

تجارب في الكيمياء التحليلية

(التحليل الكمي المجمي والوزني)

تأليف

م. مسعود فرج أبوستة

كلية العلوم الهندسية والتكنولوجية / قسم علوم البيئة

مراجعة

د. محمد ميمون

كلية العلوم / جامعة سوها

قسم الكيمياء



قائمة المحتويات

الصفحة	الموضوع
	الباب الاول
8	مقدمة عن الكيماء التحليلية
9	تحوطات الأمان والسلامة داخل المعمل.
10	الأساليب المتبعة في إجراء التجارب العلمية في المعمل
10	محاليل الإسعافات الأولية في المعمل
11	الأجهزة والأدوات الزجاجية المستخدمة في معمل الكيماء التحليلية الكمية
22	تعريف الأحماض والقواعد وفق نظرية اريهينوس، لويس، برونشت ولورى
23	ثابت التأين أو التفكك للأحماض والقواعد وثابت تأين الماء
25	العلاقة بين ثابت تأين الحمض وثابت تأين القاعدة
26	حساب الرقم البيدروجيني (pH) لمحاليل الأحماض والقواعد
27	أمثلة محلولة
30	أسئلة على الباب الاول
	الباب الثاني
32	التحليل الكمي الحجمي
32	العمليات الحسابية في التحليل الكمي الحجمي
39	بعض الأمثلة محلولة علي حسابات النسبة المئوية
40	الأوزان المكافئة والأوزان الجزئية للمواد الكيميائية
45	المحاليل القياسية
48	امثلة لتحضير بعض المحاليل القياسية
57	التفاعلات الكيميائية في التحليل الكمي الحجمي
57	أقسام ومبادئ التحليل الكمي الحجمي
58	تصنيف المعايرات الحجمية
59	الأدلة المستعملة في معايرات الحموضة والقلوية ونظرية عملها
60	نظرية عمل الأدلة
67	منحنيات معايرة الحموضة والقلوية
71	تطبيقات عملية على معايرات التعادل (التجارب العملية)
87	امثلة محلولة علي معايرات التعادل
90	أسئلة ومسائل علي الباب الثاني

	تعريف تفاعلات الأكسدة والاختزال.
93	العوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة
94	موازنة معادلات التأكسد والاختزال
95	رقم الأكسدة
96	منحنيات معايرة التأكسد والاختزال
100	تعين نقطة النهاية في معايرات الأكسدة والاختزال
103	ميكانيكية عمل أدلة الأكسدة والاختزال
105	أهم العوامل المؤكسدة
107	طرق المعايرات اليودية أو اليودمتيرية
113	معايرة كارل فشر
115	تنظيم حالة التأكسد
115	أهم العوامل المختزلة
116	المختزلات الفلزية
117	معاييرات مختلفة أخرى
119	تطبيقات عملية على معايرات الأكسدة الاختزال
120	أمثلة محلولة على معايرات الأكسدة الاختزال
133	اسئلة على الباب الثالث
	الباب الرابع
138	تعريف معايرات الترسيب
138	تفاعلات الترسيب
139	الطرق المستخدمة في معايرات الترسيب
141	تحديد نقطة التكافؤ في معايرات الترسيب
145	ميكانيكية عمل الدليل في معايرات الترسيب
145	منحنيات معايرات الترسيب
148	تطبيقات عملية على معايرات الترسيب
156	أمثلة محلولة
158	أسئلة على الباب الرابع

الصفحة	الموضوع
	الباب الخامس
161	فكرة عامة عن تكوين الايونات المعقدة
162	ثابت الاستقرار
163	تقاعلات تكوين المعقّدات
163	معاييرات تكوين المعقّدات
164	المبادئ الأساسية لمعاييرات تكوين المعقّدات
166	طرق معايرات تكوين المعقّدات بـاستخدام EDTA ك محلول قياسي
168	تحديد نقطة النهاية في معايرات تكوين
172	منحنيات معايرات تكوين المعقّدات
176	تطبيقات عملية على معايرات تكوين المعقّدات
187	أمثلة محلولة
190	أسئلة على الباب الخامس
	الباب السادس
192	تعريف التحليل الكمي الوزني
192	عيوب التحليل الكمي الوزني
193	ميكانيكية الترسيب
194	بعض العوامل التي تؤثر في عملية الترسيب
195	خطوات التحليل الكمي الوزني
198	العمليات الحسابات في التحليل الكمي الوزني
199	أمثلة محلولة
201	تطبيقات على التحليل الكمي الوزني
205	تطبيقات عملية على التحليل الكمي الوزني
219	أسئلة على لباب السادس

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
نَحْنُ عَلَيْكُم مَّا حَسِبْتُمْ وَمَا كُنْتُمْ تَحْسِبُونَ

وَقَدْ أَعْلَمُ بِأَعْمَالِكُمْ فَإِنَّمَا يَرَى الْجَاهِلُونَ
أَنَّمَا يَعْمَلُونَ لِمَنْ يَرَوْنَهُ وَمَا يَرَوْنَ مِنْ نَوْمٍ

جَهَنَّمُ أَنَّمَا يَعْرِفُهُمُ الْعَذَابُ
صَرَاطُكُمْ شَرَاطُكُمْ وَمَا يَعْرِفُونَ

الأهداف

إِلَيْكُمُ الْكَبِيرَيْمَينَ، وَإِلَيْكُمُ الْخَيْرَيْتَيْ
وَالْخَوَانِيْيَ، وَإِلَيْكُمُ الْأَسَانِدَيْتَيْ بِجَامِعَةِ سُبْحَانِ
شَيْمِ الْكَبِيرِيْمَادِيْ، وَإِلَيْكُمُ الْأَصْدِقَاتِيْبِ خَاصَتِيْ
مُهْنِدِسِيْيِنِ الْعَامِلِيِّ بِكَلِيْيَةِ الْعِلُومِ الْهَنْدِسِيِّيِّةِ
وَالْتَّقْنِيْيَةِ، اِبْرَاكِ، إِلَيْكُمُ الْظَّالِيْبِيِّ وَظَالِيْبَاتِ كَلِيْيَةِ
الْعِلُومِ الْهَنْدِسِيِّيِّةِ وَالْتَّقْنِيْيَةِ، اِبْرَاكِ، وَإِلَيْكُمُ الْظَّالِيْبِيِّ
ظَالِيْبَاتِ الْعِلُومِ، أَهْدِيُ لَهُنْرَةَ جَهْدِكُمْ هَذَا الْعَمَلِ

المُنْهَاضُع

المؤلف: مُهْنِدِسِ مُسْعُودِ اِبْوَسْتَةِ

المقدمة

بسم الله الرحمن الرحيم.....والصلة السلام علي أشرف الأنبياء والمرسلين سيدنا وحبيبنا محمد صلى الله عليه وسلم.

