

* الکترودهای مرجع:

۱- الکتروده استاندارد و نرمال هیدروژن (SHE, NHE)

۲- الکتروده کالومل:

۳- الکتروده نقره-نقره کلرید:

* الکترودهای شناساگر (نوع اول، دوم، سوم و چهارم):

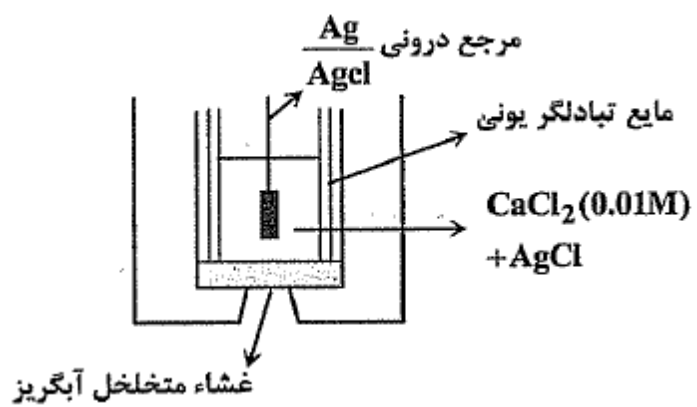
الکترودهای غشایی:

۱- الکترودهای شیشه:

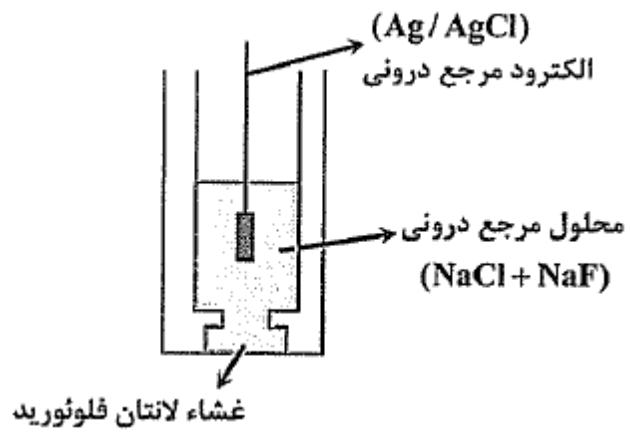
خطای قلیایی و اسیدی در الکتروود شیشه:

۲- الکتروود کین-هیدروژن:

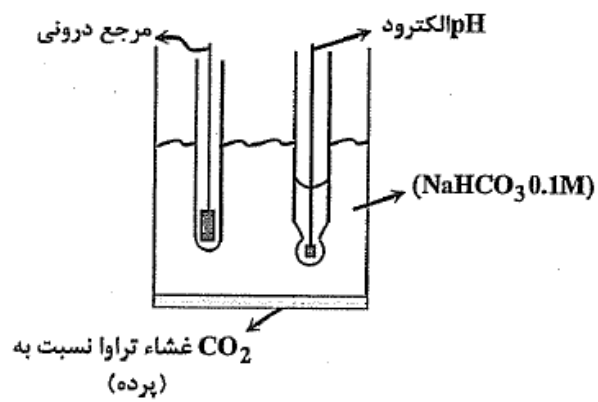
۳- الکتروود با غشای مایع:



۴- الکتروود با غشای حالت جامد:



۵- الکتروودهای حساس به گاز:



مثال: 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 $\frac{\text{NO}_3^-}{\text{NO}_3^-}$ کدام است؟

(۱) $0/5 \times 10^{-3}$ (۲) 2×10^{-3} (۳) 4×10^{-3} (۴) $3/2$

مثال: برای اندازه‌گیری غلظت F^- در محلولی با $\text{pH} = 10/5$ که در آن غلظت F^- برابر $2/5 \times 10^{-4}$ است، از الکتروود F^- ای استفاده شد که

مقدار ضریب برگزیدگی آن $0/6 = \frac{\text{F}^-}{\text{OH}^-}$ 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) $0/205\text{V}$

مثال: یک الکتروود غشایی حساس به یون نیترات، غلظت این یون را در حضور یون نیتریت با غلظتی ۲۰ برابر بیشتر، با خطای ۲٪ اندازه می‌گیرد. ضریب گزینش‌پذیری (selectivity coefficient) این الکتروود در برابر یون نیتریت برابر است با: (سراسری ۸۲)

$$K_{\text{sel}}^{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-} = 2 \times 10^{-2} \quad (2)$$

$$K_{\text{sel}}^{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-} = 1 \times 10^{-3} \quad (1)$$

$$K_{\text{sel}}^{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-} = 5 \times 10^{-3} \quad (4)$$

$$K_{\text{sel}}^{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-} = 2 \times 10^{-3} \quad (3)$$

