



الكيمياء التحليلية (I)

كلية التربية
شعبة الكيمياء
الفرقة الثالثة
القائم بالتدريس
د. إكرام محمد ربيع

الباب الأول

" أساسيات التحليل الحجمي "

Principles of Volumetric Analysis

التحليل الحجمي بالمعايرة : Titrimetric

المعايرة عملية سريعة تعتمد أساساً على قياس حجم المحلول القياسي المستخدم أو تحديده . ومن معرفة هذا الحجم أو تحديده وحجم المحلول القياسي المستعمل بالضبط وتركيزه يصبح بالإمكان حساب وزن المادة أو النموذج بمساعدة القوانين الكيميائية . تتم عملية المعايرة بأن يضاف أحد المحولين من أنبوب مدرج يسمى السحاحة إلى ورق صغير يحتوي على حجم معين ومقاس بدقة باستعمال الماصة Pipette من محلول المادة الأخرى وتستمر هذه الإضافة - المعايرة titration - حتى إتمام التفاعل بينهما .

شروط عملية التحليل الحجمي :

- 1- يجب أن تمثل العملية تفاعلاً بسيطاً يمكن أن يعبر عنه بمعادلة كيميائية متكافئة Stoichiometry or Equivalent proportion دون أن يكون هناك تفاعل جانبي بين الدليل والمادة المجهولة .
- 2- يجب أن يحدث التفاعل ويجري بسرعة كبيرة وبعبكسه فإن عملية المعايرة ستستهلك وقتاً طويلاً . وما من شك بأن معظم التفاعلات الأيونية تحقق هذا الشرط .
- 3- يجب أن يكون للتفاعل نقطة انتهاء واضحة - تغيير ملحوظ في بعض الصفات الفيزيائية أو الكيميائية للمحلول - أو أن يتوفر دليل يظهر هذه النقطة إظهاراً متميزاً نتيجة تغير لونه .
- 4- أن يستمر التفاعل إلى نهايته .

الأدوات المستخدمة في التحليل الحجمي : -

أولاً: الأدوات: السحاحات **Burettes** والماصات **Pipettes** علي اختلاف أحجامها ، ودوارق القياس **Measuring or Volumetric flasks** واسطوانات القياس المدرجة **Measuring cylinders** فضلاً عن عديد من الأدوات الأخرى اللازمة لإجراء التحليل الحجمي والوزني .

ثانياً: الأدلة لمعرفة نقطة انتهاء التفاعل .

ثالثاً: المواد الكيميائية تكون عالية النقاوة وتتصف بمميزات تؤهلها للاستخدام في تحضير المحاليل القياسية .

المحاليل القياسية : Standard solutions

تعرف بأنها محاليل يحتوي الحجم المعين منها علي وزن معين من المادة المذابة . وهكذا تكون هذه المحاليل ذات درجة تركيز معلومة ودقيقة بالضبط وتحضر المحاليل ذات التراكيز الثابتة كما يلي :

- بإذابة وزن مضبوط بدقة من مادة تكون علي درجة عالية من النقاوة والثبات ، وتسمى بالمادة القياسية الأولية **Primary standard substance** في حجم معين لتعطي التركيز اللازم بالضبط .

شروط المادة القياسية الأولية : -

1- ذات تركيب معروف ، ويسهل الحصول عليها بدرجة عالية من النقاوة (99 %) أو مكن السهل تنقيتها بعد الكشف أو معرفة الشوائب التي ينبغي أن لا تتجاوز 0.2 % كما يسهل تجفيفها ($110 - 120 \text{ C}^\circ$) وحفظها في حالة نقية . ومن الصعب أن تتوفر هذه المميزات في المواد المائية

- 2- أن تكون المادة غير متميعة **Non hydroscopic** كما يجب أن لا تكون قابلة لأي تغير فيها في أثناء عملية الوزن .
- 3- يجب أن يكون وزنها المكافئ كبيراً حتى تصبح أخطاء الوزن في حدود الإهمال .
- 4- يجب أن تكون المادة سهلة الذوبان في الماء تحت الظروف التي تستعمل فيها .
- 5- أن يكون التفاعل مع المادة القياسية من التفاعلات التي تظهر تماماً عند نقطة التكافؤ وأن يتم بسرعة .
- 6- يجب أن لا يكون محلول المادة القياسية الأولية ملوناً قبل انتهاء عملية المعايرة أو بعدها . منعاً لتداخل لونها مع لون الدليل المستعمل لإيجاد نقطة انتهاء التفاعل .
- 7- يجب أن لا تتأثر بالضوء ودرجات الحرارة والغبار والمواد العضوية .

المواد القياسية في التحليل الحجمي :

1- تفاعلات التعادل :-

كاربونات الصوديوم Na_2CO_3 ، والبوراكس $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ،
 وفتالات البوتاسيوم الحامضية $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ ، حامض الهيدروكلوريك HCl ،
 يوديدات البوتاسيوم الحامضية KHIO_3 ، حامض السكسينيك $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ،
 حامض البنزويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ، حامض الفورميك CH_2O_2 ،
 حامض الأوكزاليك $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

2- تفاعلات الأوسدة والاختزال :-

ثنائي كرومات البوتاسيوم $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ، برومات البوتاسيوم KBrO_3 ،
 أيودات البوتاسيوم KIO_3 ، أيودات البوتاسيوم الحامضية KHIO_3 ، اليود ،
 لوكزالات الصوديوم $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

3- تفاعلات الترسيب :-

الفضة Ag ، نترات الفضة $AgNO_3$ ، نترات الزئبق $HgNO_3$ ، كلوريد البوتاسيوم KCl .

الحسابات :- Calculation

تقدر كتلة المادة عادة بالوحدات المترية مثل الكيلوجرام (Kg) والجرام (g) ، الميلجرام (mg) ، والميكروجرام (μg) ، والنانوجرام (ng) أو البيكوجرام (Pg) والعلاقة بين هذه الوحدات هي :
(جم = 10^3 ملجم = 10^6 مايكروجرام = 10^9 نانوجرام = 10^{12} بيكوجرام)

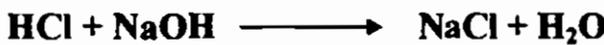
غير أننا لأغراض الحسابات الكيميائية نفضل استخدام الوحدات التي تعبر عن العلاقات الوزنية أو نسب الإتحاد الكيميائية بين المواد المتفاعلة بدلالة أعداد صحيحة صغيرة . لهذا السبب تستعمل كل من المولارية **Molarity** والعيارية **Normality** بوصفها وحدات للتركيز في الحسابات الحجمية . باستخدام المكافئات والأوزان المكافئة **Equivalent weights** ، بدلاً من المولات وأوزان الصيغة **Formula weights** .

الوزن المكافئ : Equivalent weight

1- الوزن المكافئ في تفاعلات التعادل :

Equivalent weight in neutralization reactions

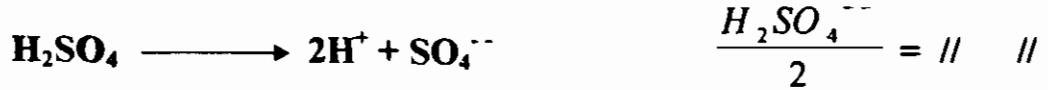
يمكن تمثيل تعادل الحامض مع القاعدة أو القاعدة مع الحامض بالمعادلة التالية :



ويمكن تعريف الوزن المكافئ للمادة في تفاعلات التعادل بأنه وزن المادة التي تنتج أو تتفاعل أو تكافئ كيميائياً بروتوناً واحداً (H^+) في ذلك التفاعل .

الوزن المكافئ للحامض :

هو وزن الحامض الذي ينتج جراماً نرياً واحداً من أيون الهيدروجين (بروتون واحد) كما في الأمثلة التالية :



إن الوزن المكافئ لحامض أحادي القاعدية مثل حامض HCl ، CH_3COOH ، HClO_4 ، HNO_3 ، HBr يكون وزنه الجزيئي نفسه ، بحيث أن كل جزيئة من هذه الأحماض ينتج بروتوناً واحداً (H^+) في تفاعل التعادل ، ويكون الوزن المكافئ لحامض ثنائي القاعدية مثل حامض الكبريتيك أو حامض الأكساليك نصف وزنه الجزيئي . كما أن الوزن المكافئ لحامض ثلاثي القاعدية يساوي ثلث وزنه الجزيئي .

الوزن المكافئ للقاعدة :

يعرف الوزن المكافئ للقاعدة بأنه الوزن الذي ينتج جرام - أيون من الهيدروكسيد (OH^-) . وبالرغم من أن هذا التعريف واف للقواعد مثل KOH ، NaOH ، Ca(OH)_2 ، Ba(OH)_2 ، Fe(OH)_3 ، Al(OH)_3 الخ

كم في جدول الوزن المكافئ للأحماض والقواعد .

الوزن المكافئ للأحماض والقواعد

المعادلة الكيميائية	المادة	الوزن المكافئ
		* الأحماض :
$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	HCl	الوزن الجزيئي للمادة
$\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{I}^-$	HI	الوزن الجزيئي
$\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	HNO ₃	الوزن الجزيئي
$\text{HClO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}_4^-$	HClO ₄	الوزن الجزيئي
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	CH ₃ COOH	الوزن الجزيئي
$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	H ₂ SO ₄	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	H ₂ C ₂ O ₄	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	H ₃ PO ₄	الوزن الجزيئي
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	H ₃ PO ₄	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	H ₃ PO ₄	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{3}$
		* القواعد :
$\text{Na}^+ \text{OH}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+$	NaOH	الوزن الجزيئي
$\text{K}^+ \text{OH}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{K}^+$	KOH	الوزن الجزيئي
$\text{Ba}^{2+} (\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ba}^{2+}$	Ba(OH) ₂	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$
$\text{Al}^{3+} (\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \longrightarrow 3\text{H}_2\text{O} + \text{Al}^{3+}$	Al(OH) ₃	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{3}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ \longrightarrow 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{Fe}^{3+}$	Fe ₂ O ₃	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{6}$

الوزن المكافئ للأملاح القاعدية :

هو الوزن الذي يتفاعل مع بروتون واحد كما مبين في الجدول .

الوزن المكافئ للأملاح الحامضية :

هو الوزن الذي يحرر أو يكتسب بروتوناً واحد أو يحرر مادة ما تتحد مع بروتون واحد كما واضح في الجدول .

الوزن المكافئ للأملاح القاعدية والحامضية

المعادلة الكيميائية	المادة	الوزن المكافئ
		* الأملاح القاعدية :
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}^+\text{Cl}^- \longrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$	Na_2CO_3	الوزن الجزيئي
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+\text{Cl}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaCl}$	Na_2CO_3	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{H}^+\text{Cl}^- + 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaCl} + 4\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$
$\text{HCN} + \text{H}^+\text{Cl}^- \longrightarrow \text{HCN} + \text{KCl}$	KCN	الوزن الجزيئي
		* الأملاح الحامضية :
$\text{KHSO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{K}^+ + \text{SO}_4^{-2}$	KHSO_4	الوزن الجزيئي
$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{K}^+\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{-2}$	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_3$	الوزن الجزيئي
$\text{KH}(\text{IO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{K}^+ + 2\text{IO}_3^-$	$\text{KH}(\text{IO}_3)_2$	الوزن الجزيئي

الأوزان المكافئة للعوامل المؤكسدة والمختزلة :

يعرف الوزن المكافئ للعامل المؤكسد أو المختزل بأنه الوزن الذي يكتسب أو يحرر إلكترونات واحداً أو الذي يعاني تغيراً بعدد التأكسد **Oxidation number** مقداره واحد .

ويمكن حساب الوزن المكافئ للعامل المؤكسد أو المختزل كما يلي :

1- بتقسيم الوزن الجزيئي للمادة علي التغير الكلي في عدد التأكسد الحادث في عملية التأكسد - الاختزال .

2- بتقسيم الوزن الجزيئي للمادة علي عدد الإلكترونات المكتسبة أو المفقودة في أثناء تفاعل مول واحد من المادة .

تكون قيمة الوزن المكافئ المعامل المؤكسد أو المختزل غير ثابتة وتعتمد علي نوعية التفاعل الحاصل كما هو مبين في الأمثلة الآتية :

2- الوزن المكافئ في تفاعلات الترسيب وتكوين المعقدات :

إن الوزن المكافئ للمادة في تفاعلات الترسيب أو تكوين المعقدات هو الوزن الذي يحرر أو يتفاعل أو يكافئ كيميائياً جراماً نرياً واحداً من أيون موجب أحادي التكافؤ أو نصف جرام ذري من أيون موجب ثنائي التكافؤ أو ثلث جرام ذري من أيون موجب ثلاثي التكافؤ ،،،، أما الوزن المكافئ للملح في تفاعل الترسيب فهو الوزن الجزيئي الجرامي لذلك الملح مقسوماً علي تكافؤ الأيون المتفاعل كما هو واضح في الجدول التالي :

الجدول (3) الوزن المكافئ للمواد في تفاعلات الترسيب وتكوين المعقدات

المعادلة الكيميائية	المادة	الوزن المكافئ
$\text{Ag NO}_3 \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$	AgNO_3	وزن الجزيئي
$\text{K}^+ \text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl} + \text{K}^+$	KCl	الوزن الجزيئي
$\text{K}^+ \text{Br}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgBr} + \text{K}^+$	KBr	الوزن الجزيئي
$\text{K}^+ \text{I}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgI} + \text{K}^+$	KI	الوزن الجزيئي
$\text{K}^+ \text{SCN}^- + \text{Ag}^+ \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{AgSCN} + \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$	KSCN	الوزن الجزيئي
$\text{Co}^{2+} + 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 2\text{SCN}^- \rightarrow [\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{SCN})_2$	Co	$\frac{\text{الوزن الذري}}{2}$
$\text{Ni}^{2+} + 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 2\text{SCN}^- \rightarrow [\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{SCN})_2$	Ni	$\frac{\text{الوزن الذري}}{2}$
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_2$	HgCl_2	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{HgBr}_2$	HgBr_2	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} + 4\text{NH}_3$	Ni	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$

طرق التعبير عن تراكيز المحاليل المستخدمة في التحليل والحسابات
الكيميائية المتعلقة بالتحليل الحجمي .

Methods Expressing Analytical Concentration and Volumetric Analysis

• يمكن التعبير عن تراكيز المحاليل كما يلي :

1- العيارية : Normality

ويرمز إليها بالحرف (N) وتعرف بأنها عدد المكافئات الجرامية
Number of gram equivalent من المذاب في لتر من المحلول ، وهذا يعني أن
المحلول العياري لمادة ما هو اللتر الواحد من المحلول يحتوي علي وزن مكافئ واحد
منها . فالمحلول العياري لهيدروكسيد الصوديوم هو المحلول الذي يحتوي اللتر الواحد
منه علي 40 جم من NaOH .

وتستعمل العلاقات الرياضية الآتية في الحسابات :

وزن المذاب بالجرامات

عدد المكافئات الجرامية =

الوزن المكافئ الجرامي

$N =$ عدد المكافئات الجرامية / لتر .

وزن المذاب بالجرامات

/ لتر

الوزن المكافئ الجرامي

أو أن وزن المذاب / لتر = العيارية × الوزن المكافئ

مثال (1)

ما عدد المكافئات الجرامية لحمض الكبريتيك الذي يحتوي اللتر من محلوله علي 98 جم منه ؟
الحل :

$$\frac{98}{49} = \frac{\text{وزن المذاب بالجرامات}}{\text{الوزن المكافئ الجرامي}} = \text{عدد المكافئات الجرامية}$$

$$= 2 \text{ مكافئ جرامي}$$

مثال (2)

ما عيارية حامض الهيدروكلوريك الذي يحتوي اللتر الواحد من محلوله علي 37.4 جم من غاز HCl ؟
الحل :

$$\frac{37.4}{36.5} = \frac{\text{وزن المادة المذابة في اللتر}}{\text{الوزن المكافئ}} = N$$

$$= 1.024 \text{ جرام مكافئ / لتر}$$

مثال (3)

ما عيارية محلول حجمه 500 مل من NaOH يحتوي علي 20 جم من القاعدة ؟
الحل :

$$1 \text{ عياري} = \frac{2 \times 20}{40} = \text{ لتر} / \frac{\text{وزن المذاب بالجرامات}}{\text{الوزن المكافئ الجرامي}} = N$$

مثال (4)

ما عيارية محلول يحتوي علي عدد 3 من المكافئات الجرامية لمادة ما في اللتر الواحد منه ؟
الحل :

$$\frac{3}{1} = \frac{\text{عدد المكافئات الجرامية}}{\text{عدد الأتار حجم المذيب}} = N$$

$$= 3 \text{ جرام مكافئ} / \text{ لتر}$$

مثال (5)

ما عدد جرامات نترات الفضة اللازمة لتحضير 50 سم³ من محلولها الذي درجة تركيزه 0.125 N ؟
الحل :

$$\frac{100}{\text{الحجم}} \times \frac{\text{الوزن}}{\text{الوزن المكافئ}} = N$$

$$\frac{500 \times 169.9 \times 0.125}{1000} = \frac{N \times \text{الوزن المكافئ} \times \text{الحجم}}{1000} = \text{الوزن}$$

= 10.62 جرام

وعموماً يمكن حساب العيارية كما يلي :

$$\frac{\text{وزن المادة}}{\text{الوزن المكافئ}} \times \frac{1000 \text{ سم}^2}{\text{حجم المحلول بالسـم}^2} = N$$

ومن تعريف العيارية نستنتج أن أي حجم من أي محلول يكافئ كيميائياً نفس الحجم من أي محلول يتفاعل معه مادامت قوتا المحلول العياريتان متساويتين . لأن الأوزان المكافئة للمواد متكافئة كيميائياً . فعندما يتعادل V_1 مل من محلول ما عياريته N_1 مع V_2 مل من محلول آخر عياريته N_2 فإن عدد المكافئات الجرامية أو المللجرامية المذابة في كل من الحجمين متساوي وتكون :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

2 - المولارية : Molarity (M)

تعرف مولارية المحلول بأنها عدد الأوزان الجزيئية moles الجرامية من المادة المذابة في لتر واحد . ويسمى المحلول بالمولاري **Molar solution** إذا كان اللتر الواحد منه محتوياً علي وزن جزيئي جرامي واحد من المادة

$$\frac{\text{وزن المادة}}{\text{وزنها الجزيئي}} = \text{عدد المولات}$$
$$\frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم باللتر}} = \text{المولارية} / \text{لتر}$$

ومن الممكن حساب المولارية باستعمال العلاقة :

$$\frac{1000}{V} \times \frac{W}{M . wt} = M$$

$$\frac{1000}{V} \times \frac{\text{الوزن}}{\text{الوزن الجزيئي}} = M$$

مثال (6)

ما عدد الجرامات من نترات الفضة اللازمة لتحضير 500 مل من محلولها الذي درجة تركيزه 0.125 M ؟

$$M = \frac{W}{M . wt} \times \frac{1000}{V}$$

$$W = \frac{V \times M . wt \times M}{1000}$$

$$W = \frac{0.125 \times 169.9 \times 500}{1000}$$

$$W = 10.62 \text{ جرام}$$

3- التركيز المئوي الوزني :

- ويكون علي نوعين :

1- عدد جرامات المذاب في 1000 جم من المحلول فإذا قيل بأن تركيز محلول ما 10 % فذلك يعني أن المحلول يتكون من 10 جم من المذاب لكل 90 جم من المذيب ، أو أن :

$$100 \times \frac{W}{W_1 + w} = \%$$

حيث W وزن المذاب و W_1 وزن المذيب

2- عدد جرامات المذيب في 100 جم من المذاب .

4- التركيز المولالي : Molality

ويعرف التركيز المولالي أنه عدد مولات المذاب في 1000 جم من المذيب .

مثال (7)

ما التركيز المولالي لمحلول هيدروكسيد الناتج من إذابة 4 جم منها في 2 لتر من الماء ؟ علماً بأنه كثافة الماء في درجة حرارة 20° م هي 1 جم / سم³ .
الحل :

$$\begin{aligned} \text{عدد المولات} &= \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن صيغته الجزيئية}} = \frac{4}{40} = 0.1 \text{ مول} \\ \text{المولالية} &= \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{1000 \text{ جم من المذيب}} \end{aligned}$$

$$0.05 = \frac{1000}{2000} \times 0.1 =$$

5- التركيز بالكسر المولي : Mole Fraction

وهو الكسر الذي يمثل نسبة مولات المذاب إلي مولات المحلول كله (أي المذاب والمذيب) ولما كانت خواص المحاليل تعتمد هذه النسبة فإن طريقة التعبير بالكسر المولي كثيرة الاستعمال في الكيمياء الفيزيائية . فلو فرضنا بأن W_1 يمثل عدد مولات المذاب و W_2 يمثل عدد مولات المذيب في محلول معين فإن الكسور المولية للمذاب والمذيب يعبر عنها مما يأتي :

$$\frac{W_1}{W_1 + W_2} = \text{الكسر المولي للمذاب}$$

$$\frac{W_2}{W_1 + W_2} = \text{الكسر المولي للمذيب}$$

إن مجموع الكسر المولي للمذاب والكسر المولي للمذيب يجب أن يساوي واحداً صحيحاً .

6- نسبة الوزن إلى الحجم : W / V

من الممكن التعبير عن التراكيز بنسبة وزن المادة إلي حجم معين من المحلول مثل جم / لتر أو ملجم / لتر . وهناك نسبة أخرى يكثر استعمالها وهي نسبة الأجزاء إلي المليون أو البليون منها أي ppm أو ppb .

إن جزءاً بالمليون مساو إلي مليجرام واحد من المذاب في لتر من المحلول أو المذيب المائي وجزء واحد من بليون يساوي ميكروملجرام من المذاب في لتر من المذيب المائي .

7- النسبة الوزنية W/W أو النسبة الحجمية V/V :

من الممكن التعبير عن تراكيز المحاليل بنسبة أوزان المذاب إلي المذيب أو بالنسبة بين حجميهما إذا كانت المحاليل سائلة . وتؤخذ نسبة الأوزان W/W بالقياس لما تحتويه 100 جم من المحلول المذيب من وزن بالجرامات لما تحتويها من المادة المذابة . في حين تمثل نسبة الحجم بعدد الملليمترات من السائل المذاب في 100 مل من المحلول المذيب . ولأن النسبة المئوية هي جزء من مئة فإن هذه النسب يعبر عنها بما يأتي :

$$\text{أ - } \% \text{ W/W} = \frac{\text{وزن المادة المذابة بالجرامات}}{\text{وزن المادة المذيبة بالجرامات}} \times 100$$

$$\text{ب - } \% \text{ V/V} = \frac{\text{حجم السائل المذاب بالملليمترات}}{\text{حجم المحلول بالملليمترات}} \times 100$$

مثال (8)

احسب النسبة الحجمية لمحلول حضر بإضافة 50 مل من الكحول المثيلي إلي 200 مل من الماء . مع الإفتراض بأن هذه الحجم قابلة لإضافة ؟
الحل :

$$\text{حجم المحلول الناتج} = 200 + 50 = 250 \text{ مل}$$

$$\% \text{ V/V} = 100 \times \frac{50}{250} = 20 \%$$

مثال (9) :

احسب النسبة الوزنية لمحلول حضر بإذابة 5 جم من نترات الفضة في 100 مل من الماء مفترضاً أن كثافة الماء تساوي 1 جم ؟
الحل :

وزن المذيب = الحجم × الكثافة

$$100 = 1 \times 100 = \text{جم}$$

وزن المحلول = وزن المذاب + وزن المذيب

$$50 + 100 =$$

$$105 =$$

$$100 \times \frac{5}{105} = \% \text{ W/W}$$

$$4.76 \% =$$

مثال (10) :

احسب مولارية محلول $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ الذي عيارته 0.3

الحل :

بما أن المكافئ الجرامي للملح = $\frac{1}{6}$ الوزن الجزيئي الجرامي ، لذا فإن $N = nM$

$$M = \frac{0.3}{6} = 0.5$$

مثال (11) :

احسب عيارية محلول $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ الذي مولارية المحلول 0.2 .

الحل :

بما أن المكافئ الجرامي للملح يساوي $\frac{1}{3}$ وزنه الجزيئي ، لذا فإن $N = nM$

$$N = 0.2 \times 3 \\ = 0.6$$

مثال (12) :

احسب عيارية محلول بشكل محلول حامض الكبريتيك 20 % منه ، علماً بأنه

كثافته تساوي 1.14

الحل :

$$V = \frac{w}{D}$$

$$V = \frac{100}{1.14} = 87.7$$

ويجب أن نحسب الآن عدد الجرامات X من H_2SO_4 في لتر واحد من المحلول الذي

يحتوي 20 % من H_2SO_4

$$X = \frac{100 \times 20}{87.7} = 228 \text{ جم}$$

وزن المذاب / لتر

$$N = \frac{\text{وزن المذاب / لتر}}{\text{الوزن المكافئ}}$$

$$= \frac{228}{49} = 4.65$$

$$M = \frac{N}{2} = \frac{4.65}{2} = 2.32 \text{ M}$$

وبالإمكان الاستفادة من الجدول الآتي لإجراء التراكيز وحسابها وتحويلاتها من طريقة لأخرى .

بفرض أن : $D =$ كثافة المحلول ، $W =$ الوزن ، $V =$ الحجم

العلاقة الرياضية	التعريف	الرمز	الوحدة
$\frac{\text{عدد المولات}}{\text{لتر من المحلول}} = M$	عدد مولات المذاب لكل لتر من المحلول	M	المولارية
$\frac{\text{مكافئات المذاب}}{\text{لتر من المحلول}} = N$	عدد مكافئات المذاب لكل لتر من المحلول	N	العمولية
$\frac{\text{أوزان الصيغة الجرامية}}{\text{لتر من المحلول}} = F$	عدد أوزان الصيغة الجرامية للمذاب لكل لتر من المحلول	F	الغرامية
$\frac{\text{مولات المذاب}}{\text{كيلوجرام من المذيب}} = m$	عدد مولات المذاب لكل كيلوجرام من المذيب	m	المولارية
$X_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1}$	نسبة مولات المذاب إلى العدد الكلي لمولات المذاب + المذيب	X	الكسر المولارية
$Wt_2 = \frac{W_2}{W_2 + W_1} \times 100$	نسبة وزن المذاب إلى الوزن الكلي للمذيب + المذيب مضروباً في مئة	Wt.	النسبة المئوية بالوزن
$V_2 = \frac{V_2}{V_2 + V_1} \times 100$	نسبة حجم المذاب إلى الحجم الكلي للمذاب + المذيب اللزم للوصول إلى الحجم النهائي	V	النسبة المئوية بالحجم
$10^3 \times \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن المحلول}} = \text{ppt}$	1 جم من المذاب لكل لتر من المحلول	ppt	جزء لكل ألف جزء
$10^6 \times \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن المحلول}} = \text{ppm}$	1 ملجم من المذاب لكل لتر من المحلول	ppm	جزء لكل مليون جزء
$10^9 \times \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن المحلول}} = \text{ppb}$	1 ميكروجرام من المذاب لكل لتر من المحلول	ppb	جزء لكل بليون جزء

تحضير المحاليل القياسية التقريبية :

Preparation of Approximately standard solutions :

- في الجدول التالي خواص عدد من المواد النموذجية :

الاسم التجاري	صيغة المادة	الوزن النوعي التقريبي	النسبة المئوية التقريبية للمادة	العيارة التقريبية	المولارية التقريبية	الحجم التقريبي اللزوم لتحضير لتر من محلول IN
حامض الخليك الثلجي	CH ₃ COOH	1.05	99.5	17.5	17.5	57
حامض الهيدروكلوريك	HCl	1.2	37	12	12	82
حامض النتريك	HNO ₃	1.42	72	16	16	63
حامض الفوسفوريك	H ₃ PO ₄	1.69	85	15	تضد على PH في نقطة النهاية	
حامض الكبريتيك	H ₂ SO ₄	1.85	98	18.3	36.6	27
هيدروكسيد الأمونيوم	NH ₄ OH	0.90	28	15	15	67

ونوضح الخطوات الآتية لإتباعها طريقة عمل تقريبي معلوم العيارية من محلول مركز لحامض أو قاعدة باستعمال الوزن النوعي والنسبة المئوية للمكون :

1- نحسب وزن المادة في لتر من المحلول بضرب الوزن النوعي في 1000 وذلك للحصول على عدد جرامات المحلول في كل لتر . ثم نضرب هذه النتيجة بالنسبة المئوية للمكون فتحول النسبة إلى كسر عشري وربط هاتين العمليتين وباستعمال حامض HCl المركز بوصفه مثلاً نحصل تقريباً على 1000 مل $\times 1.23 \times 0.37$ = 445 جم HCl م لتر HCl مركز (إذ أن 1.2 هي الوزن النوعي 0.37 هي النسبة المئوية لـ HCl محلوله إلى كسر عشري)

2- نقسم وزن المادة في كل لتر علي الوزن المكافئ لها للحصول علي العيارية التقريبية لـ HCl نقسم الـ 445 علي وزنه المكافئ 36.5 = 12.2 عياري

3- نطبق معادلة التخفيف $N_1V_1 = N_2V_2$ وذلك بالتعويض عن العيارية المحسوبة والحجم المراد تحضيره من المحلول الجديد (لتر) للحصول علي حجم المحلول المركز الذي يجب أخذه وتخفيفه إلي لتر

$$12.2 N \times V_1 = 1 \times 1000$$

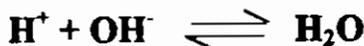
$V_1 = \frac{1000}{12.2} = 82$ مل من محلول الحامض المركز . يجب أخذه وتخفيفه إلي 1000 مل بالماء المقطر للحصول علي محلول HCl عياريته IN تقريباً .

تفاعلات التحليل الحجمي والأدلة المستخدمة :

Reactions and Indicators used in Volumetric Analysis

1- طرق التحليل الحجمي بالتعادل Neutralization Methods

المقصود بالتعادل تكوين ملح وماء في نهاية التفاعل . وتشمل هذه الطريقة التحليلات الحجمية كافة المعتمدة علي أساس تعادل القواعد المنفردة أو الناتجة من التحليل المائي للأملاح المتكونة من تفاعلات أحماض ضعيفة قواعد قوية مع أحماض قياسية وهو ما نسميه بالطريقة الحامضية **Acidimetry** ، وكذلك تشمل معادلة الأحماض المنفردة أو المتكونة من التحلل المائي للأملاح الناتجة من تفاعل قواعد ضعيفة وأحماض قوية مع قواعد قياسية وهو ما يسمى بالطريقة القلوية **Alkalimetry** وهكذا فإن هذه التفاعلات في الأصل تعني إتحاد أيونات الهيدروجين بأيونات الهيدروكسيل وهو ما يعبر عنه أو ينطبق عليه التفاعل العام :



وفي حالة التعادل وعند نقطة انتهاء التفاعل التي يظهرها الدليل يكون pH المحلول مساوياً 7 . أما في غير هذه الحالة فإن زيادة تركيز OH^- في المحلول تعني أن pH المحلول < 7 في حين زيادة تركيز H^+ في المحلول تعني أن pH المحلول > 7 .
 إن قيمة pH المحلول عند نقطة انتهاء التفاعل تعتمد من حيث الأساس علي طبيعة وتركيز محاليل المواد المتفاعلة . فحين يسمح محلول حامضي قوي مع محلول قاعدة قوية كما في التفاعل الآتي :

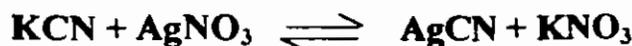


2- طرق التحليل الحجمي بالترسيب : Precipitation Reaction Methods

هي تفاعلات يعتمد انتهاء التفاعل فيها علي إتمام ترسيب المادة . وفي أغلب الأحيان يكون الراسب المتكون بسيطاً يعتمد علي أنواعه علي الأيونات المتفاعلة التي هي ليست أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيل مثل ما يحدث عند معايرة نترات الفضة مع كلوريد الصوديوم .



وقد يتفاعل الراسب بعد تكوينه مع المادة المرسبة مكوناً أيونات معقدة كما يحدث عندما يترسب سيانيد الفضة الأبيض اللون من معايرة نترات الفضة مع سيانيد البوتاسيوم . إذ يذوب سيانيد الفضة في وفر من سيانيد البوتاسيوم مكوناً سيانيد الفضة البوتاسيوم .



وفي جميع هذه التفاعلات لا تعاني الأيونات المتحدة لتكوين الرواسب من أي تغيير في تكافؤاتها . ولأن نترات الفضة تستعمل مرسباً في أهم عمليات الترسيب في التحليل الحجمي ، لذلك سميت هذه باسم عمليات التحليل الفضي **Argentimetric processes** ومن أمثلة هذه العمليات تقدير الهاليدات بترسيبها علي صورة هاليدات

الفضة ، وذلك بمعايرة محاليل قياسية لنترات الفضة مع محاليل الهاليدات المعينة بوجود الدليل المناسب .

ويمكن أن تتم هذه التقديرات بطريقتين :

أ- الطرق المباشرة : **Direct methods**

وهي عمليات المعايرة التي يتم بموجبها إضافة محلول نترات الفضة - المعايير **titrant** إلى المحلول المجهول لحين الوصول إلى نقطة إنهاء التفاعل . وتشمل الطرق المعروفة الآتية :

1- طريقة موهر : **Mohr's method**

ويكثر استعمالها لمعايرة أيوني الكلوريد والبروميد بمحلول قياسي من نترات الفضة واستعمال كرومات البوتاسيوم كدليل . ويستند في استعمال هذا الدليل لتعيين نقطة انتهاء التفاعل على تكوين راسب آخر ذي لون يتميز من لون الراسب الأصلي . كما يجب أن يراعى في استعمال الدليل حموضة الوسط الذي يتم فيه التفاعل ويفضل أن تكون قيمة **pH** المحلول بين 7 - 10 .

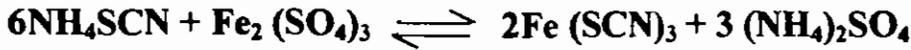
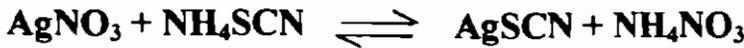
2- طريقة فاجان : **Fajan's method**

وهي طريقة معايرة مباشرة تعتمد على إضافة دلائل الامتزاز **Adsorption Indicators** ، تعطي لونا مميزاً لسطح الراسب ، ويشير اختفاء لونه أو ظهوره إلى نقطة انتهاء التفاعل . ومن الدلائل المستعملة في طريقة فاجان ، الصبغة العضوية المعروفة باسم الفلورسين **flaorescein** .

ب- الطرق غير المباشرة : **Indirect methods**

وهي الطرق التي تعتمد على تكوين المعقدات الملونة وتشمل طريقة واحدة هي طريقة فولهارد **Volhard's method** التي يستعمل فيها محلول ثايوسيانات البوتاسيوم ، أو الأمونيوم القياسي في معايرة أيون الفضة باستعمال ملح حديدك في

وسط حامضي قوي منها لتحلل مركبات الحديدك المستعملة بوصفها دليلاً في عملية المعايرة هذه ؛ لأنه يكون لوناً أحمر مع أي من الثايوسيانات .



وتستعمل نفس المحاليل القياسية من نترات الفضة والثايوسيانات في تقدير البروميد واليوديد والميانييد والفضة .

وتتم الطريقة غير المباشرة هذه لتعيين الهاليدات بإضافة زيادة عن الحجم المطلوب من محلول نترات الفضة القياسي ومن ثم تستخدم (المعايرة العكسية Back titration) مع محلول الثايوسيانات القياسي لتعيين كمية الزيادة من محلول نترات الفضة المضافة .

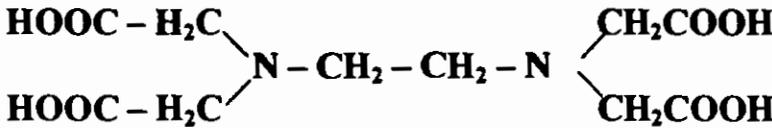
3- طرق التحليل الحجمي بتكوين المعقدات :

Complex methods based on complex formation Reaction

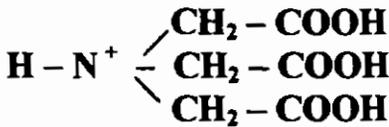
يستفاد من الأيونات أو الجزيئات المحتوية علي زوج واحد من الالكترونات المنفردة الأيونات . كجزيئات الماء والأمونيا وأيونات الكلوريد القابلة لتكون رابطة بين الجزيئات أو الأيونات والأيونات الفلزية المستقبلية لهذه الالكترونات مكونة معقدات تناسقية . تكون فيها نسب الأيونات المترابطة متفاوتة اعتماداً علي الارتباط التناسقي الذي تحكمه الأعداد الثابتة من الروابط التناسقية . واستناداً لهذه النسب يمكن تقدير عدد كبير من أيونات الفلزات بمعايرتها مع كاشف تعاضدي لتكوين معقدات تعضدية أو مخلبية Chelates قابلة للذوبان في الماء وتتشأ من تفاعلات أيونات الفلزات والكاشف الذي قد يحتوي علي مجموعتين واهبتين أو أكثر فيسمى ثنائي الترابط bidentate أو ثلاثي الترابط tridentate .

ومن الكواشف الشائعة الاستعمال في التحليل الكمي لتكوين المعقدات المخلبية التي أحدثت تطوراً سريعاً إضافة إلى دقة النتائج العملية ما يأتي :

أ- الإيثيلين ثنائي الأمين رباعي حامض الخليك الذي يرمز له EDTA .



ب- نتريلو ثلاثي حامض الخليك Nitritotriacetic acid ويرمز له بـ NTA أو NITA .

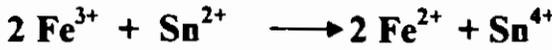


4- طرق التحليل الحجمي بقياس الأوكسدة والاختزال :

Oxidimetry and Reductimetry :

إن التفاعلات في هذا التحليل تختلف عن غيرها بكونها دوماً مصحوبة بتغير في التكافؤ أي : بانتقال الإلكترونات إذ تكون المواد المتفاعلة مانحة للإلكترونات فتسمى بالعامل المختزل **Reducing Agent** - تفقد إلكتروناتها - أو المكتسبة للإلكترونات فتسمى بالعامل المؤكسد **Oxidizing Agent** وبناء على ذلك فيجب أن يتضمن كل من تفاعلات التأكسد - الاختزال نصفية تفاعل **Half Reaction** أحدهما تفقد فيه الإلكترونات من المادة ، وهو ما يسمى بعملية التأكسد ، والتفاعل النصفية الثاني هو الذي تكتسب فيه المادة الإلكترونات وهو ما يسمى بعملية الاختزال . كما أن نسبة الأوزان الجزيئية للمادة المؤكسدة في التفاعل إلى الأوزان الجزيئية للمادة المختزلة فيه هي كنسبة عدد الإلكترونات المكتسبة إلى عدد الإلكترونات المفقودة لهذه المواد .

ويمكن أن يمثل لذلك باختزال كلوريد الحديدك بواسطة كلوريد القصديروز بما يأتي :



ف نجد أن أيون الحديدك قد اكتسب الكترونات ولذا تم اختزاله . أما أيون القصديروز فقد إلكترونين ، وبذلك تمت أكسدته إلي أيون القصديريك . وبمراعاة النسب فإنه يلزمنا أيونان من أيونات الحديدك لأكسدة أيون واحد من أيونات القصديروز .

ومع أن تفاعل العوامل المؤكسدة القوية والعوامل المختزلة القوية تفاعلات تامة وصالحة للتحليل الحجمي فإن قسماً من تفاعلات التأكسد - الاختزال لا تصلح للتحليل الحجمي باعتبارها تفاعلات عكسية غير تامة وهو ما يحدث عند تفاعل عامل مؤكسد ضعيف مع عامل مختزل ضعيف .

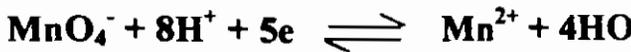
وتشمل أهم هذه التفاعلات ما يأتي :

1- تفاعلات برمجنات البوتاسيوم :

يستعمل محلولها في التحليل الحجمي بوصفه عاملاً مؤكسداً إلا أن نسبة الأوكسجين الفعال الذي ينطلق منها يعتمد علي الوسط الذي يتم فيه التفاعل ففي كما يلي :

أ- الوسط الحامضي :-

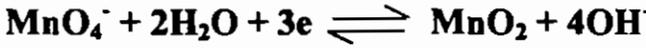
تتفاعل البرمجنات مع العامل المختزل بوجود الحامض المخفف علي حسب ما يعبر عنه نصف التفاعل بما يأتي :



ويظهر في هذا التفاعل عدد تأكسد المنجنيز في أثناء التفاعل بأن الوزن المكافئ للبرمجنات يساوي 1 / 5 صيغتها الجزيئية وهذه هي أكثر الحالات استخداماً في التحليل الحجمي .

ب- في الوسط القاعدي الضعيف :-

مثل كاربونات الصوديوم يمكن التعبير عن التفاعل بما يأتي :



والوزن المكافئ الجرامي هنا يساوي 3/1 الوزن الجزيئي الجرامي .

إن برمنجنات البوتاسيوم وتتميز بكون محلولها عاملاً مؤكسداً قوياً غير أنها ليست جيدة بوصفها مادة أولية للتحليل إذ يصعب تجهيزها نقيّة خالية من MnO_2 ، وتتأثر بالشوائب العضوية وغيرها مما يتصل بها من الماء أو الأتية بسبب قوة أكسدتها فتختزل إلي MnO_2 الذي ينشط بدوره للعمل بوصفه وسيطاً لانحلال البرمنجنات في المحلول انحلالاً ذاتياً ، ولذلك يجب مراعاة النظافة القصوي في الأتية المستخدمة لحفظ المحاليل القياسية . ولا يتطلب استخدامها في المعايرة استعمال أي دليل للاهتداء إلى نقطة انتهاء التفاعل إذ يختفي لون محلول البرمنجنات عند زيادته تدريجياً من السحاحة علي محلول العامل المختزل في الوسط ودرجة الحرارة المناسبين .

2- تفاعلات ثنائي كرومات البوتاسيوم : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

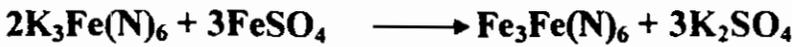
تعتبر ثنائي كرومات البوتاسيوم من العوامل المؤكسدة القوية التي تتميز عن برمنجنات البوتاسيوم في التحليل الحجمي بأنه من الممكن تجهيزها بدرجة عالية من النقاوة ومحاليلها ثابتة لا تتأثر بالشوائب العضوية المختزلة فهي مادة جيدة أولية للتحليل . كما أن محلولها لا يتأثر بحامض الهيدروكلوريك مادام المخلوط بارداً لا يتعدى قوة الحامض 2 عياري وعندها تكون محاليل هذه المادة أفضل لتقدير الحديد في معاونة بإذابة عينات من هذه المعادن في HCl ويختزل الحديد في حديدوز بواسطة كلوريد القصديروز .

ويتم الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل باستعمال ثنائي كرومات البوتاسيوم عند إضافته محلول العامل المختزل في وسط حامضي الكبريتيك والهيدروكلوريك . تتميز الكرومات بزوال لونها البرتقالي وتجمع لون كبريتات أو كلوريد الكروميك المائل

للخضرة في الخليط . وبمجرد تخطي نقطة انتهاء التفاعل يصبح اللون الناتج خليطاً من هذين اللونين . وفي مثل هذا التحول يصعب إيجاد نقطة انتهاء التفاعل بلا استخدام الدليل المناسب للاهتداء إليها بأحدي الطريقتين :

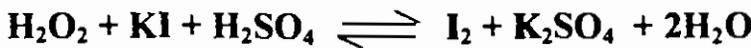
أ- استخدام مركبات عضوية عطرية (أروماتية) بوصفها دلائل داخلية مثل ثنائي فنييل أمين **Diphenylamine** أو فنييل أنيلين **Phenyl aniline** إذ نحصل علي لون ارجواني أو بنفسجي قائم مائل للزرقة ثابت عند الرج .

ب- استخدام محلول سيانيد البوتاسيوم الحديديكي $K_3Fe(N)_6$ بوصفه دليلاً خارجياً يتفاعل مع محلول الحديد الحديديوزي إذ يتكون راسب أزرق من حديدي سيانيد الحديديوز .



3- التفاعلات المشتملة علي اليود : Iodimetry

تعرف عملية تقدير العوامل المختزلة القوية والضعيفة عند معايرتها مع محلول قياسي لليود باسم القياس اليودي أو القياس باليود **Iodimetry** - أما تقدير العوامل المؤكسدة فيتضمن إضافة مقدار كاف من يوديد البوتاسيوم أو الصوديوم علي مقدار معين من محلول العامل المؤكسد فتزيد كمية اليوديد المضافة عما يلزم لتتمام اختزال العامل المؤكسد كما في المعادلة :



ويقال اليود المنفصل مذاباً في الزائد من اليوديد بمحول قياسي لعامل مختزل مناسب من بين العوامل المختزلة كثايوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. ومن العوامل المؤكسدة التي يجري تقديرها بهذه الطريقة :

- 1- كبريتات النحاسيك CuSO_4
- 2- كلورات البوتاسيوم KClO_3
- 3- ثنائي كرومات البوتاسيوم $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- 4- برممنكات البوتاسيوم KMnO_4

أما المواد المختزلة فمن أمثلتها :

- 1- أوكزالات الصوديوم $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- 2- حامض الأوكزاليك $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 3- كبريتات الحديدوز FeSO_4
- 4- كبريتات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 5- ثيوكبريتات الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 6- مركبات القصديروز Sn^{2+} .

ويستعمل محلول النشاء الذائب **Soluble starch** بوصفه دليلاً داخلياً عن نقطة انتهاء التفاعل عند معايرة محلول اليود بمحلول مختزل ويضاف إليه من السحاحة فيزول لون النشاء الأزرق الناتج من تفاعله مع اليود شيئاً فشيئاً بإضافة المحلول المختزل حتى تمام المعايرة . أو يستخدم بدلاً من النشاء رابع كلوريد الكربون الذي يذيب اليود مكوناً محلولاً بنفسجياً واضحاً ولو بوجود نسب ضئيلة جداً منه .

وفي عملية المعايرة باستخدام CCl_4 يوضع محلول اليود مع ما يكفي من يوديد البوتاسيوم في ورق محكم السد ويضاف إليه 5 - 10 مل من CCl_4 فيرسب هذا القدر من السائل في قاع الإناء طبقة بنفسجية محملة باليود . ثم تبدأ المعايرة بإضافة محلول المادة المختزلة من السحاحة مع الرج فيختفي لون الطبقة العضوية تدريجياً حتى إذا ما خف اللون كثيراً تضاف قطرات المحلول من السحاحة قطرة قطرة مع سد الدورق ورج المخلوط عقب كل إضافة حتى تكفي قطرة تزيل من الدليل في قاع المخلوط دلالة علي تمام التفاعل .

الكشف عن نقاط التكافؤ : Detection of Equivalence Points

تعرف نقطة تكافؤ المعايرة أنها النقطة التي يضاف فيها حجم من محلول المعايرة علي حجم معين من محلول المادة التي يراد معايرتها بشرط أن يحتوي حجم محلول المعايرة علي كمية منه تكافئ كيميائياً المادة المراد معايرتها أي : أنها النقطة التي يكون فيها :

عدد المليمكافئات لمحلول المعايرة = عدد المليمكافئات للمادة المراد معايرتها :

$$\text{meq titrand} = \text{meq titrant}$$

ويطلب اكتشاف نقطة التكافؤ حدوث تبدل فيزيائي ملحوظ بصورة جيدة يشعرنا بالوصول إلي هذه النقطة أو قريباً جداً منها . وعامة فإن هذا التبدل الفيزيائي هو تبدل حاد في لون مادة - صبغة تعرف بالدليل Indicator تضاف إلي محلول المادة المراد معايرتها بكمية قليلة قبل بدء المعايرة في إثتانه أو قبل نهايته بقليل ومن الواضح أن الدليل يجب أن ينتقي بعناية بشرط أن يعطي تبدلاً حاداً في اللون عند نقطة التكافؤ أو قريباً جداً منها فيكون الخطأ مهملأ أو صغيراً جداً بقدر الإمكان . وتسمى النقطة بنقطة الانتهاء End point .