أشرف بتقديم هذا العمل البسيط المتواضع لطلبة وطالبات السنة أولي في الجامعات والمعاهد العليا الدارسي لمنهج الكيمياء التحليلية الكمية ومهندسين المعامل الجامعية ومعامل التحليل المختلفة.

ولقد حاولت في هذا الكتاب التركيز على تبسيط العمليات الحسابية الكمية في التحليل الكمي الحجمي والتحليل الكمي الوزني فقد وضعت بعض الأمثلة المحلولة علي ذلك، بالإضافة إلي طرق تحضير المحاليل القياسية من المواد الكيميائية الصلبة والسائلة والتي تعتبر هي العامل الحاسم والأساسي في نجاح عمليات التحليل الكمي الحجمي والوزني في معامل التحليل المختلفة فقد عملت علي وضع بعض أساسيات الهمامة والبساطة في طرق التحضير والتي تعمل علي توفير الوقت في تحضير المحاليل القياسية وتمثل هذه الأساسيات في بعض المعادلات البسيطة والسهلة والتي تستخدم في تحضير المحاليل القياسية داخل المعامل.

فقد تناولت في هذا الكتاب شرح وتوضيح طرق المعاييرات الحجمية الكمية وطرق تطبيقها عملياً مع إعطاء بعض التجارب العملية البسيطة علي كل نوع من أنواع المعاييرات الحجمية وقد تم اختيار هذه التجارب لعدة اعتبارات ، منها أهمية هذه التجارب في بعض التحاليل الكيميائية المهمة مثل تحليل مياه الشرب وتعيين تراكيز بعض الأيونات والكاتيونات في المحاليل المائية ، سهولة تطبيقها ، وأدوات الالزمة لتطبيقها بسيطة ومتوفرة ، بالإضافة إلي إن هذه التجارب قليلة الخطورة

ويشمل هذا الكتاب ستة أبواب مع بعض الأشكال التوضيحية وبعض الجداول للثوابت المهمة لبعض المواد الكيميائية، فقد تمت الاستعانة ببعض المراجع العربية والاجنبية في ذلك.

وفي نهاية هذه المقدمة أقول لكم أني أتقبل أي نقد أو توجيه يهدف إلى مصلحة المسيرة العلمية والنهوض بها في بلادنا الحبيبة ، ونتمنى للجميع التوفيق والنجاح في هذا المجال.

كما إنني أتقدم بجزيل الشكر العميق والتقدير الكبير للكتور محمد ميمون المراجع ، وأ. د. الدكتور عبدالسلام محمد المثناني الذي أفادني بخبراته الكبير ولم يدخل وسعاً في مساعدتي وتوجيهه ، كما أتقدم بخالص الشكر للأستاذ محمد فرج أبوستة الذي عمل علي المراجعة اللغوية للكتاب ، و.م. طه الزائدي الذي ساهم وعمل علي تصميم الغلاف ، كما اتقدم بالشكر إلى مكتبة كلية العلوم الهندسية والتكنولوجيا - جامعة سوها ، والقائمين عليها ، ولا يفوتي إن أشكر كل من ساهم في طباعة هذا الكتاب
ونأمل أن يكون الله العلي القدير قد وفقنا في هذا العمل المتواضع للمساهمة في تطوير وتقدير العلوم في الوطن الحبيب ، والله ولـي التوفيق.

المؤلف: مسعود ابوستة

الباب الأول

مقدمة عن الكيمياء التحليلية

١.١.١. مقدمة عن الكيمياء التحليلية:

تعرف الكيمياء التحليلية بأنها فرع من فروع علم الكيمياء الذي يختص بالتعرف على العناصر المكونة للمادة الكيميائية وإمكانية تقديرها كمياً أو نوعياً، وللكيمياء التحليلية دورهام في الكثير من العلوم فهي لاغني عنها في علم الحياة إذ يستفاد منها في دراسة المواد الحية وعمليات التمثيل الغذائي وكذلك علم الطب فإن عملية تشخيص الامراض تستند على نتائج التحليلات اللازمة لذلك، ودور الكيمياء التحليلية في مجال الزراعة كبير واساسي، حيث إن تحليل مياه الرى لمعرفة مدى صلاحيتها ، وتحليل التربة الزراعية لمعرفة درجة خصوبتها هي الخطوة الاولى في النهوض بالزراعة، أما مايخص مجال البيئة فإن الكيمياء التحليلية تستخدم في قياس مدى تلوث الهواء ، والمياه ، وأهمية الكيمياء التحليلية تبرز في كثر من المجالات العلمية والبحثية وكما عملت الكيمياء التحليلية على حل كثير من المشاكل العلمية في مجالات العلوم المختلفة الأخرى مثل العلوم البايولوجية والصناعية ، ويمكن تقسيم الكيمياء التحليلية الى فرعين.

١.١.٢. الكيمياء التحليلية الوصفية أو النوعية:

ويختص هذا النوع بمعرفة نوع العناصر المكونة للمركب أو المادة الكيميائية وتبحث أيضاً في كيفية فصل العناصر أو المواد من المخلوطات والتعرف عليها وعلى الشقوق القاعدية والحمضية في مركب كيميائي، ويمكن أن يتم ذلك عن طريق الحواس ، أو الخواص الفيزيائية أو عن طريق بعض الطرق الكيميائية مثل الترشيح والترسيب.

