابها}}{\text{تعداد آنها}} = \frac{\sum x}{n}$$

ب – صحت^۲: صحت عبارت از تفاوت بین مقدار حقیقی، .، و مقدار محاسبه شده، R، می‌باشد، و مقدار آن به خطای سیستماتیک بستگی دارد. بنابراین، صحت یک روش را وقتی می‌توان محاسبه کرد که مقدار واقعی آن معلوم^۲ باشد. بنابراین، مقدار صحت که آن را **خطای مطلق^۳** نیز می‌نامند، برابر : $E = R - .$ می‌باشد، که، E، خطای مطلق است.

گاهی این مقدار را برحسب درصد، محاسبه کرده و آن را خطای نسبی می‌نامند. یعنی :

$$\text{خطای نسبی} = \frac{E}{.} \times 100$$

۱- Average

۲- Absolute error

۳- یعنی درمورد آزمایش با محلول استاندارد.

تمرین

- ۱- سه نمونه از کاربردهای شیمی تجزیه را بیان کنید.
- ۲- با دو مثال اهمیت شیمی تجزیه را توضیح دهید.
- ۳- مراحل مختلف تجزیه‌ی شیمیایی را تشریح نمایید.
- ۴- مقدار اضافی از محلول نقره نیترات به $50/0 \text{ mL}$ از محلول نمونه‌ای حاوی یون کلرید، Cl^- ، اضافه می‌شود. رسوب سفید نقره کلرید را بعد از صاف و خشک کردن وزن می‌کنند. وزن رسوب برابر $5872/0$ گرم است. غلظت یون کلرید را در محلول فوق به دست آورید.
- ۵- اختلاف بین موارد زیر را تشریح نمایید.
 - الف - خطای مطلق و خطای نسبی
 - ب - میانگین و صحّت
- ۶- کدام نوع خطا، تصادفی یا سیستماتیک، می‌تواند با گرفتن میانگین از نتایج بدست آمده، کاسته شود؟

پاسخ: خطاهای تصادفی می‌توانند با گرفتن میانگین کاسته شوند، زیرا بعضی اندازه‌گیریها پایین‌تر و بقیه بالاتر هستند و مقادیر کم و زیاد به هنگام گرفتن میانگین حذف خواهند شد.

خطاهای سیستماتیک با گرفتن میانگین تغییر نمی‌یابند زیرا اگر فرآیندی مزاحم باعث نتیجه‌ای پایین‌تر شود آنگاه هیچ میزان تکرار، نتیجه بالاتری را بدست نخواهد داد.