ويسمي أي فرق بين الحجم المطلوب للوصول إلي نقطة التكافؤ والحجم المطلوب للوصول إلي نقطة الانتهاء (أي حدوث تبدل اللون) بالخطأ العياري أو خطأ نقطة الانتهاء . وكلما كان هذا الفرق صغيراً جداً أي : كلما كان الخطأ صغيراً جداً كلما كان الدليل المستعمل أفضل .

وهناك الكثير من المعيارات يستخدم بدلاً من الدليل العياني اللوني جهاز يقوم بقياس أو اكتشاف عدد من التغييرات الفيزيائية التي تدل علي نقطة التكافؤ . ومن هذه الصفات العزق في الجهد بين قطبين مغموسين في المحلول والتوصيلة الكهربائية

للمحلول ومعامل الانكسار أو درجة الحرارة وكمية امتصاص الضوء المرار خلال المحلول وغيرها من الخواص الكهربائية والضوئية والفيزيائية الأخرى .

ولابد أن يكون اللليل المختار قادراً على أن يعاني تبدالاً عكسياً بما يسمح إجراء المعايرة بأي من المتفاعلين ، ونعني : عند جعل أي منها محلولاً للمعايرة .

ويمكن الكشف عن نقطة التكافؤ لكل نوع من التفاعل الكيميائي الذي يحدث في إثباته المعايرة يمكن الكشف عنها بعدة طرق وأحياناً بعدة أنواع مختلفة من تفاعلات الدلائل . وسنوضحها باختصار فيما يأتي :

أولاً : الكشف عن نقطة التكافؤ للمعايرات الترسيبية :-

مع أن عملية الترسيب تستعمل لأغراض الفصل والتحليل الكمي الوزني فإنه توجد طرق حجمية كثيرة تعتمد على التفاعلات الترسيبية . ولتقدير نقطة انتهاء التفاعل تستعمل عدة أنواع من الدلائل في المعايرات الترسيبية منها :

أ- تكوين راسب ملون :

يمكن تمثيل ذلك بطريقة " مور " لتقدير الكلوريد **Mohr's Method** حيث تجري المعايرة في محيط متعادل مع استعمال لليل ملون نموذجي - كرومات البوتاسيوم يسحح محلول الكلوريد الذي أضيفت إليه بضع قطرات من أيونات الكرومات بواسطة محلول نترات الفضة $AgNO_3$. ويمثل تفاعل المعايرة بما يأتي :



أما المركبان اللذان يترسبان منهما كلوريد الفضة وكرومات الفضة الذي حاصل إذابته 1.7×10^{-12} مثال ذلك معايرة محلولين تركيز كل منهما **0.1 N** لكلوريد الصوديوم ونترات الفضة بوجود ملليمترات قليلة من محلول كرومات

البوتاسيوم المخفف ولأن كلوريد الفضة هو الأقل نوباناً - حاصل الإذابة 1.2×10^{-10} إلى جانب ذلك فإن تركيز أيون الكلوريد في البداية يكون عالياً . فإن كلوريد الفضة سيترسب أولاً .

وتفاعل الدليل مع كمية قليلة زائدة من أيون الفضة وأيون الكرومات كما في التفاعل :



سيؤدي إلى ظهور راسب أحمر من كرومات الفضة يدل على الوصول إلى نقطة الانتهاء واجتيازها بقليل . وعند بدء ترسيب كرومات الفضة يكون مركباً الكلوريد في (1) والكرومات في (2) في حالة لتزان كما يأتي :

$$[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1.2 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] [\text{CrO}_4^{2-}] = 1.7 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{حاصل إذابة كلوريد الفضة}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{\sqrt{\text{حاصل إذابة كرومات الفضة}}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}$$

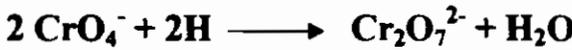
$$\frac{\text{Cl}^-}{\text{CrO}_4^{2-}} = \frac{\text{حاصل إذابة كلوريد الفضة}}{\sqrt{\text{حاصل إذابة كرومات الفضة}}} = \frac{1.2 \times 10^{-10}}{\sqrt{1.7 \times 10^{-12}}} = 9.2 \times 10^{-5}$$

$$10^{-5} \times 1.1 = \sqrt{\text{حاصل إذابة كرومات الفضة}} = [\text{Cl}^-] \text{ وعند نقطة التعادل}$$

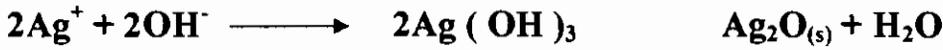
ولكي ترسب كرومات الفضة فإن تركيز أيونات الكرومات لابد أن يساوي

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 2 \frac{\text{Cl}^-}{9.2 \times 10^{-5}} = 2 \frac{1.1 \times 10^{-5}}{9.2 \times 10^{-5}} = 1.4 \times 10^{-2}$$

وعملية المعايرة يجب أن تتم في محلول متعادل أو ضعيف القاعدية المحلول يتراوح بين 6 - 10 يعمل دليل التفاعل - الكرومات في هذا المحيط فقط ؛ لأن pH المحلول إن كان أقل من 6 فإن تركيز أيون الهيدروجين يكون عالياً لدرجة تكفي لاختزال تركيز أيونات الكرومات حسب المعايرة التالية :



أي أن أيون الفضة لا يترسب حتى لا يكون راسباً مع أيون ثنائي الكرومات . وبهذا يتسبب اختزال تركيز أيون الكرومات في زيادة خطأ نقطة النهاية وفي وسط له pH قيمتها 10 أو أكثر يتفاعل أيون الفضة كما يلي :



إن تكون راسب $\text{Ag}(\text{OH})$ الأسود يميل إلى اختفاء اللون الأحمر لراسب Ag_2CrO_4 فضلاً عن أنه يسحب Ag^+ من محلول المعايرة مما يسبب خطأ بيناً في حجم محلول المعايرة الحقيقي المطلوب للتفاعل مع الكلوريد . كما أن وجود أي أيون يتفاعل مع Ag^+ سوف يتداخل . ولذا يجب أن تكون هذه الأيونات غير موجودة في المحلول المراد معايرته ومن هذه الأيونات غير موجودة في المحلول المراد معايرته . ومن هذه الأيونات S^{2-} , SCN^- , I^- , Br^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

1- دليل المعقد الملون :

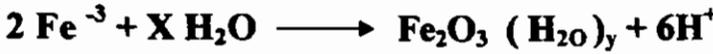
يستخدم دليل المعقد الملون عند معايرة الفضة بطريقة فولهارد **Volhard** إذ تعاير أيونات الفضة بوجود حامض النتريك المخفف مع محلول معروف التركيز من ثيوسيانات البوتاسيوم **KSCN** أو ثيوسيانات الأمونيوم **NH₄SCN** وفي هذه الحالة يستعمل أيون الحديدك دليلاً ويكون تفاعل المعايرة هو الآتي :



وتفاعل الدليل



ولقد وجد أن أيون معقد FeSCN^{2+} يكون أحمر اللون أو برتقالياً في المحاليل المخففة . ويضمن نجاح هذا التفاعل فقط في محلول له pH منخفضة فإن كان تركيز أيون الهيدروجين أقل من 1×10^{-3} مول فإن أيون الحديدك Fe^{3+} سيتفاعل مع الماء ويترسب علي شكل هيدروكسيد الحديدك كما بالمعادلة التالية :



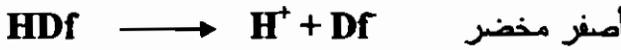
ويمكن منع هذا التفاعل وذلك بأن يكون المحلول حامضياً بقيمة pH مساوية إلي 3 أو أقل . وباستعمال حامض النتريك يجب الانتباه إلي عدم إضافة كمية كبيرة منه لأن SCN^- سيتأكسد إلي كبريت ونواتج أخرى .

2- الدلائل الامتزازية

هذه الدلائل تتميز بكونها مركبات عضوية ذات جزيئات معقدة تعاني تبديلاً في لونها بوصفها نتيجة تغير بنائي طفيف يحدث عندما تمتص هذه الجزيئات علي سطح الراسب ذي الدقائق الغروية . ولأن الدلائل هي أحماض أو قواعد ضعيفة تتأين لتعطي إما أيونات دليل سالبة وأيون الهيدروجين أو أيونات دليل موجبة وأيونات الهيدروكسيل ، فإن أيونات الدليل تنفر من الدقائق الغروية للراسب إذا كانت تحمل نفس شحنتها وتتجذب إليها وتمتز علي سطحها إذا كانت لها شحنة معاكسة .

وهذه الدلائل إما أن تكون أصبغاً حامضية مثل دليل ثنائي كلورفلوريسين **Dichlorofluorescein** التي تستعمل دليل إمتزاز في معايرة أيون الكلوريد بواسطة نترات الفضة وتسمى الطريقة معايرة فاجان **Fajan's titration** وتسمى الدلائل من هذا النوع بالدلائل الامتزازية أو الأمصاصية . ولليل ثنائي كلورفلوريسين

حامض ضعيف يعطي في المحلول لوناً أصفر _ مخضراً هو لون أيونات ثنائي كلورفلورسين وأيونات الهيدروجين فإذا ما مثلنا الحامض _ ثنائي كلورفلوريسين - الضعيف بـ Hdf فإن تفككه يكون كما بالمعادلة التالية :



عند معايرة بعض الأيونات السالبة مثل Cl^- بأيون موجب مثل Ag^+ فإن دقائق الراسب المتكون $AgCl$ التي تكون ذات حجوم غروية تمتاز بقوة من المحلول . فعند بدء المعايرة تكون أيونات الكلوريد هي الغالبة في المحلول الراسب المتكون ، لأن أيونات الكلوريد لم تتفاعل بعد . ولهذا فإن تركيزها أكثر من أيونات الفضة ، ولذلك تمتاز أيونات الكلوريد لم تتفاعل بعد . ولهذا فإن تركيزها أكثر من أيونات الفضة ، ولذلك تمتاز أيونات الكلوريد بقوة علي سطح الراسب من بين جميع الأيونات في المحلول وهذا يجعل دقائق $AgCl$ ذات شحنة سالبة تنفر من أيونات Df^- السالبة . وبعد أن يجتاز التفاعل نقطة التكافؤ بقليل جداً فإن أيونات الفضة Ag^+ عند ذلك تكون هي الغالبة في المحلول ولذلك فإنها تمتاز علي سطح الراسب معطية له شحنة موجبة ، ولذا فإن أيونات Df^- السالبة الصفراء - المخضرة اللون ستجذب إلي الراسب وتمتاز علي سطحه ، لأن قوي الجذب كبيرة لدرجة تسبب تشويهاً قليلاً في Df^- فيبدو لونها أحمر وردياً . ويدل هذا التبدل في اللون علي الوصول إلي نقطة التكافؤ واجتيازها قليلاً .

ولكي ينجح الدليل الامتزازي في أداء عمله فإن من الأفضل أن تبقى دقائق الراسب في الحالة الغروية لأطول مدة ممكنة . وتزداد مادة غروية مثل الديكسترين إلي المحلول المراد معايرته ليساعد علي تقليل معدل نمو البلورات وتكتلها إلي أن يكمل المعايرة . وهذه الدلائل الامتزازية ممتازة لتعاير كميات صغيرة من أيونات العناصر بشرط أن تكون تراكيز الأيونات المتداخلة صغيرة جداً . أما عند معايرة الكميات الكبيرة من الأيونات فإنه يصعب رؤية نقطة النهاية .

3- مقياس فرق الجهد : Potentiometer

عند وجود أقطاب ملائمة يستعمل جهاز فرق الجهد للكشف عن نقطة التكافؤ وبأخطاء نقطة نهاية من الممكن تجاوزها وإهمالها . ويستعمل الجهاز في تعيين نقطة التكافؤ عملياً لكل التفاعلات العيارية (التبادل - الأكسدة والاختزال) ، فضلاً عن بعض العيارية الترسيبية . ويستعمل الجهاز في العيارية الترسيبية في حالة معايرة محلول يحتوي على الكلوريد مثلاً مع قياس تترات الفضة وذلك بربط مقياس فرق الجهد إلى قطب الفضة **Silver electrode** وقطب زجاجي مرجع **glass reference electrode** ثم الأقطاب في محلول الكلوريد ويقرأ فرق الجهد بين القطبين ثم تبدأ بإضافة أجزاء من محلول $AgNO_3$ وتقرأ الفولتية وحجم المحلول المضاف في كل مرة بعد الإضافة إلى أن تنتهي العيارية . ترسم قيم الفولتية مقابل الحجم المضاف في كل مرة وتستخرج النقطة ذات الميل الأعظم **greater slope** على المنحني فتكون هي نقطة التكافؤ .

وهناك طرق قليلة الاستعمال عملياً ومنها : طرق التعكير التي يتخذ ظهور التعكير فيها أحياناً دليلاً لانتهاؤ التفاعل كما في معايرة السيانيد مع محاليل الفضة إذ يتكون المعقد غير الذائب لمركب سيانيد الفضة الفضي $Ag[Ag(CN)_2]$. فضلاً عن طريقة توقف الراسب وطريقة النقطة الواضحة .

حساب خطأ نقطة النهاية في العيارية الترسيبية :

يمكن حساب خطأ نقطة النهاية أو خطأ المعايرة عند تعيين الكلوريد بطريقة مور والتقليل منه سلفاً إذا ما عرفنا ثابت حاصل الإذابة لكل من $AgCl$ و Ag_2CrO_4 وتركيز أيون الكرومات CrO_4^{2-} - الدليل - وحجم المحلول النهائي عند نقطة الانتهاء . ولحساب الخطأ مثلاً للمعايرة التي يكون فيه الحجم المستعمل عند نقطة النهاية 100 مل واستعمل فيه 1 مل من محلول K_2CrO_4 % بوصفه دليلاً أي : أن تركيز أيون الكرومات يساوي 0.0026 وتركيز المحلول القياسي لـ $AgNO_3$ يساوي 0.1 عياري .

نقوم بالخطوات التالية :

1- نحسب أولاً $[Ag^+]$ المطلوب لإشباع 100 مل من المحلول بوجود Ag_2CrO_4 ،
علماً بأن :

$$3.4 \times 10^{-12} = K_{sp} \quad , \quad 2.6 \times 10^{-3} = [CrO_4]$$

$$3.4 \times 10^{-12} = [Ag^+] [CrO_4] = K_{spAg_2CrO_4}$$

$$3.4 \times 10^{-12} = (2.6 \times 10^{-3}) [Ag^+]^2$$

$$3.62 \times 10^{-5} \text{ مول / لتر} = \frac{3.4 \times 10^{-12}}{2.6 \times 10^{-3}} = [Ag^+]^2$$

3- ويمكن حساب $[Cl^-]$ اللازم لإشباع المحلول بـ $AgCl$ الذي له K_{sp} -
 1.82×10^{-10} علماً بأن قيمة $[Ag^+]$ لإشباع المحلول بـ Ag_2CrO_4 عند
نقطة النهاية كما حسبناها في (1) تساوي 3.62×10^{-5} كما يأتي :

$$K_{spAgCl} = [Ag^+] [Cl^-] = 1.82 \times 10^{-10}$$

$$[Cl^-] = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{3.62 \times 10^{-5}} = 5.01 \times 10^{-6} \text{ مول / لتر}$$

3- أن قيمة $[Ag^+]$ عند نقطة التكافؤ المضبوط إذ $[Cl^-] = [Ag^+]$ هي

$$[Cl^-] [Ag^+] = 1.82 \times 10^{-10}$$

$$1.35 \times 10^{-5} \text{ مول / لتر}$$

ولذلك فإنه لغرض الحصول على تركيز من $[Ag^+]$ قيمته 3.62×10^{-5} بدلاً من
 1.35×10^{-5}

لترسيب $[Cl^-]$ على شكل $AgCl$ وخفض $[Cl^-]$ من 1.35×10^{-5} إلى 5.01×10^{-6} يتطلب :

$$3.62 \times 10^{-5} - 5.01 \times 10^{-5} = 3.12 \times 10^{-5} \text{ مول / لتر}$$

ولحساب حجم $AgNO_3$ 0.1 عياري المكافئ إلى 3.12×10^{-5} مول / لتر في 100 مل من المحلول

$$\text{فإن } 100 \times 3.12 \times 10^{-5} = 2 \times 0.1$$

$$\text{حجم } V = \frac{3.12 \times 10^{-2}}{0.1}$$

$$= 3.12 \times 10^{-2}$$

$$= 0.0312 \text{ مل}$$

ومن الواضح أن هذا ليس خطأ تصحيحاً كبيراً .

ثانياً : المعادلات التعادلية :

من الممكن تطبيق حسابات مماثلة لما سبق آنفاً ، على المعادلات التعادلية . غير أن الفرق سيتناول تعيين الأوزان المكافئة للحوامض والقواعد التي يتم حسابها على وفق الأسس التي تحدثنا عنها سابقاً فالصيغة الجزيئية من HCl مثلاً مولاً من أيون الهيدروجين . فإن :

$$\text{الوزن المكافئ} = \frac{36.5}{1} = 36.5$$

أما في حالة H_2SO_4 الذي تعطي صيغته مولين من أيون الهيدروجين ، فإن :

$$\text{الوزن المكافئ} = \frac{98}{2} = 49$$

وعلي نفس المنوال فإن الوزن المكافئ لهيدروكسيد الصوديوم $= \frac{40}{1} = 40$

والوزن المكافئ لهيدروكسيد الباريوم $= \frac{171.4}{2} = 85.7$

أما الأوزان المكافئة للأحماض المتعددة المكافئ مثل H_3PO_4 فإن الوزن المكافئ يعتمد علي قيمة الـ pH التي يقاس عندها الوزن المكافئ .

"أمثلة محلولة"

مثال (1)

ما عدد جرامات كلوريد الصوديوم الموجودة (أو اللازمة لتحضير) 500 مللتر
علماً أن تركيزه يبلغ (w/v) 0.85 %

الحل :

$$g = \% \frac{g}{100 \text{ ml}} \times \text{volume (ml)}$$

$$= \frac{0.85 \text{ g}}{100 \text{ ml}} \times 500 \text{ ml} = 4.25 \text{ g}$$

مثال (2)

لتر واحد محلول يحتوي على جلوكوز بتركيز (w/v) % ما عدد جرامات
الجلوكوز الموجودة فيه ؟

الحل :

$$g = \frac{5.0 \text{ g}}{100 \text{ ml}} \times 1000 \text{ ml} = 50 \text{ g}$$

مثال (3)

جالون واحد 3800 ml يحتوي على 10 ppm كحول أيثيلي ما عدد مليجرامات
الكحول الأيثيلي الموجود في هذا المحلول ؟

الحل :

$$mg = \text{ppm} \left(\frac{mg}{1000 \text{ ml}} \right) \times ml$$

$$= \frac{10 \text{ mg}}{1000 \text{ ml}} \times 3800 \text{ ml} = 38 \text{ mg}$$

مثال (4)

ما عدد الجرامات اللازمة من كلوريد الصوديوم لتحضير محلول يحتوي
100 ppm صوديوم في حجم يبلغ 250 مليلتر علماً أن الوزن الذري :
Cl = 35.5 , Na = 23

$$100 \text{ ppm} = 100 \text{ mg / L}$$

الحل :

$$100 \text{ ppm Na} = 0.1 \text{ g / L} = 0.1 \times \frac{250}{1000} = 0.025 \text{ g / 250 ml}$$

Na	NaCl
23	58.5
0.025	X

$$X = \frac{0.025 \times 58.5}{23} = 0.0636 \text{ g NaCl}$$

ملحوظة :

المذاب بالجرامات الموجود في 100 جرام من المحلول هي النسبة المئوية الوزنية ،
أما النسبة المئوية الحجمية أنها عدد مليلترات المذاب الموجود في 100 مللتر من
المحلول :

وزن المذاب (g)

$$\% (W / W) = \frac{\text{وزن المذاب (g)}}{\text{وزن المحلول (g)}} \times 100$$

وزن المحلول (g)

وزن المذاب (ml)

$$\% (V / V) = \frac{\text{وزن المذاب (ml)}}{\text{وزن المحلول (ml)}} \times 100$$

وزن المحلول (ml)

مثال (5)

عبر عن التركيز بالنسبة المئوية الوزنية لمحلول يزن 200 جرام ويحتوي على 25 جرام كبريتات الصوديوم .

الحل :

$$\% (W/W) = \frac{25}{200} \times 100 \% = 2.5 \% (W/W)$$

مثال (6)

احسب النسبة المئوية الوزنية لمحلول تم تحضيره بإذابة 5 جرام نترات الفضة في 100 مليلتر من الماء . بافتراض أن كثافة الماء = 1 .

الحل :

$$\text{وزن المذيب} = 100 \text{ ml} \times 1 \text{ g/ml} = 100 \text{ g}$$

$$\text{وزن المحلول} = 100 \text{ g} + 2 \text{ g AgNO}_3$$

$$= 105$$

$$\% (W/W) = \frac{5}{105} \times 100 \% = 4.76 \% (W/W)$$

مثال (7)

احسب النسبة المئوية الحجمية لمحلول تم تحضيره بإضافة 50 ملتر ميثانول إلى 200 مليلتر ماء على فرض أن الحجمين يمكن جمعها .

الحل :

$$\text{حجم المحلول} = 50 + 200 = 250 \text{ ml}$$

$$\% (V/V) = \frac{50}{250} \times 100 \% = 20 \% (V/V)$$

مثال (8)

ما هي حجم حامض الخليك المركز والماء الذي يمكن استخدامها لتحضير 300 مليلتر من محلول بنسبة 1 : 5 ؟
الحل :

$$\text{حجم الحامض المستخدم} = \text{حجم واحد} = 300 / 6 = 50 \text{ ml}$$
$$\text{حجم الماء المستخدم} = 50 \times 5 = 250 \text{ ml}$$

لتحضير المحلول يضاف 50 مللتر حامض الخليك المركز إلى 250 مليلتر من الماء .

مثال (9)

محلول حامض الكبريتيك وزنه الجزيئي ($M_w = 98$) يحتوي 4.9 جرام H_2SO_4 في 400 مللتر . احسب التركيز المولاري .
الحل :

$$M = \frac{g \times 1000}{M_w \times ml} = \frac{4.9 \text{ g} \times 1000 \text{ (ml / L)}}{98 \text{ g / mole} \times 400 \text{ ml}} = 0.125 \text{ M}$$

مثال (10)

ما عدد جرامات نترات الفضة ($M_w = 169.9$) اللازمة لتحضير 500 مللتر محلول تركيزه 0.1250 M .
الحل :

$$G = M_w \times M \times L = 169.9 \text{ g / mole} \times 0.1250 \text{ mole 1/L} \times \frac{500}{1000} \text{ L}$$
$$= 10.62 \text{ g}$$

مثال (11)

احسب التركيز المولاري لمحلول كلوريد الصوديوم (W/V) % 0.85 وزنه الجزيئي 58.4 علماً أن (W/V) % تمثل عدد جرامات كلوريد الصوديوم الموجودة في 100 مللتر من المحلول .

الحل :

$$1L \text{ يحتوي } 0.85 \text{ g} \times 1000 \text{ ml} / 100 \text{ ml} = 8.5 \text{ g}$$

$$M = \frac{g / L}{M_w} = \frac{8.5 \text{ g}}{58.4 \text{ g}} = 0.146 \text{ M}$$

مثال (12)

ما عدد مليمولات المذاب الموجود في 150 مللتر من ذي تركيز 0.025 M ؟

الحل :

$$m \text{ moles} = m1 \times M = 150 \times 0.025 = 3.75 \text{ mmoles}$$

مثال (13)

ما عدد جرامات كبريتات الصوديوم ($M_w = 142$, $eq \text{ wt} = 71$) اللازمة

لتحضير 200 مللتر من محلول ذي تركيز 0.5000 N ؟

الحل :

$$g = eq \text{ wt} \times N \times ml / 1000$$

$$= 71 \text{ g} / eq \times 0.5000 \text{ eq} / L \times \frac{200}{1000} L$$

$$= 7.100 \text{ g}$$

مثال (14)

احسب عيارية محلول هيدروكسيد الصوديوم ($M_w = 40$, $eq \text{ wt} = 40$) الذي

تم تحضيره بعد إذابة 100 جرام من هيدروكسيد الصوديوم بكمية كافية من الماء في

محلول حجم 1000 مللتر .

الحل :

$$N = \frac{g \times 1000}{eq \text{ wt} \times ml} = \frac{100 \times 1000}{40 \times 1000} = 2.500 \text{ N}$$

مثال (15)

كيف يمكن تحضير محلول ذي تركيز 0.1 N ومحلول ذي تركيز 0.1 M من حامض الكبريتيك في 250 مللتر علماً أن كثافة الحامض الموجودة في القنينة 1.09 جرام / مللتر وإن النسبة المئوية له = 98 % وإن وزنه الجزيئي = 98 ووزنه المكافئ = 49 .

الحل :

في البداية يجب حساب عيارية أو مولارية حامض الكبريتيك الموجود في القنينة بالاستعانة بالعلاقتين الرياضيتين المذكورتين في أدناه وبعدئذ يمكننا حساب عدد مللترات الحامض اللازم أخذه من القنينة وتخفيفه إلى 250 مللتر بالماء المقطر وبالشكل التالي :

$$N = \frac{10 \times \text{النسبة المئوية} \times \text{الكثافة}}{\text{الوزن المكافئ}}$$

$$N = \frac{1.09 \times 98 \times 10}{49} = 21.8 \text{ N}$$

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$21.8 \times V_1 = 0.1 \times 250$$

$$V_1 = 1.147 \text{ ml}$$

$$M = \frac{10 \times \text{النسبة المئوية} \times \text{الكثافة}}{\text{الوزن الجزيئي}}$$

$$M = \frac{1.09 \times 98 \times 10}{98} = 10.9 \text{ M}$$

$$10.9 \times V_1 = 0.1 \times 250$$

$$V_1 = 2.294 \text{ ml}$$

مثال (16)

ما مولارية وعيارية محلول حامض الكبريتيك الذي يحتوي علي % 13 حامض ؟ إلي أي حجم يجب تخفيف 100 ملتر من الحامض لكي يصبح المحلول ذا تركيز 1.5 N ؟

علماً أن كثافة الحامض = 1.09 جرام / ملتر
الحل :

$$1L \text{ يزن } 1.09 \text{ g} \text{ ويحتوي } 1.09 \times 0.13 = 142 \text{ g } H_2SO_4$$

$$1 \text{ mole } H_2SO_4 = 98.08 \text{ g}$$

$$M = 142 / 98 = 1.45 \text{ M}$$

$$1 \text{ g eq } H_2SO_4 = \frac{H_2SO_4}{2} = 49 \text{ g}$$

$$N = 142 / 49 = 2.9 \text{ N}$$

$$100 \text{ ml} \text{ يحتوي } 290 \text{ meq } H_2SO_4$$

بعد التخفيف x ملتر من 1.5 N تحتوي 290 مليمكافئ إذن :

$$X \times 1.5 = 290$$

$$X = 193 \text{ ml}$$

مثال (17)

محلول يحتوي 3.30 جرام $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ في 15 ملتر . ما هي عيارية ومولارية المحلول ؟

الحل :

$$M_w \text{Na}_2 \text{CO}_3 , 10\text{H}_2\text{O} = 286$$

$$\text{Eq wt Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \frac{286}{2} = 143$$

$$N = \frac{g \times 1000}{\text{eq wt} \times \text{ml}} = \frac{3.3 \times 1000}{143 \times 15} = 1.54 \text{ N}$$

$$M = \frac{g \times 1000}{M_w \times \text{ml}} = \frac{3.3 \times 1000}{286 \times 15} = 0.77 \text{ M}$$

مثال (18)

ما عدد جرامات نترات الفضة ($M_w = 169.9$) اللازمة لتحضير محلول حجمه 500 مللتر الذي يبلغ معاير الكلوريد له 0.5000 ملجرام ؟ علماً أن الوزن الذري للكلوريد = 35.45 .

الحل :

$$g \text{AgNO}_3 = \frac{169.9 \times 0.5000 \times 500}{35.45 \times 1000} = 1.198 \text{ g}$$

مثال (19)

احسب حجم كاربونات الصوديوم التي تكافئ حمض الهيدروكلوريك ذي تركيز 0.1037 N علماً أن الوزن المكافئ لكاربونات الصوديوم = 53 .

الحل :

$$T = N (\text{المحلول}) \times \text{eq wt} (\text{المتفاعل})$$

$$= 0.1037 \times 53.00 = 5.4963 \text{ mg / ml}$$

مثال (20)

احسب حجم SO_3 ($M_w = 80.06$) لمحلول كلوريد الباريوم الذي يتم تحضيره بإذابة 24.43 جرام $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ($M_w = 244.3$) في كمية كافية من الماء لتحضير محلول حجمه 1000 مللتر .

الحل :

$$T = \frac{g \text{ (المذاب)} \times eq \text{ wt (المتفاعل)} \times 1000}{Eq \text{ wt (المذاب)} \times m1 \text{ (المذاب)}}$$
$$= \frac{24.43 \times 40.03 \times 1000}{122.15 \times 1000}$$
$$= 8.006 \text{ mg / ml}$$

مثال (21)

ما عدد ملجرامات Fe_2O_3 الموجودة في عينة خام حديد عندما تتطلب العينة 35.37 مللتر من محلول $K_2Cr_2O_7$ الذي يبلغ معاير Fe_2O_3 5.000

الحل :

$$Mg \text{ (المحلول)} = T \times m1 \text{ (المتفاعل)}$$

$$Mg \text{ } Fe_2O_3 = T \times m1 = 5.000 \times 35.37 = 176.9 \text{ mg}$$

يستخدم المعاير بشكل خاص في مختبرات السيطرة النوعية إذ يتم استخدام نفس الكاشف في نفس خطوات العمل العديد من المرات بيوم واحد . إن قراءة الحجم وتثبيت الأوزان بهذه الطريقة يجعل إنجاز الحسابات بفترة زمنية قصيرة ويجنب الأخطاء .

مثال (22)

محلول يحتوي 5 ملجرام / 100 ملتر يوديد الصوديوم . احسب (1) التركيز

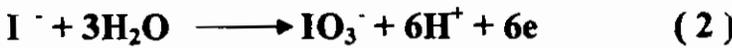
المولاري (2) التركيز العياري في حالة تكوين أيون اليودات (IO_3^-) (3)

التركيز العياري في حالة ترسيب PbI_2

الحل :

$$M = \frac{g \times 1000}{M_w \times ml} \quad (1)$$

$$M = \frac{0.005 \times 1000}{14.99 \times 100} = 0.000334 \text{ M} \text{ أو } 3.34 \times 10^{-4} \text{ M}$$



$$\text{eqwt} = \frac{Mw}{6} = \frac{149.9}{6} = 24.98$$

$$N = \frac{g \times 1000}{\text{eq wt} \times ml}$$

$$N = \frac{0.005 \times 1000}{24.98 \times 100} = 0.00200 \text{ N} \text{ أو } 2.00 \times 10^{-3} \text{ N} \quad (3)$$

في حالة ترسيب PbI_2 فإن الوزن المكافئ = الوزن الجزيئي وذلك لأن مولين من اليوديد تتفاعل مع مكافئين من الرصاص .

$$N = \frac{0.005 \times 1000}{149.9 \times 100} = 3.3 \times 10^{-4} \text{ N}$$

مثال (23)

احسب التركيز المولاري لمحلول حامض الفوسفوريك الذي يبلغ تركيزه العياري 0.250 N في حالة تكوين أيون الفوسفات .

الحل :

إن تكوين الفوسفات من حامض الفوسفوريك يتطلب تعادل جميع أيونات الهيدروجين الثلاثة لذلك فإن الوزن المكافئ يساوي ثلث الوزن الجزيئي .

$$M = \frac{N}{3} = \frac{0.250}{3} = 0.0833 \text{ M}$$

مثال (24)

احسب التركيز العياري لمحلول حامض الكبريتيك الذي يبلغ تركيزه المولاري 0.100 M في حالة ترسيب كبريتات الباريوم .

الحل :

أن الوزن المكافئ لترسيب الكبريتات يساوي نصف الوزن الجزيئي أو $\frac{H_2SO_4}{2}$ لذلك :

$$N = M \times 2 = 0.100 \times 2 = 0.200 \text{ N}$$

مثال (25)

احسب معاير أوكسيد الباريوم لمحلول كلوريد الباريوم ذي تركيز 0.0500 M .
إن مولاً واحداً من كلوريد الباريوم يكون مولاً واحداً من أكسيد الباريوم ، وأن الوزن المكافئ لأوكسيد الباريوم والوزن المكافئ لكلوريد الباريوم يساوي نصف الوزن الجزيئي .

الحل :

$$N = M \times 2 = 0.0500 \times 2 = 0.100 \text{ N}$$

$$T = N \times \text{eqwt} = 0.100 \times \frac{153}{2} = 7.65 \text{ mg / ml}$$

مثال (26)

لحامض الكبريتيك المركز كثافة تبلغ 1.84 جرام / ملتر ويحتوي محلول علسي
H₂SO₄ 96 % (W/W) . احسب التركيز المولاري والتركيز العياري .

الحل :

$$M = \frac{d \times \% \times 10}{Mw} = \frac{1.84 \times 96 \times 10}{98} = 18 \text{ M}$$

$$N = \frac{d \times \% \times 10}{eqWt} = \frac{1.84 \times 96 \times 10}{49.0} = 36 \text{ N}$$

مثال (27)

احسب النسبة المئوية للكلوريد في المجهول عندما تتطلب عينة وزنها 0.4179
جرام إضافة 34.67 ملتر من محلول نترات الفضة ذي تركيز N 0.1012 بطريقة
المعايرة المباشر . علماً أن الوزن الذري للكلور = 35.45

الحل :

$$\% \text{Cl}^- = \frac{34.67 \times 0.1012 \times 0.03545 \times 100}{0.4179} = 29.77 \%$$

مثال (28)

بطريقة مور استخدم دليل كرومات البوتاسيوم وأن هذا الدليل يجعل نقطة التكافؤ
غير متطابقة مع نقطة النهاية . احسب النسبة المئوية للكلوريد في العينة عندما يتم
معايرة 25 ملتر من محلول نترات الفضة ذي التركيز N 0.1098 بطريقة مور
باستعمال دليل كرومات البوتاسيوم . في تعيين المحلول الصوري يستوجب 0.12
ملتر من محلول نترات الفضة .

الحل :

$$\% \text{Cl}^- = \frac{(33.47 - 0.12) \times 0.1098 \times 0.03545 \times 100}{5.592 (25 / 500)} = 46.43$$

مثال (29)

احسب النسبة المئوية للكوريد في المجهول عندما يتطلب عينة وزنها 0.3469 جرام معايرة 15.56 مللتر محلول KSCN تبلغ عياريته 0.0509 مع وفر من محلول نترات الفضة يبقي من 25 مللتر محلول ذي تركيز 0.1018 N المضاف إلي العينة .

الحل :

$$\% \text{Cl}^- = \frac{[(25 \times 0.1018) - (15.56 \times 0.0509)] \times 0.03545 \times 100}{0.3469}$$

$$= \frac{(2.545 - 0.792) \times 0.03545 \times 100}{0.3469} = 17.92 \%$$

" أسئلة "

1- محلول يحتوي علي (W/W) % 23.7 من KHSO_4 له كثافة تبلغ 1.15 g/ml
عبر عن التركيز بالطرائق التالية : أ - المولاري ب- العياري للتفاعلات
التي 1- يحدث فيها تعادل 2- يحدث فيها ترسيب BaSO_4 3- يحدث
فيها اختزال SO_4^{2-} إلي S^0 ج- المعايرات التالية : 1- NaOH 2-
 KCl 3- SO_3

2- محلول يحتوي علي (W/W) % 5 NaHCO_3 له كثافة تبلغ 1.04 g/ml
احسب : أ - التركيز المولاري ب- التركيز العياري للتفاعلات التي فيها :
1- القاعدة هي التي تضاف 2- الحامض هو الذي يضاف 3- BaCO_3 هو
الذي يترسب 4- CO_2 هو الذي يتكون 5- NaUO_4 هو الذي يترسب
ج- المعايرات التالية : 1- HCl 2- NaOH 3- CO_2

3- احسب التركيز المولاري والتركيز العياري في تفاعلات التعادل والترسيب لكل
محلول من المحاليل التالية :

- 1) $18.194 \text{ g NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / 250 \text{ ml}$
- 2) $4.904 \text{ g H}_2\text{SO}_4 / 200 \text{ ml}$
- 3) $5.207 \text{ g BaCl}_2 / 500 \text{ ml}$
- 4) $61.08 \text{ g CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / 2000 \text{ ml}$
- 5) $8.0423 \text{ g AgNO}_3 / 500 \text{ ml}$
- 6) $1.714 \text{ g Ba (OH)}_2 / 333 \text{ ml}$
- 7) $3.155 \text{ g Ba (O)}_2 / 333 \text{ ml}$

4- احسب التركيز المولاري والتركيز العياري لكل من المحاليل التالية :

- 1) $3.167 \% (\text{W} / \text{V}) \text{ NaCl}$

- 2) 5.326 % (W / V) BaCl₂
- 3) 10.0 % (V / V) HCl
- 4) 25.0 % (V / V) H₂SO₄
- 5) 25.0 % (W / V) H₂SO₄
- 6) 5 % (W / V) AgNO₃

5- عبر عن التركيز للمحاليل التالية بطريقة المعاير :

- 1- معاير الكلوريد لمحلول 0.500 N AgNO₃
- 2- معاير الكلوريد لمحلول 8.4950 g AgNO₃ في 500 مللتر من الماء .
- 3- معاير NaCl لمحلول 3.523 % (W / V) AgNO₃
- 4- معاير Na₂O لمحلول 0.1067 HCl
- 5- معاير CaCO₃ لمحلول 0.02000 M EDTA
- 6- معاير CaCl₂ لمحلول EDTA الذي يبلغ معاير CaCO₃ له 1.000 mg / ml

6- احسب العيارية والمولارية ومعاير أوكسيد الفضة ومعاير نترات الفضة لمحلول يحتوي 4 جرام كلوريد الصوديوم في 100 جرام ماء وله كثافة تبلغ / 1.02 g . ml

7- ما عدد جرامات كبريتات البوتاسيوم الموجودة في محلول حجمه 50 مللتر وتركيزه 0.200 N وما عدد مليمولات كبريتات البوتاسيوم .

8- ما هي عيارية محلول هيدروكسيد الأمونيوم التي تبلغ كثافته 0.900 جرام / مللتر ؟ وما عدد مللترات محلول حامض الكبريتيك ذي التركيز 13N الذي يتم معادلته بواسطة 15 مللتر هيدروكسيد الأمونيوم ؟ إلى أي حجم يتم تخفيف 250 مللتر

من محلول حامض الكبريتيك ذي التركيز 13 N ليُجعل المحلول الناتج ذي تركيز 5 M ؟ ما هي كثافة حامض الكبريتيك المخفف ؟

9- أن 30 % محلول حامض الفوسفوريك له كثافة تساوي 1.180 جرام / ملتر ما هي عيارية الحامض علي افتراض أن تأثيره مع القاعدة يكون HPO_4^{2-} ؟ وما هو تركيزه المولاري ؟

10 - ما عدد جرامات $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ اللازمة لتحضير محلول ذي تركيز 0.550 N في 500 ملتر ؟ وما هو التركيز المولاري للمحلول ؟ ما عدد ملترات محلول نترات الفضة ذي التركيز 1.00 M اللازمة لترسيب جميع الكلوريد في محلول حجمه 20 ملتر ؟

11- إلي أي حجم يتم تخفيف 50 ملتر من محلول $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ذي التركيز 0.400 N لكي يتم تحضير محلول من هذا الملح تركيزه يساوي 0.0500 M ؟ ما عدد ملترات هيدروكسيد الأمونيوم ذي التركيز 0.200 N اللازمة لترسيب جميع Cr علي شكل $\text{Cr}(\text{OH})_3$ في 20 ملتر من المحلول الأصلي غير المخفف ؟

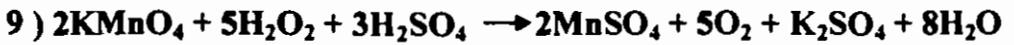
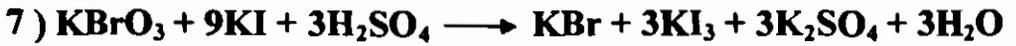
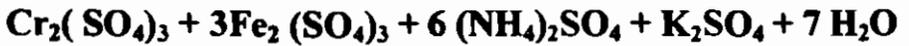
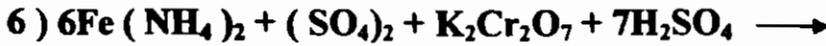
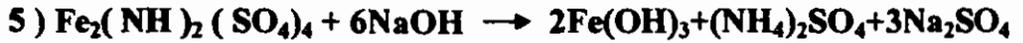
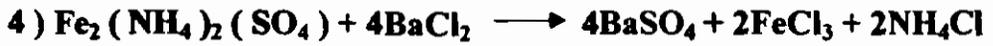
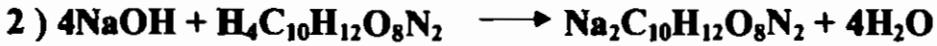
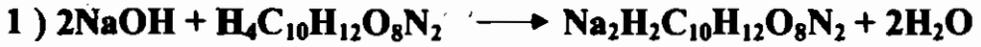
12 إلي أي حجم يجب تخفيف 25 ملتر من محلول حامض الهيدروكلوريك الذي يبلغ كثافته 1.100 جرام / ملتر لكي يصبح المحلول ذا كثافة مقدارها 1.040 / جرام / ملتر ؟

13- محلول يحتوي علي 12 % من $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ذي كثافة 1.04 جرام / ملتر . ما هي عيارية ومولارية المحلول كحامض ؟

14- ما عدد جرامات كاربونات الصوديوم اللازمة لتحضير محلول يحتوي علي 100ppm صوديوم في 500 ملتر ؟

15- ما مولارية محلول كبريتات الألمونيوم الذي عياريته تساوي 0.3 N ؟ ما عيارية محلول نترات البزموت الذي مولاريته تساوي 0.2 M ؟

16- احسب الوزن المكافئ لكل مادة المتضمنة في التفاعلات المتوازنة التالية :



17- احسب النسبة المئوية للكوريد الموجود في مجهول عندما تطلبت عينه وزنها 0.4179 جرام المعايرة مع 34.67 مللتر من محلول نترات الفضة ذي تركيز 0.1012 N .

18- عينة تزن 3.638 جرام تم اذابتها وتخفيفها إلى حجم 500 مللتر . أن 25 مللتر من هذا المحلول توجب 23.92 مللتر من محلول نترات الفضة ذي تركيز 0.1069 N بطريقة مور . يستوجب التحليل الصوري 12 مللتر . احسب النسبة المئوية للكوريد .

19- في حالة المحلول الذي تم تحضيره في تمرين (18) . إن محلول نترات الفضة الفائض بعض إضافة 25 مللتر من محلول نترات الفضة ذي تركيز 0.1258 N

إلي محلول 25 مللتر استوجب إضافة 9.54 مللتر من محلول KSCN ذي تركيز . احسب النسبة المئوية للكوريد .

20 - في حالة المحلول الذي تم تحضيره في التمرين (18) . محلول حجمه 200 مللتر يتطلب إضافة 21.62 مللتر من محلول نترات الفضة ذي تركيز 0.0943 N بطريقة لا تستوجب محلول صوري . احسب النسبة المئوية للكوريد .

الباب الثاني

" نظرية معايرات التعادل "

Theory of Neutralization Titrations

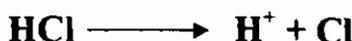
أن نقطة النهاية في تفاعلات التعادل تعتمد عادة علي التغير الحاصل في رقم (الأس الهيدروجيني) والذي يحدث قرب نقطة التكافؤ . وأن مدي الأس الهيدروجيني الذي يظهر فيه هذا التغير يعتمد علي طبيعة المحلول وتركيزه . ويستعمل الدليل المناسب في تفاعلات التعادل عن طريق اختيار الدليل بواسطة منحنيات التعادل

. Titration Curves

تتم هذه التفاعلات بين الأحماض أو المحاليل الحامضية والقواعد أو المحاليل القاعدية كما يلي :

تعريف الأحماض والقواعد والأملاح :

يعرف الحامض استناداً إلي نظرية التآين لأرهينوس بأنه المادة التي تتآين في الماء لتعطي أيونات الهيدروجين



وقد عرفت القاعدة كذلك بأنها مادة تتآين في الماء معطية أيونات الهيدروكسيل



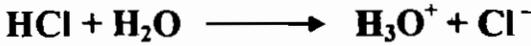
كما يتحد الماء نفسه ، اذ أن جزيئاً من الماء ينتقل بروتوناً إلي الجزيئة الثانية كما في التفاعل التالي :



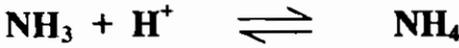
وقد أتضح أن أيون الهيدروجين H^+ لا يمكن أن يوجد في المحاليل المائية إلا بدرجة تركيز ضئيلة للغاية وان هذا الأيون يتحد بالماء بدرجة كبيرة كما تدل علي ذلك حرارة التفاعل :



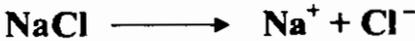
والواقع أن ايون الهيدروجين يتحد بأكثر من جزئ من جزيئات الماء ويسمي الأيون H_3O^+ أيون الهيدرونيوم



كما يتكون الأيون NH_4^+ في سائل الأمونيا

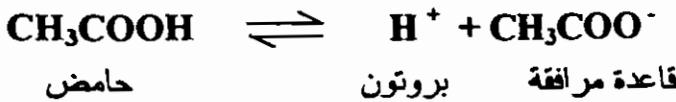


كذلك الحال في القواعد فبالرغم من أن هيدروكسيد الصوديوم قاعدة قوية في الماء إلا أنه يتأين بدرجة أقل من الكحول الأيثيلي الخالي من الماء ويصبح قاعدة أضعف من أيتوكسيد الصوديوم C_2H_5ONa التي تكون الأيون $C_2H_5O^-$. ويمكن تعريف الملح بأنه المادة التي تتكون من مجموعة من الذرات المشحونة أو مجاميع من الذرات المشحونة المرتبطة ببعضها مكوناً شكلاً بلورياً مميزاً والتي عند إذابتها في الماء أو تسخينها لدرجة انصهارها فإن القوي التي تربط ذراتها تضعف فتتحلل المادة إلي مكوناتها المشحونة علي صورة أيونات تحمل شحنات كهربائية موجبة وسالبة ولها القدرة علي نقل التيار الكهربائي مثل .



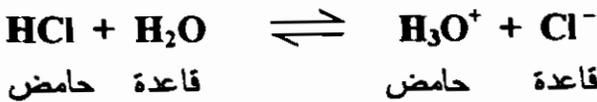
تسمي الأيونات الموجبة بالكاتيونات **Cations** والأيونات السالبة بالأنيونات **Anions** وتسمي الذرات المشحونة التي تتكون نتيجة فقدان الإلكترونات أو اكتسابها بالأيونات ، ويسمي الأيون المشحون بالشحنة الموجبة كاتيون **Cation** ويسمي الأيون المشحون بالشحنة أنيون **Anion** .