١.١.٣ . الكيمياء التحليلية الكمية:

هوفرع من فروع الكيمياء التحليلية يختص بالتقدير الكمي للعناصر ، والشقوق الحمضية والقاعدية أوالمركبات الموجودة في عينة ما وذلك عن طريق تقدير نسبة هذه العناصرأو الشقوق أوالمركبات ، ويتم تقدير المركب تقديراً كمياً على صورة مركب بأكمله أو على صورة أحد نواتج تفاعله أو لحدى نواتج تفاعله ، فمثلاً يمكن تقدير المركبات التي تحتوي الفوسفور مثل فوسفات البوتاسيوم على هيئة نسبة مئوية للفوسفورأونسبة مئوية لخامس أكسيد الفوسفورأو على هيئة فوسفات البوتاسيوم وذلك عند تطبيق تقنيات التحليل الكمي الوزني، (الترسيب) ، كذلك يمكن التعرف على كمية مادة ما وتعيين تركيزها فى محلول مادة معينة عن طريق معايرتها بواسطة محلول مادة قياسية ، ويتم ذلك بتطبيق تقنيات التحليل الكمي الحجمي (المعاييرة) ، ومن خلال ذلك يمكن تصنيف الكيمياء التحليلية الكمية إلى التحليل الكمي الحجمي، والتحليل الكمي الوزني ، وهذا الكتاب يوضح أساس الكيمياء التحليلية الكمية المعملية حيث سنتناول طرق التحليل الكمي الحجمي (المعاييرات) ، وتطبيقاته العملية ، وطرق التحليل الكمي الوزني وتطبيقاته العملية مع أعطاء بعض الأمثلة والتجارب العملية علي ذلك.

2.1. تحوطات الأمان والسلامة داخل المعمل:

- ألا يلام بتحوطات الأمان والسلامة داخل المعمل من لأمور المهمة الواجب مراعاتها فيجب مراعات التالي:
- 1 . لبس معطف المعمل LabCoat ، وإن يكون لونه أبيض ، والتثديد على الطلبة لبس المعطف قبل دخول المعمل.
 - 2 . عدم العبت بالمواد الكيميائية وإضافتها إلى بعضها بعضٌ لا بدرأة مسبقة وحضور مختص كمشرف المعمل
 - 3 . التعامل مع المحاليل المركزة والمواد السامة بحذر وحرص شديد
 - 4 . لا يتم استعمال الماصة بالفم في نقل محاليل الأحماض والقواعد المركزية ومحاليل المواد السامة ، يتم نقل هذه المحاليل باستخدام الماصة الآلية أو باستخدام المخلخل المطاطي.
 - 5 . يمنع الأكل والشرب والتدخين داخل المعمل.
 - 6 . يجب عند أجراء تفاعل أو التعامل مع مواد ينتج عنها أبخرة ذات رائحة نفاذة أن تجر آى في خزانة سحب الغازات (دولاب الغازات).
 - 7 . أن تكون إضاءة المعمل وتهويته جيدة مع توفر ساحبات الهواء (الشفاطة) ، لتخلص من بعض الأبخرة المتسرية من خزانة سحب الغازات.
 - 8 . إعادة أغطية جميع الزجاجات المستخدمة ووضعها في المكان المخصص لها بعد الاستعمال مباشرة.
 - 9 . عند استعمال المواد الكيميائية يتم استعمال أقل كمية ممكنة ، ولا يتم إرجاع المتبقى إلى الزجاجة الأصلية.
 - 10 . عند تخفيف الأحماض المركزية يجب إضافة الحمض إلى الماء وليس العكس على أن تتم الإضافة ببطء وتدرجياً مع التحريك المستمر.
 - 11 . أن تكون المياه الجارية في المعمل متوفرة باستمرار وبتدفق قوي.
 - 12 . لا يتم لبس الأحذية المفتوحة في المعمل للمحافظة على الرجلين عند سقوط مواد كاوية أو حارقة.
 - 13 . تناول الأدوات الزجاجية بحذر حتى لا تكسر للمحافظة عليها وحتى لا تسبب جروح.
 - 14 . الحذر الشديد عند استعمال الماصة بالفم في نقل المحاليل ، وعليه يجب التأكد أن طرف الماصة مغمور في محلول عميق كافي قبل بدء سحب محلول بالفم.
 - 15 . الغسل جيداً بالماء والصابون عند سقوط أي مادة كيميائية على الجسم وغسل اليدين جيداً بالماء الجاري والصابون بعد الإنتهاء من العمل.
 - 16 . المحافظة على نظافة المعمل ، والتأكد دائماً من قفل صنبور المياه والغاز ومفاتيح التيار الكهربائي.
 - 17 . إبلاغ مدرب المعمل عن أي خطأ يحدث أثناء التطبيقات العملية أو عند حدوث أي حادث أو أي إصابة للطالب في المعمل.

3.1. الأساليب المتبعة في إجراء التجارب العلمية في المعمل:

الهدف الأساسي من التجارب العلمية هو التعريف بالأسلوب العلمي على التقنية الازمة لإجراء قياسات كيميائية كمية ناجحة فإن إتباع الأساليب المعملية تعد أساسا لنواحي عملية متعددة ، هذا ومن المهم محاولة ربط التجارب بالمبادئ العملية الأساسية حتى يتم فهم التجارب وبالتالي ومحاولات التفسير المنطقي يمكن التحقق من أهمية كل خطوة من خطوات التجربة ومدى أهميتها في عملية القياس والتقدير الكمي ، وال نقاط التالية توضح أهم الأساليب المتتبعة في إجراء التجارب المعملية:

- 1 . المحافظة على مكان العمل نظيفاً ومرتبأ ، ويجب أن يستغل وقت المعمل بكفاءة إذ يجب قراءة كل من طريقة التجربة والمبادئ الأساسية لها قبل دخول المعمل ، وكذلك يجب ترتيب ما سيتم عمله قبل أداء العمل وليس أثناء العمل.
 - 2 . التأكد من وصحة القياس والدقة والتقليل من الأخطاء ممكناً ، وذلك بتكرار التجربة أكثر من مرة
 - 3 . فهم خطوات التجربة والثانية في إجراء التجربة ويتم ذلك وبنسبتها وتطبيقاتها بصورة جيدة.
 - 4 . الاهتمام بكراسة المحاضرات العملية إذا أنها السجل لنتائج التجربة التي يمكن الرجوع إليها عند الحاجة.
 - 5 . للذرا واليقظة لأى حالة طارئة رغم أن جميع التجارب في التحليل الكمي الحجمي والكمي الوزني آمنة إذا تمت بالشكل المناسب وحسب الخطوات إلا إن احتمال الحوادث يظل قائما ولا يجعل الاهتمام سبباً في الحوادث.
 - 6 . في حالة تحضير المحاليل القياسية يجب مراعاة العلامة في الدورق القياسي ، فيجب إن يكون سطح محلول (أي يقعر السائل) منطبقاً تماماً على العلامة ، وهذا يحتاج إلى دقة عالية، حيث ويتم النظر في الدورق القياسي في مستوى أعلى بعد وضع الدورق على سطح مستوى
 - 7 . يجب التأكد من ذوبان المادة ذوباناً تماماً قبل نقلها إلى الدورق القياسي لاستكمال الحجم أثناء عملية التحضير للمحاليل القياسية
- #### 4.1. محاليل الإسعافات الأولية في المعمل:
- 1 . محلول البيكریونات الصوديوم المشبع:
يحضر بإذابة بيكریونات الصوديوم في كأس به 200 مل ماء مغلي وتستمر إضافة البيكریونات إلى الكأس حتى درجة التشبع ثم يترك محلول حتى يبرد في درجة حرارة الغرفة ، ثم يرشح محلول ويتم جمع الراشح في قنينة نظيفة ويستعمل هذا محلول ، عند استنشاق غاز Br_2 أو غاز Cl_2 تتم الغرغرة بمحلول البيكریونات المشبع.
 - 2 . محلول ملح الطعام NaCl يتم تحضيره بغلق حاوي 100 مل ماء مقطر في كأس سعته 500 مل ثم يذاب فيه من (1 . 2 جم) ملح كلوريد الصوديوم النقي يغطى محلول بقطن زجاجي وعندما يبرد ينقل إلى قنينة ويستعمل هذا محلول لغسل العين عند تعرضها لأبخرة مهيجة.
 - 3 . محلول ثانوي كرومات الصوديوم $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
يحضر بإذابة (25 جم) من المادة الصلبة في 500 مل ماء ويستعمل هذا محلول عند الإصابة

بالحروق الناتجة من الأحماض المركزة بعد الغسل جيداً بالماء.

4 . محلول كلوريد الأمونيوم NH_4Cl يحضر بإذابة (25 جم) ، من ملح كلوريد الأمونيوم في 500

مل من الماء ، ويستعمل هذا محلول لعلاج الحروق الناتجة من المواد القلوية

5 . محلول حمض البوريك H_3BO_3 يحضر بإذابة (2.5 جم) من المادة الصلبة في كأس به 250 مل

من الماء المقطر ويحفظ في قنينة زجاجية يستعمل هذا محلول في بعض حالات التسمم

بالإضافة للمحاليل السابقة ينصح بتوارد بعض الأغراض الأخرى للإسعافات الأولية مثل

(شاش معقم وضمادات قطنية ، قطارة ، بعض المواد المظهرة مثل ماء الأكسجين كحول

طبي والميكروكروم ، صبغة اليود ، جلسرين ، المقص ، الأشرطة الطبية اللاصقة).

5.1 . 1. الأجهزة والأدوات الزجاجية المستخدمة في معمل الكيمياء التحليلية الكمية:

إن إجراء التجارب المعملية يحتاج إلى أدوات وأجهزة معملية وذلك لغرض تحضير المحاليل القياسية و

الكاشف وغيرها من المحاليل الازمة لأجراء التجارب ، بالإضافة إلى الاحتياج إلى بعض الأجهزة مثل

الميزان وجهاز الماء المقطر ومقاييس الأس الهيدروجيني والمجفيفات ، وأفرن التجفيف ، أفران الترميد

1 . الأدوات الزجاجية: من أهم الأدوات الزجاجية المستخدمة في معمل الكيمياء التحليلية:

ـ الدوارق العيارية (الدوارق القياسية)

هي أووعية زجاجية لها قعر مستوي وشكل كمترى ينتهي برقبة طويلة ضيقة، وجعلت الرقبة ضيقة بحيث

تؤدي التغيرات الصغيرة في الحجم عند إضافة الماء ظهور ارتفاع كبير وملاحظ في سطح السائل ، وتوجد

العلامة حول عنق الدورق وهي عبارة عن خط محفور في العنق يدل على حجم الدورق وكما يوجد على

الدورق درجة حرارة معينة وهي عادة (20°C) ، وهي منقوش أيضاً على الدورق وتتوفر الدوارق العيارية أو

القياسية بسعات مختلفة من (500-5000 مل) ، وتجهز الدوارق القياسية بأغطية زجاجية أو أغطية من

البلاستيك ، الشكل (1 . 1 . 5) يوضح بعض انواع الدوارق القياسية



الشكل (1 . 1 . 5)

وعند تحضير المحاليل القياسية في الدوارق العيارية أو القياسية يجب مراعاة الآتي:

- غسل الدورق العياري بالماء المقطر عدة مرات ثم يجف في فرن التجفيف.
 - عند تحضير محلول قياس يجب أن يتم إذابة المادة في كأس أولاً ثم ينقل محلوله كمياً إلى الدورق القياسي
 - عدم تسخين المحاليل في الدورق القياسي لأي سبب
 - عدم تخزين المحاليل القياسية بعد تحضيرها في الدورق القياسية
- . المخابير المدرجة**

هي أوعية زجاجية اسطوانية الشكل مدرجة ومتوفرة بساعات مختلفة تتراوح ما بين (1 - 2000 مل) ، وتستعمل لنقل حجم معلوم ومحدد من المحاليل ولكن هذه المخابير ليست عالية الدقة لذلك لا تستخدم في الأعمال التي تتطلب درجة عالية من الدقة أو حتى درجة متوسطة من الدقة أنها هي أدوات قياس حجم تقريبية وهي تتقسم إلى نوعين منها المخابير ذات الأغطية أما النوع الآخر ينتهي بشكل مفتوح ومخرج ضيق للسائل والشكل (2 . 1 . 5) يوضح بعض أنواع المخابير المدرجة



الشكل(2 . 1 . 5)