مثال: هرگاه الکتروود انتخاب‌گر یون F^- نسبت به OH^- دارای ضریب انتخاب‌گری $K_{\text{F,OH}^-} = 0/9$ باشد، در یک محلول $1/0 \times 10^{-3} \text{ M}$ فلوراید در $\text{pH} = 12/0$ چند میلی‌ولت خطا در اندازه‌گیری پتانسیل ایجاد می‌شود؟ ($\log(9) = 0/95$) (سراسری ۸۵)

$$59 \text{ mV} \quad (4)$$

$$56 \text{ mV} \quad (3)$$

$$29 \text{ mV} \quad (2)$$

$$28 \text{ mV} \quad (1)$$

مثال: یک الکتروود غشایی حساس به یون منیزیم، غلظت Mg^{2+} را در محلول حاوی یون Ca^{2+} با غلظت ۵۰ برابر غلظت Mg^{2+} ، با خطای ۵ درصد اندازه می‌گیرد. مقدار ضریب برگزیدگی $K_{\text{sel}}^{\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}}$ برابر است با: (سراسری ۸۶)

$$5 \times 10^{-3} \quad (4)$$

$$10^{-3} \quad (3)$$

$$5 \times 10^{-4} \quad (2)$$

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

روش افزایش استاندارد:

مثال: پتانسیل یک الکتروود غشائی حساس به Pb^{2+} در 20 میلی لیتر از محلول Pb^{2+} نسبت به S.C.E مقدار $0/280$ ولت می باشد. اگر با افزایش 2ml 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؟

$4/62 \times 10^{-4}\text{ M}$ (۴)

$5/71 \times 10^{-5}\text{ M}$ (۳)

$7/15 \times 10^{-5}\text{ M}$ (۲)

$6/24 \times 10^{-4}\text{ M}$ (۱)

مراحل تیتراسیون در روش پتانسیومتری:

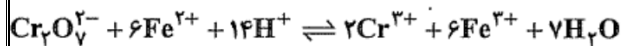
الف) قبل از شروع تیتراسیون

ب) قبل از نقطه هم ارزی

پ) در نقطه هم ارزی

ت) بعد از نقطه هم ارزی

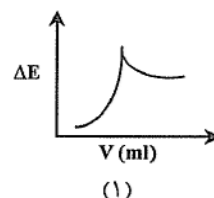
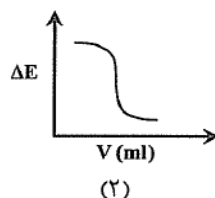
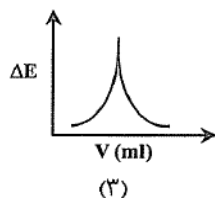
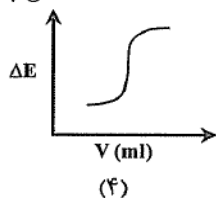
مثال: تیتراسیون Fe^{2+} با $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ را در محیط اسیدی در نظر بگیرید که واکنش کلی آن به صورت مقابل می‌باشد.



مثال: شکل منحنی تیتراسیون محلول وانادات VO_2^+ توسط محلول استاندارد Ti^{3+} در حضور جریان صفر و با استفاده از یک الکتروود

$$E^\circ \frac{\text{VO}_2^+}{\text{VO}^{2+}} = 1.0 \text{ V} \quad ; \quad E^\circ \frac{\text{TiO}^{2+}}{\text{Ti}^{3+}} = 0.1 \text{ V}$$

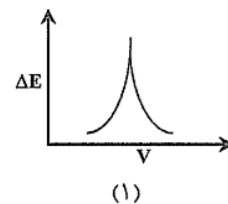
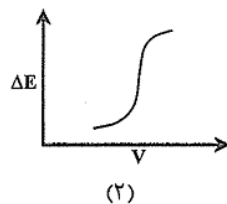
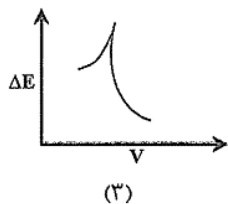
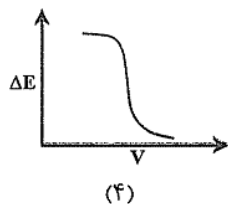
شناساگر کدام است؟



مثال: شکل منحنی تیتراسیون محلول $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ توسط I^- در حالت عبور اندکی جریان و استفاده از یک الکتروود شناساگر قطبی‌شده و یک

$$E^\circ \frac{\text{I}_2}{\text{I}^-} = 0.6 \text{ V} \quad (\eta_t = 0.0 \text{ V}) \quad ; \quad E^\circ \frac{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}{\text{S}_2\text{O}_4^{2-}} = 0.1 \text{ V} \quad (\eta_t = 0.0 \text{ V})$$

الکتروود شاهد، به چه صورتی خواهد بود؟



پتانسیومتری در حضور جریان صفر توسط دو الکتروود شناساگر با جنس یا سطح مقطع متفاوت:

الف) حالتی که آنالیت و تیتранت هر دو به سیستم برگشت پذیرند.