ولقد وضع العالم لويس Lewis تعريفاً للحامض ينص علي أن * الحامض هو المركب أو الأيون الذي يستقبل زوجاً من الإلكترونات * إلا أن التعريف المنسوب للوري وبرونستيد Lowry and Bronsted هو التعريف الأكثر ملائمة من الناحية العملية وينص علي أن الحامض المركب أو الأيون الذي يعطي بروتونات كما في المعادلة الآتية :



أمثلة علي تفاعلات الأحماض والقواعد :

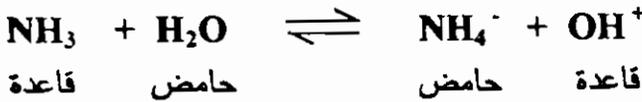
أ- في المحلول المائي :



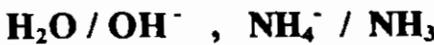
زوج الحامض والقاعدة هو



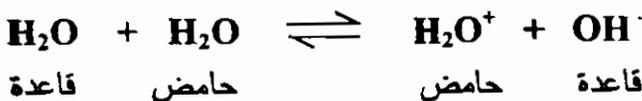
ب- في محلول الأمونيا



زوج الحامض والقاعدة هو



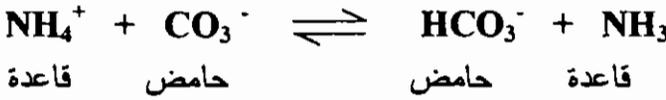
ج-



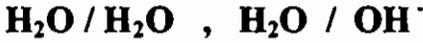
زوج الحامض والقاعدة هو



د - زيادة محلول نترات الأمونيوم الي محلول كربونات الصوديوم

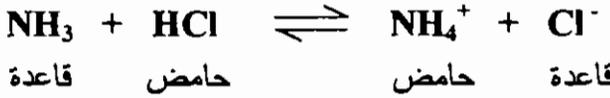


زوج الحامض والقاعدة هو



هـ - عند إمرار غاز كلوريد الهيدروجين HCl علي غاز الأمونيا تتكون أبخرة

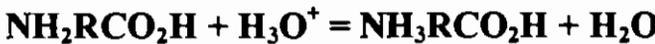
بيضاء من كلوريد الأمونيوم NH₄Cl



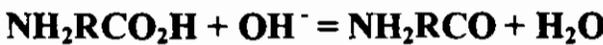
زوج الحامض والقاعدة هو



وهناك بعض المواد التي تملك الخواص الحامضية والقاعدية معاً تسمى بالمواد الأمفوتيرية **Amphoteric** كالماء والكحولات وقسم من الهيدروكسيدات الفلزية كهيدروكسيد الأمونيوم وهيدروكسيد الرصاص ، وكذلك الأحماض الأمينية ، فعند إضافة حامض قوي إليها نري ما يلي :



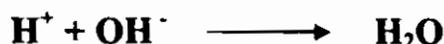
كما أن إضافة القاعدة تؤدي إلي التفاعل مع مجموعة الكربوكسيل COOH حسب المعادلة :



الأساس النظري للمعايرة الحامضية والقاعدية :

Theory of Acidimetry and Alkalimetry

إن التفاعل الأساس بين الأحماض والقواعد أو الأملاح القاعدية ، وكذلك التفاعل بين القواعد والأحماض أو الأملاح الحامضية يرجع إلي التفاعل بين أيوني الهيدروجين والهيدروكسيل الناتجين في أثناء التفاعل وتكوين جزيئة الماء كما في المعادلة الآتية :



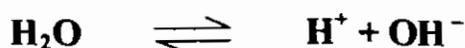
ولقد استغل ذلك في التحليل الكمي الحجمي عن طريق محلول قياسي من احدي المادتين لتقدير المادة الأخرى أو تركيزها فأمكن بذلك تقدير الأملاح .

ثابت الحاصل الأيوني للماء :

Ion Product Constant of Water :

إن التفسير الخاص بتأين الماء كما يأتي :

يتأين جزيء الماء النقي إلي أيون الهيدروجين H^+ وأيون الهيدروكسيل OH^- تبعاً للمعادلة التالية :



والواقع أن أيون الهيدروجين في المحلول المائي يرتبط ارتباطاً قوياً بجزيئة ماء لتكوين

أيون الهيدرونيوم (H_3^+O)



وبتطبيق قانون فعل الكتلة علي المعادلة الأولى تنتج الصورة الآتية :

فاعلية أيون الهيدروجين + فاعلية أيون الهيدروكسيل

ثابت =

فاعلية جزيئة الماء

إذ أن a تساوي الفاعلية activity كما تبينه المعادلة الآتية :

$$K_{eq} = \frac{a_H \times a_{OH}}{a_{H_2O}}$$

∴ فاعلية الأيون = التركيز المولاري للأيون × معامل فاعليته

$$\frac{[H^+] \times f_{H^+} \times [OH^-] \times f_{OH^-}}{[H_2O] \times f_{H_2O}} = \therefore$$

حيث أن f - معامل الفاعلية activity Coefficient

[] = التركيز المولاري Molar concentration

وعادة في المحاليل المخففة والماء النقي فإن معامل الفاعلية يساوي

الوحدة أي أن f_{H_2O} , f_{OH^-} , f_{H^+} تقرب من الواحد الصحيح . وبالتعويض

عن كل من H_2O , f_{H_2O} , f_{OH^-} , f_{H^+} بالواحد الصحيح تتحول المعادلة إلي

الصورة الآتية :

ثابت الحاصل الأيوني للماء $(K_w) = [H^+][OH^-]$

وتساوي 1×10^{-14} عند درجة حرارة 25° م أي أن :

$$[H^+][OH^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14} = 1 \times 10^{-14}$$

وفي حالة الماء النقي فإن تركيز الهيدروجين يتساوى مع أيون الهيدروكسيل

$$[H^+] = [OH^-]$$

$$[H^+]^2 = [OH^-]^2$$

$$[H^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

$$[OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

درجة الحمضية ودرجة القاعدية : pH Value and pOH value

يمكن القول بأن رقم الحموضة أو الأس الهيدروجيني أو ما يطلق عليه الـ pH ورقم القاعدية أو أس أيون الهيدروكسيل وهو ما يطرق عليه pOH ويعرف الـ pH بأنه اللوغاريتم السالب للتركيز المولاري لأيون الهيدروجين بالجـم - أيون / لتر أو اللوغاريتم الموجب لمقلوب تركيز أيون الهيدروجين بالجـم - أيون / لتر للأساس 10 أي أن :

$$pH = -\log H^+$$

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]}$$

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

وباستخدام المعادلة الأولى فإن الرقم الهيدروجيني لمحلول يحوي 10^{-3} مول في اللتر من أيونات الهيدروجين هو 3 ، وأنه من السهل علينا استعمال الرقم 3 بدلاً من المقدار الأسّي أو الكسر 10^{-3} طالما كان الرقم 3 يوضح المعنى نفسه . ولو أخذنا لوغاريتم الطرفين في المعادلة الأخيرة تتحول إلي صورة كما يأتي :

$$- \log [H^+] = \log 10^{-pH}$$

$$- \log [H^+] = pH \log 10$$

$$- \log [H^+] = pH$$

ويمكن التعبير بالطريقة نفسها عن تركيز أيون الهيدروكسيل برقم مشابه هو رقم القاعدية pOH إذ يساوي اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الهيدروكسيل بالجـم - أيون / لتر أو اللوغاريتم الموجب المقلوب تركيز أيون الهيدروكسيل بالجـم - أيون / لتر ويمكن توضيح ذلك كما يأتي :

$$pOH = - \log [OH^-]$$

$$pOH = + \log \frac{1}{[OH^-]}$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH}$$

ونكتفي عادة في التعبير عن درجة الحموضة أو القاعدية للمحلول برقم pH

ويمكن أن نستج تركيز أيون الهيدروجين والهيدروكسيل بمعرفة تركيز أحدهما وذلك من :

$$[H^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

ويتضح من هاتين المعادلتين انه بزيادة تركيز أيون الهيدروجين لمحلول ما يقل تركيز أيون الهيدروكسيل فيه والعكس صحيح بنقص تركيز أيون الهيدروجين يزيد تركيز أيون الهيدروكسيل وبأخذ اللوغاريتم السالب لكل من الطرفين في المعادلة الأساسية يتضح :

$$- \log [H^+] - \log [OH^-] = - \log 10^{-14}$$

$$pH + pOH = pK_w = 14$$

أي انه في أي محلول فإن مجموع رقمي الحموضة يساوي 14 ويمكن توضيح هذه العلاقة في جدول يبين جميع التراكيز من صفر إلى 10^{-14} لكل من أيون الهيدروجين وأيون الهيدروكسيل ، وكذلك توضح أرقام الـ pH والـ pOH من صفر إلى 14 المقابلة لكل تركيز .

يبين الجدول التالي العلاقة بين تركيز أيون الهيدروجين والـ pH وبين تركيز أيون الهيدروكسيل الـ pOH .

العلاقة بين pH و pOH

نوع المحلول	الـ POH رقم أو درجة القاعدية	OH- تركيز أيون الهيدروكسيل بالحجم أيون/لتر	الـ pH رقم أو درجة الحموضة	H+ تركيز أيون الهيدروجين بالحجم أيون/لتر
حامضي قوي جداً	14	10^{-14}	0	1
حامضي قوي جداً	13	10^{-13}	1	10^{-1}
حامضي قوي جداً	12	10^{-12}	2	10^{-2}
حامضي متوسط	11	10^{-11}	3	10^{-3}
حامضي متوسط	10	10^{-10}	4	10^{-4}
حامضي ضعيف	9	10^{-9}	5	10^{-5}
حامضي ضعيف	8	10^{-8}	6	10^{-6}
متعادل	7	10^{-7}	7	10^{-7}
قاعدي ضعيف	6	10^{-6}	8	10^{-8}
قاعدي ضعيف	5	10^{-5}	9	10^{-9}
قاعدي متوسط	4	10^{-4}	10	10^{-10}
قاعدي متوسط	3	10^{-3}	11	10^{-11}
قاعدي قوي	2	10^{-2}	12	10^{-12}
قاعدي قوي	1	10^{-1}	13	10^{-13}
قاعدي قوي جداً	0	1	14	10^{-14}

المحاليل المنظمة : Buffer solutions

يتكون المحلول المنظم من مزيج لحامض ضعيف واحد أملاحه أو من محلول لقاعدة ضعيفة وأحد أملاحها ومن خواص هذه المحاليل أنها تقاوم التغيير في الأس الهيدروجيني إذا ما أُضيفت للمحلول كمية قليلة من حامض قوي أو قاعدة قوية .

كيف يحسب الأس الهيدروجيني للمحاليل المنظمة ؟

نفرض أن المحلول المنظم يتكون من حامض الخليك وخلات الصوديوم فإن حامض الخليك يتأين جزئياً ويعبر عن ذلك بالصورة المبسطة التالية :

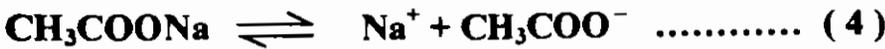


وبتطبيق قانون فعل الكتلة

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \dots\dots\dots (3)$$

خلات الصوديوم تتأين كما يأتي :



من المعادلة (1) يتضح أن

تركيز حامض الخليك غير المتأين = تركيز حامض الخليك الكلي - تركيز أيون الهيدروجين وأن تركيز أيون الخلات = تركيز أيون الهيدروجين .

ومن المعادلة (4)

تركيز أيون الخلات = تركيز خلات الصوديوم

والتركيز الكلي لأيون الخلات في المحلول = تركيز خلات الصوديوم + تركيز الهيدروجين .

وبالتعويض في المعادلة (3) يتضح :

$$[H^+] = K_a \times \frac{[CH_3COOH] - [H^+]}{[CH_3COONa] + [H^+]} \dots\dots\dots (5)$$

ولما كان التركيز أيون الهيدروجين صغيراً موازنة بتركيز حامض الخليك وتركيز
خلات الصوديوم لذلك يمكن إهماله من الطرف اليمين وتصبح المعادلة :

$$[H^+] = K_a \times \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COONa]} \dots\dots\dots (6)$$

$$[H^+] = K_a \times \frac{[\text{حمض}]}{[\text{ملح}]} \dots\dots\dots (7)$$

وبأخذ اللوغاريتم السالب للطرفين يتضح :

$$-\log [H^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{حمض}]}{[\text{ملح}]} \dots\dots\dots (8)$$

$$pH = PK_a + \log \frac{[\text{حمض}]}{[\text{ملح}]} \dots\dots\dots (9)$$

وإذا تكون المحلول المنظم من قاعدة ضعيفة واحد أملاحها (مثل هيدروكسيد الأمونيوم
وكلوريد الأمونيوم) نحصل علي المعادلة الآتية بعد إتباع الخطوات نفسها .

$$pOH = PK_b + \log \frac{[\text{حمض}]}{[\text{ملح}]} \dots\dots\dots (10)$$

أو يحسب الأس الهيدروجيني من المعادلة :

$$\text{pH} = \text{PK}_w - \text{PK}_b - \log \frac{[\text{حمض}]}{[\text{ملح}]} \dots\dots\dots (11)$$

وتستعمل المعادلات (9 , 10 , 11) في حساب الـ pH للمحلول المنظم وذلك بمعرفة تركيز كل من الملح والحمض وثابت التأين للحمض الضعيف في المعادلة الأولى وبمعرفة تركيز كل من الملح والقاعدة وثابت التأين للقاعدة الضعيفة في المعادلة الثانية .

وتدخل المحاليل المنظمة في عمليات كثيرة منها :

عمليات الترسيب :

إذ يتم ترسيب كثير من المواد عند درجة pH معينة ويتم الحصول عليها بالمحاليل المنظمة .

التفاعلات الإنزيمية :

تتم هذه التفاعلات علي درجة pH معينة نستعين في ضبطها بالمحاليل المنظمة .

التقديرات اللونية :

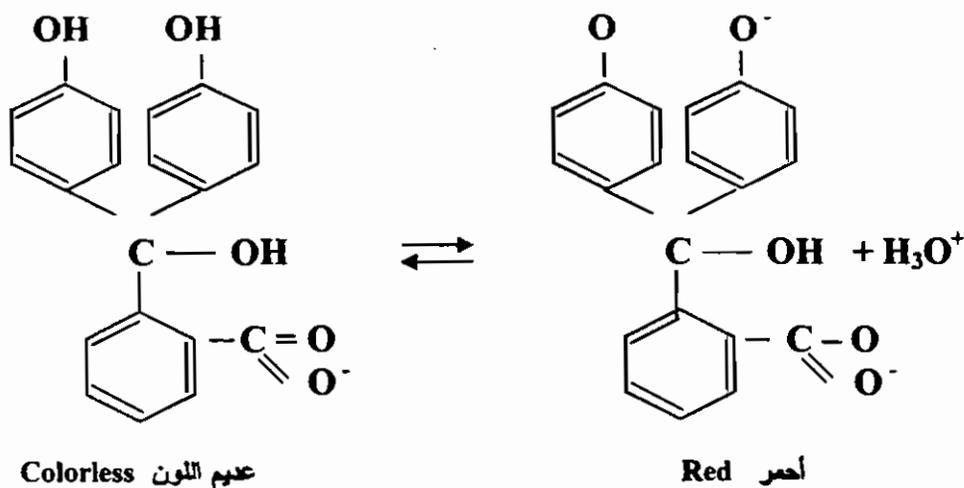
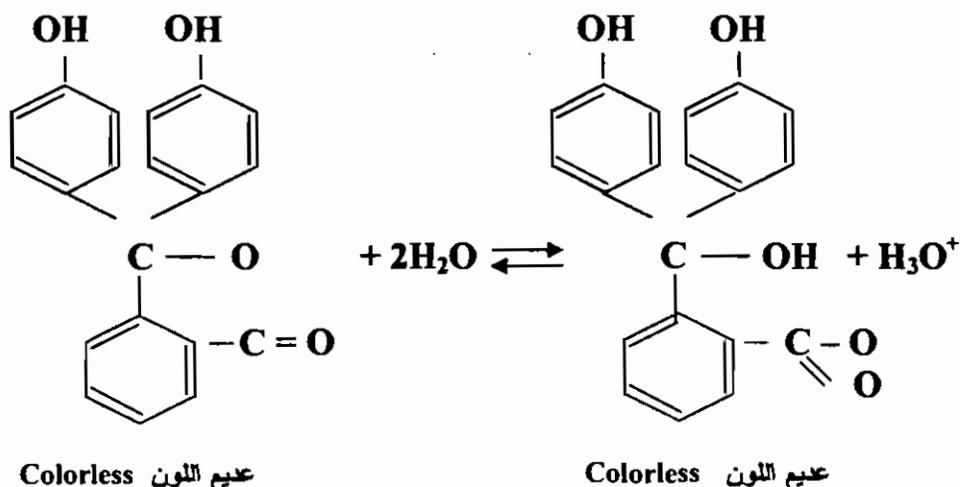
في كثير من التقديرات اللونية لا يتكون اللون الذي سيقراً علي جهاز التقدير اللوني إلا عند درجة من الحموضة ، يتم الحصول عليها بإجراء التقدير في محيط قوامه المحلول المنظم الذي له في هذه الدرجة من الـ pH .

الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل : Acid-Base Indicators

ويمكن تعريف أدلة التعادل عامة أنها أحماض عضوية أو قواعد عضوية ضعيفة يتغير لونها أو ينطلق منها وميض عند درجة معينة من درجات الـ pH وذلك بإضافة حامض أو قاعدة ، ولمعظم هذه الأدلة لوان متباينان أو أكثر يظهر أحدهما في

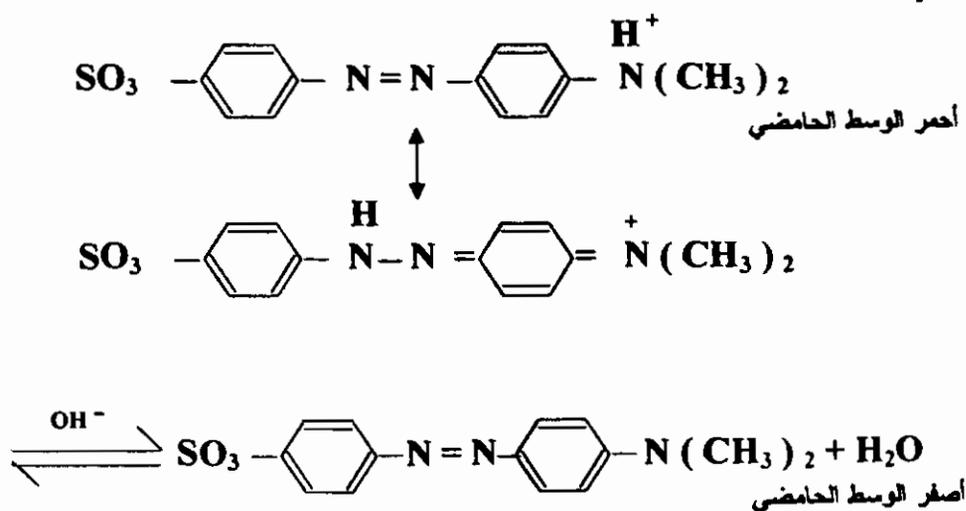
الوسط الحامضي ويظهر الآخر في الوسط القاعدي وتعرف بالأدلة ثنائية اللون ، كما يوجد بعض الأدلة أحادية اللون مثل الفينولفثالين فهو عديم اللون في الوسط الحامضي وارجواني اللون في الوسط القاعدي . وهو حامض ضعيف ثابت التأين له يساوي 1×10^{-9} ويوجد في الصورتين التركيبيتين الأولى والثانية ويتأين إلى الصورة الثالثة كما في المعادلات الآتية :

Phthalein Indicators : دلائل الفثالين :



ولقد وجد أن معظم أدلة الفثالين عديمة اللون في المحاليل معتدلة الحمضية وتظهر ألواناً مختلفة في الأوساط القاعدية . مجموعة الفثالين شحيحة النويان في الماء . ويعد الكحول الأيثيلي المنزيب الاعتيادي لمحاليل هذه الدلائل .

ومن أمثلة القواعد الضعيفة التي تعمل بوصفها أدلة هي أدلة الأزو **Azo Indicators** تظهر معظم أدلة الأزو تغيراً في اللون من الأحمر إلي الأصفر كلما زادت القاعدية ، ويكون مدى التحول عامة إلي الجهة الحمضية من التعادل ، إن أكثر أدلة الأزو شائعة الاستعمال المثل البرتقالي والمثل الأحمر ، وإن تأين الأول كما يأتي :



يكون تصرف المثل الأحمر متشابهاً لتصرف المثل البرتقالي عدا أن مجموعة حامض السلفونيك تبدل بمجموعة حامض الكاربوكزليك ، يؤدي في الإحلال علي نيتروجين الأمين وفي الحلقات إلي سلسلة من الدلائل تختلف قليلاً في الخواص .

وتستخدم الدلائل في تعيين نقطة التكافؤ أو نقطة النهاية في إنشاء المعايرة لمحلول قاعدي بواسطة محلول قياسي حامضي أو بالعكس وإن الدقة في تعيين نقطة التكافؤ ومن ثم نتيجة التقدير الكمي للحامض - أو القاعدة الذي يتم معايرته تتوقف علي الدقة في اختيار الدليل الحامضي القاعدي المناسب

المتغيرات المؤثرة في سلوك الأتلة :

يتأثر مدي الـ pH التي يظهر دليل ما تغير في اللون بدرجة الحرارة ، وبالشدّة الأيونية للوسط ، وبوجود المذيبات العضوية ، وبوجود الجزيئات الغروية . يمكن أن يسبب عدد من هذه العوامل ولاسيما العاملان الأخيران في إزاحة مدي التحول بوحدة pH أو أكثر .

تفسير عمل الأتلة :

لقد وضعت عدة نظريات لتفسير كيف يتغير لون الدليل في إثناء المعايرة وهي :

1- النظرية الأيونية .

2- النظرية الكروموفورية .

3- النظرية الأيونية الكروموفورية .

تعتمد هذه النظريات الثلاث علي أن الأدلة عبارة عن مركبات عضوية يتم تأينها في محلولها أو يحدث تغير في التركيب الجزيئي لها .

أولاً : النظرية الأيونية :- Ionic Theory

تعرف هذه النظرية أدلة الحامض - القاعدة أنها أحماض ضعيفة أو قواعد ضعيفة تتأين في المحلول فيتميز الأيون بلون يختلف عن لون الجزيئي غير المتأين . ولنفرض أن الرمز العام لدليل الحامضية والقاعدية ذي التركيب الحامضي هو HX أي انه عبارة عن حامض ضعيف وأن H^+ يمثل أيون الهيدروجين و X^- يمثل أيون الدليل Indicator ولونه في الوسط الحامضي أصفر وفي الوسط القاعدي أزرق ، وبما انه حامض ضعيف فيمكن أن يمثل بالمعادلة الآتية :

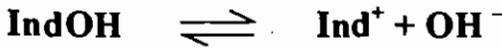


وعند إذابة الدليل في ماء مقطر أو محلوله فإن أيونات الدليل تكون في حالة اتزان مع الجزيء غير المتأين . فالجزيء غير المتأين يكون ذا لون أصفر ، أما أيون الدليل فيكون أزرق اللون . وبزيادة حامض قوي مثل حامض الهيدروكلوريك فإنه يتأين

ليعطي أيون الهيدروجين الذي يتفاعل مع أيون الدليل X^- ومن ثم يزاح الاتزان إلى اليسار حسب قاعدة لوشاتيه وبذلك يظهر اللون الأصفر ، أما إذا أضيفت قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم فإنها تتأين لتعطي أيون الهيدروكسيد الذي يتفاعل مع أيون الهيدروجين ومن ثم يزاح الاتزان إلى اليمين (ويظهر اللون الأزرق) أي يصبح أيون الدليل هو السائد وسوف نجد أن أيون الدليل X^- ذو لون يختلف عن لون الجزيئي غير المتفكك أي : يكون أيون الدليل ذا لون ، في حين يكون الجزيء غير المتفكك عديم اللون . ويمكن تعيين ثابت تأين الدليل من العلاقة :

$$K_a = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]}$$

أما الدليل القاعدي فيرمز إليه بالصيغة $IndOH$ معطياً الكاتيون Ind^+ وهو الحامض ولونه يختلف عن لون القاعدة $IndOH$.



وقد دلت المشاهدات على أن العين البشرية لا يمكن أن تميز لوناً بوجود لون آخر إلا إذا كانت درجة تركيزه عشرة أضعاف الآخر على الأقل ، وبناءً على ذلك لا يظهر لون الحامض للعين إلا عندما تتحقق العلاقة

$$\frac{[Ind^-]}{[HInd]} \leq \frac{1}{10}$$

كما لا تظهر القاعدة للعين إلا عندما تتحقق العلاقة :

$$\frac{[Ind^-]}{[HInd]} \leq \frac{1}{10}$$

وعندما تتراوح نسبة القاعدة إلى الحامض بين هاتين القيمتين أي بين 0.1 و 10 يكون لون الدليل وسطاً بين لون الحامض ولون القاعدة وجدير بالذكر ، أن هذه النسبة تمثل معدلاً إذ أن قسماً من الأدلة تستلزم نسباً أكبر أو نسباً أقل من المذكورة وبوضع النسب المذكورة في معادلة ثابت تأين الدليل يمكن تعيين الأس الهيدروجيني للمحلول الذي يظهر بلون الحامض أو بلون القاعدة كالاتي :

$$[H^+] = K_a \frac{[HInd]}{[Ind^-]}$$

فيظهر لون الحامض عندما يكون

$$K_a \times 10 = [H^+]$$

أي أن :

$$pK_a - 1 = pH$$

ويظهر لون القاعدة عندما تكون

$$pK_a + 1 = pH$$

وبناء على ذلك فالفرق بين الأس الهيدروجيني في الحالتين هو :

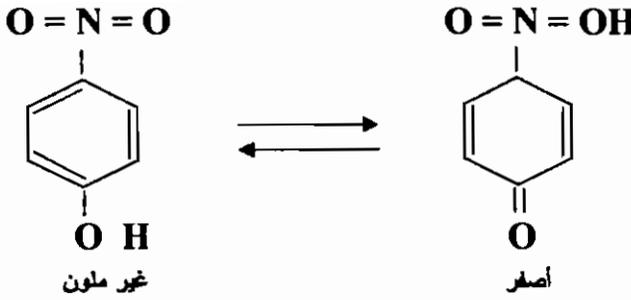
$$pH_{\text{حمضي}} - pH_{\text{قاعد}} = (pK_a + 1) - (pK_a - 1) = 0$$

يبين الجدول التالي بعض أدلة تفاعلات التعادل :

نوع الدليل	تغير اللون		مدى التحول pH	الاسم الشائع للدليل
	الوسط القاعدي	الوسط الحامضي		
حامضي	اصفر	احمر	2.8 - 1.2	1- الثيمول الأزرق
قاعدي	اصفر	احمر	4.0 - 2.8	2- المثيل الأصفر
قاعدي	اصفر	احمر	4.4 - 3.0	3-المثيل البرتقالي
حامضي	أزرق	اصفر	5.4 - 3.8	4-بروموكريسول الأخضر
قاعدي	اصفر	احمر	6.2 - 4.2	5-المثيل الأحمر
حامضي	احمر	اصفر	6.4 - 4.8	6- كلوروفينول الأحمر
حامضي	أزرق	اصفر	7.6 - 6.0	7- البرموثيمول الأزرق
حامضي	احمر	اصفر	8.0 - 6.4	8- الفينول الأحمر
قاعدي	اصفر برتقالي	احمر	8.1 - 6.8	9- الأحمر المتعادل
حامضي	قرمزي	اصفر	9.0 - 7.4	10- الكريسول القرمزي
	اصفر	احمر	2.8 - 1.2	
حامضي	احمر	عديم اللون	10.2 - 8.0	11-الفينونفتالين
حامضي	أزرق	عديم اللون	10.5 - 9.2	12-الثيمونفتالين
قاعدي	بنفسجي	عديم اللون	12.0 - 10.1	13-الأكيزارين الأصفر
قاعدي	اصفر	عديم اللون	9.4 - 7.8	14-ميتاتتروفينول

ثانياً : النظرية الكروموفورية :- Chromophore Theory

تنص هذه النظرية على أن تغير لون الدليل في أثناء إضافة الحامض أو القاعدة يتم عن طريق حدوث تغير في تركيب جزيئات الدليل أي أنه يحدث للدليل تشابه ليزوميري إذ يحدث تغيير في ترتيب المجموعات والذرات وتكون له أكثر من صورة متشابهة تختلف في تركيبها الكيميائي ومن ثم تختلف في لونها ، فإذا أخذنا سليلاً كالبارنيتروفينول نجده على الشكل الآتي :

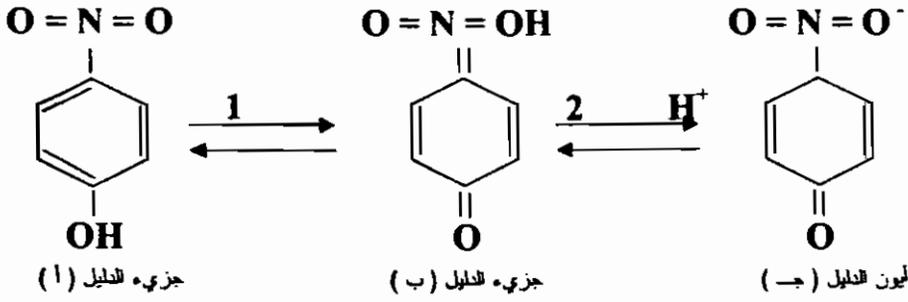


يتأرجح الدليل بين الصورتين التركيبيتين السابقتين للدليل نفسه إذ تختلف الصورة اليسرى عن الصورة اليمينية فالأولى توجد فيها نواة البنزين وهو عديم اللون والثانية فيها نواة الكينويد وهو أصفر ويتحكم في ثابت احدي الصورتين عن الأخرى إضافة حامض أو قاعدة بإضافة حامض الهيدروكلوريك إلي محلول الدليل يتجه التفاعل نحو اليسار وتصبح الصورة التركيبية التي بها نواة البنزين هي الأكثر ثباتاً ومن ثم يكون المحلول عديم اللون . أما إذا أضيفت هيدروكسيد الصوديوم نجد الاتزان يتجه ناحية اليمين وهذا معناه أن الصورة التركيبية التي بها نواة الكينويد هي الأثبت ومن ثم يصبح لون المحلول أصفر .

ثالثاً : النظرية الأيونية الكروموفورية :- Ionic Chromophore Theory

لما كانت الأدلة تتأين في محاليلها ويختلف تبعاً لذلك لون الجزيء عن لون الدليل ولما كانت الأدلة أيضاً يختلف تركيبها في محاليلها ويختلف تبعاً لذلك لون الصورة التركيبية الأولى عن الثانية وبما أن التغير في كلا الحالتين يتوقف علي إضافة الحامض أو القاعدة في إثناء المعايرة فقد وضعت النظرية الأيونية الكروموفورية لجمع التفسيرين معاً كما يأتي :

نأخذ دليل البارانيتروفينول مثلاً فنجد انه بوصفه جزيئاً يحدث له تشابه بين صورتين أ ، ب وأحدي هاتين الصورتين (ب) تتأين ومن ثم يصبح الأيون صورة ثالثة (ج) للدليل ويحدث اتزان بين الصورة (أ) والصورة (ب) من جهة واتزان بين الصورة (ب) والأيون من جهة أخرى



وبإضافة حامض إلي محلول اللدليل في أثناء المعايرة يوفر أيونات الهيدروجين التي تتحد مع أيون اللدليل فيتجه الاتزان ناحية اليسار (أ) ومن ثم تتكون الصورة (ب) فالصورة (أ) وتصبح الصورة (أ) هي الأثبت ويصبح المحلول عديم اللون . وعند إضافة قاعدة في أثناء المعايرة توفر أيونات الهيدروكسيل التي تتحد مع هيدروجين اللدليل ومن ثم يزاح الإتزان ناحية اليمين . وتتكون الصورة (ب) فالصورة (ج) وتصبح الصورة (ج) هي الأثبت ويصبح المحلول ملوناً بلون أصفر.

منحنيات التعادل : Neutralization curves

يمكن تمييز نقطة النهاية عند معايرة الحوامض والقواعد بتغيير اللدليل عند نقطة التكافؤ ولكي نختار اللدليل المناسب يجب تعيين مدى الـ pH عند نقطة التكافؤ ثم نختار اللدليل الذي يتفق مده مع مقدار هذا المدى . عند معايرة حامض قوي مع قاعدة قوية تكون المحلول بصورة عامة عند نقطة التكافؤ 7.0 وأن الملح المتكون لا يتحلل مائياً . ولمعرفة التغير في الـ pH المحلول في أثناء المعايرة يمكن رسم منحنى المعايرة أو التعادل .

ويمكن رسم منحنى التعادل بطريقتين :

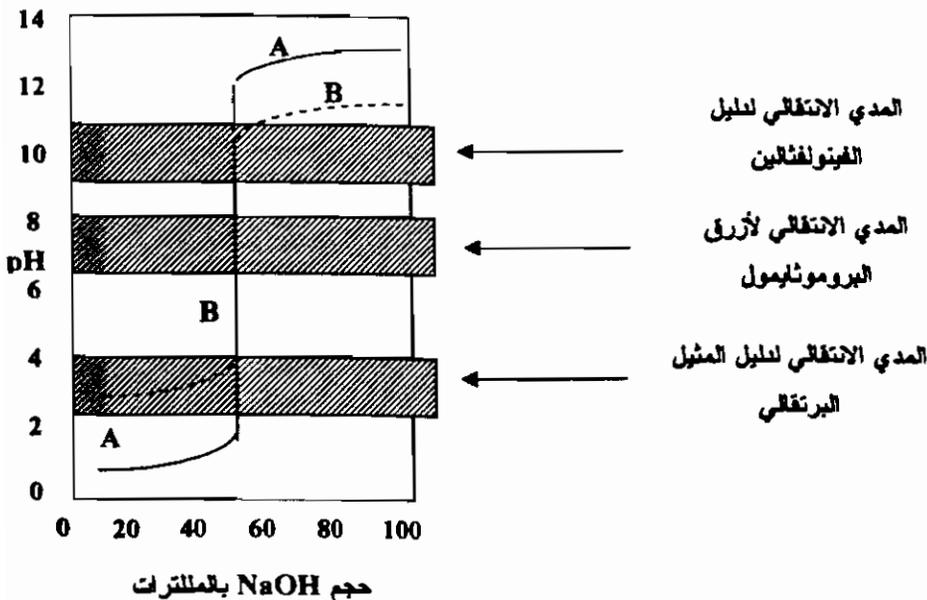
أولاً : منحنى التعادل في الحالة الأولى

معايرة حامض قوي بقاعدة قوية ومعايرة قاعدة قوية بحامض قوي .

الجدول التالي يوضح معايرة حامض قوي HCl بإضافة قاعدة قوية NaOH

الأس الهيدروجيني pH	حجم القاعدة المضافة (مل) Vml NaOH
1.0	0
1.18	10.0
1.48	25.0
1.95	40.0
3.0	49.0
4.0	49.9
5.0	49.99
7.0	50.10
9.0	50.20
10.0	50.50
11.0	51.0
11.96	60.0
12.30	75.0.
12.52	100.0

ونلاحظ من هذا الجدول أن التغير المفاجئ الذي يطرأ على الأس الهيدروجيني للمحلول بالقرب من نقطة التكافؤ بإضافة 0.02 (أي من 49.99 إلى 50.01) يسبب زيادة الأس الهيدروجيني من 5.0 إلى 9.0 أي أن التركيز الجزيئي لأيونات الهيدروجين يقل بمقدار عشرة آلاف ضعف بنتيجة إضافة 0.02 مل من القاعدة . ونستنتج كذلك أن من الممكن اختيار عدد من الدلائل يتغير لونها في هذا المدى . كما يتبين من الشكل (1) .

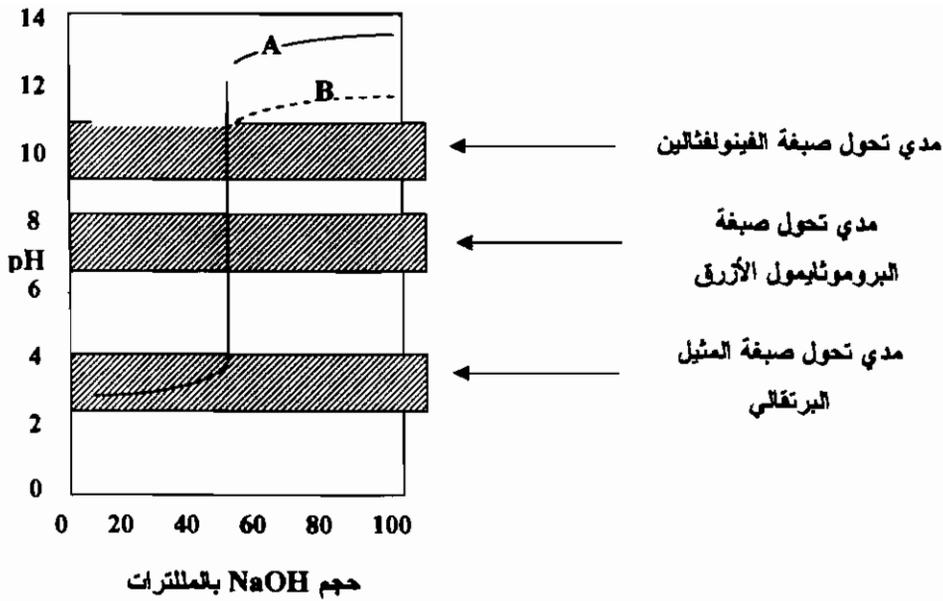


شكل (1) منحنى المعايرة للحمض القوي مع القاعدة القوية عندما تكون العيارية 0.1 ، 0.01 عياري

يلاحظ انه كلما قلت درجة تركيز الحامض والقاعدة كلما قلت قيمة التغير المفاجئ في الأس الهيدروجيني عند نقطة التكافؤ .

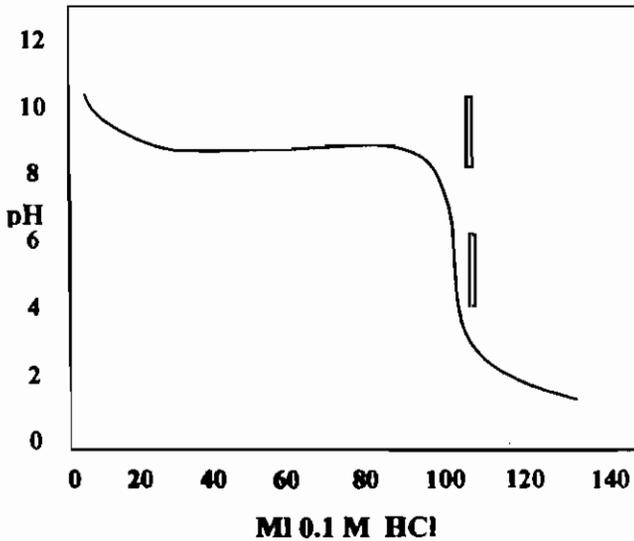
ويلاحظ من الشكل السابق أنه عندما تكون القوة العيارية للحامض والقاعدة 0.1 أو أكثر فإن مدي التغير في الأس الهيدروجيني عند نقطة التكافؤ يكون بين 4 - 10 وتغطي هذه المسافة مدي الدلائل مثل الفينولفثالين أو المثيل البرتقالي وبناءً على ذلك أياً منها يمكن أن يستخدم بنجاح في هذه الحالة ، أما إذا كانت القوة العيارية 0.001 أو أقل فإن الدليل المناسب هو البروموثيمول الأزرق فقط . وعند معايرة قاعدة بحامض قوي نحصل على منحنيات تعد الصورة المنعكسة في مرآة المنحنيات السابقة .

وبوضع قيم الـ pH على المحور الصادي وعدد الملترات من القاعدة على المحور السيني يمكن رسم منحنى التعادل لحامض ضعيف وهو حامض الخليك بوساطة قاعدة قوية وهي هيدروكسيد الصوديوم كما في الشكل (2) ويتضح منه أن كلاً من الفينولفثالين والبروموثيمول الأزرق يصلح لهذا التمحيص . أما المثيل البرتقالي فلا يصلح .



شكل (2) منحنى المعايرة لحمض ضعيف مع القاعدة القوية عندما تكون العيارية 0.1 ، 0.01 عياري

وبوضع قيم الـ pH على المحور الصادي وعدد ملترات الحامض على المحور السيني يمكن رسم منحنى التعادل لقاعدة ضعيفة وهي هيدروكسيد الصوديوم بواسطة حامض قوي وهو هيدروكلوريك كما في الشكل (3) .



الشكل (3) منحنى معايرة 100 ملتر من 0.1 M NH₃ مع 0.1 M HCl

• أمثلة محلولة •

مثال (1)

احسب الـ pH والـ pOH وتركيز أيون الهيدروكسيل لمحلول فيه التركيز المولاري لأيون الهيدروجين = 5×10^{-3}
الحل :

$$[H^+] = 5 \times 10^{-3}$$

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$5 \times 10^{-3} \times [OH^-] = 10^{-14}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{5 \times 10^{-3}}$$

$$= 2 \times 10^{-12}$$

أي أن تركيز أيون الهيدروكسيل في المحلول = 2×10^{-12}

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log 5 \times 10^{-3} \\ &= 2.3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log 2 \times 10^{-12} \\ &= 11.7 \end{aligned}$$

مثال (2)

احسب الـ pOH ثم احسب تركيز أيون الهيدروجين وأيون الهيدروكسيل لمحلول الـ pH له يساوي 4.4 .
الحل :

$$\therefore \text{pH} - 14 = \text{pOH}$$

$$14 - 4.4 = 9.6$$

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[H^+]}$$

$$4.4 = \log \frac{1}{[H^+]}$$

$$[H^+] = 3.98 \times 10^{-5} \text{ مول / لتر}$$

ولإيجاد تركيز $[OH^-]$

$$\text{pOH} = \log \frac{1}{[OH^-]}$$

$$9.6 = \log \frac{1}{[OH^-]}$$

$$4 \times 10^{-9} = \text{أي أن تركيز الهيدروكسيل}$$

مثال (3)

احسب الـ pH والـ pOH لكل حالة مما يأتي :-

أ- محلول حامض الهيدروكلوريك 0.01 مولاري

ب- محلول حامض الخليك مولاري ودرجة ثانية = 0.135

ج- محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه مولاري 0.01

د- محلول هيدروكسيد الألومونيوم تركيزه 0.01 مولاري وثانية بنسبة 0.115

الحل :

الحالة (أ)

حامض الهيدروكلوريك هو كامل الانحلال فيتأين في محلوله كلياً ويعطي 0.01

جرام - أيون .

$$[H^+] = 0.01 = 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 2$$

$$\text{pOH} = 14 - 2 = 12$$

الحالة (ب)

حامض الخليك حامض ضعيف التآين ، وبما أن محلول الحامض يتآين بنسبة

. 0.135

$$[\text{H}^+] = \frac{135}{100} \times 0.01$$

$$= 1.35 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log 1.35 \times 10^{-3}$$

$$= 2.87$$

$$\text{pOH} = 14 - 2.87 = 11.14$$

الحالة (ج)

هيدروكسيد الصوديوم قاعدة قوية تامة الانحلال ، تتآين في محلولها تآيناً كاملاً

وتعطي 0.01 جرام - أيون الهيدروكسيل .

$$[\text{OH}^-] = 0.01$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$= -\log 0.01 = 2$$

$$\text{pH} = 14 - \text{POH}$$

$$= 14 - 2 = 12$$

الحالة (د)

هيدروكسيد الألومونيوم قاعدة ضعيفة فتأينها ضعيف هي درجة الانحلال :

$$[\text{OH}^-] = \frac{125}{1000} \times 0.01$$

$$= 1.25 \times 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$= -\log 1.25 \times 10^{-3}$$

$$= 2.88$$

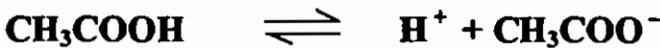
$$\text{pH} = 14 - 2.88 = 11.12$$

مثال (4)

احسب تركيز ايون الهيدروجين لمحلول 0.1 عياري من حامض الخليك في درجة 25° م إذا علمت أن ثابت تأين الحامض يساوي 1.85×10^{-5} وإذا علمت أن

$$1.35 = 1085$$

الحل :



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.85 \times 10^{-5}$$

وبما أن تركيز الهيدروجين = تركيز أيون الخلات ، وتركيز حامض الخليك غير المتفكك يساوي 0.1 عياري تقريباً .

$$\therefore \frac{[H^+]}{1} = 1.85 \times 10^{-5}$$

$$[H^+] = 1.85 \times 10^{-6}$$

$$= 1.35 \times 10^{-3} \text{ تركيز أيون الهيدروجين} = \text{جم أيون / جم}$$

$$= 1.35 \times 10^{-3}$$

مثال (5)

إذا علمت أن pH لمحلول حمضي هي 4.5 احسب $[H^+]$ لمحلول هذا

الحمض .

الحل :

$$pH = -\log [H^+]$$

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-4.5}$$

$$[H^+] = 3.16 \times 10^{-5} \text{ mole / L}$$

مثال (6)

كيف نحول التركيز بالمول / لتر إلي التركيز بالعيارية (ع) للأحماض أو

القلويات .

الحل :

يمكن ذلك باستخدام القانون :

التركيز بالعيارية (ع) = عدد التكافؤ (F) × التركيز بالمول / لتر (C)

وعدد التكافؤ يمثل قاعدية الحمض وهي عدد ذرات الهيدروجين (أو الهيدروكسيد)

البديلة في جزيئي الحمض (القاعدة) .

مثال (7)

احسب الرقم الهيدروجيني pH لمحلول حمض الهيدروكلوريك العياري (1 ع) .

الحل :

بما أن حمض HCl حمض قوي أحادي القاعدية فإن (1 ع) منه = 1 مولاري ولما كان تفككه له 100 % فإن $[H^+] = 1$ مولاري كذلك فإن .

$$pH = - \log [H^+] = - \log 1 = 0$$

مثال (8)

احسب pH محلول حمض الكبريتيك الذي تركيزه 0.005 مول / لتر ؟

الحل :

حمض الكبريت حمض الكبريت قوي وهو ثنائي القاعدة .

ولما كانت مولاريته 5×10^{-3} مول / لتر فإن $0.01 = 0.005 \times 2$ ع

$$[H^+] = \alpha \times \text{ع}$$

$$[H^+] = 1 \times 0.01 = 10^{-2} \text{ مول / لتر}$$

$$pH = - \log [H^+] = - \log 10^{-2}$$

$$pH = 2$$

مثال (9)

احسب pH محلول هيدروكسيد الباريوم الذي تركيزه 0.005 مول / لتر .