. الكؤوس

تعتبر الكؤوس ذات المصبات الضيقة التي في نهاية الكأس أو ذات الشق الضيق هي مناسبة لجميع الأغراض وتصنع الكؤوس من زجاج البيركس (بوروسليكات) ، وهذا النوع من الزجاج هو زجاج مقاوم للحرارة ، وتتوفر الكؤوس بحجوم عديدة ولكن الأكثر استعمالاً هي الكؤوس التي سعتها تتراوح ما بين (25 - 800 مل) ، وتستعمل الكؤوس في نقل المحاليل وتذوب المواد الصلبة وتسخين المحاليل ولكن يجب أن يكون التسخين غير مباشر، كما موضح في الشكل (3 . 1 . 5)



الشكل (3 . 1 . 5)

. الدوارق المخروطية

يتم إجراء عملية المعايرة في دوارق خاصة يطلق عليها اسم الدوارق المخروطية، لأنها تأخذ الشكل المخروطي فهي ضيقة من الأعلى ومتسعة من القاع ، إن أكثر الدوارق المخروطية استعمالاً هي ذات السعات 100 مل إلى 800 مل وهي مناسبة لجميع أغراض الكيمياء التحليلية ، وهذه الدوارق لها عدة ميزات منها:

1 فتحة الدورق ضيقة ، مما يساعد على منع تأثير المحلول المعاير خارج الدورق إنشاء عملية الرج

2. ميل الجدران يمنع التصاق قطرات المحلول عليها وبالتالي يساعد على سرعة حركة المحلول على الجدار ، مما يساعد على حدوث التفاعل بسرعة دون إن تتأثر ضروف التجربة بأى مؤثرات و الشكل رقم (4 . 1 . 5) يوضح بعض أنواع الدوارق المخروطية



الشكل (4 . 1 . 5)

. الأقماع

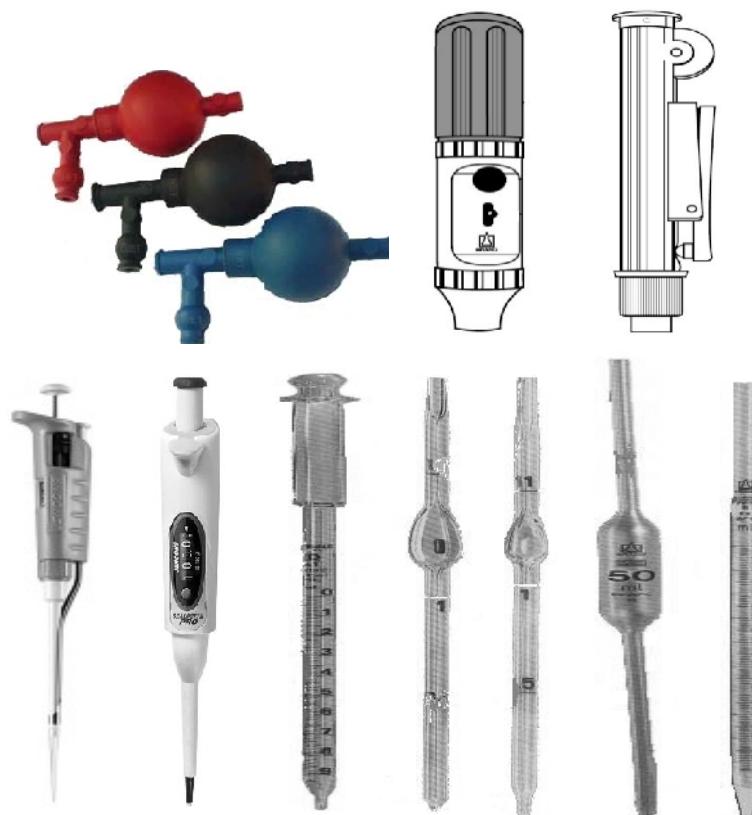
ويمكن أن تقسم إلى عدة أنواع ، أقماع الفصل ، وأقماع عادية ، وأقماع بوخنر ، وتستخدم أقماع الفصل في عملية الاستخلاص لفصل سائلتين أو أكثر وتنتم هذه العملية في الغالب باستخدام المذيبات العضوية ، أما بالنسبة للأقماع العادية فهي تستخدم في عملية الترشيح العادي ، عن طريق أوراق الترشيح التي تثبت داخل القمع العادي ، وأقماع بوخينر وهي أقماع بها ثقوب صغيرة ومصنوعة من الخزف ، وتستخدم في عملية الترشيح السريعة ولها دورق مخروطي خاص بها ، وعملية الترشيح تتم عن طريق شفط أو سحب الهواء منها و الشكل (5 . 1 . 5) يوضح بعض هذه الأنواع



الشكل (5 . 1 . 5)

. الماسفات

هي عبارة عن أنابيب زجاجية رفيعة مدرجة تستعمل لنقل حجم معلوم من السوائل كما تم تصميم بعضها لينقل حجم معلوم ثابت ويطلق عليها ماسنات قياسية أو حجمية ، ويمكن أن تقسم الماسنات إلى ماسنات يدوية و MASNAT AL-ALEYA ، وتتوفر الماسنات بحجم مختلف سواء اليدوية أو الآلية ويتراوح حجمها ما بين 1 مل إلى 500 مل في الماسنات اليدوية ومن 0.5 ميكرولتر إلى 5000 ميكرولتر في الماسنات الآلية ، وتستخدم الماسنات الآلية عادة في معمل المختبرات الطبية وفي بعض البحوث العلمية في معمل كيمياء التحليلية، والتطبيقات العلمية الدقيقة، والماسنات الآلية يستخدم فيها جهاز يعمل على سحب المحلول بدلاً من استخدام الفم في الماسنة اليدوية أو العادية ، يركب هذا الجهاز على الماسنة ، وتعتبر الماسنات بجميع أنواعها من أهم الأدوات الزجاجية البسيطة والأكثر استعمالاً في التحليل الكمي الحجمي ، ويمكن تقسيم الماسنات تبعاً لدققتها إلى ماسنات قياسية وهي عالية الدقة في نقل المحاليل ، ويشمل هذا النوع الماسنات الآلية، والماسنات التي تحتوي على انتفاخ في منتصفها ، والنوع الثاني هي الماسنات العادية ، وهي ماسنات لا تتوفر فيها الدقة العالية والشكل (6 . 1 . 5) يوضح بعض هذه أنواع