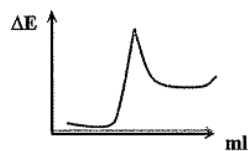
ب) حالتی که یکی از گونه ها (آنالیت یا تیتранت) دارای سیستم برگشت پذیر بوده و دیگری برگشت ناپذیر است.

ج) در حالتی که هم آنالیت و هم تیتранت دارای سیستم برگشت ناپذیراند.

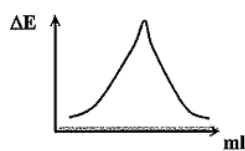
(سراسری ۸۱)

مثال: منحنی تیتراسیون پتانسیومتری محلولی از I_3^- بوسیله As^{3+} با استفاده از دو الکترود Pt شناساگر کدام است؟

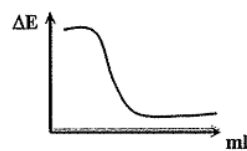
سیستم کند: As^{5+}/As^{3+} و سیستم تند: I_3^-/I^-



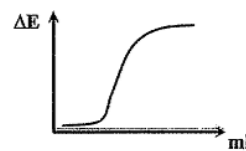
(۴)



(۳)



(۲)



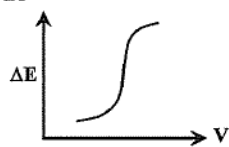
(۱)

مثال: نمودار مربوط به تیتراسیون پتانسیومتری $Sb(III)$ توسط محلول استاندارد Br_2 با استفاده از دو الکترود شناساگر با مساحت سطح

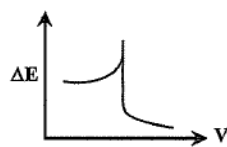
متفاوت و در حضور جریان صفر کدام گزینه است؟

برگشت پذیر $E^\circ_{Br_2/Br^-} = 1.09V$

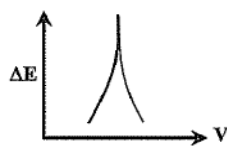
برگشت ناپذیر $E^\circ_{Sb(V)/Sb(III)} = 0.5V$ ($\eta_t = 0.5V$)



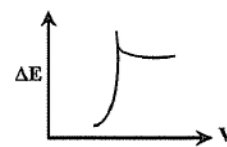
(۴)



(۳)



(۲)



(۱)

(سراسری ۸۱)

مثال: پتانسیل الکترود شیشه ناشی از کدام موارد است؟

(۲) پتانسیل نامتقارن و پتانسیل اتصال مایع

(۴) پتانسیل اتصال مایع و الکترود کالومل

(۱) پتانسیل اتصال مایع

(۳) اختلاف پتانسیل مرزی بین دو طرف غشاء شیشه

(سراسری ۸۸)

مثال: کدام الکترودها (به ترتیب) گزینش پذیرترین - بیشترین گستره‌ی غلظت خطی را دارند؟

(۲) الکترود یون گزین K^+ - الکترود شیشه H^+

(۴) الکترود شیشه H^+ - الکترود یون گزین K^+

(۱) الکترود شیشه H^+ - الکترود شیشه H^+

(۳) الکترود یون گزین K^+ - الکترود یون گزین K^+

مثال: پتانسیل واقعی یک سل شامل الکتروود شیشه (با مقاومت درونی $100\text{M}\Omega$) و الکتروود کالومل برابر $1/100$ ولت است. در صورتی که از یک ولت متر با مقاومت درونی $400\text{M}\Omega$ استفاده شود، خطای نسبی در محاسبه پتانسیل کدام است؟ ($E_{\text{SCE}}^{\circ} = 0/242\text{V}$) (سراسری ۸۷)

(۴) $+20\%$

(۳) $+10\%$

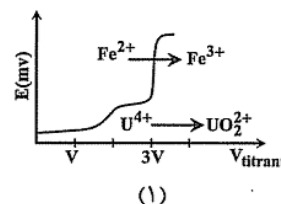
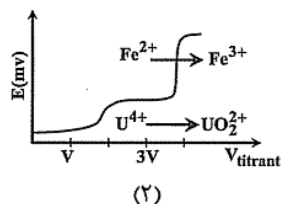
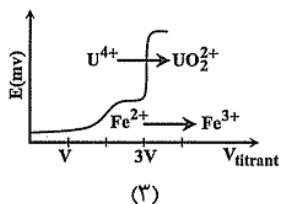
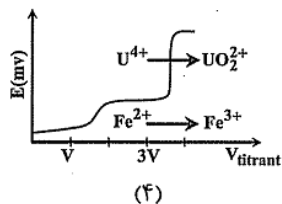
(۲) -10%