الحل :

هيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2$ قلوي قوي يتفكك تماماً أي

$$\alpha = 100 \% = 1$$

F هيدروكسيد الباريوم = 2 (عدد مجموعات الهيدروكسيد)

$$N = F \times C$$

$$= 2 \times 0.005 = 0.01$$

$$[\text{OH}^-] = \alpha \times N$$

$$[\text{OH}^-] = 1 \times 0.01 = 10^{-2} \text{ mole / L}$$

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] \times 10^{-2} = 10^{-14},$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-12} \text{ mole / L}$$

$$\text{pH} = - \log [\text{H}^+] = - \log 10^{-12} = 12$$

مثال (10)

أنيب 5.8 جرام من هيدروكسيد المغنسيوم في الماء وأكمل حجم المحلول إلى 10 لترات فإذا علمت أن درجة تفكك القاعدة هي 38 % فاحسب pH المحلول ؟
الحل :

الوزن الجزيئي لهيدروكسيد المغنسيوم $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 16 \times 2 + 1 \times 2 + 24 = 58$

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{كتلة المادة المذابة}}{\text{الوزن الجزيئي}} = \frac{5.8 \text{ جرام}}{58 \text{ جرام}} = 0.1 \text{ مول}$$

$$\text{التركيز بالمول / لتر} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم باللتر}} = \frac{0.1}{10} = 0.01 \text{ مول / لتر}$$

$$N = \epsilon = F \times C = 2 \times 0.01 = 0.02 \text{ N}$$

$$[\text{OH}^-] = \alpha \times N$$

$$= \frac{38}{100} \times 0.02$$

$$= 7.6 \times 10^{-3} \text{ مول / لتر}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{7.6 \times 10^{-3}} = 1.31 \times 10^{-12}$$

$$\text{pH} = -\log 1.31 \times 10^{-12}$$

$$\text{pH} = 11.88$$

مثال (11)

إذا علمت أن $\text{pH} = 11.2$ لمحلول قلوي احسب تركيز الهيدروكسيل لهذا المحلول ؟
الحل :

$$\text{pH} + \text{POH} = 14$$

$$\text{POH} = 14 - 11.2 = 2.8$$

$$\text{POH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{POH}} = 10^{-2.8} = 1.58 \times 10^{-3} \text{ M / L}$$

مثال (12)

احسب pH محلول هيدروكسيد الأمونيوم الذي تركيزه 0.01 مول / لتر وثابت تأينه $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

الحل :

هيدروكسيد الألومونيوم قاعدة ضعيفة

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times C_b}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 10^{-2}} = \sqrt{1.8 \times 10^{-7}} = 4.24 \times 10^{-4} \text{ M/L}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{4.24 \times 10^{-4}}$$

$$= 2.35 \times 10^{-11} \text{ m/L}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 2.35 \times 10^{-11} = 10.6$$

مثال (13)

احسب قيمة ثابت الإماهة K_b والـ pH لمحلول فينولات الصوديوم
($\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$) تركيزه 1×10^{-3} مول / لتر . علماً بأن K_a لحمض الفينوليك =
 1×10^{-10}

الحل :

من خلال تطبيق القانون التالي لحساب pH , K_b

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-10}} = 10^{-4}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w + \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \log C_s$$

$$= 7 - \frac{1}{2} \log 10^{-10} + \frac{1}{2} \log 10^{-3}$$

$$= 7 + 5 - 1.5 = 10.5$$

مثال (14)

احسب قيمة ثابت الإمالة والأس الهيدروجيني pH لمحلول من بروميد الأمونيوم NH_4Br تركيزه 0.5 M/L علماً بأن K_b للأمونيا 1.8×10^{-5} .

الحل :

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}}$$

$$K_h = 5.55 \times 10^{-10}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w + \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \log C_s$$

$$= 7 - \frac{1}{2} \log 1.8 \times 10^{-5} + \frac{1}{2} \log 0.5$$

$$= 7 + [(\frac{1}{2} (-4.74))] - [(\frac{1}{2} (-0.3))]$$

$$= 7 - 2.37 + 0.15 = 4.78$$

مثال (15)

احسب قيمة ثابت الإمالة والأس الهيدروجيني pH لمحلول مخفف من خلات الأنيلينيوم ، علماً بأن $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ لحمض الخليك و $K_b = 4 \times 10^{-10}$ للأنيلين .

الحل :

$$K_h = \frac{K_w}{K_b \times K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5} \times 4 \times 10^{-10}}$$

$$K_h = 1.39$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_w - \frac{1}{2} \text{pK}_b + \frac{1}{2} \text{pK}_a$$

$$= 7 + \frac{1}{2} \log 4 \times 10^{-10} - \frac{1}{2} \log 1.8 \times 10^{-5}$$

$$= 7 - 4.7 + 2.37$$

$$\text{pH} = 4.67$$

" أسئلة "

1- أ- ما pH المحلول الذي يكون فيه تركيز أيون الهيدروجين 2.8×10^{-3} مولاري ؟ وهل المحلول حامضي أو قاعدي .

ب- ما تركيز أيون الهيدروجين للمحلول الذي يكون له pOH فيه 4.17 ؟ هل المحلول حامضي أو قاعدي ؟

2- احسب الـ pH والـ pOH لكل من الحالات الآتية :

- أ- محلول تركيز أيون الهيدروجين فيه يساوي 6.5×10^{-3} جم - أيون / لتر .
- ب- محلول تركيز أيون الهيدروكسيل فيه يساوي 6.5×10^{-3} جم - أيون / لتر .
- ج- محلول تركيز أيون الهيدروجين فيه يساوي 0.5 جرام - أيون / لتر .
- د- محلول تركيز أيون الهيدروكسيل فيه يساوي 0.005 جرام - أيون / لتر .

3- احسب تركيز أيون الهيدروجين وتركيز أيون الهيدروكسيل في كل من المحاليل الآتية :

- أ- محلول حامضي الـ pH له = 3.6
- ب- محلول قاعدي الـ pH له = 8.9
- ج- محلول حامضي الـ pOH له = 11.4
- د- محلول قاعدي الـ pOH له = 2.8

4- احسب الـ pH والـ pOH لكل من محاليل الحوامض الآتية :

- أ- حامض الهيدروكلوريك 0.1 عياري .
- ب- حامض النتريك 0.01 عياري .
- ج- حامض الكبريتيك 0.1 عياري .

5- احسب الـ pH والـ pOH لكل من المحاليل القاعدية الآتية :

- أ- هيدروكسيد الصوديوم 0.0001 عياري .

- ب- هيدروكسيد البوتاسيوم 0.005 مولاري .
ج- هيدروكسيد الصوديوم 0.00001 مولاري .

6- احسب الـ pH لمحلول 0.01 مولاري من حامض الخليك ، علماً بأن ثابت تأين الحامض في درجة حرارة الغرفة يساوي 1.8×10^{-5} .

7- ما الـ pOH والـ pH لمحلول هيدروكسيد الأمونيوم عيارية 0.1 ، علماً بأن ثابت تفكك هذه القاعدة في درجة حرارة الغرفة يساوي 1.8×10^{-5} .

8- إذا كان الـ pH لمحلول حامض الفورميك يساوي 2.85 فاحسب تركيز حامض الفورميك بدلالة تركيز الحامض غير المتأين .

9- محلول لحامض الهيدروكلوريك تركيزه 0.015 مولاري أخذ منه 50 مل وزيد عليها 500 مل ماء مقطر . ما التغير الذي طرأ علي قيمة الـ pH لمحلول ؟

10- محلول من هيدروكسيد الصوديوم حضر بإذابة 0.4 جم في 10 ألتار احسب الـ pH لهذا المحلول وبين التغير في الـ pH اذا أخذ 100 مل من هذا المحلول وخفف إلي 250 مل بالماء المقطر .

11- حضر محلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.0001 مولاري أضيف إلي لتر من هذا المحلول 500 مللتر من محلول 0.01 جزيئي من HCl ، هل سيصبح المحلول الناتج حامضياً أم قاعدياً أم متعادلاً ؟

12- احسب عيارية كل مما يأتي :

- أ- 37 % باللون حمض الهيدروكلوريك ، كثافته النسبية 1.18 .
ب- 70 % HClO_4 كثافته النسبية 1.67 .

ج- 96 H_2SO_4 كثافته النسبية 1.84 .

13- احسب حجم الحمض اللازم لتحضير 500 مل 0.1 عياري من الأحماض السابقة؟

14- احسب pH محلول حمض ضعيف HA تركيزه 5×10^{-5} مولر وثابت تأينه 1×10^{-10} ؟

15- احسب تركيز أيون الهيدروجين ورقم الـ pH لمحلول من حمض الفورميك HCOOH تركيزه 4×10^{-2} مولر إذا كان ثابت تأين الحمض 1.7×10^{-4} .

16- احسب $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, pH , pOH للمحاليل التالية :

أ- 0.00130 مولر HCl .

ب- 3.2×10^{-4} مولر $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

ج- 5.05 مولر H_2SO_4 .

17- احسب ثابت التآين لحمض ضعيف HA قيس pH هذا المحلول الذي تركيزه 0.2 مولر فكان 4.87 .

18- احسب ثابت التآين لقاعدة ضعيفة أحادية الحامضية قيس الـ pH هذا المحلول الذي تركيزه 0.15 مولر فكانت نتيجته 10.53 .

19- احسب pH محلول سيانيد الصوديوم NaCN تركيزه 0.1 مولر إذا كان ثابت تأين حمض الهيدروسيانيك 2.1×10^{-9} .

20- احسب pH محلول كلوريد الأمونيوم تركيزه 0.71 مولر إذا كان ثابت تأين هيدروكسيد الأمونيوم 1.86×10^{-5}

21- قيس pH محلول 0.05 مولر من خلات الصوديوم فوجد أنه 8.70 احسب ثابت تأين حمض الخل ؟

22- احسب pH وتركيز أيونات الهيدروكسيل في محلول من كربونات الصوديوم تركيزه 0.1 مولر إذا كان ثابت التأين الأول لحمض الكربونيك 4.6×10^{-7} وثابت التأين الثاني 4.4×10^{-11} .

23- عينة من كربونات الصوديوم درجة نقاوتها 99.5 % تزن 0.1314 جرام ، لزم معايرتها 23.21 مل من حمض HCl في وجود دليل المثل البرنقالي ، احسب عيارية حمض HCl .

24- محلول حمض HCl 0.1 عياري له $\text{pH} = 1$ بينما محلول حمض الخليك 0.1 عياري يكون $\text{pH} = 2.88$ ، ما هو حجم هيدروكسيد الصوديوم 0.1225 عياري اللازمة لمعايرة 50 مل من كلا الحمضين .

25- عينة من حمض الأكساليك النقي ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) تزن 0.195 جرام يلزم لمعادلتها 25.42 مل من هيدروكسيد البوتاسيوم . احسب عيارية هيدروكسيد البوتاسيوم . وإذا كان لدينا عينة من حمض الأكساليك غير نقية تزن 0.2915 جرام لزم لمعادلتها 21.5 مل من هيدروكسيد البوتاسيوم احسب النسبة المئوية لحمض الأكساليك في العينة .

26- عينة غير نقية من كربونات الصوديوم وبيكاربونات الصوديوم تزن 0.29 جرام عویرت هذه العينة باستخدام حمض هيدروكلوريك 0.1141 عياري فلزم لإتمام

المعايرة في وجود دليل المثيل البرتقالي فكانت كمية الحمض المستخدمة هي
46.34 مل احسب النسبة المئوية لكل من كربونات الصوديوم وبيكربونات
الصوديوم في العينة .

27- إذا كان لديك 50 مل من محلول يحتوي علي حمض الكبريتيك وحمض
الفسفوريك عويز باستخدام هيدروكسيد الصوديوم . 0.1 عياري فلزم لإتمام
المعايرة في وجود دليل المثيل البرتقالي 26.15 مل أما في وجود دليل الفينول
فتالين فلزم 36.03 مل احسب عدد الجرامات من كل حمض في هذا المحلول ؟

28- عينة غير نقية تحتوي علي هيدروكسيد الصوديوم وكربونات الصوديوم 0.69
جرام أذيتت في الماء النقي ثم عويرت باستخدام حمض الـ HCl 0.2395
عياري فلزم لإنهاء التفاعل في وجود دليل الفينول فتالين 33.51 ثم أضيفت علي
دورق المعايرة دليل المثيل البرتقالي وأكملت المعايرة بواسطة الحمض فلزم لإنهاء
المعايرة 7.25 مل . احسب النسبة المئوية لكل من هيدروكسيد الصوديوم
وكربونات الصوديوم في هذه العينة .

29- احسب وارسم منحنى معايرة 0.1 عياري حمض الفورميك بمحلول 0.1 عياري
من هيدروكسيد البوتاسيوم . أذكر أسماء الدلائل الملائمة لهذه المعايرة . هل يمكن
استعمال أزرق البروموفينول مدها (PH = 3 - 4.6) أو الأحمر المتعادلة مدها
(PH = 6.8 - 8)

30- إذا علم أن ثوابت التفكك لحمض ثلاثي القاعدية H_3a هو :

$$K_1 = 1 \times 10^{-2}, K_2 = 1 \times 10^{-6}, K_3 = 1 \times 10^{-12}$$

احسب قيم pH عند نقطة التعادل الأولي والثانية عند معايرة الحمض لقاعدة قوية
وأذكر أسماء الدلائل التي يمكن استخدامها لتحديد نقطة التعادل الأولي والثانية وهل
يمكن معادلة الحمض حتى يتكون الملح المتعادل . ما هي pH عند نقطة التعادل
الثانية إذا كان تركيز الملح الناتج 0.1 جزيئي .

31- خفف 150 مل من محلول 0.1 عياري هيدروكسيد الأمونيا إلى 200 مل ثم عویر باستعمال 0.1 عياري من HCl فما هي pH المحلول عند بداية المعايرة . وعند نقطة التكافؤ؟ وما هو الدليل المناسب الذي يجب استخدامه؟

32- احسب التغير في الـ pH لكل حالة من الحالات التالية :

- أ- إضافة 20 مل NaOH إلى 15 مل HCl 0.1 عياري
- ب- إضافة 20 مل HCl إلى 15 مل NaOH 0.1 عياري
- ج- إضافة 20 مل NaOH إلى 15 مل HCl 0.05 عياري

33- احسب الـ pH لمحلول 50 مل من حمض HCl 0.05 عياري ثم بين كيف يتغير الـ pH لو أضفنا إليه الأحجام الآتية من هيدروكسيد الصوديوم 0.05 عياري 10 مل ، 50 مل ، 60 مل .

34- ما هو pH محلول 20 مل من هيدروكسيد الأمونيوم 0.15 عياري ثم بين كيف تتغير الـ pH لو أضفنا إليه الأحجام الآتية من حمض الـ HCl 0.15 عياري .
5 مل ، 20 مل ، 25 مل إذا علمت أن $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

35- ما هو الـ pH محلول 25 مل حمض الخليك 0.05 عياري وبين كيف يتغير المحلول عند إضافة الأحجام الآتية من هيدروكسيد الصوديوم 0.05 عياري 5 مل ، 25 مل ، 30 مل ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$)

36- أخذ 50 مل من حمض الخليك 0.2 عياري ثم أضيفت إليه 50 مل ماء فقط . ما هو pH المحلول الناتج ثم احسب التغير في pH إذا ما أضيفت 99 مل ، 100 مل ، 101 مل من هيدروكسيد الصوديوم 0.1 عياري علماً بأن ثابت تأين حمض الخليك = 1.8×10^{-5}

الباب الثالث

" تفاعلات الأكسدة والاختزال "

Oxidation – Reduction Reactions

عملية التأكسد هي العملية التي ينتج عنها فقدان في واحد أو أكثر من الكترولونات مادة (ذرة ، أيون أو جزيئة) . فعندما يتأكسد العنصر تتغير حالته التأكسدية (تكافؤه) إلى عدد موجب أعلى . وعامل التأكسد **Oxidizing agent** هو تلك المادة التي تكتسب الإلكترونات وهي بدورها تختزل في أثناء العملية .

أما الاختزال : فهي العملية التي ينتج عنها اكتساب المادة المتفاعلة (ذرة ، أيون ، جزيئة) واحداً أو أكثر من الإلكترونات . فعندما يختزل عنصر تتبدل حالته التأكسدية (تكافؤه) إلى قيم موجبة أصغر من السابق والعامل المختزل **Reducing agent** هو المادة التي تفقد واحداً أو أكثر من الكترولونات ويصبح مؤكسداً **Oxidized** .

تفاعلات الأكسدة والاختزال :-

1- التفاعل بين أيون الحديد الثلاثي (Fe (III) والقصدير الثنائي (Sn (II)
ينتج حديد ثنائي (Fe (II) وقصدير رباعي (Sn (IV) .



فإذا ما جري التفاعل بوجود حامض الهيدروكلوريك فيمكن ملاحظة اختفاء اللون الأصفر (الذي يميز الحديد الثلاثي) بسهولة مما يدل علي تحوله إلى الحديد الثنائي . وفي هذه الحالة اختزال Fe^{3+} إلى Fe^{2+} و Sn^{2+} تأكسد إلى Sn^{4+} ، والذي حدث بالحقيقة أن الـ Sn^{2+} يعطي الكترولونات إلى Fe^{3+} أي حدث انتقال في الإلكترونات .

2- إذا وضع الحديد في محلول كبريتات النحاس ، فإنه يتغطى بطبقة من النحاس ويتكون أيون الحديد الثنائي .



في هذه الحالة يعطي فلز الحديد الكترولونات إلى أيون النحاس الثنائي . فيصبح الحديد متأكسداً إلى Fe^{2+} ويختزل أيون النحاس الثنائي إلى فلز النحاس .



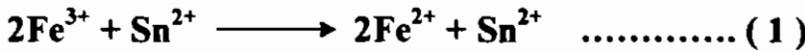
3- إن عملية نوبان فلز الزنك في حامض الهيدروكلوريك هي أيضاً عملية تأكسد واختزال



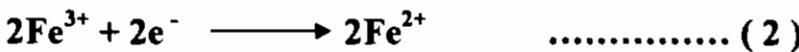
إذ اكتسب أيون الهيدروجين الكترولونات أخذها من فلز الزنك ، فتحول إلى جزيئة الهيدروجين عديمة الشحنة (أي اختزال) ، في حين تأكسد فلز الزنك إلى أيونات الزنك .

ويمكن كتابة التفاعلات التي سبق ذكرها على شكل تفاعلين منفصلين يمثل أحدهما التأكسد ويمثل الآخر الاختزال .

1- التفاعل بين أيون الحديد الثلاثي وأيون القصدير الثنائي .



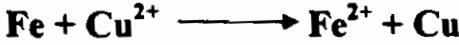
مؤلف من اختزال الحديد الثلاثي كما يلي :



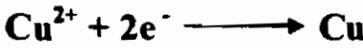
وتأكسد القصدير الثاني



2- التفاعل بين فلز الحديد وأيونات النحاس



يتألف في الحقيقة من معادلة اختزال أيون النحاس



ومعادلة تأكسد فلز الحديد



فالإلكترونات المنطلقات من فلز الحديد أخذها في هذه العملية .

3- نوبان الزنك في الحامض



يتضمن اختزال H^{+} وتأكسد الزنك



وهناك كذلك أخذ أيونا الهيدروجين الإلكترونيين اللذين فقدها الزنك .

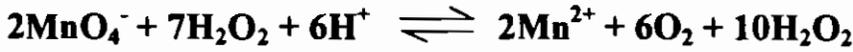
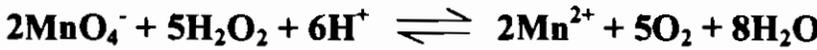
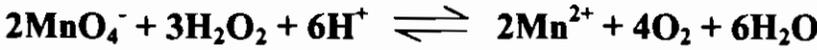
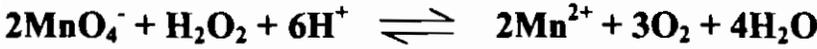
وزن معادلات الأكسدة والاختزال :

Balancing of Oxidation Reduction Equation :

إن وزن المعادلة تعتمد علي معرفة عدد الإلكترونات المتبادلة فلنأخذ مثلاً

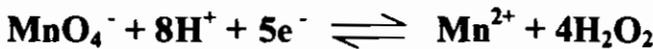
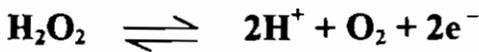
التفاعل بين أيونات البرمنجنات وبيروكسيد الهيدروجين في محيط حامضي .

فالمعادلات الآتية :



تعد شكلياً صحيحة جميعها ، فعدد الذرات والتبدلات متساوية علي الجانبين في كل هذه المعادلات . وفي الحقيقة ، فإن واحدة من هذه المعادلات (الثالثة) هي صحيحة حقاً وتعبّر كميّاً عن هذه العملية بصورة كافية ، فإذا ما اخترنا خطوات التأكسد والاختزال بصورة منفصلة ، فإن المعادلة الثالثة فقط تعطي عدداً متساوياً من الالكترونات في الخطوتين .

ولكي يتم وزن المعادلات التأكسدية - الاختزالية يجب أن نكتشف عدد الالكترونات التي يفقدها العامل المختزل والتي يأخذها أو يكتسبها العامل المؤكسد وهذا يسهل عمله إذا ما عرفت معادلات تفاعل نصف الخلية للمنظومة التأكسدية والاختزالية المعينة . ففي المثال المذكور آنفاً إذا ما كتبنا معادلتني نصف الخلية .



فإننا نستطيع أن نري حالاً 5 جزيئات فوق أكسيد الهيدروجين ستعطي 10 الكترونات والتي يأخذها أيونان من البرمنجنات ومن هذه النسبة يمكن موازنة المعادلة موازنة سهلة تامة .

وعامة أن وزن المعادلات التأكسدية - الاختزالية ينبغي أن تجري علي وفق

الخطوات الآتية

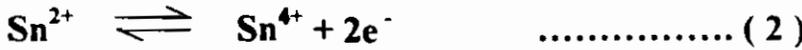
- 1- تعيين نواتج التفاعل .
- 2- وضع تفاعلي التأكسد والاختزال بمعادلات تفاعل نصف الخلية .
- 3- اضرب كل معادلة نصف خلية بمعامل بحيث يكون كل من المعادلتين يحتوي علي نفس العدد من الالكترونات .
- 4- أخيراً اجمع هذه المعادلات واحذف المواد التي تظهر علي جانبي المعادلة الناتجة . ومن الممكن توضيح العمليات المذكورة بالأمثلة الآتية :-

مثال توضيحي :-

صف التفاعل الذي يجري بين Sn^{2+} , Fe^{3+}

أ- يجب أن نعرف بأن النواتج هي Sn^{4+} , Fe^{2+}

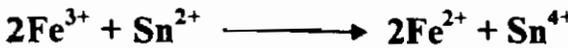
ب- تفاعلات نصف الخلية هي كما يأتي :



ج - إذا ضربنا المعادلة (1) بالعدد 2 وجمعنا المعادلتين نحصل علي المعادلة الآتية :



والتي يمكن تبسيطها إلي :-



العوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة الهامة :-

Importance Oxidizing and Reducing agents :

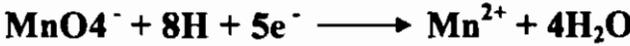
تعرض هنا عدداً من العوامل المؤكسدة والمختزلة ذات الأهمية في التفاعلات التي تمكننا من الكشف عن الأيونات وتعيينها .

أ - العوامل المؤكسدة المهمة :-

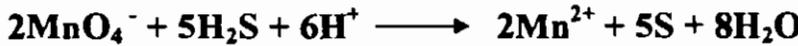
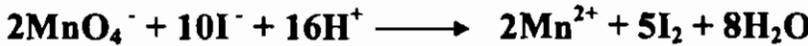
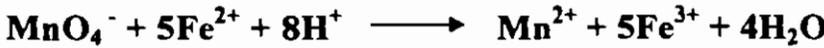
1- بيرمنجنات البوتاسيوم :

وهي مادة في حالتها الصلبة تعطي محلولاً مائياً بنفسجياً يميز هذه المادة . وهذه المادة مؤكسدة قوي تعمل علي وفق الـ pH الوسط التفاعلي .

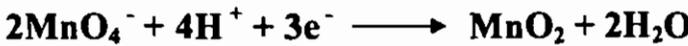
أ - في الوسط الحامضي تختزل بواسطة 5 إلكترونات .



إذ يتغير عدد التأكسد للمنجنيز من +7 إلي +2 كما هو مبين في المعادلة السابقة . إن بعض التفاعلات المهمة التي تتجز بواسطة أيونات البرمنجنات في محيط حامضي هي :



ب - في محلول وسط متعادل أو قاعدي ضعيف تختزل البرمنجنات الي ثاني أكسيد الكربون إذ يتغير عدد التأكسد للمنجنيز من +7 إلي +4



وكمثال علي ذلك أيضاً تأكسد المنجنيز الثنائي .

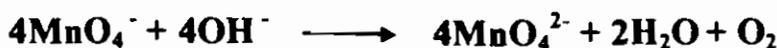


ونظراً لتكوين أيون الـ H^+ فقد ينعكس التفاعل لذا يجب استعمال محلول منظم **Buffer solution** يستعمل هذا التفاعل في معايرة المنجنيز وتعيينه كمياً إذ يستعمل أكسيد الزنك **ZnO** بوصفه منظماً .

ج - في محلول قاعدي قوي ($\text{pH} = 13$ أو أكثر) تختزل البرمنجنات الي أيون البرمنجنات بفقدان إلكترون واحد كما يأتي :

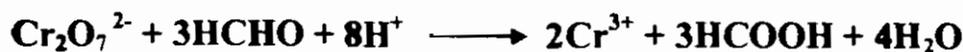
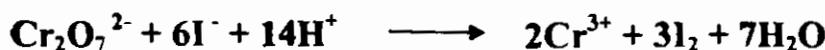


إذ يكون عدد التأكسد للمنجنيز $+6$ وتظهر البرمنجنات لوناً أخضر مميزاً . فعندما تسخن البرمنجنات مع القلويات يحدث التفاعل الاختزالي وينطلق الأوكسجين .



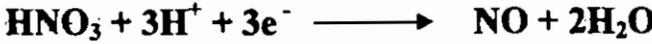
2- دايكرومات البوتاسيوم : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

وتعد هذه المادة مؤكسداً قوياً وهي مادة حمراء برتقالية في حالتها الصلبة تنتج محلولاً مائياً برتقالياً . تختزل أيونات الدايكرومات في المحلول الحامضي القلوي إلي الكروميوم الثلاثي كما في المعادلة الآتية :

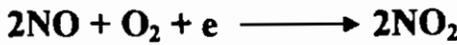


3- حامض النتريك : HNO_3

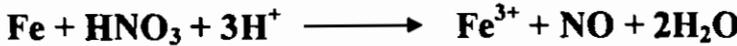
يعتمد التأثير التأكسدي لحامض النتريك على قوة تركيزه ودرجة حرارة المحلول وعادة يتكون أكسيد النتروجين في عملية اكتساب ثلاثة إلكترونات .



إن غاز NO عديم اللون ولكنه يتفاعل مباشرة مع أوكسجين الهواء فيتكون غاز ثاني أكسيد النتروجين .



ويمكن سكب حامض النتريك (مزيج 1 : 1 حامض النتريك المركز والماء) على برادة حديد مع تسخين الخليط ، فنستطيع أن نرى الحديد يعطي غاز عديم اللون .



يستعمل حامض النتريك المركز أو نصف المركز غالباً لإذابة الفلزات والراسب حسب التفاعلات الآتية :



ونظراً لأن حامض النتريك تحت الظروف التي تجري فيها هذه التفاعلات لا يكون متصككاً كلياً نستعمل الصيغة HNO_3 في المعادلات المذكورة آنفاً .

4- الهالوجينات : I_2 , Br_2 , Cl_2

يعتمد فعل الهالوجينات على تحول جزيئاتها المتعادلة بطريقة كهربائية الي أيوناتها بتقبلها للإلكترونات

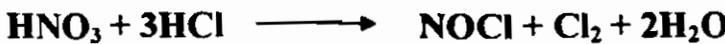


تقل القدرة التأكسدية للهالوجينات بزيادة الكتلة الذرية النسبية لها فالأيود مؤكسد معتدل في حين يعمل أيون اليود غالباً بوصفه مختزلاً . وفيما يأتي عدداً من التفاعلات التي تستعمل في التحليل نذكر



5- الماء الملكي : Aqua Regia

إن الماء الملكي مزيج من ثلاثة حجوم من حامض الهيدروكلوريك المركز وحجم واحد من حامض النتريك المركز وهو عامل مؤكسد قوي ، قادر علي أكسدة الفلزات النبيلة وإذابتها Noble Metals كالذهب والبلاتين . وتأثيره علي أساس تكوين الكلور كما في المعادلة المبسطة الآتية :



وفي الحقيقة تتكون نواتج أكثر في أثناء العملية فمثلاً يكون كلوريد النتريزيل ويمكن الكشف عنه بسهولة ، يمكن التعبير عن انحلال الذهب بالمعادلة الآتية :



6- فوق أكسيد الهيدروجين : H_2O_2

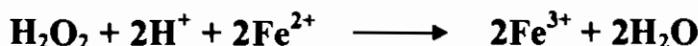
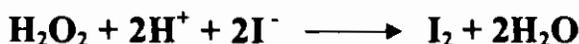
يعمل فوق أكسيد الهيدروجين بوصفه عاملاً مأكسداً و عاملاً مختزلاً فعمله التأكسدي يقوم علي أساس اكتساب إلكترونين في محيط حامضي كما توضحه المعادلة الآتية :



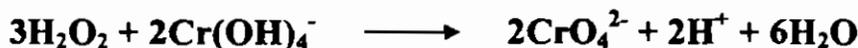
أما عمله بوصفه مختزلاً ، فإنه يقوم علي أساس إطلاق إلكترونين و غاز الأوكسجين



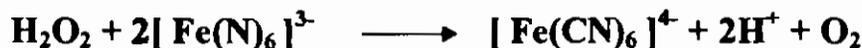
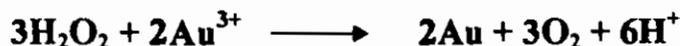
إن عمل فوق أكسيد الهيدروجين التأكسدي - الاختزالي يعتمد نسبياً علي القوة التأكسدية النسبية أو القوة الاختزالية النسبية للمواد التي تتفاعل معه و علي الأس الهيدروجيني pH للمحلول مثلاً مع فوق أكسيد الهيدروجين في محيط حامضي .



وهو يستطيع أن مؤكسداً في وسط قاعدي أيضاً فمثلاً المحلول القاعدي المحتوي علي كروميوم ثلاثي يمكن أن يتأكسد بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين إلي الكروم الرباعي .



كذلك يمكن إنجاز الاختزال بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين في محيط حامضي أو محيط قاعدي .



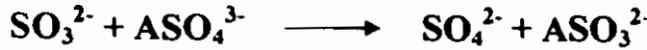
ب - العوامل المختزلة المهمة :-

1- ثاني أكسيد الكبريت SO₂ أو حامض الكبريتوز H₂SO₃ :

عندما يذاب SO₂ في الماء يكون حامض الكبريتوز الذي هو مختزل قوي ويقوم علي أساس تحول أيون الكبريت Sulphite SO₃²⁻ إلي أيون الكبريتات Sulphate إذ يتحول العدد التأكسدي للكبريت من +4 إلي +6 وعليه ينطلق الكترولونات في العملية :

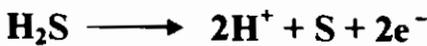


يستعمل الكاشف أحياناً بزيادته علي شكل كبريتيت الصوديوم Na₂SO₃ إلي المحلول المخصص المراد اختزاله واليك عدداً من التفاعلات مع الـ SO₃²⁻ .

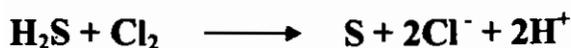
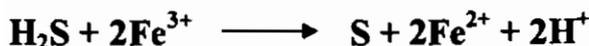
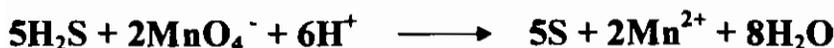
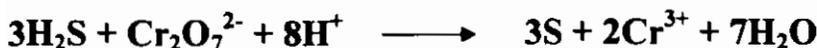


2- كبريتيد الهيدروجين H₂S :

يستعمل غاز كبريتيد الهيدروجين محلوله المائي المشبع بوصفة مرسباً في التحليل الوصفي غير العضوي فإذا وجدت أيونات مؤكسدة في المحلول مثل Cr₂O₇²⁻ أو MnO₄⁻ أو Fe³⁺ أو ASO₄³⁻ أو مواد مثل HNO₃ أو Cl₂ فإنها تعاني تأكسداً فيتكون عنصر الكبريت S .



وإن رواسب الكبريتيدات المتكونة ستحتوي لذلك علي الكبريت الحر . وإن المعادلات الآتية توضح هذه الحالة .



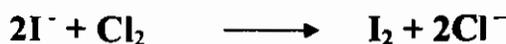
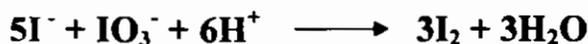
3- حامض الهيدروايبوديك HI (أيون الأيبود I) :

إن أيون الأيبود يختزل عدداً من المواد ويتأكسد بدوره إلى اليود

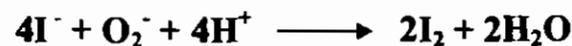


إذ يتغير العدد التأكسدي لليود من -1 إلى الصفر .

يزاد أيون الأيبود غالباً علي شكل KI ويجري الاختزال بـ I^- كما يأتي :



إذا ما حمض محلول KI بحامض الهيدروكلوريك المركز وترك المحلول معرضاً للهواء فإنه يتحول إلى اللون الأصفر ببطء .

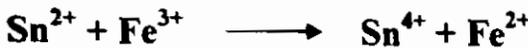
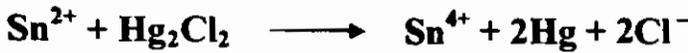


4- كلوريد القصديروز SnCl_2 :

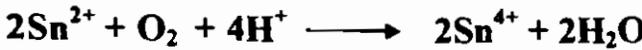
إن أيون القصدير الثنائي Sn^{2+} مختزل قوي أمين ، إذ يتأكسد إلي القصدير الرباعي Sn^{4+} وذلك بفقدان إلكترونين .



إن الأمثلة الآتية توضح الاختزالات بالقصدير الثنائي :



يتأثر محلول SnCl_2 بالأوكسجين الجوي فيتأكسد متحولاً إلي القصديريك



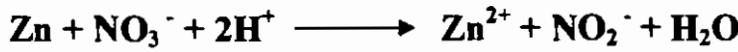
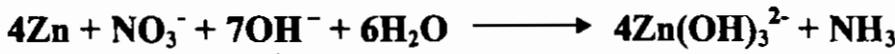
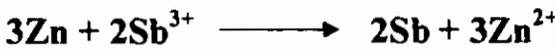
ولذلك لا يمكن حفظه معروضاً بالهواء .

5- الفلزات كالحديد والألمونيوم والزنك :

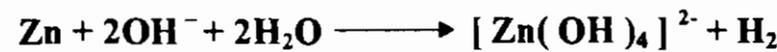
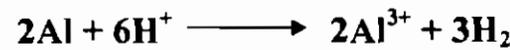
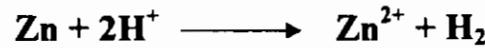
تستعمل هذه الفلزات غالباً بوصفها عوامل مختزلة وإن فعلها يعود إلي تكوين أيوناتها وإطلاق الكترولونات أي أنها تتحول من أوطاً حالة تأكسد (تكاف) لها أيوناتها .



ويمكن استعمال الزنك مثلاً عاملاً مختزلاً في كل من المحيط الحامضي والمحيط القاعدي .



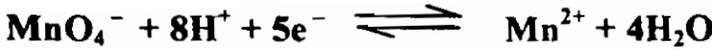
إن التفاعلات التي يحدث فيها نوبان الفلزات في الحوامض أو القلويات هي أيضاً عملية اختزال للكواشف المنبئية كما في :



مكافئ المادة المؤكسدة أو المختزلة :-

Equivalent Weight of Oxidizing and Reducing Agents :

إن مكافئ المادة المؤكسدة أو المختزلة هو المول مقسوم علي عدد الالكترونات التي يكتسبها أو يفقدها مول واحد في التفاعل مثلاً

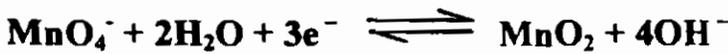


$$\frac{\text{KMnO}_4}{5} \text{ أو } \frac{\text{MnO}_4^-}{5} \text{ هو المكافئ لـ } \text{MnO}_4^-$$

الوزن الجزيئي للبرمنجنات

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للبرمنجنات}}{5} = \text{الوزن المكافئ للبرمنجنات}$$

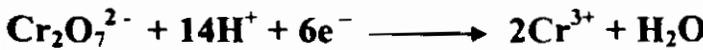
وللتفاعل



الوزن الجزيئي

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{3} = \text{الوزن المكافئ للبرمنجنات في هذا التفاعل}$$

وللتفاعل



$$\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7}{6} = \text{الوزن المكافئ}$$

$$\frac{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6} = \text{مكافئ دايكرومات البوتاسيوم}$$

وللتفاعل



$$\frac{\text{FeSO}_4}{1} = \text{المكافئ للحديدوز}$$

الوزن الجزيئي لـ FeSO_4

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي لـ } \text{FeSO}_4}{1} = \text{المكافئ لـ } \text{FeSO}_4$$

والتفاعل



أيون الأوكزالات

$$\frac{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}{2} = \text{الوزن المكافئ للأوكزالات}$$

$$\frac{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2} = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ مكافئ}$$

والتفاعل



$$\frac{\text{SO}_3^{2-}}{2} = \text{فإن الوزن المكافئ للكبريتيت}$$

الوزن الجزئي لـ Na_2SO_4

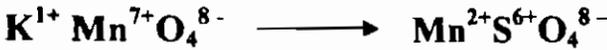
$$\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{2} = \text{أما مكافئ كبريتيت الصوديوم } \text{Na}_2\text{SO}_3$$

وتعتمد الطريقة الأخرى لحساب الوزن المكافئ لمادة مؤكسدة أو مادة علي معرفة التغير في عدد التأكسد **Oxidation Number** أو حالة التأكسد أو التكافؤ .
أن عدد التأكسد هو عدد يدل علي مقدار التأكسد أو الاختزال المطلوب لتحويل ذرة واحدة من ذلك العنصر من الحالة الحرة **Free state** إلي الحالة التي توجد في ذلك المركب . فإذا كان التأكسد ضرورياً لإحداث التغير يكون عدد التأكسد موجباً وإذا كان الاختزال هو الضروري يكون عدد التأكسد سالباً .

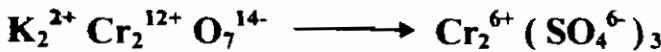
وتتطبق القواعد التالية لإيجاد أعداد التأكسد :

- 1- يكون عدد التأكسد للعناصر في حالتها الحرة أي غير المتحدة ، صفراً .
- 2- يكون عدد التأكسد للأوكسجين (عدا قسم من الهيدريدات) مساوياً إلي +1 .
- 3- يكون عدد التأكسد للأوكسجين (عدا في البيروكسيداتية) مساوياً إلي -2 .
- 4- يكون عدد التأكسد للفلز المتحد (عدا الهيدريدات) عادةً موجباً .
- 5- يكون عدد التأكسد للجذر أو الأيون مساوياً إلي شحنته الكهربائية .
- 6- عدد التأكسد للمركبات دائماً صفر ويعين بجمع أعداد التأكسد للذرات المنفردة مضروب كل منها بعدد ذرات العنصر في جزيئة ذلك المركب .

يعين مكافئ مادة مؤكسدة بالتغير الذي يحدث في عدد التأكسد الذي يعانیه العنصر المختزل وهي كمية المؤكسد التي تدخل في تغير واحد في عدد التأكسد فمثلاً في الاختزال الاعتيادي لبرمنجنات البوتاسيوم بوجود حامض الكبريتيك المخفف إلي ملح المنجنيز الثنائي :

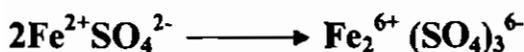


التغير في عدد التأكسد للمنجنيز هو من +7 إلي +2 وعليه فإن مكافئ برمنجنات البوتاسيوم يكون 1/5 مول منه وبصورة مماثلة فإن اختزال داكرومات البوتاسيوم في محلول حامضي .

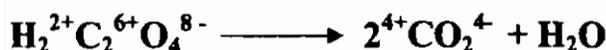


إن التغير في عدد التأكسد لذرتين من الكروميوم هو من +12 إلي +6 وإن مقدار التغير هو 6 وحدات اختزالية وعليه فإن مكافئ داكرومات البوتاسيوم هو 1/6 مول وإيجاد مكافئ مادة مؤكسدة نقسم كتل المواد علي عدد التغير في عدد التأكسد بالمول الذي يعانیه عدد من العناصر في المادة .

وبالطريقة نفسها يعين الوزن المكافئ لمادة مختزلة بالتغير في عدد التأكسد الذي يعاينه العنصر المتأكسد في تلك المادة . فلاستخراج مكافئ الحديد الثنائي في كبريتات الحديدوز الذي يتأكسد إلي كبريتات الحديدك .



إذ التغير في عدد التأكسد بمول من الحديد هو من 2+ إلي 3+ أو بوحدة واحدة من التأكسد ، وعليه فإن مكافئ الحديد الثنائي في كبريتات الحديدوز هو مول واحد . ولناخذ التفاعل المهم الآخر وهو تأكسد حامض الأكساليك إلي ثاني أكسيد الكربون والماء .



فإن التغير في عدد التأكسد لثنتين من الكربون هو من 6+ إلي 8+ أي بوحنتين من وحدات التأكسد ولذلك فإن مكافئ حامض الأكساليك هو 1/2 مول . وعلي العموم يمكن أن يقال :

1- إن مكافئ عنصر يشترك في تفاعل تأكسدي - اختزالي هو كتلته الذرية مقسومة علي التغير في عدده التأكسدي .

2- عندما تعاني ذرة في جزيئة معقدة تغيراً في عدد التأكسد (عملية تأكسد أو اختزال) فإن مكافئ المادة هو المول مقسم علي التغير في عدد التأكسد للعنصر المؤكسد أو المختزل . فإذا وجد أكثر من ذرة للعنصر المتفاعل فإن المول يقسم علي التغير الكلي في عدد التأكسد .

والجدول التالي يبين بعض العوامل المؤكسدة والمختزلة الشائعة .

جدول العوامل المؤكسدة والمختزلة المهمة المستعملة في الأغراض التحليلية

الالكترونات المكتسبة	النقصان في عدد التأكسد	عدد التأكسد الجديد	نوع الاختزال	عدد التأكسد للعنصر الفعال	العنصر أو الجذر المتفاعل	المادة
5	5	2+	Mn^{2+}	7+	MnO_4^-	$BMnO_4$ حمضي
3	3	4+	MnO_2	7+	MnO_4^-	$BMnO_4$ متفاعل
1	1	6+	MnO_4	7+	MnO_4^-	$BMnO_4$ لاعدي
3	3	3+	Cr^{3+}	6+	Cr_2O_7	$K_2Cr_2O_7$
3	3	2+	NO	5+	NO_3^-	HNO_3 مخلط
1	1	4+	NO_2	5+	NO_3^-	HNO_3 مركز
1	1	1-	Cl^-	0	Cl	Cl_2
1	1	1-	Br^-	0	Br	Br_2
1	1	1-	I^-	0	I	I_2
1	1	1-	Cl^-	0	Cl	$1HNO_3:3HCl$
1	1	2-	O^{2-}	1-	O_2	H_2O_2
1	1	2-	O^{2-}	1-	O_2	Na_2O_2
6	6	1-	Cl^-	5+	ClO_3^-	$KClO_3$
6	6	1-	I^-	5+	IO_3^-	KIO_3
2	2	1-	Cl^-	1+	OCl^-	$NaOCl$
2	2	6+	SO_4^{2-}	4+	SO_3^{2-}	Na_2SO_4
2	2	0	S^0	2-	S^{2-}	H_2S
1	1	3+	Fe^{3+}	2+	Fe^{2+}	$FeSO_4$
1	1	4+	CO_2	3+	$C_2O_3^{2-}$	$H_2C_2O_4$
2	2	5+	ASO_4^{2-}	3+	ASO_3	Na_3ASO_3

إننا الآن في موقف يمكننا أن نفهم بوضوح أكثر سبب تغير مكافئات عدد من المواد بتغير التفاعلات سنأخذ مثالين مألوفين لغرض التوضيح .

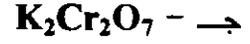
إن المحلول الاعتيادي لكبريتات الحديدوز الثنائي $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ له مكافئ 1 مول عندما يستعمل لمختزل أما مكافئه عند استعماله كمرسب مع محلول الأمونيا فهو $\frac{1}{2}$ مول .

مثال :

كم جراماً من المواد المؤكسدة الآتية يعادل الوزن المليمكافئ الجرامي لكل منها .

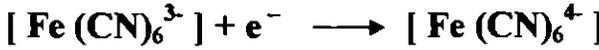


ب- $KMnO_4$ بوجود حامض وبوجود قاعدة .



الحل :

أ- $K_3Fe(CN)_6$ يعطي هذا الملح في المحلول المائي أيونات الفيريسيانيد التي تختزل إلى أيونات (الفيروسيانيد)



وعليه فالتغير في العدد التأكسدي للحديد هو من 3+ إلى 2+

$$\frac{K_3Fe(CN)_6}{1.0} = 0.329 \text{ جم}$$

ب- $KMnO_4$ بوجود حامض يختزل إلى أيونات المنجنيز .



فالتغير في العدد التأكسدي للمنجنيز هو من 7+ إلى 2+

$$\text{الوزن المليمكافئ} = 0.0316 \frac{KMn_4}{5000} \text{ جم}$$

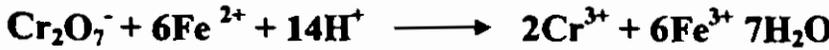
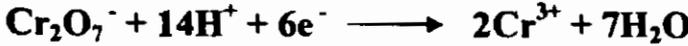
وتختزل البرمنجنات في المحلول القاعدي إلى MnO_2 يتغير في عدد التأكسد مقداره من 7+ إلى 4+



وعليه فالوزن المكافئ هو $\frac{1}{3}$ الوزن الجزيئي

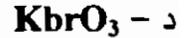


تختزل أيونات الدايكرومات اعتيادياً إلى أيونات الكروميك

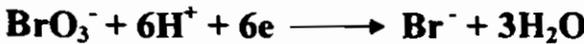


والتغير في العدد التأكسدي لكل ذرة كروم هو 3 (من 6+ إلى 3+) أو أن التغير في أيونات الكرومات يكون 6 وعليه

$$\frac{K_2Cr_2O_7}{6000} = 0.049$$



تختزل البرومات إلى البروميد فيتغير العدد التأكسدي للبروم من 5+ إلى 1- أو أن مقدار التغير هو 6 .



$$\frac{KBrO_3}{6000} = 0.0278 \text{ جم}$$

ولما كان تركيز المحاليل في التسحيحات التأكسدية - الاختزالية مماثلاً لتلك التي في التسحيحات الحامضية القاعدية ومبيناً علي أساس مكافئ الهيدروجين فإن الطرق العامة للحسابات تكون متماثلة وهكذا فإن محلولاً عيارياً واحداً من العامل المؤكسد سيؤكد بالضبط لبيتراً واحداً من محلول عياري لمادة مختزلة أو لبيترين من محلول نصف عياري وعليه تطبق نفس الصيغة الحسابية الآتية :

العيارية × الحجم بالمللترات × الوزن المليمكافئ = الوزن بالجرامات ع × مل × المليمكافئ = ع × وزن المادة المجهولة

$$\text{mls} \times N_s \times \text{meq wt}_x = \text{gram}_x$$

وعليه فإن النسبة المئوية للمادة في النموذج المأخوذ للتحليل

$$\% X = \frac{\text{mls} \times N_s \times \text{meq } Wt_x}{\text{wt. of sample}} \times 100$$

وزن المادة المجهولة

$$100 \times \frac{\text{وزن المادة المجهولة}}{\text{وزن النموذج المأخوذ للتحليل}} = \text{النسبة المئوية للمادة المجهولة}$$

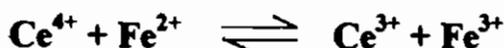
وزن النموذج المأخوذ للتحليل

$\frac{\text{حجم المحلول القياسي (مل)} \times \text{عيارية المحلول القياسي} \times \text{الوزن المكافئ للمادة المجهولة}}{\text{وزن النموذج المأخوذ للتحليل}}$

نظرية الأكسدة والاختزال العيارية : Theory of Redox Titrations

تغير جهد القطب في أثناء معايرة مادة مختزلة بمادة مؤكسدة . وفي حالة المعايرة التأكسدية يمكن أن نأخذ أولاً مثلاً علي ذلك حالة بسيطة من هذا النوع من التفاعلات التي تتضمن تبديلاً تكافئياً فقط في الأيونات ، ولا تعتمد نظرياً علي تركيز الهيدروجين والمثال الملائم لهذه الأغراض التوضيحية معايرة 100 سم³ من محلول (II) Fe N مع سيريوم 0.1 N بوجود حامض الكبريتيك المخفف .