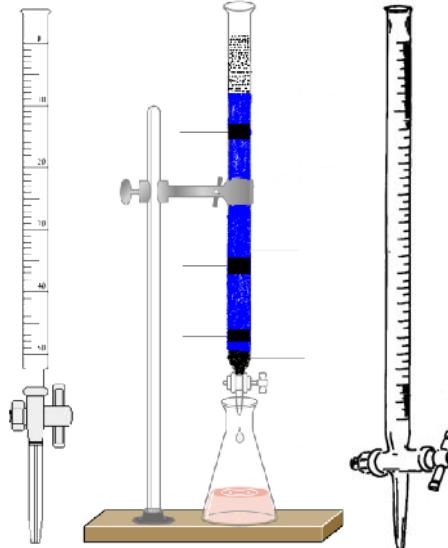
الشكل (5 . 1 . 6)

وعند استخدام الماسنات يجب مراعاة التالي:

- غسل الماصة بالماء العادي ثم الماء المقطر، ثم تغسل بال محلول المراد استخدامه.
- إن يكون طرف الماصة تحت سطح المحلول ، مع مراعات إن يكون شفط المحلول بحرص وحذر حتى لا يصل المحلول إلى الفم حتى ولو كان المحلول غير سام
- و عند الانتهاء من تفريغ الماصة يتبقى عادة جزء من المحلول قرب فوهة الماصة ، فيجب عدم النفح في الماصة مهما كانت الظروف إلا إذا كانت الماصة من النوع المسموح بالنفح فيه مع الاخذ في الاعتبار تأثير هواء الزفير على المحاليل المنقولة

. السحاحات

هي أنبوبة زجاجية طويلة قطرها ثابت ومدرجة وينتهي طرفها السلفي بصنبور، وأكثر السحاحات استخداماً هي ذات 25 مل ، 50 مل ، 100 مل ، وتعد السحاحات أهم الأدوات الزجاجية وأكثرها استعمالاً في التحليل الكمي الحجمي ، فتعتبر السحاحة هي الاداة الاولى في التطبيقات العملية للمعايرات أو التسخح، ويراعى دائماً فلزنة أو تشحيم الصنبور حتى يصبح سهل الحركة أثناء الفتح والغلق ، لأنه توجد بعض المحاليل وخاصة القاعدية التي تعمل طبقة ملحية تمنع الصنبور من الحركة ، يجب التأكد دائماً من عدم وجود فقاعات هوائية أسفل صنبور السحاحة عندما تكون مملوءة بالمحلول لأن وجود الفقاوة الهوائية يؤدي إلى خطأ في حساب حجم المحلول المستهلك من السحاحة عند التسخح أو المعايرة ، كما موضح في الشكل (7 . 1 . 5)



الشكل (7 . 1 . 5)

وعند استخدام السحاحة يجب مراعات الآتي:

- التأكد من نظافتها عن طريق غسلها جيداً بالماء العادي ثم الماء المقطر عدة مرات
- يجب التأكد من كفاءة عمل صمام الصنبور (يجب أن يكون سهل الحركة)
- يجب التأكد من تثبيت السحاحة بشكل صحيح أي إن تكون عمودية والتدرج مقابل للشخص
- يجب أن يتم ملء السحاحة بوضع قمع في أعلى السحاحة و التأكد من امتلاء الجزء تحت الصنبور

2 . أجهزة الماء المقطر والماء الحالي من الأيونات:

يعتبر جهاز تقطير الماء من أهم الأجهزة التي يجب إن تتوفر في معمل الكيمياء التحاليلية لأن جميع

التجارب التحليلية تتم بالماء المقطر وليس بالماء العادي ، بالإضافة لذلك يجب إن يكون هناك جهاز نزع الأيونات ، أوما يعرف بالجهاز الماء الخالي من الأيونات ، فهذا الجهاز يعمل على تحويل الماء المقطر إلى ماء خالي من الأيونات وهذا الجهاز مهم جداً في التقدير الكمي أثناء التقدير حتى لا يحدث خطأ ناتج من التداخل ، فالمحاليل القياسية التي تحضر لغرض البحث ولغرض التحليل الطبي تتم بواسطة الماء الخالي من الأيونات وهو أنقى أنواع الماء ، وبصورة عامة يفضل استخدام الماء الخالي من الأيونات في جميع التجارب ، والشكل (8 . 1 . 5) يوضح بعض أنواع من أجهزة الماء المقطر



الشكل (8 . 1 . 5)

3 . الموازين:

تعد الموازين من أهم الأجهزة المستخدمة في المعمل التحليلي بصورة يومية لأن الميزان هو الخطوة الأولى لتحضير المحاليل القياسية للمواد الصلبة ، وتقسام الموازين إلى عدة أنواع ، منها الموازين العادية والموازين الإلكترونية والموازين الكهربائية الحساسة التي تعطي دقة وزن عالية ، فهي تحتوي على أربعة أرقام عشرية والميزان المعياري ذو الكفة المفردة، إن أكثر الموازين المستخدمة في معمل التحليلية هو الميزان المعياري ذو الكفة المفردة والذي يمكن أن يزن من 0.01 جم إلى 3000 جم أو من 0.1 جم إلى 200 جم ، ويتميز الميزان ذو الكفة المفردة بالحساسية الثابتة ويعطى وزن المادة بسرعة كبيرة وسهولة التشغيل ، ونظرًا لأهمية الميزان فيجب على الطالب أن يتدرّب تدريجيًّا على تشغيل الميزان لأن دقة الوزن وصحّته تحدّد دقة المحتضر لأن في تحضير المحاليل القياسية مطلوب الدقة العالية في ذلك وبالرغم من دقة الموازين إلا أن توجد بعض الأخطاء الشائعة في الوزن والتي يجب الانتباٌ لها فنهاك أخطاء ناتجة من التشغيل وأخرى ناتجة من تراكم الغبار وأخطاء ناتجة من تأثير الهواء أثناء الوزن، فعليه يجب أن تخصص غرفة خاصة للميزان أو مكان مغلق داخل المعمل مخصص للميزان ، والشكل (9 . 1 . 5) يوضح بعض أنواع الموازين المستخدمة في المعامل