(۱) -20%

مثال: مخلوطی از یک میلی مول آهن (III) و یک میلی مول اورانیوم (IV) را در حضور سولفوریک اسید یک فرمال با پتاسیم پرمنگنات به طریق پتانسیل سنجی تیترو می کنیم. کدام منحنی تیتراسیون به دست می آید؟

(سراسری ۷۸)

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} = 1/51, E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0/68, E_{\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}}^{\circ} = 0/334$$



مثال: ثابت تعادل و پتانسیل نقطه اکی والان تیتراسیون Sn^{2+} و Ti^{2+} با کدام یک از موارد مطابقت دارد؟

(سراسری ۷۷)

$$E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}}^{\circ} = -0/369$$

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} = 0/140$$

$$E_{\text{eq}} = -0/076, K = 4/7 \times 10^{8/5} \quad (2)$$

$$E_{\text{eq}} = -0/029, K = 1/5 \times 10^{17} \quad (1)$$

$$E_{\text{eq}} = -0/114, K = 4/7 \times 10^{3/4} \quad (4)$$

$$E_{\text{eq}} = -0/369, K = 1/5 \times 10^{8/5} \quad (3)$$

مثال: الکترودهای شیشه یکی از مهمترین الکترودهایی است که برای اندازه گیری pH و سایر کاتیونها به کار می رود. در مورد مشخصات آن می توان چنین گفت:

(سراسری ۷۹)

(۱) الکترودهای شیشه اختصاصی می توان ساخت که کاتیونهای دوظرفیتی را نیز اندازه گیری کند.

(۲) پتانسیل اتصال مایع چندان نقشی ندارد.

(۳) پتانسیل الکترودهای شیشه به کندی تثبیت می شود.

(۴) در محیطهای اسیدی قوی و قلیایی قوی، اندازه گیری pH با خطا روبرو است.

مثال: موقعی که یون Fe^{2+} در محیط اسیدی با یون دی کرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) تیترو می‌شود پتانسیل محلول در نقطه اکی‌والان برابر است با: (سراسری ۸۳)

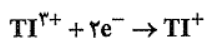
$$E = \frac{6E_{Fe}^{\circ} + E_{Cr}^{\circ}}{7} - \frac{0.059}{7} \log \left\{ \frac{[H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \right\} \quad (2)$$

$$E = \frac{E_{Fe}^{\circ} + 6E_{Cr}^{\circ}}{6} - \frac{0.059}{6} \log \left\{ \frac{[Cr^{3+}]}{[H^+]^{14}} \right\} \quad (1)$$

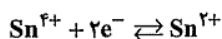
$$E = \frac{E_{Fe}^{\circ} + 6E_{Cr}^{\circ}}{7} - \frac{0.059}{7} \log \left\{ \frac{1}{[H^+]^{14}} \right\} \quad (4)$$

$$E = \frac{E_{Fe}^{\circ} + 6E_{Cr}^{\circ}}{7} - \frac{0.059}{7} \log \left\{ \frac{[Cr^{3+}]^2}{[H^+]^{14}} \right\} \quad (3)$$

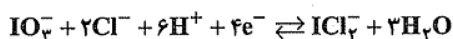
مثال: در تیتراسیون پتانسیومتری ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول حاوی Sn^{2+} و Tl^{3+} با محلول IO_3^- ۰/۰۱۰۰M در ۰/۱۰M HCl، پتانسیل نقطه اکی‌والان اول نسبت به SCE چه قدر می‌باشد؟ ($E_{SCE} = 0.241$) (سراسری ۸۴)



$$E^{\circ} = +0.777V$$



$$E^{\circ} = +0.1397V$$



$$E^{\circ} = 1.247V$$

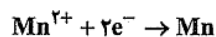
ولت ۰/۶۳۲ (۴)

ولت ۰/۸۳۹ (۳)

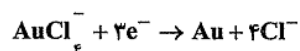
ولت ۰/۴۱۵ (۲)

ولت ۰/۲۱۴ (۱)

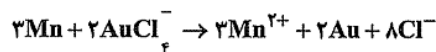
مثال: با توجه به نیمه واکنش‌های زیر:



$$E^{\circ} = -1.18V$$



$$E^{\circ} = 1.00V$$



پتانسیل استاندارد سل برای واکنش:

(سراسری ۸۸)

چقدر است؟

۲/۱۸ (۴)

۰/۱۸ (۳)

-۰/۱۸ (۲)

-۲/۱۸ (۱)