إن معادلة التفاعل التأكسدية الاختزالية لهذا التفاعل هي



إن الكمية التي تقابل $[H^+]$ في المعادلات الحامضية القاعدية هنا هي النسبة $\frac{[OX]}{[Red]}$ حيث يوجد عندنا هنا منظومتان من هذا النوع هما :

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad \text{قطب أيوني} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \quad \text{قطب أيوني} \quad \dots\dots\dots (2)$$

وإذا طبقنا معادلة نرنست على المنظومة (1) عند درجة 25 م° تكون قيمة جهد القطب لها كما يأتي :-

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

ومن جداول جهود الأقطاب القياسية نجد أن $E_1 = 0.75$ فولت وعليه تكون

$$E_1 = 0.75 + 0.0591 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

يكون جهد القطب بالطريقة نفسها للمنظومة (2) كما يأتي

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

$$E_2 = 1.45 + 0.0591 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

ويكون ثابت التوازن لهذا التفاعل

$$\text{Log } K = \log \frac{[Ce^{4+}] [Fe^{3+}]}{[Ce^{3+}] [Fe^{2+}]}$$

$$= \frac{1}{0.059} (1.45 - 0.75)$$

$$= 11.84$$

أو أن :

$$K = 7 \times 10^{11}$$

وتدل قيمة ثابت التوازن الايجابية العالية علي أن التفاعل يجري بصورة تامة وكاملة وهو صالح لإجراء المعايرة والتعين الكمي للحديد .
في أثناء زيادة محلول سيريوم (IV) إلي أن تصل إلي نقطة التكافؤ يكون تأثيره هو في أكسدة الحديد الثنائي وبالنتيجة تبدل النسبة .

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

فعند زيادة 10 سم³ من محلول الكاشف المؤكسد وهو محلول Ce⁴⁺ إلي 100 سم³ من محلول الحديد الثنائي يصبح الحجم الكلي 110 سم³ وعليه فإن تركيز Fe³⁺ المتكون يكون :

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$\therefore N_2 = \frac{10 \times 0.1}{110}$$

وتركيز [Fe²⁺] المتبقي بعد التفاعل مع 10 سم³ من محلول السيريوم

$$Fe^{2+} = \frac{90 \times 0.1}{110}$$

$$E_1 = 0.75 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

وعليه فإن :

$$E_1 = 0.75 + \frac{0.059}{1} \log \frac{\frac{10 \times 0.1}{110}}{\frac{90 \times 0.1}{110}}$$

$$E_1 = 0.75 + 0.0591 \log \frac{10}{90}$$

$$= 0.75 - 0.059$$

$$= 0.69 \text{ فولت}$$

وبالطريقة نفسها نحسب E_1 عند زيادة 20 مل من محلول السيريوم الرباعي إذ تكون

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0.0591}{1} \log \frac{20}{80}$$

$$E_1 = 0.75 + 0.059 \log \frac{1}{4}$$

ونستمر بزيادة محلول السيريوم وحساب الجهد فعند زيادة 50 مل من المحلول المؤكسد تكون :

$$E_1 = E_2^0 = 0.75 \text{ فولت}$$

وعند زيادة 90 سم³ تكون

$$E_1 = 0.75 + 0.059 \log \frac{90}{10}$$

$$= 0.87 \text{ فولت}$$

وعند زيادة 99 سم³ من المحلول المؤكسد تكون

$$E_1 = 0.75 + 0.059 \log 99$$

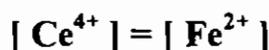
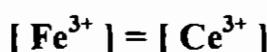
$$= 0.87 \text{ فولت}$$

وعند زيادة 99 سم³ (أي قبل نقطة التكافؤ بـ 0.1 سم³) تكون

$$E_1 = 0.75 + 0.059 \log \frac{99}{0.1}$$

$$= 0.93 \text{ فولت}$$

أما عند نقطة التكافؤ أي زيادة 100 سم³ من محلول السيريوم الرباعي إلى 100 سم³ من محلول الحديد الثنائي فيكون

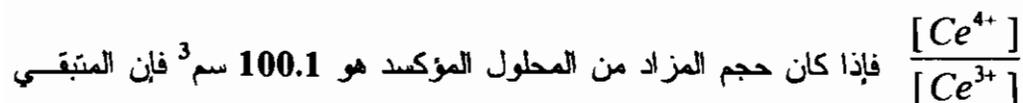


ويحسب جهد القطب كما يأتي :

$$E = \frac{E^1_0 + E^2_0}{2} = \frac{0.75 + 1.45}{2}$$

$$= 1.10$$

وبعد هذه النقطة فإن الاستمرار في زيادة محلول السيريوم الرباعي يعني زيادة نسبة



من حجم Ce^{4+} هو 0.1 سم³ وإن تركيزه عندئذ يكون $\frac{0.1 \times 0.1}{100.1}$ من استخدام

القانون .

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

أما حجم Ce^{3+} فيكون $\frac{0.1 \times 0.1}{100.1}$ ومن ثم فإن

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0.0591}{1} \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

$$E_2 = 1.45 + \frac{0.059}{1} \log \frac{\frac{0.1 \times 0.1}{100} \cdot 1}{100 \times 0.1}$$

$$E_2 = 1.45 + 0.0591 \log \frac{0.1}{100}$$

$$= 1.27 \text{ V}$$

وعند زيادة 101 سم³ تكون

$$E_2 = 1.45 + 0.059 \log \frac{1}{100}$$

$$= 1.33 \text{ V}$$

وعند إضافة 110 سم³ تكون

$$E_2 = 1.45 + 0.0591 \log 10$$

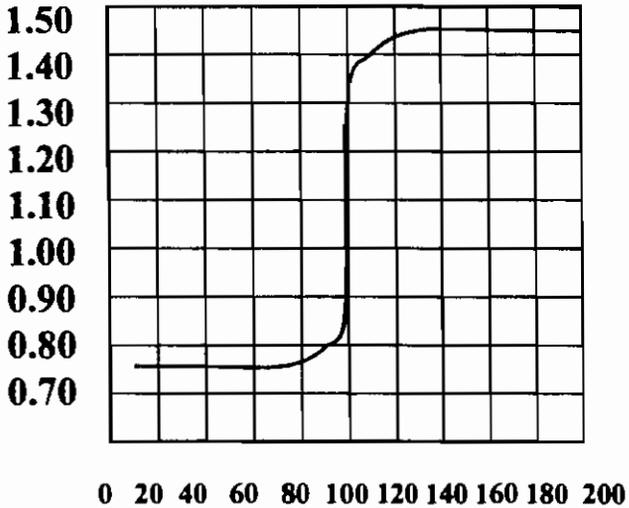
$$= 1.33 \text{ V}$$

وعند زيادة 101 سم³ تكون

$$E_2 = 1.45 + 0.0591 \log \frac{90}{100}$$

$$= 1.45 \text{ V}$$

ومن ربط العلاقة بين الحجم المزداد من محلول الكاشف المؤكسد وقيم جهود الاختزال المحسوبة نحصل علي الشكل التالي



الشكل رسم يبين معايرة 100 سم³ من محلول 0.1 M Fe²⁺ مقابل محلول 0.1 M Ce

ولغرض استنتاج الصيغة الرياضية التي مر ذكرها لحساب جهد القطب عند نقطة التكافؤ نتبع ما يأتي :
فللتفاعل التأكسدي الاختزالي .



حيث **a** , **b** عدد الالكترونات المفقودة والمكتسبة في الحالتين يكون الجهد عند نقطة التكافؤ .

$$E_0 = \frac{bE_1^0 + aE_2^0}{a + b}$$

حيث أن E_1^0 تعود للـ $[OX_1 : Red_1]$ والـ E_2^0 تعود لـ $[OX_{11} : Red_1]$ وأنه لمن المرغوب أن نحسب تركيز الحديد الثنائي في النقاط الواقعة بجوار نقطة التكافؤ فعند زيادة 99.9 سم³ من محلول Ce (IV) نجد أن المتبقي من

$$[Fe^{2+}] = \frac{0.1 \times 0.1}{199.9}$$

$$= 5 \times 10^{-5} \text{ Mole / l}$$

أو أن :

$$pFe^{2+} = 4.3$$

وإن التركيز عند نقطة التكافؤ تحدد بما يأتي :

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \sqrt{K} = \sqrt{7 \times 10^{11}}$$

والآن بما أن $0.05 N = [Fe^{3+}]$ وعليه فإن

$$[Fe^{2+}] = \frac{5 \times 10^{-2}}{8.5 \times 10^5} = N \times 6 \times 10^{-8}$$

أو أن :

$$pFe^{2+} = 7.2$$

وعند زيادة 100.1 سم³ من محلول Ce^{4+} يكون جهد الاختزال 1.27 فولت ويكون تركيز محلول Fe^{3+} غير متغير عملياً عند $5 \times 10^{-2} N$ ونستطيع حساب تركيز Fe^{2+} بدقة كافية لأغراضنا من المعادلات الآتية :

$$E = E_1^0 + 0.0591 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$1.27 = 0.75 + 0591 \log \frac{5 \times 10^{-2}}{[Fe^{2+}]}$$

$$[Fe^{2+}] = 1 \times 10^{-10}$$

$$pFe^{2+} = 10$$

أو أن :

$$pFe^{2+} = 10$$

وهكذا فإن pFe^{2+} تتغير عن 4.3 إلى 10 بين 0.1 % قبل و 0.1 % بعد نقطة التكافؤ ، إن هذه المقادير ذات أهمية في اختيار الدلائل لاكتشاف نقطة التكافؤ .

ومن الواضح أن التغير الحاد في الجهد حوالي نقطة التكافؤ يعتمد علي الجهود القياسية لمنظومتي التأكسد والاختزال المتعلقةتين ببعضها وعلي ثابت التوازن للتفاعل وهو معتمد علي التركيز ما لم تكن صغيرة جداً .

الأدلة الذاتية : Self – Indicators

يمكن استعمال برمنجنات البوتاسيوم دليلاً ذاتياً ، حيث يزول لون البرمنجنات قبل نقطة التكافؤ وذلك لاختزال البرمنجنات إلي أيون المنجنيز الثنائي ، ولكن بزيادة قطره زائدة بعد نقطة التكافؤ يتخذ المحلول لوناً قرمزيّاً أو أرجوانياً واضحاً ، ويستعمل اليود (I_2) ولون كبريتات السيريك لتمييز نقطة التكافؤ .

ولكن التغيير في لون هذه المحاليل ليس قوياً كما في حالة برمنجنات البوتاسيوم . ومن عيوب هذه الطريقة وجود كمية زائدة من المادة المؤكسدة عند نهاية التسحيح .

الأدلة الخاصة : Specific – Indicators

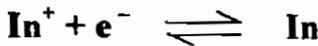
تعد الدلائل الخاصة مركبات كيميائية تتفاعل بوجه خاص مع أحدي مواد المعايرة مثل النشا الذي يكون معقداً أزرق اللون مع اليود ويختفي اللون باختفاء اليود ويعود بوجوده كما يسلك أيون الثاوسيانات SCN^- بوصفه دليلاً خاصاً في معايرة الحديد (III) إذ يكون SCN^- مركباً معقداً أحمر اللون مع الحديد (III) ويختفي بزيادة الحديد (III) لاختراله إلي الحديد (II) .

الأدلة الخارجية : External – Indicators

تستعمل هذه الدلائل فيما يسمى بالاختبار النقطي **Spot test** وذلك عندما لا يتوفر دليل داخلي **Internal indicator** ملائم مثلاً أيون الفيريسيانيد **Ferri-cyanide ion** المستعمل لاكتشاف أيون الحديدوز بتكوين سيانيد الحديدك الحديدوزي الأزرق علي صفيحة اختبار **Spot plate** خارج إناء التسحيح .

أدلة الأكسدة و الاختزال : Oxidation - Reduction Indicators

وهي الدلائل التي تعاني نفسها تأكسداً واختزالها في أثناء عملية المعايرة فيكون لها لون خاص في حالة التأكسد ولون آخر في حالة الاختزال وهي أنواع من المواد العضوية أو تكون حوامض ضعيفة يمكن أن نرمز لها بـ **In** وتمثل بوصفها مجموعة تأكسدية اختزالية بما يأتي :



إذ يظهر من المعادلة أن الكترونا واحداً اكتسب كما أنه لم يدخل أيون الهيدروجين في هذا التفاعل ولنفترض أن لوني الشكل المؤكسد والشكل المختزل مختلفان كما هو مشار إليه في المعادلة المذكورة آنفاً .

إن معادلة الجهد لمثل هذه المنظومة هي :

$$E = E_1^{\circ} - 0.059 \log \frac{[In]B_{لون}}{[In^+]A_{لون}}$$

إذ أن E_1° هي الجهد القياسي لمزدوج الدليل ، ومن المعلوم أن العين البشرية لا تميز لونين في مزيج إلا إذا كان أحدهما عشرة أضعاف الآخر ولنفترض أن النسبة هي $\frac{10}{1} \frac{[In]}{[In^+]}$ فإن العين لا ترى إلا اللون **A** أي أنه لروية اللون **B** فإن :

$$E = E_1^{\circ} - \frac{0.059}{1} \log \frac{10}{1} = E_1^{\circ} - 0.059$$

ولروية اللون **A** فإن :

$$E = E_1^{\circ} - 0.059 \log \frac{10}{1} = E_1 + 0.059$$

وبالطرح ينتج أن

$$E^{\circ} = \pm : 12 \times 0.059 = \pm 0.12 \text{ V فولت}$$

ولذا فإن تغيراً في الجهد مقداره 0.12 فولت مطلوب للحصول على تبديل لون السليل ويسمى الجهد الذي يتم عنده التبديل للون الدليل بالجهد الانتقالي :

وإن الجدول الآتي يضم عدداً من الأدلة التأكسدية الاختزالية الحقيقية والتبدلات اللونية لها والجهود الانتقالية **Transition - Potentials** لمزدوج الدليل .

الظروف	فولت	لون التأكسد	لون الاختزال	الاسم الإنجليزي	الدليل
1 M حمض	0.28	احمر	عديم اللون	Phenosafranine	فينوسافرانين
1 M حمض	0.36	أزرق	عديم اللون	Indigoterasulefonate	رباعي السلفونات النيلي
1 M حمض	0.53	أزرق	عديم اللون	Methylene Blue	أزرق الميثيلين
حمض الكبريتيك	0.76	بنفسجي	عديم اللون	Diphenylamine	ثنائي فئيل الأمين
حمض مخفف	0.85	احمر بنفسجي	عديم اللون	Diphenylamine sulfonic	ثنائي فئيل أمين حمض السلفونيك
حمض الكبريتيك 1 M	0.97	احمر بنفسجي	عديم اللون	5,6-Dimethylferroin	ثنائي ميثيل الفيروين
0.5 M H ₂ SO ₄	0.98	احمر مزرق	اصفر مخضر	Erioglucine A	أريوجلوسين
1 M H ₂ SO ₄	1.11	أزرق فاتح	احمر	Ferroin	فيروين
1 M H ₂ SO ₄	1.25	أزرق فاتح	احمر	Nitroferroin	نتروفيريون

اختيار الدليل :-

من الواضح أن الدليل يجب أن يغير لونه عند أو قريبة جهد نقطة التكافؤ **Equivalence Potential** فإذا كان التسحيح ملائماً فإنه يعطي تبديلاً حاداً في الجهد عند نقطة التكافؤ وهذا يجب أن يكون كافياً ليؤدي إلى تغير لون الدليل .
إن المثالين الآتيين يوضحان الأسلوب الذي يجب إتباعه لاختيار الدليل المناسب .

مثال 1 :-

أي دليل يجب أن ينتقي لتسحيح الحديد بمحلول كبريتات السيريوم ؟
إن جهد نقطة التكافؤ لهذا التفاعل هي 1.19 فولت (وذلك من المنحني العياري)



إذ أن الجهد عند نقطة التكافؤ تكون

$$E_{EP} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$$

إذ أن (n_1 و n_2 عدد الالكترونات لكل حالة) ويساوي كل منها إلي واحد

$$E_{EP} = \frac{E_1^0 + E_2^0}{L + L}$$

$$= \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = \frac{0.74 + 1.45}{2}$$

$$= 1.11 \text{ فولت}$$

وعلي وفق ذلك يجب أن نعود إلي جدول الدلائل التأكسدية الاختزالية ونختار الدليل الذي له جهد انتقالي يقرب من هذه القيمة ومنه نجد أن الجهد الانتقالي للفيريون هو المناسب والحقيقة أن الفيريون ذو الجهد الانتقالي 1.11 فولت يستعمل عادة لمثل هذا التسحيح .

تجري هذه المعاييرة عادة في محيط من حامض الكبريتيك وإن جهد المنظومة يمكن حسابه باستعمال الجهود الفورمالية ولذا فإنه عند نقطة التكافؤ في مثل هذه الظروف

$$E_{EP} = \frac{0.68 + 1.44}{2} = 1.06 \text{ V .}$$

وهكذا فإن الجهد الانتقالي للفيريون أقرب إلي هذه القيمة من النيتروفيريون . إن الجهد القياسي للفيريون هو 1.06 فولت ولكن التبديل اللوني له يحدث عند 1.11 فولت.

مثال 2 :-

0.1 ما قيمة الجهد الانتقالي لدليل يبدل لونه عند تأكسد كل أيون الحديدوز عدا % إلى أيون الحديدك ؟
يمكن حساب قيمة الجهد الانتقالي من المعادلة

$$E = E^0 - 0.059 \log \frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]}$$

$$\frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]} = \frac{1}{1000}$$

$$E = 0.77 - 0.059 \log \frac{1}{1000}$$

$$E = 0.77 + 0.18 = 0.95 \text{ V}$$

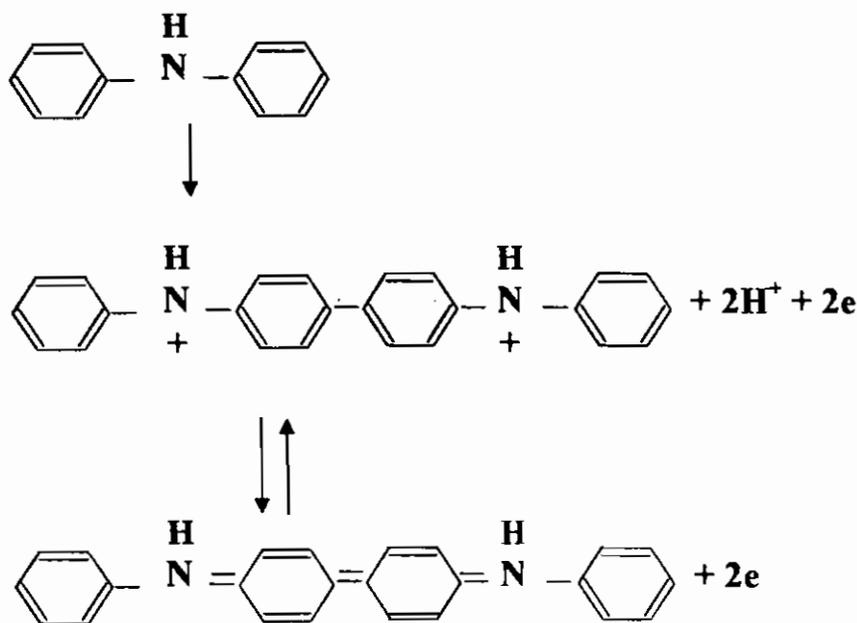
إن هذه القيمة للجهد الانتقالي تتفق مع قيم الجهود الواقعة قرب نقطة التكافؤ في منحني تسحيح الحديد مع السيريوم والتي يكون عندها حوالي 99.9 % من الحديدوز قد تأكسد وفي هذه الحالة يكون الخطأ العياري مهملاً .

التركيب الكيميائي لأدلة الأكسدة والاختزال :

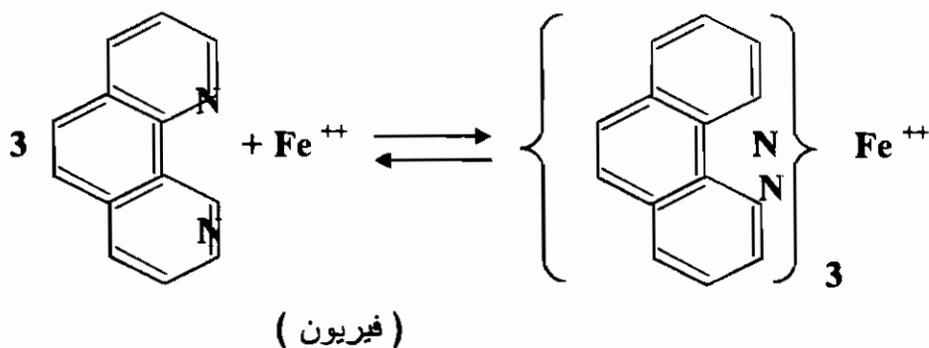
إن أدلة الأكسدة والاختزال التي أشرنا إليها في هذا الباب هي جزيئات عضوية تعاني تبدلاً بنائياً عندما تتأكسد أو تختزل . ولا يتوفر إلا عدد قليل من هذه الدلائل موازنة بالدلائل الحامضية - القاعدية ، ولم تدرس كيميائياً دراسة واسعة ولكن التبدلات البنوية التي تكون سبباً للتغيرات اللونية معروفة لعدد من هذه المواد .

سنأخذ هنا مثالين هما سلفونات دايفنيل أمين الصوديوم وأورثو فينانثرولين الحديدوز (الفيريون) لقد كان دايفنيل الأمين واحداً من أوائل الدلائل التأكسدية الاختزالية التي استعملت استعمالاً واسعاً في التحليل الحجمي . ونظراً لأن هذا المركب

قليل الذوبان في الماء ، ولأن أيونات التجسّات وكلوريد الزئبقيك تتداخل في تأثيره ، فإنه يفضل استعمال ملح الصوديوم أو الباريوم لحامض دايفنيل أمين السلفونيك أن الشكل المختزل للدليل عديم اللون والشكل المؤكسد بنفسي غامق .
 إن آلية أو ميكانيزم التبدل اللوني لهذا الدليل قد تكون كما يلي :



إن وجود منظومة مترافقة طويلة **Long conjugated System** مثل تلك الموجودة في الدايفنيل أمين تؤدي إلى امتصاص الضوء في المنطقة المرئية مما يؤدي إلى أن يمتص الأيون ملوناً . إن دليل الفيريون هو عبارة عن معقد الحديدوز للمركب العضوي **10 ، 1** فينانثرولين



إن كلا من نرتي النيتروجين في الفينانثرولين تحمل زوجاً غير مرتبط من الالكترونات يمكنها أن ترتبط بأيون الحديدوز ، وترتبط ثلاث جزيئات من هذا المركب العضوي مع أيون الحديدوز لتكون أيوناً معقداً أحمر اللون وإن أيون الحديدوز يمكن أن يتأكسد إلي الحديدك فيكون معقد الحديدك مع الفينونثرولين ذا لون أزرق فاتح ولذا فإن تبديلاً لونياً حاداً يحدث عند تأكسد الحديدوز إلي حديدك بوجود الفينونثرولين .



$$E = 1.06 \text{ V}$$

كما يحضر الدليل من مزج كميات متكافئة من كبريتات الحديدوز والفينونثرولين أن الملح المعقد يسمى الفيريون وكما ذكر سابقاً يحدث التبدل اللوني عند جهد مقداره 1.11 فولت ، نظراً لأن لون الفيريون أكثر شدة من لون الفيريون .

" أمثلة محلولة "

مثال (1)

تم معايرة نموذج من خام الحديد وزنه 0.400 جم مع محلول $KMnO_4$ فكم ينبغي أن تكون قيمة عيارية $KMnO_4$ إذا كان ملتر واحد من الـ $KMnO_4$ يمثل 2.00 % من Fe_2O_3 الموجود في النموذج ؟

الحل :

أن الحديد قد تأكسد من Fe^{2+} إلى Fe^{3+} ولما كان الحديد يفقد الكترونات واحداً عند تأكسده من الحديدوز إلى الحديدك فإن الوزن المكافئ لـ Fe_2O_3 هو $\frac{2}{159.7}$. 79.8 =

$$\text{النسبة المئوية} = \frac{\text{مل } KMnO_4 \times V}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

$$\% = \frac{\text{مل } KMnO_4 \times N \times \text{meq.wt } Fe_2O_3}{0.4} \times 100$$

ولما كان 1.00 مل $KMnO_4$ = 2.00 %
 إذن بالتعويض عن النسبة بـ 2.00 % مقابل حجم 1 مل $KMnO_4$ يكون

$$2 \% = \frac{1.00 \times N \times 0.0798}{0.4} \times 100$$

$$2.0 = \frac{1.0 \times N \times 79.8}{400} \times 100$$

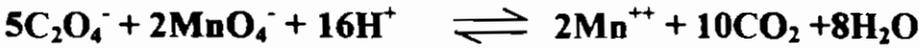
$$N = 0.1 \quad \text{عيارى}$$

مثال (2)

أُنِيب 0.274 جم من مادة $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ أوكزالات الصوديوم النقية في الماء وزيد حامض الكبريتيك تمت معايرته عند درجة 70° م باستعمال 42.3 مل من محلول KMnO_4 وقد تعدت حدود نقطة النهاية ، فاجريت معايرة عكسية باستعمال 1.5 مل من محلول حامض الأوكزاليك القياسي ذي عيارية 0.102 أحسب عيارية KMnO_2 .

الحل :

إن معادلة التفاعل الأيوني هي



عدد مليمكافئات البرمنجنات = عدد مليمكافئات الأوكزالات .

مليمكافئات البرمنجنات = مليمكافئات $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + مليمكافئات $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

$$N_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4} = \frac{\text{ملي مكافئ } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{وزن مكافئ } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} + N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$\text{meq KMnO}_4 = \text{meq Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{meq H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

$$N_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4} = \frac{\text{meq Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{Eq. wt Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} + N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$42.3 \times N = \frac{273.4}{67} + 1.5 \times 0.102$$

$$N_{\text{KMnO}_4} = 0.099$$

مثال (3)

أذيب نموذج من خام الحديد وزنه 0.6548 جم في الحامض واختزل الحديد إلى حالة الحديدوز ومن ثم تمت معايرته بـ 38.4 مل من محلول 0.107 N KMnO_4

أ - أحسب النسبة المئوية للحديد (Fe) في النموذج

ب- عبر عن النسبة بشكل Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO

الحل :

أ - عند أكسدة الحديد من Fe^{2+} إلى Fe^{3+} يفقد الكترونًا واحدًا ولذا فالوزن المكافئ للحديد يكون 55.8 جرام مكافئ .

$$\text{النسبة المئوية للحديد Fe \%} = \frac{\text{مل N} \times \text{المليمكافئ}}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

$$100 \times \frac{38.4 \times 0.107 \times 55.8}{0.6548} =$$

$$= 38.1 \%$$

ب- الأوزان المكافئة لكل من

$$\text{FeO} = \frac{71.8}{1} = 71.8$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{159.7}{2} = 79.8$$

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 = \frac{231.5}{2} = 77.2$$

وعليه فإن :

$$100 \times \frac{\text{مل} \times N \times \text{المليمكافى}}{\text{وزن النموذج}} = \% \text{FeO النسبة المئوية للحديد}$$

$$100 \times \frac{38.4 \times 0.107 \times 71.8}{0.6548} =$$
$$= 49.1 \%$$

$$100 \times \frac{38.4 \times 0.107 \times 79.8}{0.6548} = \% \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ النسبة المئوية لـ}$$
$$= 54.5 \%$$

$$100 \times \frac{38.4 \times 0.107 \times 77.2}{0.6548} = \% \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ النسبة المئوية لـ}$$
$$= 25.7 \%$$

مثال (4)

ما عيارية محلول برمنجنات البوتاسيوم الذي تؤكسد 0.4 مل منه وزناً من نيتروكزالات البوتاسيوم $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ تتطلب 30.0 مل من محلول 0.5 لمعاداته بوصفه حامضاً . وما قيمة 1.0 مل من KMnO_4 بدلالة وزن بالجرامات من AS_2O_3 عند معايرته مع H_3ASO_4 في محيط حامضي .

الحل :

أن الوزن بالجرامات من التتروكزالات الذي يتطلب 30 مل من محلول NaOH
0.5 عياري لمعادلته هو

$$V_s X N_s X \text{ meq. wt}_x = g m_x .$$

$$\frac{KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4}{3.00} \times 30 \times 0.5 = \text{الوزن}$$

إن وزن التتروكزالات المؤكسد بـ 40 مل من محلول $KMnO_4$ ذي
العياري ($\times N$) هو أيضاً تحسب علي القاعدة نفسها .

وزن التتروكزالات المؤكسد بالجرامات = $7 \times N \times$ المليمكافئ في التتروكزالات

$$\frac{KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}{4.00} \times 40 \times N_{KMnO_4}$$

ولما كان الوزن هو نفسه في الحالتين فيكون

$$\frac{KHC_2O_4 - H_2C_2O_4 - 2H_2O}{400} \times 40 \times N_{KMnO_4}$$

$$\frac{KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}{3000} \times 30 \times 0.5 =$$

$$N_{KMnO_4} = 0.500$$

عند أكسدة الـ As_2O_3 بالبرمنجنات في محيط حامضي بتغير عدد التأكسد
للزرنيخ بوحدين لكل ذرة As^{5+} — As^{3+} ولذرتين 4 وحدات ولذا فإن الوزن
المليمكافئ له يكون $\frac{As_2O_3}{4}$ إن الوزن بالجرامات لـ As_2O_3 =

$N \times V \times$ الوزن المليمكافئ As_2O_3

$$= 0.5 \times 1.0 \times \frac{As_2O_3}{4}$$

$$= 0.0247 \text{ جم}$$

مثال (5)

كم جراماً من H_2O_2 توجد في محلول يتطلب عند معايرته 14.1 مل من محلول $KMnO_4$ الذي كل ملتر منه يكافئ 0.0084 جم من الـ Fe (أي أنه يؤكسد تلك الكمية من الحديد من الحالة الثنائية إلى الحالة الثلاثية) وكم جراماً من الأوكسجين يتحرر من الحالة الخامسة وفي الحالة الخامسة وفي الظروف القياسية التي تجري فيها العياريّة ؟

الحل :

$$\text{عياريّة } KMnO_4 = \frac{0.0084}{Fe/1000} = 0.15 \text{ عياري}$$

$$\text{وزن } H_2O \text{ بالجرامات} = \frac{H_2O_2}{2000} \times 0.15 \times 14.1$$

كل مول من H_2O_2 يقابل مولاً من الأوكسجين المتحرر

$$\text{وزن الأوكسجين المتحرر} = \frac{O_2}{2000} \times 0.15 \times 14.1$$

$$= 0.0337$$

ومن المعلوم أن كل مول من O_2 يحتل حيزاً 22400 مل لذلك حجم O_2 المتحرر

$$= \frac{22400}{2000} \times 0.15 \times 14.1$$

$$= 23.60 \text{ مل}$$

مثال (6)

كم جراماً من المواد المؤكسدة التالية يعادل الوزن المليمكافئ الجرامي لكل منهما :

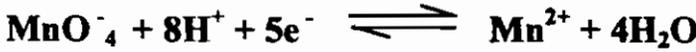
أ - $KMnO_4$ في وسط حمضي وفي وسط قاعدي . ب - $K_2Cr_2O_7$

ج - I_2 د - H_2O_2 هـ - $KBrO_3$

الحل :

أ- في حالة برمنجنات البوتاسيوم في وسط حمضي يختزل Mn من +7 إلى +2

حسب المعادلة :



$$\therefore \text{الوزن المليمكافئ} = \frac{KMnO_4}{5 \times 1000} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{5 \times 1000} = 0.03161 \text{ جرام}$$

وفي الوسط القاعدي يختزل من +7 إلى +4 .

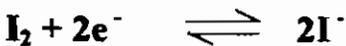


$$\text{الوزن المليمكافئ} = \frac{KMnO_4}{3 \times 1000} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{3 \times 1000} = \frac{158.05}{3000} = 0.0527 \text{ جرام}$$

ب - يختزل الكروم في ثنائي الكرومات من +6 إلى +3

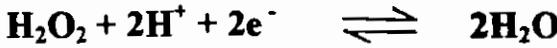
$$\text{الوزن المليمكافئ} = \frac{K_2Cr_2O_7}{6 \times 1000} = \frac{294.18}{6 \times 1000} = 0.04903 \text{ جرام}$$

ج - في حالة اليود يختزل إلى يوديد :



$$\text{الوزن المليمكافئ} = \frac{I_2}{2 \times 1000} = \frac{253.8}{2 \times 1000} = 0.1269 \text{ جرام}$$

د - يدخل بيروكسيد الهيدروجين كعامل مؤكسد إلى الماء .
حسب المعادلة :



$$\text{الوزن المليمكافئ} = \frac{H_2O_2}{2 \times 1000} = \frac{34}{2000} = 0.0170 \text{ جرام}$$

هـ - تختزل البرومات إلى بروميد من +5 إلى -1 .
حسب المعادلة :



$$\text{الوزن المليمكافئ} = \frac{KBrO_3}{6 \times 1000} = \frac{166.8}{6000} = 0.0278 \text{ جرام}$$

• ملاحظة :

ومن خلال القوانين المعطاة في بداية الكتاب فإن القانون المعروف

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

يمكن أن يطبق هنا ونستنتج من خلاله الوزن للمادة المجهولة :

$$V_{ml} \times N \times \text{wt.}_{\text{meq}} = \text{وزن المادة المجهولة بالجرام}$$

ويمكن حساب النسبة المئوية للمادة في العينة المأخوذة للتحليل كالتالي

وزن المادة المجهولة

$$\text{النسبة المئوية للمادة المجهولة} = \frac{100 \times \text{وزن النموذج المأخوذ للتحليل}}{\text{وزن المادة المجهولة}}$$

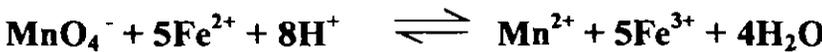
حجم المحلول القياسي (مل) \times عياريته \times الوزن المكافئ للمادة المجهولة

$$100 \times \frac{\text{حجم المحلول القياسي (مل) } \times \text{عياريته} \times \text{الوزن المكافئ للمادة المجهولة}}{\text{وزن العينة المأخوذة للتحليل}} =$$

مثال (7)

لدينا عينة من الحديد الخام وزنه 0.4000 جرام عویر مع محلول برمنجنات البوتاسيوم KMnO_4 كم تكون عيارية أو نظامية محلول KMnO_4 إذا كان كل 1 ml من الـ KMnO_4 يعطي % 2.0 من Fe_2O_3 موجود في الحديد في العينة.

الحل :



نلاحظ من المعادلة أن الحديدوز تأكسد إلى حديدك وخسر إلكترون واحد ..
وبما أن لدينا ذرتين حديد في أكسيد الحديدك Fe_2O_3 يكون الوزن المكافئ

$$79.85 = \frac{159.69}{2}$$

ولحساب عيارية KMnO_4 نطبق القانون السابق .

حجم المحلول القياسي × عياريته × الوزن المكافئ

$$100 \times \frac{\text{النسبة المئوية للمادة المجهولة}}{\text{وزن العينة المأخوذة للتحليل}} =$$

$$100 \times \frac{79.85 \times N_{KMnO_4} \times V_{ml} \text{ } KMnO_4}{0.4000} = \text{النسبة المئوية}$$

نعلم من المسألة أن كل 1 ml من $KMnO_4$ = 2.000 %

$$100 \times \frac{79.85 \times N_{KMnO_4} \times 1_{ml}}{1000 \times 0.4} = 2.0$$

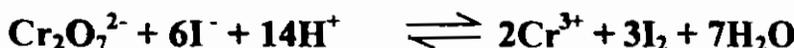
$$\frac{1000 \times 0.4 \times 2.0}{100 \times 79.85 \times 1} = N_{KMnO_4}$$

$$0.1000 = N_{KMnO_4}$$

مثال (8)

أضيفت كمية زائدة من يوديد البوتاسيوم KI إلى محلول ثاني كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ وعویر اليود المتحرر بمحلول $Na_2S_2O_4$ عياريته 0.1 N وتطلب حجماً قدره 48.8 مل فكم جرام من $K_2Cr_2O_7$ يحتوي محلول ثاني كرومات البوتاسيوم ؟

الحل :



يعاير اليود بثيوكبريتات :



حجم $Na_2S_2O_4$ (مل) \times عياريته \times الوزن المكافئ

$$\frac{\text{وزن ثنائي كرومات البوتاسيوم}}{6 \times 1000} =$$

$$0.2393 \text{ جرام} = \frac{294.22 \times 0.1 N \times 48.8 \text{ ml}}{6 \times 1000} =$$

مثال (9)

أُذيبت عينة من الحديد الخام وزنها 0.6038 جرام في حمض واختزال الحديد إلى حديدوز ثم عویر بمحلول $KMnO_4$ ذات عيارية 0.1037 وتطلب حجماً من $KMnO_4$ قدرة 38.42 مل .
أ- أحسب النسبة المئوية للحديد في العينة .

ب- عبر عن النسبة بشكل Fe_2O_4 , Fe_2O_3 , FeO

الحل :

أ- يتأكسد الحديد من حديدوز الي حديدك ويخسر إلكترون واحد .. فوزنه المكافئ = 55.85 جرام / مكافئ .

$$\therefore \text{النسبة المئوية للحديد} \% = \frac{55.47 \times 0.1073 \times 38.42 \text{ مل}}{1000 \times 0.6038}$$

$$= 37.87 \%$$

ب - لما كان الحديدوز يتأكسد الي حديدك فإنه يخسر إلكترون واحد وتكون الأوزان المكافئة للأكاسيد .

$$71.85 = \frac{71.85}{1} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1} = \text{FeO}$$

$$79.85 = \frac{159.70}{2} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2} = \text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$77.18 = \frac{231.55}{3} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{3} = \text{Fe}_3\text{O}_4$$

37.87 % ← Fe الوزن المكافئ للحديد

X ← FeO الوزن المكافئ لـ

$$X = \frac{37.87\% \times 71.85}{55.85} = 48.72\%$$

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{37.87\% \times 79.85}{55.85} = 54.14\%$$

$$\% \text{Fe}_3\text{O}_4 = \frac{37.87\% \times 77.18}{55.85} = 52.33\%$$

الباب الرابع

" نظرية المعايرة الترسيبية "

Theory of Precipitation Titration

تفاعلات الترسيب : Precipitation Reactions

يعد استعمال نترات الفضة بوصفه عامل معايرة في التحليلات العيارية من أكثر العمليات الترسيبية أهمية ولهذا تسمى هذه العملية في أحيان عديدة بالتفاعلات الفضية . Argentimetric Processes

وإذا أخذنا بنظر الاعتبار ما يحدث من تبدلات في التركيز الأيوني في أثناء معايرة 100 سم³ من محلول 0.1 M NaCl مع 100 سم³ من محلول 0.1 M AgNO₃ علماً بأن ثابت إذابة كلوريد الفضة بدرجة حرارة المختبر يساوي 1.2×10^{-10} .

بما أن التركيز الابتدائي لأيون الكلوريد Cl⁻ يساوي 0.1 مول/لتر فإن تركيز PCI = 1 وكما يأتي :

$$PCI = -\text{Log } 0.1 = -\text{Log } 10^{-1} = 1$$

وإذا ما زدنا 50 سم³ من محلول 0.1 M Ag فإنها ستتفاعل مع 50 سم³ من محلول 0.1 M NaCl وهذا يعني أن 50 سم³ من محلول 0.1 M NaCl قد بقيت فقط من الكلوريد في حجم كلي للمحلول قدرة 150 سم³ ولهذا فإن

$$[Cl^-] = \frac{0.1 \times 50}{150}$$

$$PCI = -\text{Log } 3.33 \times 10^{-2}$$

$$= 1.48$$

وفي حالة زيادة 90 سم³ من محلول نترات الفضة المذكور فإن ما يتبقى عندنا من كلوريد في المحلول يحسب كما يأتي :

$$[Cl^-] = \frac{0.1 \times 10}{190}$$

$$pCl^- = -\text{Log } 5.3 \times 10^{-3}$$

$$= 2.28$$

ولما كان

$$K_{spAgCl} = a_{Ag^+} \times a_{Cl^-} = [Ag^+] [Cl^-]$$

$$= 1.2 \times 10^{-10}$$

$$pAg^+ + pCl^- = pAgCl$$

$$= 9.92$$

ولأن pCl^- كما ظهر من حساباتنا المذكورة آنفاً تساوي 1.48 فإن

$$pAg^+ = 9.92 - 1.48$$

$$= 8.44$$

وبإمكاننا علي وفق هذه الطريقة حساب التراكيز المختلفة للكلوريد والفضة إلي أن تصل نقطة التكافؤ وعندها يكون

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{K_{spAgCl}}$$

$$pAg^+ + pCl^- = \frac{1}{2} pAgCl$$

إن هذا معناه وجود محلول مشبع من كلوريد الفضة ولا توجد زيادة من أيوناتها في المحلول عن حد الإشباع .

فإذا أردنا 100.1 سم³ من محلول نترات الفضة فهذا يعني أن :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0.1 \times 0.1}{200.1}$$

$$= 5 \times 10^{-5}$$

$$\text{pAg}^+ = - \text{Log } 5 \times 10^{-5} = 4.30$$

$$\text{pAgCl} = \text{pCl}^- - \text{pAg}^+$$

$$= 9.92 - 4.30 = 5.62$$

لقد وضعت القيم المحسوبة باستعمال حجوم من محلول 0.1 M AgNO_3 إلي حد 110 سم³ من محلول 0.1 M AgNO_3 بهذه الطريقة في الجدول التالي والذي يمثل التبدلات في P Ag^+ بين 10 % قبل و 10 % بعد نقطة التكافؤ في معايرة 0.1 M NaCl و 0.1 M KI علي التوالي مقابل 0.1 M AgNO_3 كما أن الجدول يعطي نتائج مماثلة لقيم معايرة 100 سم³ من محلول 0.1 M KI مقابل 0.1 M AgNO_3 ومن فحص نتائج قيم الأس الفضي **Silver – Ion exponents** بأن هناك تبديلاً حاداً من تركيز أيون الفضة بجدار نقطة التكافؤ (بين 99.8 سم³ و 100.2 سم³) . وبسبب أن ثابت حاصل إذابة كلوريد الفضة أكبر بحوالي 10^6 ليوريد الفضة فإن التبدل أكثر بروزاً ليوريد الفضة مما هو عليه عند كلوريد الفضة ولهذا يوجد تبدل حاد لتركيز أيون الفضة وهو ما يبدو واضحاً عند النظر الي المنحني العياري التالي الذي يمثل التبدلات في P Ag^+ و PI^- بين 10 % قبل و 10 % بعد نقطة التكافؤ في معايرة 0.1 M NaCl و 0.1 M KI علي التوالي مقابل 0.1 M

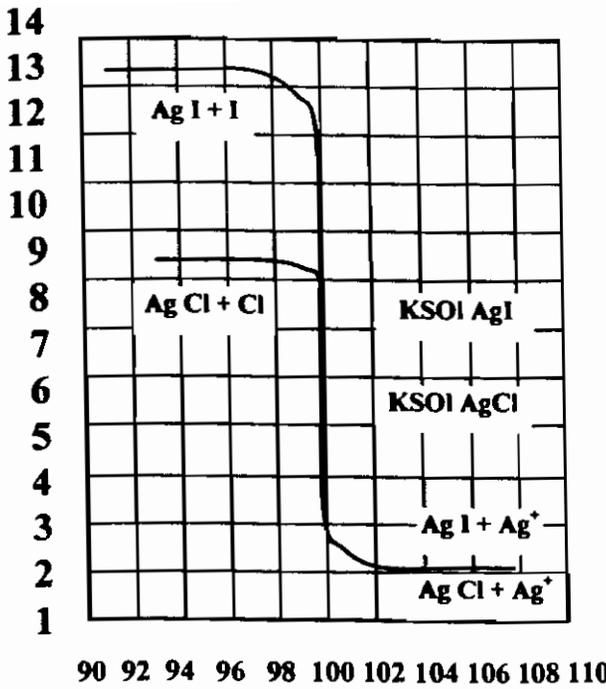
$AgNO_3$ ويمكن الحصول غالباً على المنحني البياني نفسه باستعمال طريقة المعايرة بمقياس الجهد **Potentiometric titration** باستعمال القطب الفضي **Silver electrode** ويمكن حساب قيم P_{Ag^+} من قيم القوة الكهربائية الدافعة **e.m.f** وكذلك بطريقة حسابات الـ **pH**.

معايرة اليوديد		معايرة الكلوريد		سم ³ من $MgNO_3$ 0.1
PI^-	P_{Ag^+}	PCI^-	P_{Ag^+}	
1.0	-	1.0	-	0
1.5	14.3	1.5	8.4	50
2.3	13.5	2.3	7.6	90
2.6	13.2	2.6	7.3	95
3.0	12.8	3.0	6.9	98
3.3	12.5	3.3	6.6	99
3.7	12.1	3.7	6.2	99.5
4.0	11.8	4.0	5.9	99.8
4.3	11.5	4.3	5.6	99.9
7.9	7.9	5.0	5.0	100.0
11.5	4.3	5.6	4.3	100.1
11.8	4.0	5.9	4.0	100.2
12.2	3.6	6.3	100.5	
12.5	3.3	6.6	3.3	101
12.8	3.0	6.9	3.0	102
13.2	2.6	7.3	2.6	105
13.5	2.4	7.6	2.3	110

معايرة 100 سم³ من 0.1 M NaCl و 100 سم³ من 0.1 M KI بالتعاقب مقابل محلول من 0.1 M $AgNO_3$ لأن

$$K_{spAgNO_3} = 1.2 \times 10^{-10}$$

$$K_{spKI} = 1.7 \times 10^{-16}$$



المشكل 1 المنحنيات البيانية لمعايرة 100 سم³ من 0.1 M NaCl و 100 سم³ من 0.1 M AgNO₃ مع 0.1 M KI على التوالي حسابياً

تعيين نقطة الانتهاء في التفاعلات الترسيبية :

Detection of End Point In Precipitation Reactions

هناك عدة طرق يمكن استعمالها لتعيين نقطة انتهاء التفاعلات الترسيبية نذكر منها

فيما يأتي الطرق الأكثر أهمية :

1- تكوين راسب ملون :

تتمثل بطريقة مور Mohr ويمكن توضيحها في تعيين الكلوريد والبروميد . فعند معايرة محلول متعادل من أيونات الكلوريدات مقابل محلول نترات الفضة مثلاً ، تزداد كمية قليلة من محلول كرومات البوتاسيوم بوصفها دليلاً مكونة عند نقطة انتهاء التفاعل كرومات الفضة اللون الأحمر الشحيح الذويان نتيجة لاتحاد أيون الكرومات مع أيونات

الفضة وما يحدث في هذه الحالة ليس إلا نوع من الترسيب التجزيئي
Fractional precipitation للملحين الضعيفي الذوبان - كلوريد الفضة =
 $(1.2 \times 10^{-10} K_{sp})$ وكرومات الفضة $(K_{sp} = 1.7 \times 10^{-12})$ وبسبب من تركيز
 الكلوريد العالي ولأن كلوريد الفضة هو الملح الأقل ذوباناً فإن كلوريد الفضة سيترسب
 أولاً ومن ثم تترسب كرومات الفضة الحمراء ، علي أن كرومات الفضة تبدأ بالترسيب
 في البداية وفي هذه الحالة يكون الملحان في حالة توازن مع المحلول .