الشكل (٩ . ١ . ٥)

قواعد عامة لاستعمال الميزان:

1. يراعى أن يكون وضع الميزان في مكان ثابت بعيد عن التيارات الهوائية والحركة
2. لا توضع مواد ساخنة على الميزان
3. يجب إن توضع المواد الكيماوية في جفنة الوزن ولا توضع مباشراً على الميزان
4. تجنب تأثر أوسكب المواد الكيماوية أثناء الوزن على الميزان
5. تشغيل الميزان يجب إن يتم بعناية ولطف وخطوة خطوه بدون حركة عنيفة أو فجائحة

التدريب على استعمال الموازين

1. يتم التأكيدن وصول التيار الكهربائي للميزان
2. يجب التأكد من نظافة كفة الوزن ، ووضعها الصحيح وإن تكون مثبتة بشكل جيد
3. يتم تشغيل الميزان من مفتاح التشغيل ، والانتظار حتى ظهور الأرقام والتأكد بأن التدريج يشير إلى الصفر ، اذا لم يكن التدريج يشير الى الصفر يتم معايرة الميزان
4. يتم وضع جفنة الوزن على كفة الميزان ، وبعد ثبات الوزن يسجل الوزن بدقة تم يضاف إليه وزن العينة المطلوب
5. يتم وضع العينة بواسطة ناقلة الملح (الملعقة) في جفنة الوزن بكثيات صغيرة وعلى دفعات بحرص شديد ويستمر وضع العينة حتى الوصول إلى قيمة الوزن المطلوبة المحسوبة من الخطوة السابقة
6. يتم تكرار عملية وزن العينة ثلاثة مرات حتى ثبات الوزن ، ثم يؤخذ متوسط الوزن وتتبع هذه الخطوات في بعض أنواع من الموازين وفي بعض الموازين الاخر يتم الغاء وزن جفنة بتصرفير الميزان بعد وضع الجفنة مباشراً ويتم وضع ملح العينة في الجفنة بواسطة ناقلة الملح (الملعقة) بنفس الطريقة السابقة حتى نحصل على وزن العينة وهذا الوزن يعبر عن وزن العينة فقط من دون وزن الجفنة

4 . المجففات

وهي أوعية تهئي جواً خالياً من بخار الماء تصلح لتخزين العينات لفترات زمنية وذلك بعد تجفيفها في الفرن أو بعد حرقها أو ترميزها وتصنيع المجففات عادة من الزجاج وبها فراغ خاص لوضع المادة المجففة ، وهناك بعض أنواع من المجففات بها فتحة بغطائها تستخد لتفريغ الهواء والمجففات توفر مكان خالياً تماماً من

الرطوبة والهواء ، و الشكل رقم (10 . 1 . 5) يوضح بعض انواع المجففات والجدول ، وهناك مواد كيميائية خاصة تستعمل في هذه المجففات لامتصاص بخار الماء ، الجدول رقم (1 . 1 . 5) يوضح أهم هذه المواد



الشكل (5 . 1 . 10)

جدول (1 . 1 . 5) المواد المجففة المستخدمة في المجففات

الصيغة الكيميائية	المادة المجففة	الصيغة الكيميائية	المادة المجففة
CaSO_4	كبريتات الكالسيوم	CaCl_2	كلوريد الكالسيوم
H_2SO_4	حمض الكبرتيك المركز	CaO	أكسيد الكالسيوم
$(\text{SiO}_2)_x$	الهلام الرملي	NaOH	هيدروكسيد الصوديوم
P_2O_5	خامس أكسيد الفسفور	MgO	أكسيد الماغنيسيوم

5 . أفران التجفيف والترميم

هناك العديد من أنواع أفران التجفيف ، وذلك حسب تعدد أغراضها واستعمالاتها ويعتبر أفضلها ذلك الذي يتتألف من عدة أرفف، وتتراوح درجة الحرارة فيها من (50°C - 260°C) ، وتستخدم الأفران لتجفيف الرواسب ولطرد الرطوبة من المواد الكيميائية ، وتعتمد درجة الحرارة في الأفران على الشركة المصنعة والموديل ، ومعظم الرواسب فإن درجة الحرارة 110°C كافية لطرد الرطوبة والتجفيف وتزداد كفاءة الأفران إذا زوالت بمرόحة تعمل على توزيع الهواء وأخر التحسينات التي طرأت على الأفران حتى تجفيف الهواء قبل إدخاله إلى الفرن أو الأفران المركبة بها مضخات لطرد الهواء من داخل الفرن وتستخدم أفران التجفيف للأغراض التالية:

- 1 . تجفيف الأدوات الزجاجية والمعدنية التي لا تتأثر بدرجات الحرارة المرتفعة.
 - 2 . تستخدم في تجفيف الرواسب والمواد الكيميائية الصلبة والتخلص من الرطوبة.
 - 3 . تستخدم في عمليات التعقيم ، وذلك بالاعتماد على مبدأ سحب الماء من داخل الخلايا
- ويوجد نوع آخر من الأفران وهو أفران الحرق أو الترميد وهي عبارة عن أفران كهربائية مبطنة بطبقة حراري يتحمل درجات الحرارة العالية ، وتستخدم هذه الأفران في حرق أو ترميد الرواسب ودرجة حرارة هذه الأفران تتراوح ما بين 40°C إلى 1000°C وتستخدم هذه الأفران عادةً في التطبيقات العملية في التحليل الكمي الوزني ، والشكل (11 . 1 . 5) يوضح بعض أنواع هذه الأفران



الشكل (5 . 1 . 11)

6 . البوائق:

تستخدم البوائق لغرض تجفيف الرواسب أو الحرق أو الترميد بحيث يوضع فيها الراسب بعض الحصول عليه بعد انتهاء عملية الترسيب والترشيح ، للبوائق ميزة الوزن الثابت ضمن حدود أخطاء التجربة وتوجد البوائق بعدة أنواع حسب نوع المادة المصنعة منها فتوجد البوائق الزجاجية والبوائق الخزفية والبوائق المصنوعة من البلاتين والبوائق المصنوعة من الرصاص والنوعين الآخرين تتحمل درجات حرارة عالية تصل إلى 1000°C والشكل (5 . 1 . 12) يوضح أنواع هذه البوائق