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{sp}AgCl \quad 1.2 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+][CrO_4^{2-}] = K_{sp}Ag_2CrO_4 \quad 1.7 \times 10^{-12}$$

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{sp}AgCl}{Cl^-}} = \sqrt{\frac{K_{sp}Ag_2CrO_4}{CrO_4^{2-}}}$$

$$\frac{[Cl^-]}{[CrO_4^{2-}]} = \sqrt{\frac{K_{sp}AgCl}{K_{sp}Ag_2CrO_4}}$$

ويكون تركيز الكلوريد عند نقطة التكافؤ مساوياً لما يأتي :

$$[Cl^-] = \sqrt{K_{sp}AgCl}$$

وإذا ما رغبتنا في أن تترسب كرومات الفضة عند هذا التركيز من أيون الكلوريد وجب
 أن يكون

$$[CrO_4^{2-}] = \left(\frac{Cl^-}{2.9 \times 10^{-5}} \right)^2$$

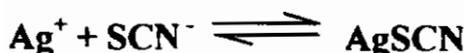
$$[CrO_4^{2-}] = \left(\frac{1.1 \times 10^{-5}}{2.9 \times 10^{-5}} \right)^2 = 104 \times 10^{-2} \quad \text{لتر / مول}$$

بمعنى أنه يجب أن يكون تركيز محلول كرومات البوتاسيوم 0.014 M وفي التطبيق يستعمل عادة محلول من كرومات الفضة أكثر تخفيفاً ($0.003 - 0.005 \text{ N}$) لأن محلول الكرومات الذي تركيزه بين 0.01 M إلى 0.02 M يعطي المحلول لوناً برتقالياً عميقاً وهذا يسبب صعوبة في الكشف عند الظهور الأولي لراسب كرومات الفضة الأحمر ،

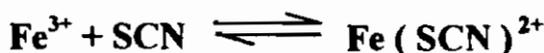
2- تكوين ملون ذائب :

تمثل هذه الحالة بطريقة فولهارد لمعايرة أيون الفضة بوجود حامض النتريك الحر مقابل محلول ثيوسيانات الأمونيوم أو البوتاسيوم القياسي ويستعمل محلول نترات الحديدك أو كبريتات الأمونيوم الحديدك قليلاً في هذه الحالة . أن إضافة محلول الثيوسيانات يعطي أولاً راسب ثيوسيانات الفضة

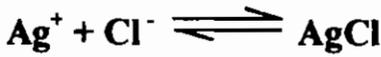
$$K_{sp} \text{ AgSCN} = 7.1 \times 10^{-13}$$



وعندما يكتمل هذا التفاعل فإن قليلة من الثيوسيانات تعطي لوناً أحمر مسمر بسبب تكون أيونات معقد :



ويمكن تطبيق هذه الطريقة في تعيين الكلوريدات والبروميديات واليودات في محاليل حامضية إذا تضاف كمية زائدة عن الحاجة من محلول نترات الفضة القياسي إلى محاليل هذه المواد فتترسب ثم يعاير الزائد من نترات الفضة معايرة رجوعياً **Back titration** مقابل محلول ثيوسيانات الأمونيوم أو البوتاسيوم القياسي بوجود أيون الحديدك بوصفة قليلاً . ففي حالة معايرة الكلوريد مثلاً تحدث الإترانات الآتية :



$$K_{sp \text{ AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$



$$K_{sp \text{ AgSCN}} = [\text{Ag}^+][\text{SCN}^-]$$

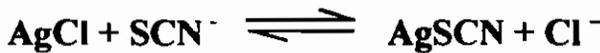
ولأن هذين الملحنيين الضعيفيين الذوبان يكونان في حالة توازن مع المحلول فلذلك يكون

$$\frac{K_{sp \text{ AgCl}}}{K_{sp \text{ AgSCN}}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Ag}^+][\text{SCN}^-]}$$

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{SCN}^-]} = \frac{1.2 \times 10^{-10}}{7.1 \times 10^{-13}} = 169$$

فإذا ما تفاعلت الزيادة من الفضة ، فقد يتفاعل الثايبوسيانات مع كلوريد الفضة لأن

ثايبوسيانات الفضة أقل ذوبانية إلي أن يتم الوصول إلي النسبة $\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{SCN}^-]}$ في المحلول وهي



ويحدث هذا قبل أن يحدث التفاعل مع أيون الحديدك في المحلول .

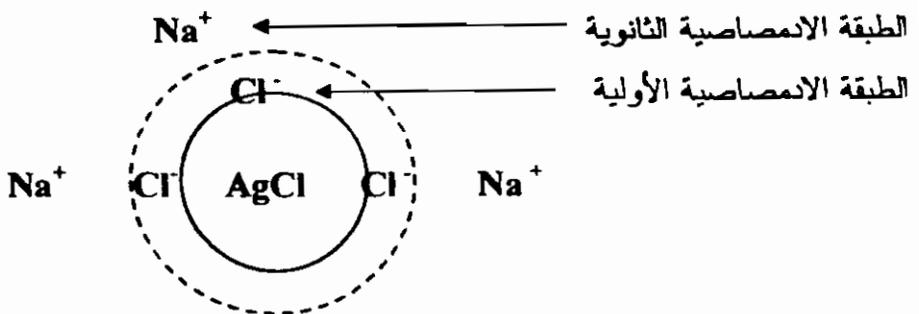
3- استعمال الأدلة الإمتزازية :

أدخل فاجان **K. Fajan** نتيجة لدراسته علي طبيعة الإمتزاز ضرباً مفيداً من الدلائل في تفاعلات الترسيب . ويعود إدخال هذه الدلائل إلي حقيقة إمتزازها علي سطح الراسب . ويحدث تبدل في الدليل عند نقطة التكافؤ وفي أثناء عملية الإمتزاز

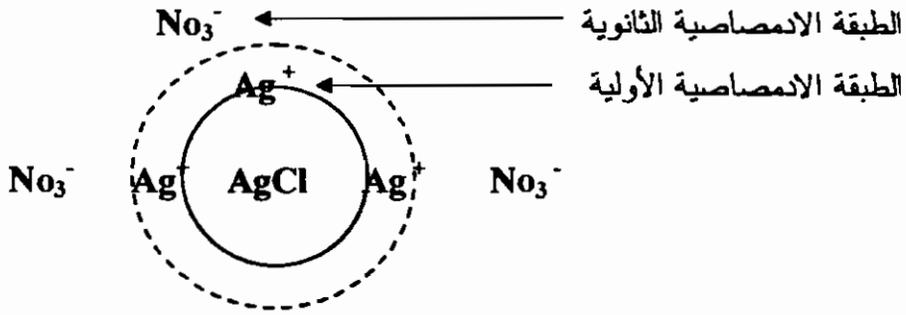
، يؤدي لتكوين مادة ذات لون مختلف ولذلك سميت هذه المواد بالدلائل الإمتزازية .

والمواد المستعملة لهذه الغاية أما أصباغ حامضية **Acid dyes** مثل سلسلة الفلورسينات كالفورسينين **Fluorescein** والأبوسين **Eosin** التي تستعمل علي شكل أملاح الصوديوم وإما أصباغ قاعدية **Basic dyes** مثل سلسلة الرودامينات **Rhodamine series** كالرودامين التي تستعمل أملاحها الهلوجينية **Halogen salts** لهذا الغرض .

تستند نظرية عمل هذه الدلائل علي صفات الغرويات **Colloids** فعندما يعاير محلول كلوريد مقابل نترات الفضة ، فإن راسب كلوريد الفضة يميز علي سطحه أيون الكلوريد (لأن للراسب ميلاً لإمتزاز أيوناته المشتركة) وهو ما يسمى بالطبقة الإمتزازية الأولية **Primary adsorption Payer** ، تمسك بطبقة إمتزازية ثانية **Secondary adsorption Payer** من الأيونات المعاكسة الشحنة كما هو مبين في الشكل الأول وعند الوصول إلي النقطة الكمية **Stoichiometric point** أو نقطة التكافؤ ينتهي وجود أيون الكلوريد في المحلول وتحدث زيادة قليلة في أيونات الفضة تمتاز عندئذ علي سطح الراسب بوصفها طبقة إمتزازية إذ يكون النترات في هذه الحالة هو الطبقة الإمتزازية الثانوية كما هو مبين في الشكل الثاني وعند الوصول إلي نقطة التساوي الكمية .



ترسيب **AgCl** بوجود زيادة من **Cl⁻** أثناء المعايرة



ترسيب AgCl بوجود زيادة من Ag^+ عند الوصول لنقطة التكافؤ

ولما كان الفلورسبين الأصفر اللامع موجوداً أيضاً في المحلول فإن أيون الفلورسبين السالب الذي له قابلية أكبر علي الإمتزاز من أيون النترات السالب يميز حالاً علي سطح الراسب معطياً لوناً آخر (أرجواني وردي معقد للفضة وأيون الفلورسبين المحرر علي سطح الراسب حالما يوجد أثراً لزيادة من الفضة في المحلول) ولأن التغير اللوني هذا يحدث علي سطح الراسب لذا فإن زيادة كمية أخري من الكلوريد إلي المعلق يزيد هما هو موجود من أيونات الفضة يؤدي إلي عودة اللون الأخضر المصفر مرة أخري .

وتتحكم الشروط أو الظروف الآتية في اختيار الدليل الإمتزازي الملائم :

1- يجب أن لا يكون المحلول مخففاً جداً ، لأن كمية الراسب المتكون ستكون صغيرة ويكون التبدل اللوني ضعيفاً بالنسبة لقسم من الدلائل .

2- أن ينفصل الراسب بأسرع ما يمكن إلي الخالة الغروية . ويجب تجنب وجود كميات كبيرة من الأملاح المتعادلة ، خاصة الأيونات ذات التكافؤ المتعدد بسبب تأثيرها التخثري **Coagulant effect** .

3- أن يكون أيون الدليل ذا شحنة معاكسة لأيون الراسب .

4- يجب أن يمتز الدليل قبل أن يكتمل تماماً ترسب المادة ، ولكن يجب أن يمتز بقوة حالاً بعد نقطة التكافؤ وليس قبل نقطة التكافؤ . لأن إمتزاز الدليل في الحالة الأخيرة يكون طبقة أولية لا تحدث بعد الوصول إلى نقطة التكافؤ .

جدول يوضح عدد من الدلائل المهمة وصفاتها واستعمالاتها .

الوسيط المفضل	التبديل اللوني عند نقطة النهاية	الاستعمال	الدليل
المحلول متعادل أو قاعدي ضعيف pH = 4.4 - 7	من أصفر مخضر إلى أرجواني وردي أصفر أخضر إلى أحمر	I^- , Br^- , Cl^- مقابل Ag^+	1- الفلورسئين Fluorescein
		BO_3^- , Br^- , Cl^- مقابل Ag^+	2- ثنائي كلوروفلورسئين Dichloro (R)Fluorescein
مفضل في محلول حامض الخليك pH = 2 - 1	أرجواني وردي إلى أحمر بنفسجي	CN^- , Br^- , I^- مقابل Ag^+	3- الأيوسين Eosin
نقي في حالة إضافة كبرونات الأمونيوم	أحمر إلى بنفسجي	I^- بوجود Cl^- مقابل Ag^+	4- روز بنغال Rose Bengal Dichloro-P-tetraiodo R-Fluorescein
	من عديم اللون إلى أخضر	I^- مقابل Ag^+ $Cl^- + I^-$ بزيادة Ag^+ ومعلنة رجوعي	5- الترترازين Tartrazine
محلول متعادل	أصفر إلى أرجواني وردي	$Fe(CN)_6^{4-} MoO_4^{2-}$ مقابل Pb^{2+}	6- الأليزارين الأحمر Alizarin Red S
مفضل في محلول حامضي 0.3 M HNO_3	برتقالي أرجواني إلى أحمر بنفسجي	Ag^+ مقابل Br^-	7- الرودامين Rhodamine 6G
حامضي ضعيف	راسب أحمر إلى أزرق راسب أزرق إلى أحمر	Cl^- و Br^- مقابل Ag^+ Br^- مقابل Ag^+	8- الفينون سافرانين Phenosafranin

حاصل الإذابة : Solubility Product

إن للمواد الصلبة في الماء درجة محدودة من الذوبان ، فعندما يصل تركيز المواد الصلبة في المحلول إلى هذه الدرجة فإننا نحصل على محلول مشبع منها ، ولا يزداد تركيز المحلول هذا بإضافة مزيد من تلك المادة لأن ما يزيد منها تترسب ولا تنوب بمعنى أن حاصل تركيز الأيونات في المحلول ثابت عند درجة حرارة ثابتة يسمى هذا الحاصل بحاصل الإذابة **Solubility Product** ويرمز له بالرمز **Ksp** ويعرف حاصل الإذابة بأنه حاصل ضرب التركيز الجزيئي للأيونات في المحلول المشبع مع رفع كل تركيز إلى قوة تساوي عدد الأيونات الناتجة في المعادلة الأيونية المتزنة . وذلك كما يلي :



$$\text{Ksp} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 10^{-10}$$



$$\text{Ksp} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 2 \times 10^{-12}$$

الذوبان : Solubility

فيعبر عن كمية المادة التي تنوب في حجم معين أو في وزن معين من المحلول المشبع عند درجة حرارة معينة ، ويعبر عن الذوبان بعدة وحدات أهمها النسبة المئوية بالوزن (جرام من المادة في 100 جرام محلول) أو المذاب من المادة بالجرام أو بالمليجرام في اللتر ، أو كما يعبر عنه بالذوبان المولي **Molar Solubility** (مول من المادة في لتر من المحلول المشبع) ويمكن حساب الذوبان بأحد الوحدات :

مثال (1)

احسب ذوبان **AgCl** (بالمول في اللتر أو بالمليجرام / لتر) إذا كان حاصل الإذابة 10^{-10} .

الحل :

النوبان المولي لـ AgCl (يرمز له ب S) .

يساوي تركيز AgCl ففي المحلول المشبع ولما كان كل مول من الملح يعطي مولاً من أيونات الفضة ومول من أيونات الكلور فإن :

$$S = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = [\text{AgCl}]$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 10^{-10}$$

ومن حاصل الإذابة فإن :

$$K_{sp} = S \times S = 10^{-10}$$

$$S = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ M / L}$$

أي أن نوبان AgCl هو 10^{-5} مول في اللتر . وإذا أريد حسابه بالوزن فإننا نضرب النوبان في الوزن الجزيئي الجرامي لـ AgCl أي في وزن المول الواحد :

$$143.3 \times 10^{-5} = 1.433 \times 10^{-3} \text{ g/L} = 1.433 \text{ mg/L}$$

مثال (2)

كم مليجرام من يودات الباريوم تنوب في 150 مل من الماء عند درجة حرارة 25° م إذا كان حاصل الإذابة 1.57×10^{-9}

الحل :

من المعادلة :



نجد أن تركيز الملح الذائب بالمول = تركيز أيونات الباريوم الناتجة = نصف تركيز

أيونات اليودات IO_3^- بمعنى أن تركيز IO_3^- = ضعف تركيز الملح = ضعف تركيز Ba^{++} فإذا رمزنا للذوبان S نجد أن :

$$S = [\text{Ba}(\text{IO}_3)_2] = [\text{Ba}^{++}]$$

$$[\text{IO}_3^-] = 2 [\text{Ba}^{++}] = 2 [\text{Ba}(\text{IO}_3)_2] = 2S$$

ولما كان حاصل الإذابة بالتعريف هو

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{++}] [\text{IO}_3^-]^2$$

$$K_{sp} = S \times (2S)^2 = 4S^3 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$S^3 = \frac{1.57 \times 10^{-9}}{4} = 0.392 \times 10^{-9} = 382 \times 10^{-12}$$

$$S = 7.3 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$$

أي أن الذوبان المولي = $7.3 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$

الكمية الذائبة بالجرام باللتر = $7.3 \times 10^{-4} \times 487$

تساوي الكمية المذابة بالمليجرام في المليون

الكمية الذائبة بالمليجرام في 150 مل = $150 \times 487 \times 7.3 \times 10^{-4} = 53$ ملج

أهم العوامل المؤثرة علي الذوبان :

1- تأثير الأيون المشترك : Common Ion Effect

يمكن توضيح الأيون المشترك من المعادلة التالية لذوبان AgCl



حيث أن زيادة تركيز أيونات الـ Cl^- أو أيونات Ag^+ في المحلول يجبر التفاعل علي الميل لليسار أي علي ترسيب AgCl ستؤدي إلي ترسيب كمية من AgCl وذلك للمحافظة علي قيمة حاصل الإذابة الذي هو حاصل ضرب تركيز أيونات الفضة في المحلول المشبع .

ونحصل علي نفس النتيجة السابقة إذا أضفنا KCl حيث تكون أيونات الكلور هي الأيون المشترك ، ويمكن حساب درجة الذوبان الجديدة ، إذا عرفنا تركيز الأيون المشترك المضاف كما في المثال التالي :

مثال (3) :

ما هو التأثير الذي تحدثه إضافة 10 مليمول KCl إلي لتر من محلول مشبع من AgCl وذلك علي ذوبان AgCl إذا كان حاصل الإذابة له = 10^{-10} .

الحل :

تم حساب ذوبان AgCl في المثال السابق ووجد أنه = 10^{-5} مول / لتر - 1.433 ملج / لتر .

ولحساب الذوبان بعد إضافة KCl نحسب تركيز الأيونات بعد الإضافة :

$$\text{تركيز KCl في المحلول} = 10 \text{ مليمول / لتر} = \frac{10}{1000} = 10^{-2} \text{ مول / لتر}$$

تركيز Cl^- بعد إضافة KCl = تركيز أيونات Cl^- من AgCl + تركيز أيونات Cl من KCl

$$[Cl^-] = [Cl^-]_{AgCl} + [Cl^-]_{KCl}$$

ونظراً لأن KCl يتأين كلية في المحلول فإن :

$$[Cl^-]_{KCl} = 10^{-2} \text{ M}$$

ولأن كل أيون Ag^+ ينتج معه أيون Cl^- من AgCl فإن :

$$[Ag^+] = [Cl^-]_{AgCl}$$

وبذلك يكون :

$$[Cl^-] = [Ag^+] + 10^{-2}$$

وبتعويض التركيز الجديد لأيون الكلور في معادلة حاصل الإذابة نحصل علي :

$$K_{sp} = 10^{-10} = [Ag^+] \times \left(\frac{[Ag^+ + 10^{-2}]}{Cl^-} \right)$$

وبحل هذه المعادلة من الدرجة الثانية يمكن إيجاد تركيز أيونات الفضة والذي يساوي الذوبان بعد الإضافة .

ولكن الطريقة التقريبية الأبسط تمكن في معرفتنا بأن تركيز Ag^+ سيكون حتماً أقل من 10^{-5} (وهو التركيز قبل الإضافة) وذلك بسبب تأثير أيون Cl^- المشترك المضاف . وحتى قيمتها القصوي وهي 10^{-5} فإنه يمكن إهمالها بالنسبة لـ 10^{-2} في حالة جمعها (داخل القوس) وبذلك يكون :

$$10^{-10} = [Ag^+] \times 10^{-2}$$

$$[Ag^+] = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8} \text{ M}$$

وبالفعل فإن القيمة التقريبية الناتجة 10^{-8} أثبتت أنها ممكنة الإهمال عند جمعها مع 10^{-2} .

إن فالنوبان الجديد لـ AgCl = تركيز الفضة Ag^+ لأن كل مول من أيون Ag^+ ينتج عن مول من AgCl وبذلك يكون النوبان قد انخفض من 10^{-5} إلى 10^{-8} M (أي ألف مرة) وذلك نتيجة إضافة الأيون المشترك .

أو بعبارة أخرى أن زيادة تركيز أيونات الكلور ألف مرة (من 10^{-5} إلى 10^{-2}) قد خفض النوبان بنفس المقدار . فكمية AgCl الذائبة / لتر بعد الإضافة = $10^{-8} \times 143.3 = 1.433 \times 10^{-6}$ جرام / لتر = 1.433×10^{-3} ملج / لتر .

نستنتج من ذلك أنه يمكن الاستفادة من تأثير الأيون المشترك في تفاعلات الترسيب بتقليل نوبان الراسب وبالتالي إقلال نسبة الخطأ عند فصله ووزنه كميًا .

2- تأثير تشكل الأيونات المعقدة :

يتضح لنا من تأثير الأيون المشترك أن إضافة زيادة من KCl إلى محلول مشبع من AgCl يعمل علي ترسيب AgCl لسبب زيادة تركيز أيون الـ Cl^- ولكن ما يحصل عملياً في هذه الحالة هو أن الاستمرار في إضافة الزيادة من KCl يسبب نوبان AgCl ثانية ، ويعزي ذلك إلى تشكل أيونات معقد نواب في المحلول من الكلور والفضة هو AgCl_2^- وهذه الظاهرة معروفة في الكيمياء التحليلية بأن كثير من الرواسب تميل نحو الإتحاد مع أيوناتها (أو مع أيونات أخرى) عند زيادة تركيز الأيونات في المحلول مكونة أيونات معقدة نوابية .

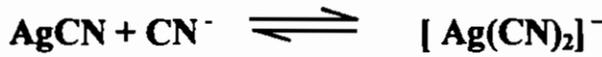
والأمثلة التالية توضح ذلك :

(أ) عند إضافة سيانيد البوتاسيوم (K^+CN^-) إلى محلول نترات الفضة (AgNO_3) يتشكل سيانيد الفضة (Ag^+CN^-) القليل النوبان والذي يترسب بسبب زيادة تركيز

حاصل ضرب أيونات السيانيد وأيونات الفضة $[Ag^+][CN^-]$ في المحلول عن
حاصل الإذابة :

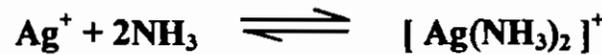
$$K_{sp} (AgCN) = [Ag^+][CN^-] = 2 \times 10^{-16}$$

فعند إضافة زيادة من سيانيد البوتاسيوم KCN نجد أن الراسب يبدأ في الذوبان
ويزيد ذوبانه بزيادة KCN المضاف (وذلك عكس ما هو متوقع طبقاً لتأثير الأيون
المشترك) وتفسر ذلك إلى تشكل أيون معقد ذوب في زيادة من السيانيد CN^- حسب
المعادلة :



ولا يقتصر تشكل مثل هذه الأيونات المعقدة علي الفضة ولكنها كثيرة الحدوث .
ونذكر من أشهر أيونات السيانيد المعقدة أيون فروسيانيد $[Fe(CN)_6]^{4-}$ وأيون فري
سيانيد $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

ب) كلوريد الفضة AgCl ملح قليل الذوبان في الماء كما يدل ذلك حاصل الإذابة
 $K_{sp} = 10^{-10}$ ولكنه جيد الذوبان في محلول الأمونيا ، وسيفسر ذلك بتكوين أيون
أمونيوم الفضة المعقدة حسب المعادلة :



وينطبق نفس الأمر علي أملاح الفضة الأخرى قليلة الذوبان كهيدروكسيد
وبروسيد الفضة AgOH , AgBr أي أن الأمونيا تزيد من ذوبان أي ملح نظراً لتشكل
الأيون المعقد .

ومن أمثلة أيونات الأمونيوم المعقدة أيضاً ، أيونات النحاس $[Cu(NH_3)_4]^{++}$
وأيونات الكوبلت $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ ويجب أن نشير إلي أن الأيونات المعقدة تفكك
جزئياً كما يلي :



وإن ثابت التفكك هو :

$$K = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+}$$

ويعبر عكسياً عن مدى استقرار الأيون المعقد أو عن مدى ثباته فكلما صغر ثابت التفكك كلما كان الأيون المعقد مستقراً أو ثابت ويستفاد عادةً من قدرة بعض المواد علي تشكل أيونات معقدة كوسيلة لنوبانها والتخلص منها عند وجودها مع مادة أخرى لا تشكل أيونات معقدة فيمكن ترسيبها وفصلها .

3- تأثير تركيز أيون الهيدروجين :

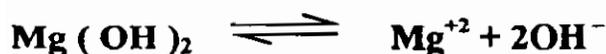
يؤثر تركيز أيون الهيدروجين علي نوبان الرواسب بإحدى طريقتين مباشرة أو

غير مباشرة :

الطريقة المباشرة :

تنتج عن تأثير الأيون المشترك كما في حالة بعض الهيدروكسيدات مثل

$$K_{sp} = 6 \times 10^{-12} \text{ Mg(OH)}_2 \text{ القليل الذوبان}$$



حيث يتضح أن نوبان الراسب أو اتجاه التفاعل لليمين يقل كلما زاد تركيز أيون الهيدروكسيل أو أقل تركيز أيون الهيدروجين $[H^+]$ حيث يميل التفاعل إلي اليسار ، ويزيد الذوبان كلما زاد تركيز أيون الهيدروجين في المحلول (لأنه يتفاعل مع أيونات الهيدروكسيد ويميل التفاعل بالتالي نحو اليمين فيزيد الذوبان) .

الطريقة غير المباشرة :

فتتضح في محاليل الأحماض الضعيفة كما في فلوريد الكالسيوم CaF_2 مثلاً :



فعند ارتفاع تركيز أيون الهيدروجين H^+ في المحلول فإن أيونات F^- تتفاعل معه لتعطي HF (حمض ضعيف التأيين) ويتبع ذلك زيادة تأين ملح CaF_2 ليحافظ علي قيمة حاصل الإذابة أي أن نوبانه يزيد بارتفاع تركيز أيون الهيدروجين ولذلك يتم تسبيب مثل هذه الأملاح في وسط قلوي ضعيف ، وتفسر هذه الحالة نوبان معظم أملاح الكربونات والفسفات والكرومات والأكزلات في الأوساط الحمضية .

4- تأثير العوامل الأخرى :

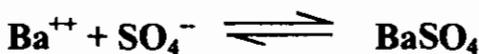
تؤثر عوامل أخرى علي نوبان الرواسب ويكفي أن نذكر هنا نون شرح وهي طبيعة الراسب نفسه وطبيعة المذيب (قطبي أو غير قطبي) ودرجة الحرارة والقوة الأيونية للمحلول .

أمثلة وتطبيقات علي تفاعلات الترسيب :

تستخدم تفاعلات الترسيب بسهولة في التحاليل الحجمية عنها في التحاليل الوزنية ففي التحاليل الوزنية يجب أن يكون الراسب خالياً من جميع المواد الذائبة في المحلول أما في التحاليل الحجمية فلا يهمنا إذا أمتز الراسب بعض المواد الذائبة في المحلول طالما أن الكاشف يتفاعل كميًا مع المادة المعاييرة .

ومن أهم تفاعلات الترسيب :

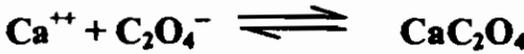
1- ترسيب أيونات الباريوم والكالسيوم كميًا بواسطة الكبريتات :



2- ترسيب أيونات الحديد والألمونيوم بواسطة أيون الهيدروكسيد :



3- ترسيب أيونات الكالسيوم بواسطة الأوكزالات :



4- ترسيب أيونات الفوسفات لوجود أيون NH_4^+ , Mg^{++}



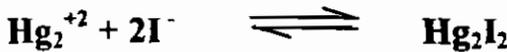
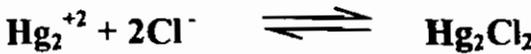
5- يرسب أيون الكربونات $\text{CO}_3^{\text{-}}$ جميع الكاتيونات عدا NH_4^+ , K^+ , Na^+

6- ترسيب أملاح الفضة الغير ذائبة :



ويعرف هذا التفاعل بالمعايرات الفضية **Argentimetric**

7- ترسيب الهاليدات علي هيئة أملاح الزئبقوز باستخدام أيون الزئبقوز



ويعرف هذا النوع من التفاعلات بطريقة التفاعلات بطريقة القياس الزئبقي

Mercurimetry ومن الأمثلة السابقة علي تفاعلات الترسيب سندرس بالتفصيل

طريقة المعايرة الفضية أو الأرجنومتريّة **Argentimetry** .

المعايرة الفضية : Argentimetric Titrations

في تفاعلات الترسيب هذه يستخدم محلول قياسي لنترات الفضة ومنحني المعايرة في تفاعلات الترسيب يشبه تماماً منحنيات المعايرة في تفاعلات التعادل ويمكن أن يرسم المنحني من $pCl = (-\text{Log } Cl^-)$. وحجم نترات الفضة المضافة .

نفترض أننا نعاير 100 مل من محلول 0.1 عياري كلوريد الصوديوم بمحلول 0.1 عياري نترات الفضة .

(أ) قبل بدء المعايرة :

$$Cl^- = \frac{100 \times 0.1}{100} = 0.1$$

$$pCl = 1 \quad \text{جرام مكافئ / لتر}$$

(ب) أثناء المعايرة وقبل نقطة التكافؤ :

عند إضافة 10 مل من نترات الفضة

$$Cl^- = 90 \times 0.1 / 110 = 8.2 \times 10^{-2}$$

$$pCl = -\text{Log } 8.2 \times 10^{-2}$$

$$pCl = 1.1$$

عند إضافة 50 مل من نترات الفضة :

$$Cl^- = 50 \times 0.1 / 150 = 3.33 \times 10^{-2}$$

$$pCl = 1.48$$

عند إضافة 90 مل من نترات الفضة :

$$Cl^- = 10 \times 0.1 / 190 = 5.3 \times 10^{-3}$$

$$pCl = 2.28$$

عند إضافة 99.8 مل من نترات الفضة :

$$Cl^- = 0.2 \times 0.1 / 199.8 = 1.0 \times 10^{-4}$$

$$pCl = 4$$

ج) أثناء المعايرة وقبل نقطة التكافؤ :

عند إضافة 100 مل من نترات الفضة 0.1 عياري إلى 100 مل من كلوريد

الصوديوم 0.1 عياري يتكون محلول مشبع من كلوريد الفضة حيث يكون :

$$[Ag^+] = [Cl^-]$$

حيث أن :

حاصل إذابة كلوريد الفضة

$$[Ag^+] [Cl^-] = K_{spAgCl}$$

$$[Ag^+] [Cl^-] = 1.2 \times 10^{-10}$$

$$(- \text{Log} [Ag^+]) - (- \text{Log} [Cl^-]) = - \text{Log} 1.2 \times 10^{-10}$$

$$pAg^+ + pCl^- = 9.92$$

أي أنه عند نقطة التكافؤ يكون :

$$pAg^+ = pCl^- = \frac{1}{2} pAgCl = 9.92 / 2 = 4.96$$

د) بعد نقطة التكافؤ :

عند إضافة 100.2 مل من نترات الفضة :

$$[\text{Ag}^+] = 0.2 \times 0.1 / 200.2 = 1 \times 10^{-4}$$

$$\text{pAg} = - \text{Log} [\text{Ag}^+] = - \text{Log} 10^{-4} = 4$$

$$\text{pCl} = 9.92 - 4 = 5.92$$

عند إضافة 101 مل من نترات الفضة :

$$[\text{Ag}^+] = 1 \times 0.1 / 201$$

$$\text{pAg} = 3.3 \quad \text{pCl} = 6.6$$

عند إضافة 110 مل من نترات الفضة :

$$[\text{Ag}^+] = 10 \times 0.1 / 210$$

$$\text{pAg} = 2.3 \quad \text{pCl} = 7.6$$

" أمثلة محلولة "

مثال (1)

إذا علمت أن $[X^{+3}]$ في محلول $(OH)_3$ المشبع هو 10^{-3} مول / لتر فاحسب حاصل الإذابة لهيدروكسيد العنصر ؟

الحل :

يتفكك $(OH)_3$ في المحلول المشبع التالي :



عند الاتزان

$$K_{sp} = [OH^{-}]^3 [X^{+3}]$$

حيث أن عدد مولات أيونات $OH^{-} = 3$ أضعاف عدد مولات أيونات

$$[OH^{-}] = 3 [X^{+3}] = 3 \times 10^{-3} \text{ mol / L}$$

$$K_{sp} = [X^{+3}] [OH^{-}]^3$$

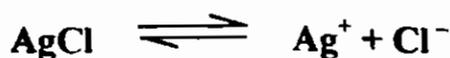
$$K_{sp} = 10^{-3} \times (3 \times 10^{-3})^3 = 2.7 \times 10^{-11}$$

مثال (3)

أنيب 1.425 جرام من كلوريد الفضة لنحصل علي محلول مشبع حجمه 10 لتر احسب حاصل الإذابة لكلوريد الفضة .

الحل :

يتفكك $AgCl$ في المحلول المشبع كالتالي :



عند الاتزان يكون

$$K_{sp} = [Ag^{+}] [Cl^{-}]$$

الوزن الجزيئي لـ AgCl يساوي

$$= 108 + 35.5 = 143.5$$

$$0.01 = \frac{1.435}{143.5} = \frac{\text{وزن المادة المذابة}}{\text{الوزن الجزيئي}} = \text{عدد المولات}$$

$$0.01 = \frac{0.01}{10} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم باللتر}} = \text{التركيز (بالمول / لتر)}$$

∴ تركيز الأيون بالمول / لتر = عدد مولات الأيون \times التركيز (المول / لتر)

$$[\text{Ag}^+] = 1 \times 10^{-3} \text{ مول / لتر}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1 \times 10^{-3} \text{ مول / لتر}$$

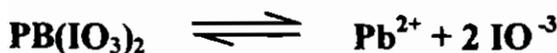
$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$K_{sp} = 1 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^{-3} = 10^{-6}$$

مثال (3)

إذا كان حاصل الإذابة لمُحِ يوديدات الرصاص $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ يساوي 2.5×10^{-13} احسب تركيز أيون اليوديدات في المحلول المشبع؟

الحل :



نفترض أن إذابة الملح = x مول / لتر

$$[\text{Pb}^{+2}] = 1 \times X = X$$

$$[\text{IO}_3^-] = 2 \times X = 2X$$

$$K_{sp} = [\text{Pb}^{+2}] [\text{IO}_3^-]^2$$

$$2.5 \times 10^{-13} = X \times (2X)^2 = 4 X^3$$

$$X^3 = \frac{2.5 \times 10^{-13}}{4} = 0.625 \times 10^{-13}$$

$$X = \sqrt[3]{62.5 \times 10^{-15}}$$

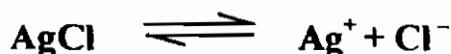
$$X = 3.96 \times 10^{-5}$$

$$[\text{IO}_3^-] = 2 \times 3.69 \times 10^{-5} = 7.92 \times 10^{-5}$$

مثال (4)

إذا كان تركيز Ag^+ في محلول AgCl المشبع = 2.5×10^{-5} مول / لتر عند درجة حرارة معينة أوجد قيمة تركيز أيون الكلوريد بعد إضافة أيونات الفضة بحيث يزيد تركيزها بمقدار 1×10^{-5} مول / لتر ؟

الحل :



من المعادلة يتضح أن

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 2.5 \times 10^{-5} \text{ مول / لتر}$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

$$K_{sp} = 2.5 \times 10^{-5} \times 2.5 \times 10^{-5}$$

$$= 6.25 \times 10^{-10}$$

بما أن قيمة K_{sp} ثابتة إذن عند زيادة تركيز أيونات الفضة سوف يقل تركيز أيون الكلوريد ويصبح حاصل الإذابة

$$K_{sp} = [Ag^+] [Cl^-]$$

$$6.25 \times 10^{-10} = (2.5 \times 10^{-5} + 1 \times 10^{-5})$$

$$[Cl^-] = \frac{6.25 \times 10^{-10}}{3.50 \times 10^{-5}} = 1.78 \times 10^{-5}$$

مثال (5)

أضيفت 100 مل من محلول نترات الرصاص $Pb(NO_3)_2$ تركيزه 0.003 مول / لتر إلى 400 مل من محلول كبريتات الصوديوم تركيزه 0.4 مول / لتر . هل يترسب كبريتات الرصاص أم لا ؟ ولماذا ؟ علماً أن حاصل الإذابة K_{sp} لكبريتات الرصاص $K_{sp} = 2 \times 10^{-8}$ عند 25° م .

الحل :

عند خلط المحلولين يكون الحجم الكلي = 500 مل يتفكك $PbSO_4$ في المحلول المشبع كالاتي :



∴ عند الاتزان

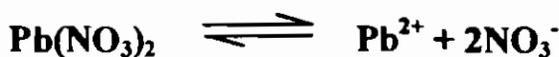
$$K_{sp} = [Pb^{2+}] [SO_4^{2-}]$$

أولاً : حساب $[Pb^{2+}]$ وذلك بمعرفة تركيز نترات الرصاص بعد الخلط :

$$X \times \frac{500}{1000} - \frac{100}{1000} \times 0.003 = \text{عدد مولات } \text{Pb(NO}_3)_2 \text{ قبل الخلط}$$

عدد مولات $\text{Pb(NO}_3)_2$ بعد الخلط

$$X \text{ تركيز } \text{Pb(NO}_3)_2 \text{ بعد الخلط} = 6 \times 10^{-4} = \frac{100 \times 0.003}{500} \text{ مول / لتر}$$



تركيز الأيون بالمول / لتر = عدد مولات الأيون \times التركيز بالمول / لتر

$$\therefore [\text{Pb}^{2+}] \text{ بعد الخلط} = 6 \times 10^{-4} = 1 \times 6 \times 10^{-4} \text{ مول / لتر}$$

ثانياً : حساب $[\text{SO}_4^-]$ بمعرفة تركيز كبريتات الصوديوم بعد الخلط :

عدد مولات Na_2SO_2 قبل الخلط =

عدد مولات Na_2SO_2 قبل الخلط

$$Y = \frac{500}{1000} \times 0.04 \times \frac{400}{1000}$$

$$Y = \frac{400 \times 0.04}{500} = 0.032 \text{ M / L}$$



تركيز الأيون بالمول / لتر = $1 \times 0.32 = 0.032$ مول / لتر

\therefore حاصل ضرب الأيونات $[\text{Pb}^{2+}] [\text{SO}_4^-]$

$= 6 \times 10^{-4} \times 0.032$ في المحلول PbSO_4

$$K_{sp} = 1.92 \times 10^{-5}$$

∴ يترسب PbSO_4 لأن حاصل ضرب تركيز الأيونات في المحلول أكبر من حاصل

$$\text{الذوبان } 1.92 \times 10^{-5} > 2 \times 10^{-8}$$

• أسئلة •

- 1- إذا كان إذابة يوديد الرصاص في الماء يساوي 2×10^{-3} مول / لتر . أحسب حاصل الإذابة لهذا الملح ؟
- 2- عند تحليل متزن من راسب كبريتيد الفضة وجد أنه يحتوي على 3.6×10^{-18} مول / لتر من S^{-2} ، 1.26×10^{-17} مول / لتر Ag^{+} أوجد حاصل الإذابة ؟
- 3- أضيفت 50 مل من محلول نترات الرصاص تركيزه 0.002 مول / لتر الي 50 مل من محلول كلوريد البوتاسيوم تركيزه 0.004 مول / لتر هل يترسب كلوريد الرصاص أم لا ولماذا ؟ علماً بأن K_{sp} لكلوريد الرصاص 1.6×10^{-5} عند درجة 25° م .
- 4- إذا كان حاصل الإذابة لمحلول يوديد الفضة AgI هو 6.4×10^{-13} احسب وزن يوديد الفضة المذابة في 10 لتر .
- 5- إذا علمت أن الـ pH لمحلول مشبع متزن من هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ يساوي يساوي 12 فأحسب حاصل الإذابة لهيدروكسيد الكالسيوم
- 6- هيدروكسيد البريليوم له حاصل إذابة يساوي 5×10^{-10} كم يكون الرقم الهيدروجيني لمحلول هيدروكسيد البريليوم .
- 7- تركيز أيون الباريوم $[Ba^{+2}]$ في محلول مشبع من كربونات الباريوم $BaCO_3$ هو 9×10^{-5} مول / لتر عند درجة 25° م كم يكون تركيز أيون الكربونات $[CO_3]$ بعد إضافة 1.8×10^{-4} مول / لتر من أيونات الباريوم الي المحلول السابق .

8- كم مليجرام من يوديدات الباريوم $Ba(IO_3)_2$ تنوب في 150 مل من الماء عند درجة 25 م إذا كان حاصل الإذابة = 1.57×10^{-9}

9 - احسب نوبان كلوريد الفضة (بالمول / لتر وبالمليجرام / لتر) اذا كان حاصل الإذابة 10^{-10}

10- ما هو التأثير الذي يحدثه إضافة 10 مليون من كلوريد البوتاسيوم الي لتر من محلول مشبع من كلوريد الفضة وذلك علي نوبان كلوريد الفضة إذا كان حاصل الإذابة له 10^{-10} .

الباب الخامس

" التحليل الوزني "

Gravimetric Analysis

إن التحليل الوزني يعتمد علي قياس وزن المادة المعلومة التركيب التي يمكن ربطها كيميائياً بالمادة المحللة . وهناك نوعان من الطرق المستخدمة في التحليل الوزني ففي طرق الترسيب تتفاعل المادة المراد تحليلها كيميائياً مع الكاشف الكيميائي لإعطاء ناتج ذي قابلية نوبان محدودة إذ بعد إجراء الترشيح والعمليات الأخرى الملائمة يوزن الراسب الصلب ذو التركيب الكيميائي المعروف .

أما في طرق التطاير فإنها تعتمد علي فصل المادة المراد تعيينها علي هيئة غاز عن بقية مكونات النموذج ، وهنا يعتمد التحليل علي وزن المادة المتطايرة أو علي وزن المادة المتبقية وسوف نتعامل مع طرق الترسيب لأنها أكثر شيوعاً واستعمالاً من الطرق التي تتضمن التطاير .

وتتطلب عملية التحليل الوزني قياسي عمليين رئيسيين ، وخاصة وزن النموذج المأخوذ ووزن الناتج ذي التركيب المعلوم والمشتق من النموذج . وعادة فإن هذه البيانات تحول النسبة المئوية للمادة المحللة بواسطة عملية حسابات بسيطة فإذا كانت A هي المادة المحللة فيمكن كتابة :

$$A \% = \frac{\text{وزن } A}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

وفي أغلب الأحيان لا يمكن إيجاد وزن المادة A مباشرة . وبدلاً من ذلك فإن المكونات الموزونة التي تم فصلها أما أن تحتوي علي المادة A أو يمكن ربطها كيميائياً مع A . وفي كلتا الحالتين ، نحتاج الي المعامل الوزني **Gravimetric**

Factor لغرض تحويل وزن الراسب إلى ما يقابله من وزن المادة . إن خصائص هذا المعامل يمكن توضيحها كما يأتي :

$$\text{المعامل الوزني} = \frac{\text{الوزن الجزيئي للمادة المراد تقديرها}}{\text{الوزن الجزيئي للمادة الموزونة}}$$

ومن الأسس المهمة التي يجب إتباعها لإيجاد المعامل الوزني :

1- إن المعامل الوزني يجب أن يحتوي علي الصيغة الكيميائية للمادة المراد تقديرها في البسط والصيغة الكيميائية للمادة الموزونة في المقام .

2- إذا كان هنالك ذرة مشتركة بين الصيغتين في البسط والمقام فعلياً أن نضرب البسط أو المقام أو كليهما برقم أو رقمين مختلفين بحيث يكون عدد هذه الذرات المشتركة متساوياً في البسط والمقام .

وفي الجدول التالي توضيح لاستخراج المعامل الوزني لبعض المواد .

كما يمكن أن توضح كيفية حساب المعامل الوزني بالأمثلة الآتية :

مثال (1)

ما عدد جرامات Cl الموجودة في راسب AgCl . الذي تزن 0.408 جم ؟

الحل :

وزن الكلوريد = وزن الراسب × المعامل الوزني .

الوزن الذري للكلوريد

$$\frac{\text{الوزن الذري للكلوريد}}{\text{الوزن الجزيئي لـ AgCl}} = \text{المعامل الوزني للكلوريد}$$

$$0.2474 = \frac{35.5}{143.4} \times$$

جدول يوضح كيفية إيجاد المعامل الوزني لقسم المواد

المعامل الوزني	المادة الموزونة	المادة المراد تقديرها
الوزن الذري (Br) ----- الوزن الجزيئي لـ AgBr	AgBr	1- البروميد (Br)
الوزن الجزيئي لـ (SO ₄) ----- الوزن الجزيئي لـ BaSO ₄	BaSO ₄	2- الكبريتات (SO ₄)
الوزن الجزيئي لـ 2Fe ₃ O ₄ ----- الوزن الجزيئي لـ 3Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	3- Fe ₃ O ₄
الوزن الذري للحديد 2× ----- الوزن الجزيئي لـ Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	4- Fe
الوزن الجزيئي لـ P ₂ O ₅ ----- الوزن الجزيئي لـ Mg ₂ P ₂ O ₇	Mg ₂ P ₂ O ₇	5- P ₂ O ₅
الوزن الجزيئي لـ 2MgO ----- الوزن الجزيئي لـ Mg ₂ P ₂ O ₇	Mg ₂ P ₂ O ₇	6- MgO
الوزن الذري لليود 2I ----- الوزن الجزيئي لـ Hg ₅ (IO ₆) ₂	Hg ₅ (IO ₆) ₂	7- يويد (I)
الوزن الجزيئي لـ 5× HgO ----- الوزن الجزيئي لـ Hg ₅ (IO ₆) ₂	Hg ₅ (IO ₆) ₂	8- HgO
الوزن الجزيئي لـ 2XK ₃ PO ₄ ----- الوزن الجزيئي لـ 3XK ₂ PtCl ₆	K ₂ PtCl ₆	9- فوسفات البوتاسيوم K ₃ PO ₄
الوزن الجزيئي لـ SO ₃ ----- الوزن الجزيئي لـ BaSO ₄	BaSO ₄	10- SO ₃

$$\text{وزن الكلوريد} = 0.408 \times 0.2474$$

$$= 0.110 \text{ جم}$$

مثال (2)

ما وزن كلوريد الألومونيوم الذي يقابل 0.408 جم من كلوريد الفضة ؟

الحل :

من المعروف أن كل AlCl_3 تعطي ثلاثة من AgCl لذلك فإن :

الوزن الجزيئي لكلوريد الألومونيوم

$$\frac{\text{المعامل الوزني لكلوريد الألومونيوم}}{\text{الوزن الجزيئي لكلوريد الفضة} \times 3} =$$

$$0.310 = \frac{133.3}{143.3 \times 3} =$$

وزن كلوريد الألومونيوم = وزن الراسب \times المعامل الوزني

$$= 0.408 \times 0.310$$

$$= 0.1266 \text{ جم}$$

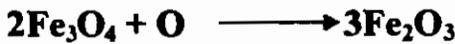
الحسابات في المثالين متشابهة . وفي كلاهما يعطي وزن مادة واحدة بواسطة الناتج الذي يتضمن وزناً معلوماً لمادة أخرى والنسبة التي تحتوي على أوزان الصيغة الوضعية الجرامية . أن هذه النسب هي العامل الوزني . وفي المثال الثاني من الضروري أن يضرب وزن الصيغة الوضعية الجرامية لكلوريد الفضة بـ 3 وذلك لكي يتم موازنة عدد الكلوريد الذي يظهر في البسط والمقام للمعامل الوزني .

مثال (3)

ما وزن Fe_2O_3 الذي يمكن الحصول عليه من 1.63 جم Fe_3O_4 ؟ ما المعامل الوزني لهذا التحول ؟

الحل :

إنه لمن الضروري أن يفترض بأن كل Fe في Fe_3O_4 قد تحول الي Fe_2O_3 وإن كمية الأوكسجين متوفرة لغرض الحصول علي التغيير .



وزن أكسيد الحديدك Fe_2O_3 = وزن الراسب × المعامل الوزني

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي لـ } 3 \times \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{الوزن الجزيئي لـ } 2 \times \text{Fe}_3\text{O}_4} = \text{المعامل الوزني}$$

$$0.103 = \frac{159 \times 7 \times 3}{231.5 \times 2} =$$

وزن أكسيد الحديدك = 1.63×0.103

= 1.69 جم

وفي جميع المعاملات الوزنية المدروسة فإن التكافؤ الكيميائي بين البسط والمقام يحدث بموازنة بسيطة لعدد ذرات العنصر (من غير الأوكسجين) الموجودة في كليهما.

صفات الرواسب والكواشف المرسبة في التحليل الوزني :

Properties of Precipitates and reagents for gravimetric analysis :

إن الكاشف المرسب المثالي للتحليل الوزني يتفاعل بصورة انتقائية مع المادة المحللة ليعطي راسباً له خصائص :

- 1- له ذوبانية منخفضة لكي يمكن إهمال الخسارة الناجمة من هذا المصدر .
- 2- تسهيل عملية ترشيحه وغسله لكي يكون خالياً من الملوثات .

قابلية الترشيح ونقاوة الرواسب :

تتأثر عملية الترشيح والتنقية بواسطة حجم الدقائق للطور الصلب . أن العلاقة بين حجم الدقائق وسهولة الترشيح هي علاقة خطية **straight for ward** وإن الرواسب الكبيرة أو العريضة تسترجع من خلال الوسائط المسامية والتي تعطي ترشيحاً سريعاً . أما الرواسب الدقيقة فإنها تحتاج الي ترشيح مكثف وتسبب بطء في سرعة الترشيح . إن تأثير حجم الدقائق علي نقاوة الراسب هو أكثر تعقيداً وفي الغالب قلة إذابة الملوثات وجد بأنها تزيد من حجم الدقائق .

العوامل التي تحدد حجم دقائق الراسب :

- إنه من المؤكد علي أية حال من أن حجم دقائق الراسب المتكون تتأثر بعدد من المتغيرات العملية . وهي كما يلي :
- 1- الحرارة .
 - 2- ذوبانية الراسب في الوسط الذي يكون فيه .
 - 3- تراكيز المتفاعلات .
 - 4- معدل سرعة خلط الكواشف

أن تأثير هذه المتغيرات يمكن أن تؤخذ بنظر الاعتبار علي الأهل نوعياً وذلك بغرض أن حجم الدقائق يمكن أن تتصل بصفة منفردة للنظام تدعي بحالة فوق الإشباع

النسبي **relative super saturation**

$$\text{relative super saturation} \quad (\text{فوق الإشباع النسبي}) = \frac{Q-S}{S}$$

حيث أن Q هي تركيز المذاب و S الإذابة عند حالة الاتزان خلال تكوين الراسب الشحيح النوبان ، فإن أية زيادة من الكاشف المرسب يمكن أن تجعل المحلول ، في أية لحظة ، في حالة فوق الإشباع أي أن QS وتحت معظم الظروف فإن هذه الحالة الثابتة سوف تزول عادة بعد مدة قصيرة وذلك بتكوين الراسب ، وعلى أية حال فإن الظواهر العملية تقترح بأن حجم دقائق الراسب تتناسب عكسياً مع معدل درجة حالة فوق الإشباع النسبي الموجودة بعد أي زيادة للكاشف ، ومتى ما كان $Q - S / S$ كبيراً فإن الراسب يميل أن يكون غروبياً ومتى ما كان هذا الوسيط **Parameter** صغيراً فإن الراسب الناتج سوف يكون بلورياً .

Mechanism of Precipitate Formation : ميكانيكية تكوين راسب

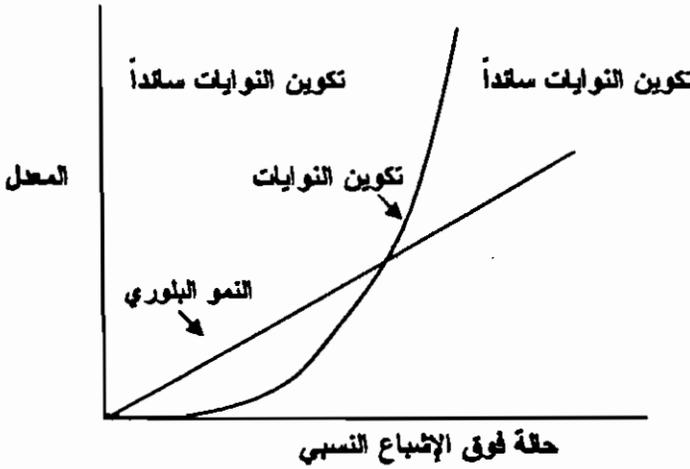
إن معدل تكوين النوية يعتقد بأنه يزداد أسياً مع حالة فوق الإشباع النسبي في حين أن معدل نمو الدقائق يظهر تقريباً علاقة خطية لهذا الإحداثي أي أن معدل تكوين النواة .

$$\text{Rate of Nucleation} \quad (\text{سرعة تكوين النواة}) = K_1 \left(\frac{Q-S}{S} \right)^n$$

إذ إن يعتقد أن n تساوي 4 معدل تكوين النواة

$$\text{Rate of Growth} \quad (\text{معدل النمو}) = K_2 \left(\frac{Q-S}{S} \right) .$$

تكون عادة K_2 أكبر من K_1 وعليه فعندما تكون حالة فوق الإشباع النسبي قليلة يكون النمو هو السائد وعندما تكون حالة فوق الإشباع كبيرة فإن طبيعة الدالة الحامضية ربما تجعل هذه العملية تظهر بالقرب من إخراج نمو الدقائق . ويمكن أن توضح التأثيرات في الشكل التالي :



السيطرة العملية علي حجم الدقائق :

إن حجم دقائق الرواسب التي تعتمد في نوبانيتها علي الدالة الحامضية يمكن أن تزداد بزيادة من خلال عملية الترسيب . وتتضمن المتغيرات العملية التي تقلل فوق الإشباع والتي تؤدي إلي راسب بلوري ، أن ارتفاع درجة الحرارة لزيادة S والمحاليل المخففة لتقليل Q ، والزيادة البطيئة لكاشف المرسب مع الرج الجيد كذلك لتقليل قيمة Q . مثال ذلك يمكن الحصول علي دقائق كبيرة الحجم سهلة الترشيح من أوكزالات الكالسيوم في وسط حامضي يكون فيه الملح معتدل الذوبان . يمكن اكتمال الترسيب بالإضافة البطيئة لمحلول الأمونيا حتى تصبح الدالة الحامضية عالية وذلك لغرض التحليل الكمي لأوكزالات الكالسيوم ، حيث أن الراسب المتكون خلال هذه الخطوة يضاف إلي المادة الصلبة . ولقد وجد أن المادة الصلبة البلورية هي أسهل تعاملاً من العالق الغروي لهذا السبب يفضل عادة نمو الدقائق علي تكوين نويات أخرى في أثناء عملية الترسيب .

الرواسب الغروية :

إن الدقائق الغروية الانفرادية تكون صغيرة إذ أنها لا تلتصق علي الوسط المرشح الاعتيادي ، والأبعد من ذلك فإن الحركة البراونية **Brownian Motion**

تمنع مثل هذه الدقائق من الاستقرار تحت تأثير الجاذبية . وعلي أية حال فإن الدقائق الانفرادية لمعظم الغرويات يمكن أن تتخثر **Coagulate** أو تتجمع لتعطي **agglomerate** كتلاً غير بلورية سهلة الترشيح وتسنقر بسرعة في القعر .

تخثر الغرويات :

هناك ثلاثة قياسات تجريبية تسرع من عملية التخثر وهي :

1- التسخين

2- التحريك

3- زيادة الكتروليت الي الوسط .

ولتفهم تأثيرات هذه القياسات نحتاج إلي نوضح ثبات العالق الغروي . إن الدقائق الانفرادية في الغرويات النمونجية تحمل أما شحنة موجبة أو سالبة بوصفها نتيجة إدمصاص الأيونات الموجبة أو الأيونات السالبة علي سطوحها . أن وجود هذه الشحنات أثبت تجريبياً وذلك من ملاحظة انتقال الدقائق تحت تأثير المجال الكهربائي . إن عملية التخثر غالباً ما تحدث وذلك بالتسخين لمدة قصيرة من الوقت ، خاصة عندما ترافقها عملية الرج . وإن زيادة درجة الحرارة من الإدمصاص والشحنة الكلية علي الدقائق ، فضلاً عن ذلك فإن الدقائق سوف تكتسب طاقة حركية كامنة للتغلب علي الحاجز لكي يقترب بعضها من بعض . وتوجد طرق كثيرة وفعالة لعملية التخثر وذلك زيادة تركيز الإلكتروليت للمحلول عن طريق زيادة مركب أيوني . وتحت هذه الظروف ، فإن حجم المحلول الذي يحتوي علي أيونات كافية ذات شحنة معاكسة لكي تعادل الشحنة علي الدقائق تصبح قليلة . هذا وإن إدخال الكتروليت له تأثير علي تقلص طبقة الأيونات المقابلة التي تؤدي إلي تكون الشحنة السطحية للدقائق أكثر تعادلاً . وينقصان الشحنة المؤثرة للدقائق سوف تقترب أكثر الواحدة من الأخرى .

تعمير الرواسب : Aging of Pecipitates

إن تعمير الراسب يحدث في أثناء عملية يطلق عليها الهضم **digestion** إذ تتضمن عملية الهضم إبقاء الراسب بتماس مع السائل الأصلي عند درجة حرارة عالية

لزم من معين وربما يتغير من بضع دقائق إلى ساعات عديدة . ولقد تبين عن عملية التعمير حدوث أنواع عديدة من التغيرات في معظم الرواسب في أثناء عملية الهضم وتكون الجسيمات الأولية المترسبة حديثاً غير نقية نسبياً وغالباً ما تكون صغيرة جداً كما أنها تكون إما غروية أو غير منتظمة الشكل كما أن اتساع المساحة السطحية وعدم انتظام أشكال هذه الجسيمات يؤدي إلى التصاق الشوائب بين طياتها ويعمل التعمير علي :

أولاً : ترتيب الأيونات في البلورات ليس علي السطوح حسب بل في الداخل أيضاً .
ثانياً : نمو البلورات الأولية وذلك عن طريق تكثيف الأيونات علي السطوح واندماج البلورات الصغيرة معاً .

ثالثاً : نوبان الزوايا الحادة لتكوين أيونات في المحلول يجعلها تترسب مرة ثانية بأشكال مجوفة وفراغية تجعل سطوح البلورات ملمساء وشكلها متكاملأ .

ويجب أن نذكر هنا عدداً من الحقائق ومنها : أن بلورات الغروية التي تكون تراكمات مثل $AgCl$ وأكسيد الحديد المائي تستفيد من عملية التعمير لكنها لا تنمو مطلقاً إلي حجوم أكبر من حجوم البلورات الغروية أما جسيمات الأنواع الأخرى من الرواسب فتمر في أثناء الحالة الغروية خلال نموها وتكون معرضة ظاهرياً إلي العمليات نفسها في التراكمات الغروية وتستمر بالنمو لإعطاء بلورات كبيرة وسهلة الترشيح .

السيطرة علي حجم البلورة : Control of Crystal Size

من المعروف أن الراسب الأقل نوباناً يكون عامة بشكل بلورات صغيرة الحجم خلال عملية الترسيب العادية في حين يكون من المحبذ زيادة حجم البلورة إلي أكثر ما يمكن خلال مدة التحليل علي هذا الأساس ومن أجل زيادة البلورة يمكن إجراء العمليات المختبرية الآتية :

1- الترسيب في محاليل ساخنة :

تكون قابلية نوبان معظم الأملاح في المحاليل الساخنة أكثر من قابلية نوبانها في المحاليل الباردة مما يجعل الراسب أكثر نوباناً . وتميل البلورات عند التبريد إلي النمو

عن طريق تكثيف الأيونات علي سطوحها وكذلك عن طريقة اندماج البلورات الصغيرة معاً إلي كتل كبيرة ويعمل ذلك علي جعل المواد التي يمكن أن تلوث البلورات أكثر نوباناً ولهذا يكون لهذه المواد ميل قليل إلي تلوّث الراسب .

2- ضبط الأس الهيدروجيني pH للمحلول :

إن عملية الترسيب تبدأ عادة بأقل pH ممكنة بحيث يجعل معظم الرواسب والملوثات الممكنة أكثر نوباناً ، فضلاً عن ذلك إذا كان الراسب كثير النوبان بسبب انخفاض قيمة pH المحلول يمكن رفع pH المحلول ببطء ، والسماح لجسيمات الراسب بالنمو ببطء إذ أن النمو البطيء للبلورات يسمح لهذه البلورات بالوصول إلي أكبر حجم .

3- زيادة العامل المرسب ببطء مع التحريك :

يعمل علي تقليل عدد جسيمات الراسب الأولية إلي أقل ما يمكن بحيث أن عدد البلورات الأولية كلما كان قليلاً لزيادة العامل المرسب بإدخاله أي المحلول ببطء وبصورة متجانسة .

تبعثر الغرويات : Peptization of Colloids

هي العملية التي تنكسر فيها الجسيمات الكبيرة التي تكون سهلة الترشيح إلي جسيمات صغيرة غروية صعبة الترشيح ، وتحدث هذه العملية عادة في الرواسب الغروية عند استخدام ظروف معاكسة لعملية تخثر الراسب أو عند غسل الراسب بماء أو محلول الكتروليتي غير مناسب . إن الغسل ليس عملية فعالة علي وجه الخصوص لإزالة التلوثات الممدصة ولكنها علي أية حال تزيل الإلكتروليت المسئول عن التخثر من داخل السائل الذي يكون بتماس مع المادة الصلبة . فعندما يزال الإلكتروليت فإن طبقة الأيونات المقابلة سوف تزداد ثانية في الحجم . وإن قوي التنافر المسئولة عن تكون الحالة الغروية سوف تمتعاد وأن الدقائق سوف تكسر الرابطة بين الدقائق من الكتلة المتخثرة . إن ماء الغسيل سوف يصبح متعكراً نتيجة نزول قسم من الدقائق الصغيرة الغروية من خلال ورقة الترشيح .

الترسيب من محلول متجانس :

Precipitation from homogeneous solution

إن العامل المرسب ، في الترسيب من محلول متجانس يتولد كيميائياً بالمحلول بمعدل بطيء بحيث تكون حالة فوق الإشباع النسبي دائماً منخفضة ولا تظهر أية زيادة موضعية للكاشف بسبب أن العامل المرسب يظهر متجانساً في داخل المحلول . وعموماً فإن الرواسب الغروية والبلورية المتكونة من محلول متجانس هي أفضل للتحليل من الرواسب المتكونة من الزيادة المباشرة للكاشف .

غالباً ما تستخدم اليوريا لتوليد محلول متجانس لأيون الهيدروكسيد . ويمكن التعبير عن التفاعل بالمعادلة الآتية :



ومن أهم مزايا الترسيب المتجانس :-

أولاً : تنمو بلورات الراسب في هذه الطريقة نمواً بطيئاً مكونة بلورات كبيرة الحجم منتظمة الشكل ولها مواصفات مثالية عند موازنتها ببلورات الراسب المتكونة بالطرق العادية .

ثانياً : تكون البلورات الكبيرة واللامتالية بهذه الطريقة سهلة الترشيح والغسل وتجفف عادة بسهولة إعطاء وزن ثابت .

ثالثاً : يكون الراسب المتكون بالطرق المتجانسة خالياً من المواد الملوثة ويمكن حرق الراسب غالباً إلي وزن ثابت عند درجات حرارية أقل مما يحتاجه الراسب المحضر بالطرق الاعتيادية .

طرق التحليل الوزني : Gravimetric Methods

يمكن تقسيم طرق التحليل الوزني المتعددة علي ثلاث مجاميع من الطرق :

1- طرق الانحلال والتطاير

2- طرق العزل

3- طرق الترسيب الوزني

أولاً : طرق الانحلال والتطاير : Volatilization Methods

أ - انحلال مواد صلبة في درجات حرارة عالية :

وجد أن انحلال مادة صلبة بالحرارة لتعطي مادة صلبة أخرى معلومة الصيغة الكيميائية يمكن وزنها بسهولة ، فمثلاً يكون انحلال كاربونات الكالسيوم CaCO_3 و كاربونات المغنسيوم MgCO_3 بتسخينها في درجات الحرارة العالية الي أكاسيدها CaO و MgO محررة غاز ثاني أكسيد الكربون المتطاير . إذ يمكن إجراء التعيين المباشر بوزن المادة المتبقية بعد الإزالة التامة لثاني أكسيد الكربون . ويبين الجدول التالي انحلال عدد من المركبات غير العضوية الصلبة في الدرجات الحرارية القابلة لها وما من شك في أن هناك تطبيقات عملية تقنية لهذه الطريقة .

ب - امتصاص النواتج الغازية :

تمتص الغازات الناتجة من تحلل مادة كيميائية بمادة امتصاصية نوعية ومن وزنها بميزان حساس . ومن الأمثلة علي ذلك تحليل خليط من بخار الماء وثاني أكسيد الكربون حيث يمرر الخليط أولاً في أنبوب جاف موزون يحتوي علي بركولات الماغنسيوم غير المائية غير المائية ليمتص الماء وثانياً في أنبوب موزون آخر ألياف مشبعة بهيدروكسيد الصوديوم الذي يمتص غاز أكسيد الكربون . ويمكن امتصاص الماء بالمواد الممتصة له مثل P_2O_5 ، CaCl_2 ، H_2SO_4 وغيرها مما يستعمل بكثرة لامتصاص الماء في الحالات التي يكون فيها الماء أحد نواتج تفاعل تأكسد المركبات العضوية المحتوية في تركيبها علي الهيدروجين بواسطة الأوكسجين .

التبريد . ولغرض تعيين النحاس يؤخذ الراشح المتبقي ويمرر فيه تيار كهربائي ثابت في ظروف معينة فيترسب فلز النحاس كميأ علي كاثود موزون متعادل . ومن الفرق في الوزن قبل التحليل وبعده نحصل علي وزن النحاس ، وتسمي هذه الطريقة بطريقة التحلل الوزني الكهربائي .

ثالثاً : طرق الترسيب الوزني : Gravimetric Precipitation Methods

تتضمن طرق التحليل الوزني عملية الوزن مرتين :

الأولي : قبل العمليات التحليلية حيث توزن كمية معينة من النموذج المراد تحليله والثانية : تكون بعد انتهاء عملية الفصل بالترسيب وعمليات الترشيح والغسل والتجفيف والحرق والتحميص والحصول علي المادة بصورة نقيه وبصيغة كيميائية معلومة . وفي كل عملية تعيين وزني بالترسيب يتكون الراسب بمزج محاليل مادتين كيميائيتين أو أكثر ويجب أن تكون طبيعة التفاعلات التي تجري خلال عملية المزج لتكوين راسب معروفة ، كما يجب أن تكون طبيعة العلاقة والتأثيرات المتبادلة بين الراسب والمحلوسل الذي انفصل عنه واضحة ، وأن يكون الترسيب كميأ وغير ملوث بمادة أخرى .

ويتطلب التحليل الوزني الترسيبي سلسلة كاملة من العمليات الكيميائية لغرض الحصول علي الراسب كميأ وبنقاوة عالية جداً . وهذا يتطلب نقل الراسب نقلاً تاماً إلي ورقة ترشيح خاصة ومن ثم غسله من الشوائب بمحاليل غسل خاصة لا تترك أثراً . وأخيراً يجب أن يجفف تحت ظروف لا يحدث فيها تفكك أو تأكسد . ويجمع الراسب عادة في ورقة ترشيح علي قمع مخروطي الشكل . ويجري نقل الراسب كميأ علي السطح المرشح بمساعدة قنينة الغسيل . وعند جمع الراسب وغسله علي ورقة ترشيح عديمة الوزن (الرماد) **Ashless filter paper** فإن مخروط الورقة يجب أن ينقل إلي بودقة نظيفة جافة ذات وزن ثابت معلوم . ثم يسخن الراسب في البودقة تسخيناً تدريجياً إلي درجة 800 ° م . وبهذه الطريقة يصبح الراسب جافاً جفافاً تاماً وتحترق ورقة الترشيح . وإذا ما جمع الراسب في بودقة ترشيح موزونة فإن الترشيح يمكن

تسريعه باستعمال مضخة ماصة بلطف ، ثم تجفف بدرجة الترشيح مع الراسب تحت ظروف معتدلة ، في درجة حرارة 110 °م أو في مجفف مفرغ vacuum desicator

الصفات التي يجب توافرها في الرواسب المستعملة في التحليل الوزني :

Properties of Precipitates used in Gravimetric Analysis :

هناك صفات أساسية وأخرى مرغوب فيها يجب توافرها في الراسب الملائم للتحليل الوزني . والصفات الأساسية تشمل ما يأتي :

1- التركيب الكيميائي : من الضروري اختيار الرواسب المعروف تركيبها الكيميائي.

2- الذوبانية : يجب أن يكون الراسب قليل الذوبان جداً .

3- التكوين البلوري : يجب أن تكون بلورات الراسب كبيرة لدرجة يمكن ترسيحها بورقة الترشيح .

4- النقاوة : يجب أن يكون الراسب خالياً تماماً من الشوائب .

5- الثبات : يجب أن يكون الراسب ثابتاً عند درجات حرارة التجفيف .

القواعد الأساسية لترسيب وترشيح الرواسب :

Rules of Precipitating and filtration of Precipitates Principle :

1- يجب أن يجري الترسيب من محلول مخفف تحدد درجة تخفيفه بذوبانية الراسب وبالذقة المطلوبة في طرقها تحليلية خاصة .

2- يجب أن يضاف عامل الترسيب ببطء إلى ساخن يحرك بقضيب زجاجي لدرجة كافية وبثبات . أن أفضل أشكال الترسيب هو الذي يتم من محلول متجانس يتولد فيه العامل المرسب ببطء وينتشر عبر المحلول انتشاراً منتظماً .

3- ترسيب المواد التي تكون بسهولة معلقة غروية بإضافة الإلكتروليتات مثل أملاح الألومونيوم أو مواد أخرى كالجيلاتين للتأكد من حدوث تخثر الرواسب .

4- يجب أن يهضم الراسب - ترك الراسب لمدة يهدوء مع المحلول الذي رسب منه تحت ظروف حرارية معينة . ولمدة من الزمن ويفضل أن يجري ذلك في محلول حار يحرك بين آن وآخر ما لم تتوقع حدوث ترسيب لاحق **Post precipitation** لمواد أخرى سائبة وفي هذه الحالة يجب أن يرشح الراسب حالاً في أثناء مدة لا يحدث فيها مثل هذا الترسيب اللاحق .

5- يجب أن يغسل الراسب حالاً بعد الترشيح بكميات قليلة من محلول غسيل يحتوي علي تراكيز ملائمة من مادة الكتروليتية متطايرة مثل حامض الهيدروكلوريك أو كلوريد الألومونيوم أو نترات الألومونيوم وذلك للمواد ذات الطبيعة الغروية أو غسل .

المرسبات : Precipitating

1- المرسبات غير العضوية : Inorganic Precipitating Agents

إن معظم المرسبات غير العضوية المستعملة في التحليل الوزني الكمي وفصل الأيونات . أما أن تكون أملاحاً لحوامض ضعيفة مثل الكربونات ، والكبريتيدات ، والكرومات ، والكبريتات أو هيدروكسيدات الفلزات وغيرها . وهذا النوع من المرسبات علي الأغلب غير متخصص **non specific** إذ انه غالباً ما يرسب في آن واحد عدداً من أيونات الفلزات مما يسبب التداخل **Interference** عند تحليل أحدها باستعمال ذلك المرسب .

ولقد وجد أن أهم المرسبات غير العضوية محلول الأمونيا الذي يستعمل لترسيب الحديد والألومونيوم والكروميوم وغيرها مثل كبريتيد الهيدروجين لترسيب أيونات النحاس والزنك والزرنيخ والأنثيمون والقصدير والكادميوم والجرمانيوم . وكبريتيد الأمونيوم لترسيب أيونات الزئبق والكوبلت ، وأوكزالات الأمونيوم لترسيب الكالسيوم .

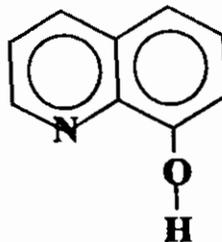
2- المرسبات العضوية : Organic Precipitating Agents

وجد كثيراً من مركبات تحتوي علي كربون مفيدة في ترسيب الأيونات غير العضوية ، وأن معظم الكواشف الترسيبية العضوية هي نوعاً ما مركبات معقدة . حيث كثيراً من هذه الكواشف تشكل مع الأيونات غير العضوية مركبات غير أيونية **nonionic** تكون ذائبة في المذيبات العضوية ولهذا فإن هذه العوامل يمكن استعمالها لفصل الأيونات عن بعضها بطرق الاستخلاص بالمذيب **solvent extraction methods** واستعمال طرق التحليل الطيفية **spectrophotometric methods** .

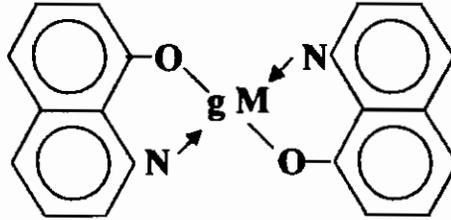
عوامل تكوين المعقدات : Complex forming agents

تعد عوامل تكوين المعقدات مواد لها القدرة علي تكوين مركبات تناسقية غير ذائبة **insoluble coordination compounds** مع الأيونات ولا سيما الأيونات الفلزية . وتمتلك هذه الكواشف مجموعتين عاملتين **two functional groups** علي الأقل وكمثال تكون مجموعة حامضية عند أحدي النقاط في الجزيئة وذرة أو مجموعة قاعدية عند نقطة أخرى في الجزيئة ومجموعة كافية من الذرات بين هاتين النقطتين لتكوين حلقة مؤلفة من خمسة أو ستة أعضاء (ذرات) بضمنها ذرة الفلز عضواً في هذه الحلقة . ولهذا يمكن أن تشكل جزيئات المواد العضوية نوعين من الروابط مع أيون الفلز رابطة أيونية **ionic bond** وأخري تساهمية تناسقية **coordinate** **Chelate compound** ويسمي المركب الناتج مركباً مخلبياً **Chelate compound** ومن أهم المرسبات العضوية التي تستعمل بكثرة :

أولاً - 8-هيدروكسي كوينولين : 8-Hydroxy quinoline



إن هذا الكاشف يتفاعل مع ما يقارب 24 أيوناً موجباً لتكوين مركبات تناسقية شحيحة الذوبان وتسمى المركبات الناتجة بالأوكزئين ويمكن توضيح تفاعل المغنسيوم مع 8 - هيدروكسي كوينولين كما يأتي :



إن درجة ذوبان أوكزينات الفلزات **metal oxinates** تتغير كثيراً بتغير الأيون الموجب . فضلاً عن أنها تعتمد علي **pH** بسبب مصاحبة تكوين البروتونات لتفاعل المخلبات **Chelate reaction** ، وعلي هذا الأساس يمكن رفع انتقائية 8 - هيدروكسي كوينولين بدرجة معقولة عن طريق السيطرة علي الـ **pH** .

ثانياً - α نيتروزو - β - نفثول : α - Nitroso - β - naphthol

يعد هذا الكاشف أحد الكواشف العضوية الانتقائية ، إذ يتفاعل مع الكوبلت (II) لإعطاء معقد الكوبلت (III) الذي له التركيب CoA_3 ، علماً أن A^- هي القاعدة المرافقة **Conjugate base** للكاشف ، وقد لوحظ أن تكوين الناتج يتضمن كلاً من تأكسد الكوبلت وترسيبه بواسطة الكاشف وينتج عن هذا تلوث الراسب بنواتج الاختزال ولهذا فمن الشائع محلياً حرق المعقد في الأوكسجين لتكوين CoO_4 ويمكن أداء الحرق بطريقة أخرى في جو من الهيدروجين لتكوين العنصر صيغة وزنية .

إن أكثر تطبيقات α نيتروزو - β - نفثول أهمية استعماله في تقدير الكوبلت بوجود النيكل ، علماً أن هناك أيونات أخرى تكون راسباً مع هذا الكاشف مثل البزموت (III) والكروم (III) والزنابق (II) والقصدير (IV) والتينانيوم (III) والفناديوم (V) .

ثالثاً - ثنائي مثيل جلای أوكزيم : Dimethyl glyoxime



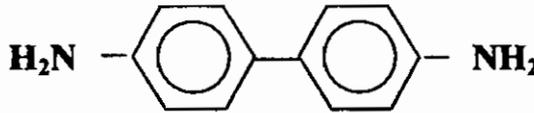
إن المركب التتاسقي الذي يتكون من تفاعل ثنائي مثيل جلای أوكزيم مع البلاديوم هو المركب الوحيد الذي يكون شحيح الذوبان في المحلول الحامضي ، كما أن مركب النيكل هو الوحيد الذي يترسب في محيط قاعدي ضعيف .

عوامل تكوين الأملاح : Salt forming agents

1- بورن رباعي فنييل الصوديوم :

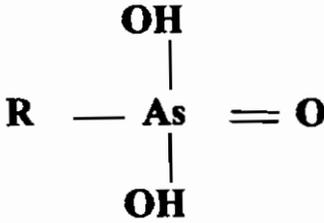
Sodium tetra phenyl boron (C₆H₅)₄ B⁻ Na⁺

يعد هذا الكاشف مثلاً مهماً علي لكواشف العضوية المرسبة التي تكون رواسب شبيهه الأملاح Salt like precipitate ويعد هذا كاشفاً مرسباً خاصاً لأيونات البوتاسيوم والأمونيوم في محاليل الحوامض المعدنية الباردة إذ تتداخل في هذه الحالة أيونات الزئبق (II) والسيزيوم فقط ولذا يجب إزالتها قبل البدء بالترسيب .



2 - البنزدين : Benzidine

يعد البنزدين من الكواشف المكونة للأملاح . إذ تترسب الكبريتات مع البنزدين في وسط حامضي ضعيف علي شكل C₁₂H₁₂N₂.H₂SO₂ وتزداد درجة ذوبان هذا الراسب بسرعة مع درجة الحرارة وكذلك مع حامضية المحيط ويجب السيطرة علي كل من هذين المتغيرين .



إن R في هذا التركيب تمثل جزءاً عضوياً كالفنيل أو البروبيل . وقد وجد أن عدداً كبيراً من الحوامض الأرسونية تنتج رواسب شبيهة بالأملاح مع أيونات الفلزات الرباعية كالكصدير والزركونيوم والتيتانيوم (Sn , Zr , Ti) ويتألف الراسب عادة من مولين أثنتين من المرسب ومول واحد من الأيون الرباعي .

مميزات طرق الترسيب باستخدام الكواشف العضوية :

Advantages of methods of precipitation with organic reagents :

1- تكون المرسبات العضوية انتقائية **Selective** أو يمكن جعلها انتقائية عن طريق حجب **masking** المحلول أو تثبيت **pH** المحلول .

2- تكون الرواسب في الغالب غير أيونية في طبيعتها ولا تمتص الشوائب بشدة وإن الترسيب المشارك نتيجة الإمصااص قلما يسبب أخطاء تجريبية وذلك لإمكانية غسل الرواسب وتنظيفها بسهولة .

3- تجفف الرواسب بسهولة عند درجة حرارة أقل بقليل من 100 °م وهناك بعض الشواذ فمثلاً في حالة راسب أوكزيدات المغنسيوم فإن الراسب يجفف عند درجة حرارة أقل .

4- تعطي الكميات القليلة من الأيون المترسب كميات كبيرة من الراسب . ويؤدي هذا إلى تقليل الأخطاء النسبية التي يمكن أن تحدث في أثناء الوزن والتجفيف ونقل الراسب .

5- تذوب الرواسب المحضرة باستخدام المرسبات العضوية في المذيبات العضوية ولهذا يمكن فصلها عن المحاليل المائية بطريقة الاستخلاص بالمذيب وكذلك عن طريق الترسيب . أما إذا كانت المحاليل المحضرة ملونة فيمكن تقدير كمية المادة المراد تحليلها بسرعة باستخدام الطرق الطيفية .

مساوئ العوامل الترسيبية العضوية :

Disadvantages of organic precipitation agents :

1- تكون الرواسب لزجة دائماً فتلتصق بشدة علي جدران الأوعية الزجاجية بحيث من الصعوبة نقلها من وعاء إلي آخر ، علماً أن استخدام أوعية البولي إثيلين تقلل أحياناً من هذه المشكلة .

2- لا تكون الكواشف العضوية نقية جداً ، ولا يكون تحضير معظم هذه الكواشف مثالياً كما تكون تنقيتها غير كاملة ، ويمكن أن يسبب هذا تفاعلات جانبية نتائج غير متوقعة أحياناً . وغالباً ما توجد حاجة اختبار تأثير الكاشف وذلك بتحليل نماذج مجهولة المحتويات .

3- إن الكواشف المرسبة العضوية نادراً ما تكون ذائبة في الماء وغالباً ما تكون قليلة الذوبان في محلول الترسيب . إن الزيادة القليلة من الكاشف يمكن أن تسبب تلوثاً للراسب ، ومن الضروري علي أية حال إضافة كمية كافية من الكاشف المرسب ليتفاعل مع الأيون المترسب جميعه .

ملخص الطرق العامة لضمان الحصول علي راسب ذي نقاوة معقولة :

1- إزالة الأيونات الغريبة التي قد تلوث الراسب بالإكتفاء ، قبل إجراء عملية الترسيب

- 2- الترسيب بالزيادة البطيئة مع التحريك المستمر للمحلول المخفف للمادة المرسبة إلى المحلول الحار المخفف للأيون المتفاعل . إن زيادة المحلولين لبعضهما (الأيون المتفاعل إلى المرسب أو بالعكس) قد يكون ذا أهمية من ناحية تقليل الترسيب المشترك الامتزازي ولذا يجب استعمال الأسلوب الأكثر فائدة .
- 3- عندما ينبغي زيادة الكتروليت مبلد فإنه يجب الانتباه إلى الاختيار علي أساس تجنب حصول تلوث إمتزازي خطير علي الراسب من أيونات الإلكتروليت .
- 4- يجب إجراء تخفيف يعقبه إهتضام في درجات حرارة عالية ، بعد عملية الترسيب مباشرة وذلك لزيادة حجم الدقائق بحيث تعطي درجة من النقاوة للرواسب . وهذه النقطة مهمة خاصة للراسب البلوري أما بالنسبة للراسب المتخثر فإنها تكون قليلة الفاعلية في زيادة حجم الدقائق ولها أن تسبب تنظيمياً للدقائق وتنقية لها . أما بالنسبة للرواسب الجلاتينية فيجب أن تطول العملية لتسحح للراسب بالتكتل قبل عملية الترشيح .
- 5- عند توقع حدوث ظاهرة الترسيب اللاحق **Post Precipitation** يجب أن نقيد طول مدة الإهتضام لتقليل التلوث الناجم عن هذه الظاهرة .
- 6- يجب إجراء عملية إعادة الترسيب لتنقية الرواسب الملوثة بالترسيب المشترك الامتزازي أو بسبب قسم من أنواع الامتزاز والاكتهاء كلما كانت درجة التنقية النسبية تقل بزيادة عدد مرات إعادة الترسيب . علماً أن هذه العملية غير فعالة في إزالة التلوث الناجم من إكتفاء الأيونات الغريبة وتكون البلورات المختلطة .
- 7- إذا اقتضت الضرورة يجب أن يعاد الترسيب وذلك لتنقية الراسب من شوائبه .

" أمثلة محلولة "

مثال (1)

ما عدد جرامات الكلوريد الموجودة في 0.204 جم من راسب كلوريد الفضة .

الحل :

وزن الكلوريد - وزن الراسب × المعامل الوزني .

الوزن الذري لـ Cl

----- =

الوزن الجزيئي لـ AgCl

$$= 0.474 \times 0.204$$

$$= 0.505 \text{ جم}$$

مثال (2)

أحرق نموذج يزن 0.704 جم من مسحوق الغسيل التجاري إلى درجة الحرارة الحمراء لتحطيم المواد العضوية وأذيب الراسب المتبقية في حامض الهيدروكلوريك الساخن لتحويل P إلى H_3PO_4 ثم تم ترسيب الفوسفات على شكل $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ بإضافة Mg^{2+} ومحلول الأمونيا وبعد الترشيح والغسل أحرق الراسب عند درجة حرارة 1000 °م وتحول إلى $Mg_2P_2O_7$ وقيس وزن $Mg_2P_2O_7$ فكان 0.432 جم . احسب النسبة المئوية للفسفور في النموذج :

الحل :

$$\text{النسبة المئوية للفسفور (P)} = \frac{\text{وزن } Mg_2P_2O_7 \times \text{المعامل الوزني}}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

$$2 \times \text{الوزن الذري P}$$

$$100 \times \frac{\text{الوزن الجزيئي } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 0.432}{0.704} =$$

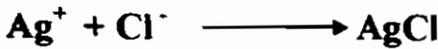
$$100 \times \frac{0.2783 \times 0.432}{0.704} =$$

$$= 7.1 \%$$

مثال (3)

نموذج من كلوريد الصوديوم غير النقي أنيب في الماء ورسب الكلوريد بمحلول نترات الفضة معطياً جراماً واحداً من كلوريد الفضة فما وزن الكلور في النموذج ؟

الحل :



وزن الكلور = وزن الراسب (كلوريد الفضة) × المعامل الوزني

$$= 1.00 \times \frac{\text{Cl}}{\text{AgCl}}$$

$$= 1.00 \times \frac{35.5}{143.3}$$

$$= 0.2474 \text{ جرام}$$

مثال (4)

إن الحديد الموجود في نموذج من كربونات الحديدوز يحتوي علي شوائب متعادلة حول بالإذابة والأكسدة والترسيب والتحميص إلي Fe_2O_3 وزنه 1.00 جم . ما وزن الحديد الموجود علي شكل $FeCO_3$ أو علي شكل Fe أو FeO في النموذج .

الحل :

لما كان مولين من $FeCO_3$ (231.72) جم تعطي مولاً واحداً من Fe_2O_3 (159.7) جم فإن 1.00 جم من Fe_2O_3 نحصل عليها من

$$1.00 \times \frac{FeCO_3 \times O}{Fe_2 O_3}$$

$$FeCO_3 \quad g \quad 1.451 \quad - \quad 1.00 \times \frac{231.7}{159.7} =$$

$$1.00 \times \frac{Fe \times 2}{Fe_2 O_3}$$

$$Fe \quad g \quad 0.6994 \quad - \quad 1.00 \times \frac{55.8 \times 2}{159.7} =$$

$$1.00 \times \frac{FeO \times 2}{Fe_2 O_3}$$

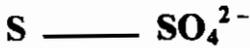
$$FeO \quad g \quad 0.8998 \quad - \quad 1.00 \times \frac{71.8 \times 2}{159.7} =$$

مثال (5)

ما النسبة المئوية للكبريت (S) في عينة من الفحم وزنها 2.0 جم ، أعطت راسباً من كبريتات الباريوم $BaSO_4$ وزنه 0.0840 جم . استعمل في حساباتك المعامل الوزني .

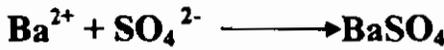
الحل :

يتأكسد الكبريت إلى الكبريتات كما يأتي :



ترسب كبريتات الباريوم بإضافة أيون الباريوم Ba^{2+}

(كلوريد الباريوم $BaCl_2$)



$$\frac{S}{BaSO_4} = \frac{32.0}{233.4} = 0.1374$$

وحيث أن :

وزن الكبريت في العينة = المعامل الوزني \times وزن كبريتات الباريوم المترسبة .

$$0.0840 \times 0.1374 =$$

$$0.0011541 =$$

$$100 \times \frac{\text{وزن الكبريت}}{\text{وزن العينة}} = \% S \text{ إذن}$$

$$100 \times \frac{0.0840 \times 0.1374}{2} =$$

$$\% 0.577 =$$

مثال (6)

ما النسبة المئوية للحديد في أحد خاماته الحاوية علي Fe_3O_4 إذا ما أعطيت عينة منه وزنها 0.0917 جم راسباً من Fe_2O_3 وزنه 0.0917 جم بواسطة التحليل الكمي الوزني؟ وما النسبة المئوية لـ Fe_3O_4 في خام الحديد المذكور؟

الحل :

إن المعامل الوزني لتحويل الحديد إلي أكسيد الحديدك Fe_2O_3 هو

$$\frac{2\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{55.85 \times 2}{159.7} = 0.6994$$

وزن الحديد = وزن أكسيد الحديدك المتكون × المعامل الوزني

$$0.6994 \times 0.0917 =$$

$$0.065135 =$$

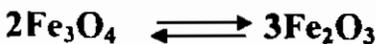
$$100 \times \frac{\text{وزن الحديد}}{\text{وزن العينة}} = \% \text{ Fe}$$

$$100 \times \frac{0.0917 \times 0.6994}{0.2824} =$$

$$\% 22.71 =$$

وكل الجزء الثاني من السؤال علينا أن نستخرج أولاً المعامل الوزني لتحويل Fe_3O_4 إلي Fe_2O_3 المترسب

علي حسب المعادلة :



حيث تجد أن كل وزن جزئيين من Fe_3O_4 تتحول إلي 3 أوزان جزئيين من Fe_2O_3 وعلي هذا فإن المعامل الوزني في هذه الحالة هو

$$\frac{2Fe_3O_4}{3Fe_2O_3} = \frac{231.55 \times 2}{159.7 \times 3} = 0.9666$$

وزن Fe_3O_4 = المعامل الوزني × وزن الراسب

$$100 \times \frac{\text{وزن } Fe_3O_4}{\text{وزن العينة}} = \% Fe_3O_4$$

$$100 \times \frac{0.9917 \times 0.9666}{0.2824} =$$

$$= 31.4 \%$$

مثال (7)

ما النسبة المئوية للكور في نموذج وزنه 2.000 جم من كلوريد الصوديوم غير النقي الذي أذيب في الماء ورسب بنترات الفضة فترسب 4.6280 جم من كلوريد الفضة؟

الحل :

المعامل الوزني للكوريد في $AgCl$ هو

$$\frac{Cl}{AgCl} = \frac{35.45}{43.32} = 0.2474$$

$$100 \times \frac{\text{وزن الراسب كلوريد الفضة} \times \text{المعامل الوزني}}{\text{وزن النموذج}} = \% \text{ Cl}$$

$$100 \times \frac{0.2474 \times 4.628}{2.000} =$$

$$= 57.25 \%$$

مثال (8)

نموذج من المجنبايت غير النقي Fe_3O_4 وزنه 0.5 جم حوله بالتفاعل الكيميائي الي Fe_2O_3 وزنه 0.4110 جم ما النسبة المئوية لـ Fe_3O_4 في المجنبايت ؟

الحل :

$$0.9666 = \frac{2\text{Fe}_3\text{O}_4}{3\text{Fe}_2\text{O}_3} = \text{المعامل الوزني}$$

$$100 \times \frac{0.9666 \times 0.4110}{0.5000} = \text{Fe}_2\text{O}_4$$

$$= 79.46 \%$$

مثال (9)

أعطيت 2.56823 جم من كلوريد الصوديوم النقي جداً وزناً قدره 6.2971 جم من كلوريد الفضة فإذا كانت الأوزان الذرية للكلور والفضة هي 35.457 ، 107.880 علي التوالي فما الوزن الذري للصوديوم .

الحل :

وزن NaCl = وزن الراسب × المعامل الوزني

$$\frac{NaCl}{AgCl} \times \text{وزن AgCl} =$$

$$\frac{NaCl}{AgCl} \times 6.2971 = 2.56823$$

$$\frac{Na + 35.475}{107.88 + 35.475} \times 6.2971 = 2.56823$$

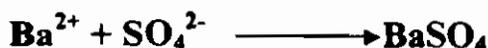
إذن الوزن الذري لـ Na = 23.02

مثال (10)

كم مللتراً من محلول كلوريد الباريوم (الذي يحتوي علي 90.0 جم من $2H_2O \cdot BaCl_2$ في اللتر) يجب إضافتها لترسيب الكبريتات علي شكل $BaSO_4$ من محلول يحتوي علي 10.0 من مادة $10H_2O$. النقية ؟

الحل :

لما كان كل مول واحد من Ba^{2+} يتفاعل مع مول واحد من SO_4^{2-} كما في المعادلة



فإن مولاً واحداً من $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (244 جم) تتفاعل مع مول واحد من $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (322 جم) وعليه فالنسبة البسيطة بين الأوزان الجزيئية تكون هي المعامل الوزني لإجراء التحول الضروري للأوزان وهكذا .

$$100 \times \frac{BaCl_2 \cdot 2H_2O}{Na_2SO_4 \cdot 10H_2O} = \text{وزن } BaCl_2 \cdot 2H_2O$$

$$100 \times \frac{244}{322} =$$

BaCl₂·2H₂O 7.58 جم من

ولما كان كل مليلتر من محلول الكاشف المرسب يحتوي علي 0.0900 جم من **BaCl₂·2H₂O** فحجم المحلول المطلوب هو

$$84.2 \text{ مليلتر} = \frac{7.58}{0.0900}$$

• الأسئلة •

- 1- ما أسس التعيين الوزني أ - بالترسيب ، ب- بالتبخير ؟
- 2- عرف الصيغة الترسيبية والصيغة الوزنية وأذكر المتطلبات الضرورية لكل منهما في التحليل الوزني .
- 3- ما الغرض من استعمال زيادة من المادة المرسبة عند الترسيب ؟ ولماذا يجب أن لا تكون الزيادة كبيرة جداً ؟
- 4- ماذا نعني بالمعامل الوزني ؟ أحسب المعامل الوزني لإيجاد :
 - أ- كمية الكبريت من وزن $BaSO_4$
 - ب- كمية الفضة من وزن Ag_2S
 - ج- كمية الزنك من وزن $Zn_2P_2O_7$
- 5- أوجد النسبة المئوية للفضة في $AgNO_3$ إذا علمت أن الترسيب من محلول يحتوي 0.5 جم من هذا الملح يعطي 0.4216 جم $AgCl$ ؟
- 6- ما وزن كبريتات الحديدوز $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ الذي ينبغي أن يؤخذ لتعيين الحديد بصورة أكسيد الحديدك Fe_2O_3 إذا كان وزن الأخير يساوي 0.2 جم ؟
- 7- متي يكون فصل الأيونات المختلفة ضرورياً ؟ ولماذا تكون هذه العملية في التحليل الكمي أكثر تعقيداً مما عليه في التحليل النوعي ؟
- 8- أذكر أسماء أهم المرسبات اللاعضوية المستعملة لفصل الأيونات وأعط أمثلة علي استعمالها .
- 9 - أذكر أسماء أهم المرسبات العضوية وما مزاياها وما أفضليتها علي المرسبات اللاعضوية ؟
- 10- ما طرق الفصل الأخرى عدا الترسيب ؟

الباب السادس

" طرق التحليل الجهدية "

Potentiometric Methods of Analysis

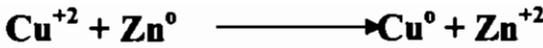
عند وضع قضيب لفلز ما في محلول لأحد أملاحه الذائبة ، فإن كلاً من الفلز والمحلول يحتوي علي أيونات هذا الفلز ، إلا أن فعالية هذه الأيونات تختلف في الفلز عنها في المحلول ؛ مما يؤدي بهذا النظام إلي محاولة الوصول إلي حالة أتزان عند نقاط التماس يتأين نرات الفلز (M) كما يلي :



ويلاحظ أن فقدان الأيونات الموجبة من الفلز يترك خلفه زيادة من الالكترونات علي سطح الفلز وهي تحاول تقسيم نفسها مقابل الأيونات الموجبة في المحلول ، فينشأ عنه ما يعرف بالطبقة الكهربائية المزدوجة . ونظراً لوجود قوي تنافر بين الشحنات المتشابهة وقوي تجاذب بين الشحنات المختلفة فإن هذا يؤدي إلي انتشار الأيونات الموجبة بين الأيونات السالبة ، خلال المحلول بأكمله لمحاولة الحصول إلي حالة الأتزان ، مع ملاحظة أن سطح الفلز سالب الشحنة في حين أن المحلول المجاور له - تماماً - موجب الشحنة ؛ مما ينتج عنه فرق في الجهد لا يمكن معرفة قيمته المطلقة ، وتعتمد كافة الطرق العملية المستخدمة لقياس فرق الجهد علي وجوب وجود منطقة تماس أخري لفلز مع محلوله ، واستكمال الدائرة الكهربائية ، التي تحتوي علي جهاز خاص لقياس فرق الجهد .

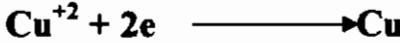
الخلية الجلفانية : Galvanic Cell

إن فكرة الخلية الجلفانية هي عبارة عن انتقال للإلكترونات من العامل المختزل الي العامل المؤكسد . فمثلاً التفاعل بين الخارصين ومحلول كبريتات النحاس ، يتم بنقل زوج من الإلكترونات من الخارصين إلي النحاس كما يلي :



ويمكن تقسيم هذا التفاعل إلى زوج من أنصاف تفاعل الأكسدة والاختزال :

تفاعل اختزال :



تفاعل أكسدة :

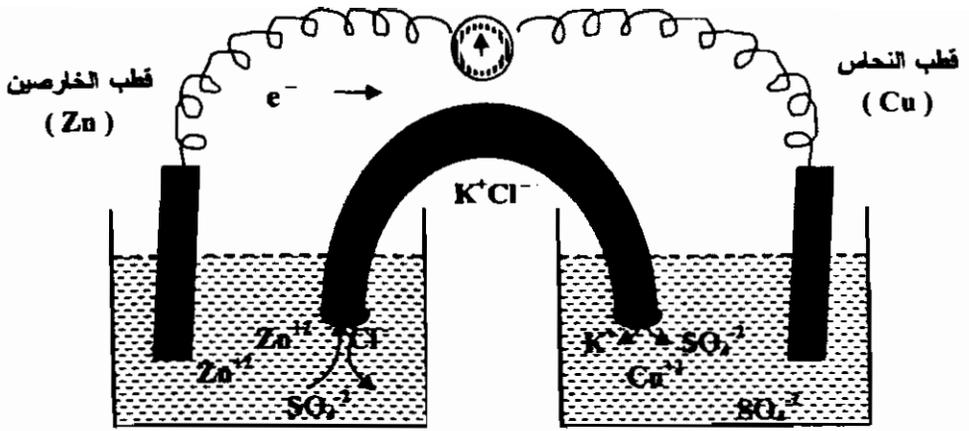


ولو فرضنا أن أنصاف التفاعل تحدث في أقسام منفصلة ، وأن الإلكترونات ملتزمة بالسريان في سلك معدني نحصل على تيار كهربائي من خلية كهروكيميائية . ويعرف هذا النوع من الخلايا بالخلية الجلفانية " الفولتية " وتتكون من :

1- نصفى خلية : يحتوي كل منها على قضيب من المعدن مغموس في محلول لأحد أملاحه الذائبة ، ويعمل المعدن كقطب ، والمحلول كوسط .

2- قنطرة ملحية مملوءة بمحلول مركز من كلوريد البوتاسيوم KCl أو نترات البوتاسيوم KNO_3 في الجيلاتين ويسمح بالهجرة الأيونية عبر القنطرة إلى نصفى الخلية ؛ للحفاظ على التعادل الكهربائي حول الأقطاب ، ولا يسمح للمحلولين باختلاط بحرية " كي لا يحدث تفاعل مباشر بين Cu^{+2} و Zn ، ومن ثم لا يحدث سريان الكتروني " .

3- سلك معدني يصل الأقطاب بجهاز مقياس الجهد " فولتمتر " .



خلية جلفانية

ويسمى القطب الذي تحدث عنده الأكسدة بالكاثود ، والقطب الذي يحدث عنده الاختزال بالأنود ، وفي هذه الخلية يمثل الزنك الكاثود . فعندما تترك أيونات الزنك (Zn^{+2}) قضيبة الزنك ، وتدخل المحلول فإنها تترك خلفها الكترولونات ، ويصبح قطب الزنك سالب الشحنة . والآنود فهو قضيبة النحاس الذي تجذب إليه أيونات النحاس (Cu^{+2}) ؛ وبذلك يصبح موجب الشحنة ، وتمثل هذه الخلية علي النحو التالي :



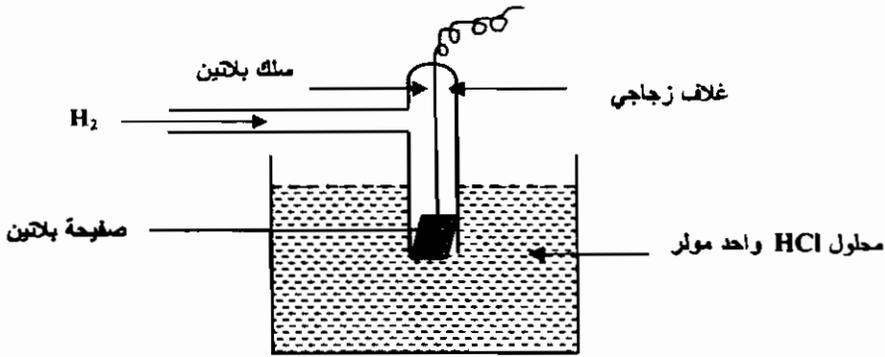
حيث يستخدم خط عمودي واحد يمثل الاتصال بين القطب والمحلول الكتروليتي وخطان عموديان ليمثلا القنطرة الملحية التي تصل المحلولين ، والقطب الموجب " الأنود " علي اليمين ، أما القطب السالب " الكاثود " فعلي اليسار .

ونتيجة لاختلاف فرق الجهد عند سطحي التماس في نصفي الخلية تجبر الكترولونات علي السريان من القطب السالب خلال السلك المعدني إلي القطب الموجب . وتسمى القوة التي تدفع بها الكترولونات خلال السلك بالقوة الدافعة الكهربائية .

(e.m.f) . Electromotive force ووحدها الفولت ، أما في حالة الخلية الجلفانية فإنها تسمى بجهد الخلية Cell potential ويرمز له بالرمز (E_{cell}) . وتعتمد قيمته علي عوامل عدة منها : تركيز الأيونات في الخلية أو الضغوط الجزئية لأية غازات تتضمنها تفاعلات الخلية ودرجة الحرارة . وعندما تكون درجة الحرارة 25 ° م وتركيز الأيونات 1M والضغوط الجزئية ضغطاً جويماً واحداً فإن جهد الخلية المقاس يسمى بجهد الخلية القياسي ويرمز له بالرمز E⁰(cell) .

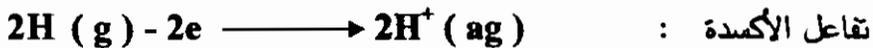
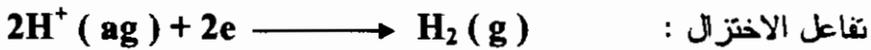
قطب الهيدروجين القياسي : Standard Hydrogen Electrode

يتكون قطب الهيدروجين من صفيحة رقيقة من البلاتين مغطاة بطبقة من البلاتين المجزأ تجزئة دقيقة لتعمل كعامل مساعد متصلة بسلك بلاتيني ومحاطة بغلاف زجاجي يمرر خلاله الهيدروجين تحت ضغط جوي واحد ، ودرجة حرارة 25 ° م وتغمر في محلول من حامض الهيدروكلوريك تركيزه واحد مولاري . كما في الشكل التالي :

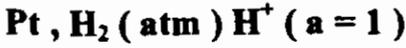


قطب الهيدروجين

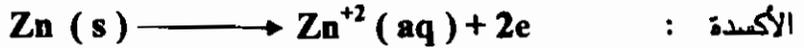
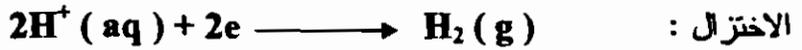
والتفاعل النصفي هو :



ويمكن تمثيل هذا القطب علي النحو التالي :



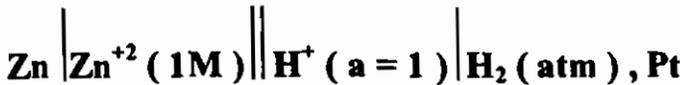
وعند وصل قطب الهيدروجين مع نصف خلية آخر عند الظروف القياسية فإن الجهد المقاس (E°_{cell}) هو جهد الاختزال القياسي (E°) للقطب الآخر وأنصاف الخلايا التي تؤدي إلى اختزال أيونات الهيدروجين إلى غاز الهيدروجين " أي لها القدرة على دفع الإلكترونات في الدائرة الكهربائية أكثر من الهيدروجين " هي القطب السالب في الخلية ، مثل نصف خلية الخارصين .



والتفاعل الكلي للخلية هو :



وتمثل الخلية في هذه الحالة :



وكقاعدة عامة لحساب فرق الجهد الكلي للخلية نطرح جهد القطب الأيسر من جهد القطب الأيمن ، مع مراعاة أن الناتج يجب أن يكون مقداراً موجباً لتمثل سير الإلكترونات في الاتجاه التقائي .

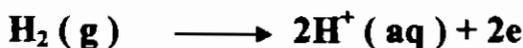
$$E^\circ (\text{cell}) = E^\circ (\text{right}) - E^\circ (\text{left})$$

وقد وجد بالتجربة أن جهد الخلية أعلاه ($E^\circ (\text{cell}) = 0.76$ فولتاً) وذلك :

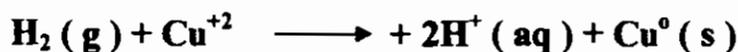
$$0.76 = E^\circ \text{H}_2 - E^\circ \text{Zn} = 0.0 - E^\circ \text{Zn}$$

$$\therefore E^\circ_{\text{Zn}} = -0.76 \text{ فولتاً}$$

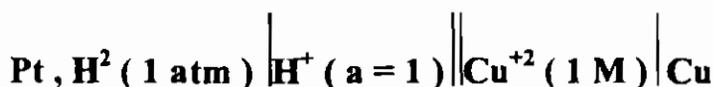
أما أنصاف الخلايا التي تؤدي إلى أكسدة قطب الهيدروجين " أي أن قطب الهيدروجين يدفع الإلكترونات في الدائرة الكهربائية " مثل نصف خلية النحاس فإن جهدها مقدار موجب ، والتفاعلات التي تحدث في الخلية هي :



والتفاعل الكلي للخلية هو :



وتمثل الخلية في هذه الحالة :



$$E^\circ (\text{cell}) = E^\circ \text{Cu} - E^\circ \text{H}_2 = E^\circ \text{Cu} - 0.0$$

وقد وجد بالتجربة أن : $E^\circ (\text{cell}) = 0.34$ فولتاً

ومنه نستنتج أن : $E^\circ \text{Cu} = 0.34^+$ فولتاً

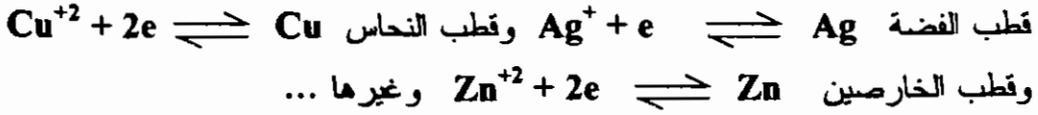
أنواع الأقطاب : Types of Electrodes

يقصد بالقطب هنا تفاعل نصف الخلية الكهروكيميائية ويشمل القطب نفسه ، والمواد المرتبطة به لتكون نصف خلية . وتتخذ الأقطاب أشكالاً مختلفة وفقاً لنوع التفاعل الذي يتم فيها . ومن أكثر الأقطاب استخداماً الأنواع التالية :

أولاً : أقطاب الفلزات وأيوناتها :

ويتكون القطب من قضيب أو صفيحة من الفلز مغموسة في محلول يحتوي

أيونات ذلك الفلز . وهو شائع الاستخدام ومن أمثلته :



ويمثل بشكل عام $M | M^{+n}$ وتشارك مادة القطب في التفاعل الكيميائي ولذلك لا

يصلح للفلزات النشطة التي تتفاعل مع الماء ، مثل الصوديوم والبوتاسيوم وغيرها .
وفي مثل هذه الحالات يستخدم مملغم للفلز مع الزئبق ، وتسمى هذه الأقطاب بالأقطاب
المملغمة .

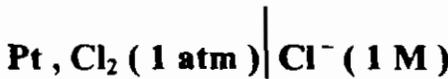
ويستخدم فيها الفلز مذاباً في الزئبق ، ثم يغمر في محلول يحتوي علي أيونات

الفلز ، ويستعان بسلك من البلاتين ؛ لتوصيل الالكترونات بالدائرة الخارجية ويكون
التفاعل مماثلاً تماماً لتفاعل قطب الفلز وأيون الفلز . ومن أمثلته قطب مملغم
الصوديوم .

ثانياً : الأقطاب الغازية :

يتم فيها دفع غاز ليشارك في تفاعل نصف الخلية علي سطح قطب معدني خامل

، مثل : البلاتين ، أو الذهب المغموس في محلول يحتوي علي أيونات ذلك الغاز ،
ومن أشهرها وأكثرها استخداماً قطب الهيدروجين ، ويستخدم نفس الترتيب في حالة
الغازات الأخرى كما هي الحال في الكلور والذي يمثل علي النحو التالي :



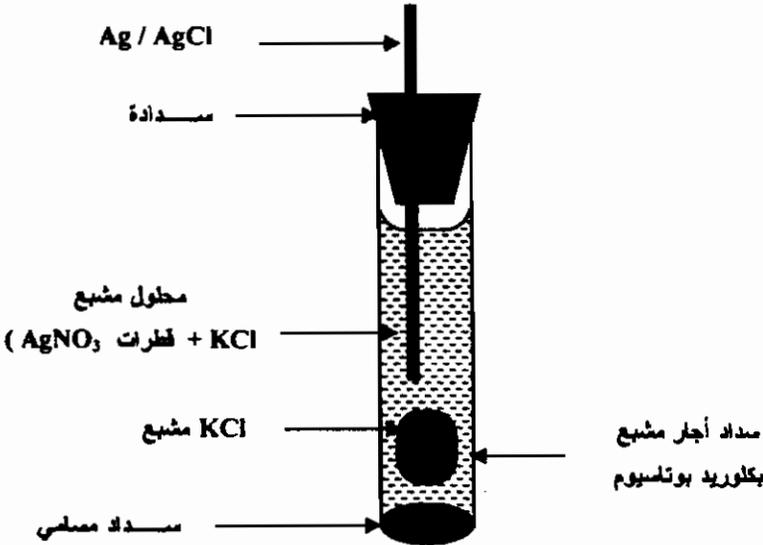
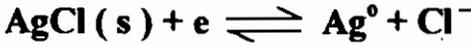
ثالثاً : أقطاب فلز وأحد أملاحه عديمة الذوبان :

ويتكون القطب من فلز مغطى بطبقة نقيقة من أحد أملاحه عديمة الذوبان ،

ومغموس في محلول يحتوي علي أنيون الملح ، مثل قطب الفضة - كلوريد الفضة

: $\text{Ag} , \text{AgCl} | \text{Cl}^-$ كما بالشكل التالي :

والتفاعل الذي يحدث هو :

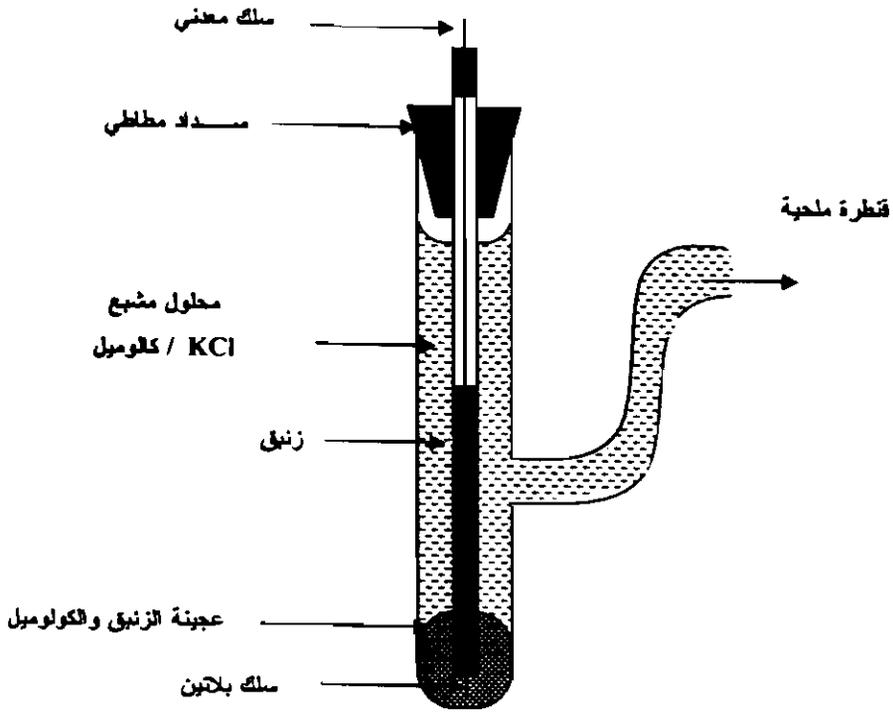


قطب فضة كلوريد فضة

وأكثر الأقطاب أنتشاراً واستخدماً من هذا النوع هو قطب الكولوميل (Colomel electrode) والموضح في الشكل ويتكون من الجزء الداخلي ، ويحتوي علي عجيين من الزئبق وكلوريد الزئبقوز " المسمي بالكالوميل " في تماس مع محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم وكلوريد الزئبقوز ، وبه سلك من البلاتين ، للتوصيل بالدائرة الخارجية كما يوجد اتصال خيطي بين الجزء الداخلي والأنبوب الخارجي ، والتي تحتوي علي محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم وبلوراته . وجهد هذا القطب المشبع 0.244 فولتاً ، والتفاعل الذي يحدث هو :



ونظراً لسهولة تحضيره ، وثبات جهده فقد استخدم كقطب قياسي

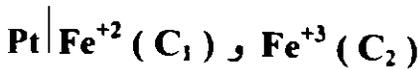


قطب الكالوميل المشبع

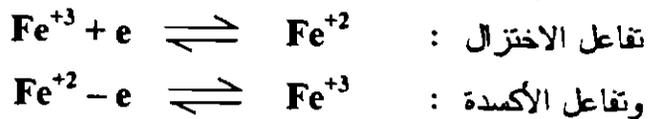
رابعاً : أقطاب الأكسدة والاختزال :

هي الأقطاب التي تتكون من وضع قطب خامل في محلول يحتوي علي حالتي أكسدة لمادة ما مثل :

صفيحة رقيقة من البلاتين مغمورة في محلول يحتوي علي أيونات حديدوز وحديديك ، ويعبر عن نصف الخلية هذه بالرمز :



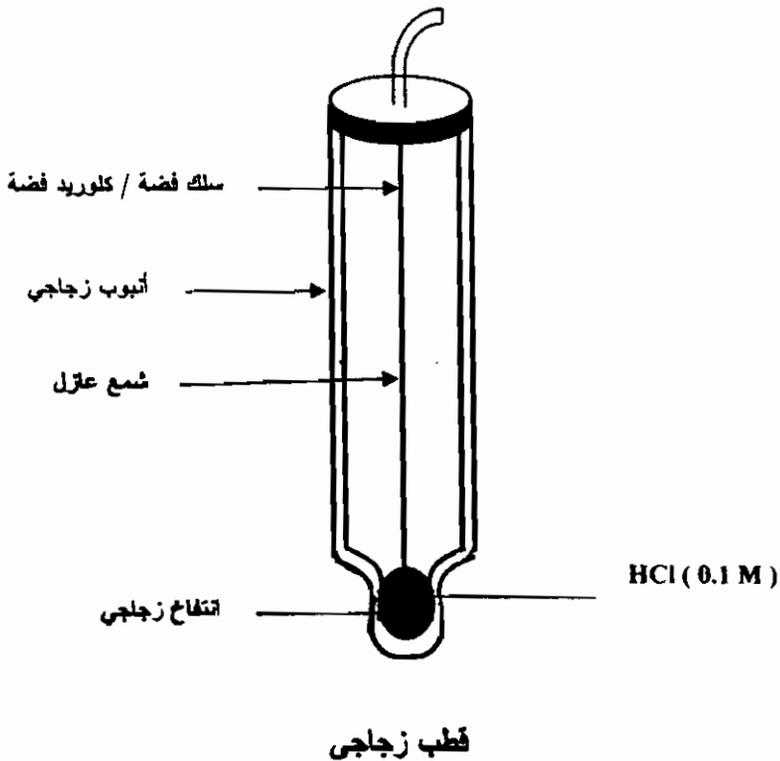
حيث C_1 ، C_2 تمثلان تركيز الحديدوز والحديديك علي التوالي . والتفاعلات التي تحدث هي



ويمكن استخدام هذا النوع من الأقطاب مع حالات أكسدة واختزال لفلزات أخرى ،
للمركبات العضوية - أيضاً - كما في نظام الكينون والهيدروكينون .

خامساً : الأقطاب الانتقائية للأيون : Ion - Selective Electrodes :

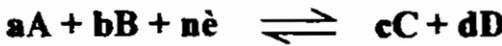
يعتبر القطب الزجاجي (Glass electrode) من أكثر الأقطاب الانتقائية استخداماً في التحليل الكيميائي . ويتكون القطب الزجاجي من أنبوب زجاجي ذي جدار سميك قطره يتراوح ما بين 0.1 و 1 سم ، وينتهي أحد طرفيه بانتفاخ يتكون من غشاء رقيق من نوع خاص من الزجاج ($72\% \text{SiO}_2$ و $22\% \text{Na}_2\text{O}$ و $6\% \text{CaO}$) وبداخله محلول حامض الهيدروكلوريك تركيزه أو عياره مشبع بكلوريد الفضة ، ومقفل بسداد محكم يخترقه سلك من الفضة المغطي بطبقة من كلوريد الفضة متصل بسلك معدني للدائرة الخارجية كما هو مبين بالشكل التالي :



وجهد هذا القطب حساس جداً للمحاليل المحتوية على أيونات الهيدرونيوم ، ويستفاد منه في تحديد الرقم الهيدروجيني للمحاليل المختلفة . ومن الجدير بالذكر أنه بتغيير تركيب الغشاء الزجاجي يصبح قطب الزجاج انتقائياً لأيونات أخرى كأيونات : NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ :

تأثير التركيز على جهد الخلية - معادلة نرنست : (Nernst - Equation)

لنفترض أن تفاعل الخلية :



وجد نرنست أن جهد الخلية الفعلي (E) لهذا التفاعل يعطي بالمعادلة :

$$E = E^{\circ} - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

حيث :

E° جهد الاختزال القياسي للخلية " فولت " ، T درجة الحرارة المطلقة التي يتم عندها التفاعل ، n عدد الإلكترونات الداخلية في التفاعل المتزن . F الفرادي ≈ 96500 كولوم ، R ثابت الغازات = 8.314 فولت . كولوم مول⁻¹ . درجة مطلقة⁻¹ وقيمة

$$\frac{2.303 RT}{F} \text{ الحد عند درجة } 25^{\circ} \text{ م} = 0.059 .$$

كما نلاحظ أن المقدار $\text{Keq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ هو ثابت الاتزان للتفاعل .

ويمكن كتابة معادلة نرنست على النحو التالي :

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \text{Keq} = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{\text{Keq}}$$

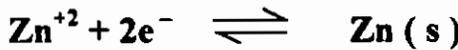
وهذه المعادلة تستخدم في حساب فرق الجهد للخلية عند تركيزات مختلفة مثلاً :
 لنفترض أن تركيزات المواد المتفاعلة والنواتجة عن التفاعل هي الوحدة

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{0.059}{n} \log [1] = E^{\circ}_{\text{cell}}$$

تستخدم هذه المعادلة في حساب فرق الجهد لنصف الخلية عند تركيزات مختلفة
 للأيونات التي يشملها التفاعل .

مثلاً تتكون نصف خلية من صفيحة من الخارصين مغمورة في محلول كبريتات
 الخارصين ويمكن أن نوضح العلاقة بين جهد نصف الخلية وتركيز أيونات الخارصين
 كما يلي :

تفاعل الاختزال لنصف خلية الخارصين هو :



وبتطبيق معادلة نرنست علي هذا التفاعل عند 25 ° م نحصل علي :

$$E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = E^{\circ}_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Zn}^{+2}]}{[\text{Zn}_{(s)}]}$$

ونظراً لأن فعالية المواد الصلبة تساوي الوحدة فيصبح جهد نصف الخلية دالة في
 التركيز أي :

$$E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = E^{\circ}_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} + \frac{0.059}{n} \log [\text{Zn}^{+2}]$$

ويلاحظ أن عندما يكون تركيز أيونات الخارصين مساوياً للوحدة فإن المعادلة تصبح :

$$E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = E^{\circ}_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}$$

وهو جهد الاختزال القياسي لقطب الخارصين معروف سابقاً .

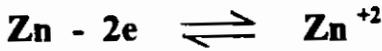
خلية التركيز : Concentration Cell

لقد تبين أن جهد الاختزال لقطب ما يعتمد علي تركيز الأيونات في المحلول ، ويزداد بزيادة التركيز ، وعند وصل مثل هذه الأقطاب في دائرة كهربائية نجد أن هناك فرقاً في الجهد يؤدي إلي سريان الالكترونات من نصف الخلية الأقل تركيزاً إلي النصف الأكثر تركيزاً ، حتى يتساوى تركيز الأيونات في محلول أنصاف الخلية . وتعرف مثل هذه الخلية بخلية التركيز .

التفاعل في نصف الخلية الأكثر تركيزاً (اختزال)



التفاعل في نصف الخلية الأقل تركيزاً (أكسدة)



جهد الخلية = جهد اختزال القطب الموجب - جهد اختزال القطب السالب .

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{conc.}} - E_{\text{dil}}$$

وبتطبيق معادلة نرنست :

$$E_{\text{conc.}} = E^{\circ} + \frac{0.059}{2} \log [\text{Zn}^{+2} \text{ conc.}]$$

$$E_{\text{dil}} = E^{\circ} + \frac{0.059}{2} \log [\text{Zn}^{+2} \text{ dil}]$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{conc.}} - E_{\text{dil}}$$

$$= \frac{0.059}{2} \log [\text{Zn}^{+2} \text{ conc.}] - 0.059 \log [\text{Zn}^{+2} \text{ dil}]$$

$$= \frac{0.059}{2} \log \frac{[Zn^{+2} conc.]}{[Zn^{+2} dil]}$$

ويمكن تعميم النتيجة واستنتاج صيغة عامة لحساب جهد خلية التركيز لفلز ما مغموس في أحد أملاحه الذائبة علي النحو التالي :

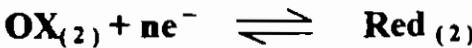
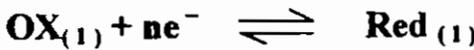
$$E_{cell} = \frac{0.059}{2} \log \frac{[M^{+n}] conc.}{[M^{+n}] dil.}$$

العلاقة بين الجهد القياسي (E°) وثابت الاتزان (Kqe) :

يمكن استنتاج العلاقة بين الجهد القياسي (E°) وثابت الاتزان (Keq) علي أساس معادلة التأكسد والاختزال العامة التالية :



وتفيد هذه المعادلة أن المتفاعل الأول في حالة تأكسده (OX₍₁₎) يتفاعل مع الحالة المختزلة للمتفاعل الثاني (Red₍₂₎) ليعطي الحالة المختزلة للمتفاعل الأول (Red₍₁₎) والحالة المؤكسدة للمتفاعل الثاني (OX₍₂₎) وتفاعلا نصفي الخلية هما :



وبتطبيق معادلة نرنست علي تفاعلات أنصاف الخلية عند 25 ° م

$$E_{(1)} = E^{\circ}_{(1)} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX_{(1)}]}{[Red_{(1)})}$$

$$E_{(2)} = E^{\circ}_{(2)} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX_{(2)}]}{[Red_{(2)})}$$

وفي تفاعلات الأكسدة والاختزال فإن الاتزان الكيميائي يصحبه اتزان كهربائي ؛ أي أن جهد نصف خلية التأكسد يساوي جهد نصف خلية الاختزال .

$$E_{(1)} = E_{(2)}$$

$$E^{\circ}_{(1)} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX_{(1)}]}{[Red_{(1)})} = E^{\circ}_{(2)} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX_{(2)}]}{[Red_{(2)})}$$

وبإعادة الترتيب نحصل علي :

$$E^{\circ}_{(1)} - E^{\circ}_{(2)} = \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX_{(2)}]}{[Red_{(2)})} \cdot \frac{[Red_{(1)})]}{[OX_{(1)})]}$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة فإن ثابت الاتزان يعطي بالعلاقة .

$$K_{eq} = \frac{[OX_{(2)}] [Red_{(1)})]}{[Red_{(2)})] [OX_{(1)})]}$$

وبالتعويض في المعادلة نحصل علي :

$$E^{\circ}_{(1)} - E^{\circ}_{(2)} = \frac{0.059}{n} \log K_{eq} .$$

وبإعادة ترتيب هذه المعادلة علماً بأن $0.059 = \frac{2.303 RT}{F}$ عند 25°م ؛ وبالحل ؛

لإيجاد قيمة K_{eq} نحصل علي

$$\text{Log } K_{\text{eq}} = \frac{2.303 RT}{F} (E^{\circ}_{(1)} - E^{\circ}_{(2)})$$

$$\text{Log } K_{\text{eq}} = \frac{nF E^{\circ} \text{ cell}}{2.303 RT} \quad \text{أو}$$

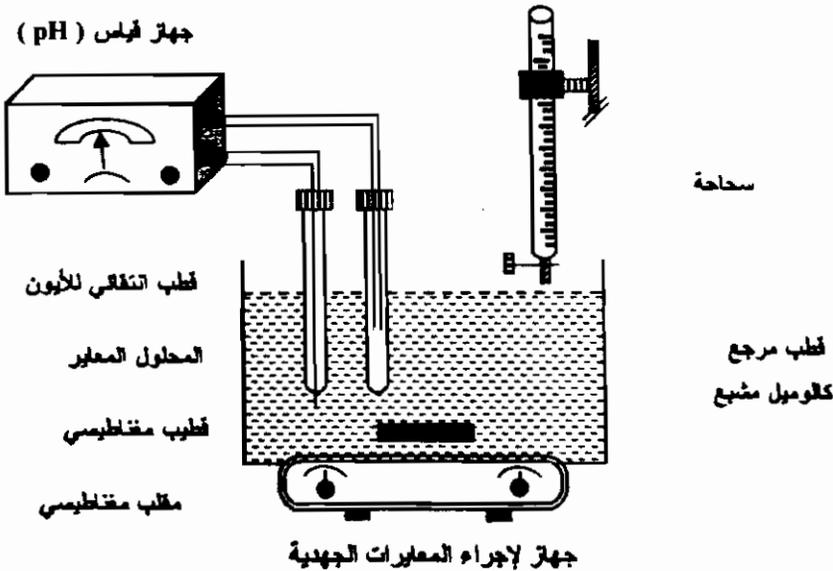
حيث أن

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{R}} - E^{\circ}_{\text{L}}$$

وعليه يمكن حساب ثابت الاتزان لتفاعل الخلية بمعرفة جهدها القياسي تذكر أن قيمة K_{eq} يجب أن تساوي الوحدة أو تكون أكبر منها ؛ لكي يكون التفاعل تلقائياً في الاتجاه المكتوب .

المعايرات الجهدية : Potentiometric Titrations

لقد ثبت أن القوة الدافعة الكهربائية لخلية ما دالة في التركيز الأيوني لمحلول . وبما أن عملية المعايرة تشمل علي تفاعلات أيونية ، وتغيرات في تراكيز المتفاعلات ، فلا بد أن يرافق عملية المعايرة تغيرات مماثلة في القوة الدافعة الكهربائية للخلية ، وهناك بعض تفاعلات المعايرة الهامة ، مثل معايرة الأحماض والقواعد ، ومعايرات الأكسدة والاختزال ومعايرات الترسيب ، ويمكن إجراء هذه المعايرات في جهاز كما بالشكل التالي :



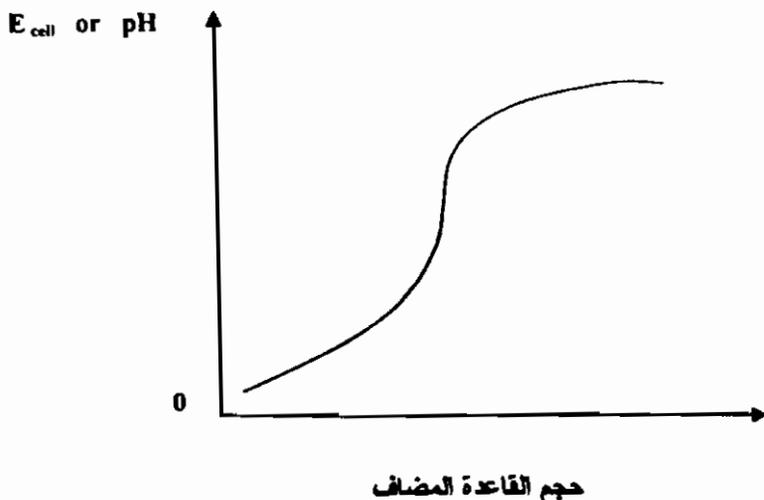
ويتكون من قطب مرجع مثل قطب الكالوميل المشبع وقطب انتقائي للأيون تحت الاختبار ، موصل بجهاز قياس فرق الجهد ، كجهاز قياس الرقم الهيدروجيني ، ويوضع القطبان في ورق يحتوي علي المحلول المعايير ويقلب باستخدام مقلب مغناطيسي ، ويضاف المحلول الثاني تدريجياً باستخدام سحاحة مناسبة ، ويقاس فرق جهد الخلية بعد كل إضافة .

معايرة حمض بقاعدة :

تجري المعايرة باستخدام خلية تتكون من قطب الكالوميل المشبع كمرجع ، وقطب الزجاج ، وجهد هذه الخلية يعطي بالعلاقة :

$$E_{\text{cell}} = K + 0.059 \text{ pH}$$

حيث K مقدار ثابت يعتمد علي القطب المرجع ، وجهد التقاء السوائل في الخلية ، ويمكن تحديد قيمته بقياس القوة الدافعة للخلية ، باستخدام محلول منظم ذي رقم هيدروجيني معلوم ، ويرسم العلاقة بين E_{cell} أو pH مقابل حجم القاعدة المضافة نحصل علي منحنى ، كالمبين في الشكل :



ومن الجدير بالذكر أنه يمكن استخدام هذه الطريقة لحساب ثابت التأيين لحمض ضعيف أو لقاعدة ضعيفة .

ويتطبيق معادلة نرنست علي هذه الخلية واستخدام التركيزات بدلاً من الفعاليات

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ref}} - (E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]})$$

عند البداية : يحتوي المحلول علي مللي مكافئ من أيونات الحديدوز فقط Fe^{+2} أما تركيزات أيونات الحديدك - إن وجدت - فمقدارها مهمل ؛ ولذلك لا يوجد فرق جهد ذي أهمية .

بعد إضافة 5 مل من محلول السيريك (Ce^{+4}) تتفاعل أيونات السيريك مع الحديدوز تفاعلاً تاماً ، وتتحول إلي سيروز محولة مقدراً مكافئاً من الحديدوز إلي حديدك . ويصبح تركيز الأيونات في المحلول كالآتي :

$$[\text{Fe}^{+3}] = [\text{Ce}^{+3}] = \frac{5 \times 0.1}{55} \approx \frac{0.5}{55}$$

$$\text{Ce}^{+4} \approx 0.0$$

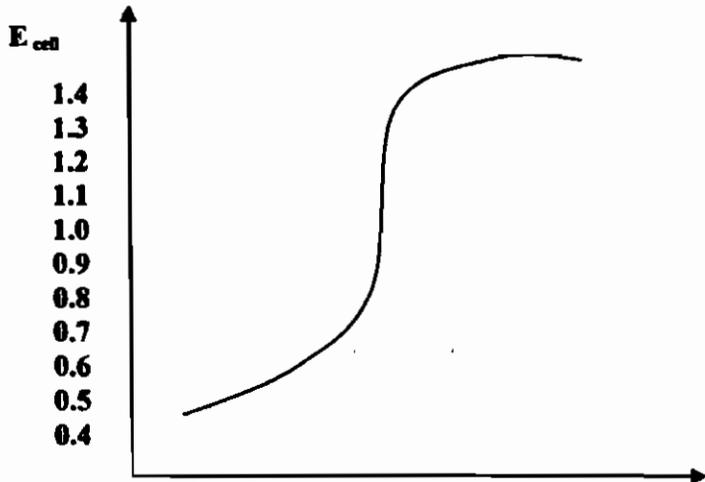
$$[\text{Fe}^{+2}] = \frac{5 \times 0.1 - 5 \times 0.1}{55} \approx \frac{4.5}{55}$$

$$E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^{+3} = E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^{\circ} + 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]}$$

$$= 0.77 + 0.059 \log \frac{0.5/55}{4.5/55}$$

$$= 0.174 \text{ V}$$

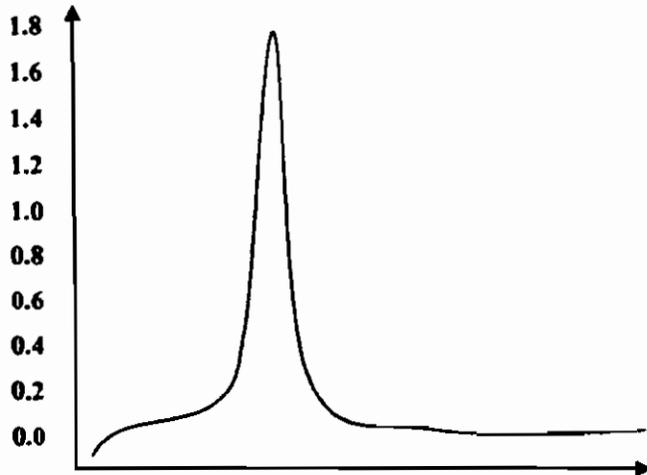
والشكلين التاليين يوضحان ذلك :



حجم Ce^{4+} المضاف الي 50 مل من 0.1 مولارا (Fe^{2+})

منحني معايرة تفاعل أكسدة واختزال لقياس فرق الجهد

$\Delta E / \Delta V$



حجم Ce^{4+} المضاف الي 50 مل من 0.1 مولارا (Fe^{2+})

المشتقة الأولى لمعايرة تفاعل أكسدة واختزال لقياس فرق الجهد

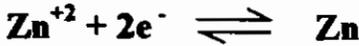
أمثلة محلولة

مثال (1)

احسب جهد الاختزال لقطب الخارصين عند التركيزات التالية :
 1M , 0.1M , 0.01M .
 علماً بأن جهد الاختزال القياسي (- 0.76 V) .

الحل :

تفاعل الاختزال الحادث هو :



بتطبيق معادلة نرنست :

$$E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = E^{\circ}_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} + \frac{0.059}{2} \log [\text{Zn}^{+2}]$$

عند تركيز 0.01 M فإن جهد الاختزال الفعلي هو :

$$\begin{aligned} E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} &= -0.76 + \frac{0.059}{2} \log 0.01 \\ &= -0.76 + \frac{0.059}{2} \log 10^{-2} \\ &= -0.76 + \frac{0.059}{2} (-2) \\ &= -0.82 \text{ volt} \end{aligned}$$

عند تركيز 0.1 M فإن جهد الاختزال الفعلي هو :

$$E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = -0.76 + \frac{0.059}{2} \log 10^{-1}$$

$$= -0.76 - 0.0295$$

$$= -0.79 \text{ volt}$$

وبالمثل عند تركيز 1 M فإن جهد الاختزال الفعلي ليساوي جهد الاختزال القياسي - 0.76 فولتاً .

مثال (2)

احسب تركيز أيونات الفضة في النصف المجهول من الخلية التالية :



كي يكون فرق جهد الخلية 0.059 فولت .

الحل :

لتطبيق المعادلة مع ملاحظة أن $n = 1$

$$0.059 = \frac{0.059}{1} \log \frac{0.01}{[\text{Ag}^+]_{\text{unknown}}}$$

$$\log \frac{0.01}{[\text{Ag}^+]} = \frac{0.059}{0.059} = 1$$

$$\log 10^{-2} - \log [\text{Ag}^+] = 1$$

$$-2 - \log [\text{Ag}^+] = 1$$

$$\therefore \log [\text{Ag}^+] = -3$$

$$\therefore [\text{Ag}^+]_{\text{unknown}} = 10^{-3} \text{ mole / L}$$

مثال (3)

احسب ثابت الاتزان لتفاعل الخلية :



عند 25 ° م علماً بأن جهدها القياسي هو 1.10 فولتاً

الحل :

من معادلة التفاعل فإن $n = 2$
وبتطبيق المعادلة ينتج أن

$$\text{Log } K_{\text{eq}} = \frac{2}{0.059} \times 1.1$$

$$\therefore \log K_{\text{eq}} = 37.288$$

$$\therefore K_{\text{eq}} = 1.94 \times 10^{37}$$

مثال (4)

باستخدام جهود الاختزال القياسية . احسب قيمة ثابت الاتزان عند 25 ° م للتفاعل التالي :



ثم حدد إمكانية حدوث هذا التفاعل تلقائياً ؟

الحل :

بكتابة نصفي التفاعل والاستعانة بجدول جهود الاختزال نجد :

اختزال :



تأكسد :



وبتطبيق المعادلة والتعويض عن قيمة $n = 2$ نجد :

$$\text{Log Keq} = \frac{2}{0.059} (0.86 - 0.54) = 10.847$$

$$\text{Keq} = 7.03 \times 10^{10}$$

وبما أن قيمة ثابت الاتزان أكثر من الوحدة ؛ فإن هذا التفاعل التلقائي في الاتجاه المكتوب .

مثال (5)

احسب القوة الدافعة الكهربية للخلية التالية عند درجة 30 °م والتركيزات المبينة علماً بأن جهدها القياسي هو 1.10 فولتاً .



الحل :

تفاعل الخلية كما هي ممثلة أعلاه هو :



والتركيزات المبينة هي : 1 0.1 M 1 0.5 M

وبتطبيق معادلة نرنست علي هذا التفاعل

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{[\text{Zn}^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}]}$$

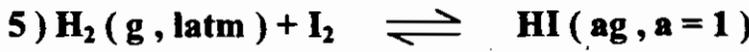
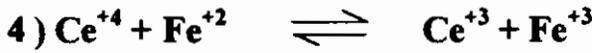
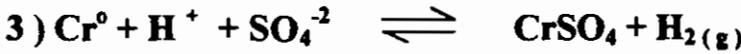
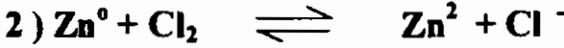
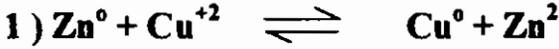
$$E_{\text{cell}} = 1.1 \text{ V} - \frac{2.303 \times 8.314 \times (273 + 30)}{2 \times 96500} \log \frac{0.5}{0.1}$$

$$E_{\text{cell}} = 1.1 \text{ V} - 0.02 \text{ V} = 1.08 \text{ V}$$

نلاحظ أن جهد الخلية عند هذه الظروف أقل من جهدها القياسي ، ويرجع ذلك للاختلاف في التركيز ودرجة الحرارة .

" الأسئلة "

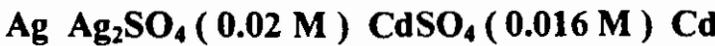
1- أكتب التفاعلات التالية علي هيئة خلايا كهروكيميائية :



2- اكتب التفاعلات التي تحدث عند أقطاب الخلايا الكهروكيميائية التالية وكذلك التفاعل الإجمالي للخلية :



3- علي افتراض أن جهد نصفى الخلية التالية :



تساوي $E^0_{\text{Cd} / \text{Cd}^{++}} = 0.4$ فولت

$E^0_{\text{Ag} / \text{Ag}^+} = -0.8$ فولت

اكتب معادلات التفاعل الحاصلة عند القطبين واحسب جهد الخلية عند 25 ° م ، ثم

احسب ثابت الاتزان للتفاعل :



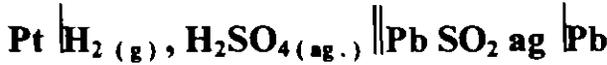
4- إذا كانت القوة الدافعة الكهربائية لخلية تتكون من قطبي هيدروجين هي 0.046 فولت عند درجة 25 ° م . فإن علم أن ضغط الهيدروجين عند أحد الأقطاب هو 10 ضغط جوي . احسب ضغط الهيدروجين عند القطب الآخر .

5- احسب القوة الدافعة الكهربائية للخلية التالية :



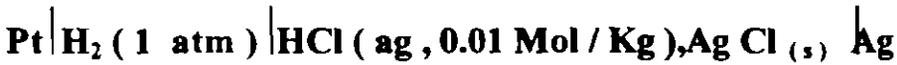
بافتراض أن $K_{sp} (\text{AgCl}) = 1.5 \times 10^{-10}$ عند 25 ° م ومعامل الفعالية للمحاليل (0.1 مولار) لكل من KCl , AgNO_3 هو 0.73 ، 0.77 علي التوالي .

6- إذا علم أن القوة الدافعة الكهربائية للخليتين التاليتين :



تساوي 0.126 ، 0.35 فولت علي التوالي عند 25 ° م . احسب حاصل الإذابة لكبريتات الرصاص .

7- إذا علم أن القوة الدافعة الكهربائية للخلية :



هي 0.464 فولت عند درجة 25 ° م . احسب قيمة الرقم الهيدروجيني لمحلول حامض الهيدروكلوريك علماً بأن $E^\circ_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0.2224$ فولت .

المراجع

أسس الكيمياء التحليلية أ.د. محمد مجدي عبد الله واصل