الشكل (5 . 1 . 12)

7 . أجهزة التسخين

وتنقسم أجهزة التسخين إلى نوعين :

. أجهزة التسخين المباشر وهي موقد اللهب والموقد الكهربائية(الم BX-1000)

أجهزة التسخين غير المباشر وتشمل الحمامات المائية والرملية والحمامات الزيتية

موقد اللهب: تعتبر الموقد من أهم الأدوات التي يحتاجها فني معمل التحليلية من أهم أنواعها موقد بنزن وموقد ميكرو، ويستخدم موقد بنزن كمصدر للهب مباشر في التجارب التي تحتاج إلى تسخين ويمكن الحصول على درجة حرارة أقل من 600°C من موقد بنزن وهي درجات حرارة عالية نسبياً ، كما موضح في الشكل (5 . 1 . 13A) ، أما بالنسبة لموقد ميكرو فيتألف من رأس من البلاتين وبه نظام متعدد للأحتراق يسمح بتنظيم دخول الهواء والغاز مما يسمح بالحصول على درجات حرارة عالية تتراوح ما بين 1100°C والشكل (5 . 1 . 13B) يوضح شكل موقد ميكرو.



الشكل (5 . 1 . 13B)



الشكل (5 . 1 . 13A)

المسخنات الكهربائية: تستخدم هذه المسخنات لتسخين المواد التي لا يمكن تسخينها على اللهب مثل المواد القابلة للاشتعال كما تستخدم في التجارب التي تحتاج إلى تحكم في درجة الحرارة أي التي تحدد فيها درجة الحرارة اللازم للتسخين ، والشكل رقم (14 . 1 . 5) يوضح بعض أنواعها



الشكل (5 . 1 . 14)

أجهزة التسخين غير المباشر: تعتبر أجهزة التسخين غير المباشرة من الأجهزة التي لا يمكن الاستغناء عنها في معمل الكيمياء التحليلية الكمية ، فالحمامات المائية والزيتية والرمليّة تأخذ أشكالاً متعددة ، وذلك حسب الغرض المعدّ له ، والشكل (15 . 1 . 5) يوضح بعض أنواعها

الحمامات المائية الخاصة بتسخين الزجاجيات: عبارة عن إناء له غطاء مكون من عدة حلقات معدنية مفصولة عن بعضها بعض ، حتى يسهل تسخين الوعاء المراد تسخينه حسب قطره ، وعادة ما يعمل هذا الحمام بالطاقة الكهربائية ، أما النوع الآخر فهو عبارة عن حوض مائي به أسلاك تسخين كهربائية ومرروحة كهربائية لتوزيع الحرارة، ويحتوي على ترمومتراً للتحكم في درجة الحرارة ويفضل أن يستعمل فيه ماء مقطّر لمنع ترسب الأملاح.

الحمامات الزيتية: شبّهها بالحمامات المائية ويستعمل فيها زيت البرافين العديم اللون ، وذلك للحصول على درجات حرارة أعلى من 90°C ولا تتجاوز 200°C

الحمامات الرملية: فهي عبارة عن أيناء معدني يوضع به رمل ويستخدم عادة لتسخين المواد القابلة للاشتعال أو للتسخين البطيء والمركز



الشكل (5 . 1 . 15)

8 . أجهزة قياس الأُس الهيدروجيني:

مفهوم الأُس الهيدروجيني: يعبر عن نشاط وفعالية أيون الهيدروجين في المحاليل المائية ، أي إنه يعبر عن قوة تركيز أيون الهيدروجين أو ما يعرف بدرجة حموضة المحلول ويتراوح مدى الأُس الهيدروجيني للمحاليل من (1 - 14) فمدى pH للمحلول الحمضي من (7-1) ومدى pH للمحلول القاعدي (14-7) والمحلول المتعادل قيمته $pH=7$ ، ويعد جهاز pH من أهم الأجهزة التي تستخدم بشكل يومي في معمل الكيمياء التحليلية ، وذلك لأن قيم الأُس الهيدروجيني لوسط التفاعل أول المحاليل المدروسة مهمة جدا ولها تأثير مباشر في النتائج المعملية ويعتبر قياس قيمة pH للمحاليل الخاضعة للتحليل هي الخطوة الأولى في عملية التحليل عملياً فحمضية أو قلوية العينة هي التي تحدد الأسلوب اللازم إتباعه عملياً لتحليل العينة فجد في بعض الأحيان إن قيمة pH للعينة لا تتوافق الأسلوب المتبوع في التجربة لذلك يتم تعديلها تبعاً لشروط التجربة الشكل

(5 . 1 . 16)

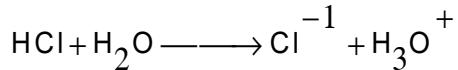


الشكل (5 . 1 . 16)

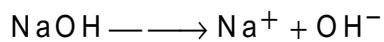
١. ٦. ١. تعريف الأحماض والقواعد وفق نظرية ارهيروس ، لويس ، برونشت ولوري:

تعريف ارهيروس Arrhenius definition

عرف الحمض من قبل ارهيروس بأنه المادة التي إذا ذابت في الماء أعطت أيونات الهيدرونيوم H_3O^+

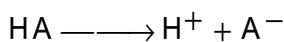


وعرفت القاعدة من قبل ارهيروس بأنها المادة التي إذا ذابت في الماء أعطت أيونات الهيدروكسيد OH^-



تعريف برونشت ولوري Bronted – Lowry definition

كما رأى كل من برونشت ولوري كل على انفراد تعريف الحمض بالمادة (جزئي أو أيون) التي تستقبل البروتونات.

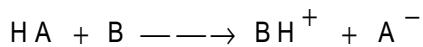


قاعدة مقابلة بروتون حمض



بروتون قاعدة حمض مقابل

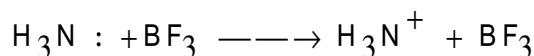
ويصبح التفاعل الكلي لقاعدة وحمض كالتالي :



قاعدة حمض حمض

تعريف لويس Lewis definition

أما التعريف الشامل فهو تعريف لويس Lewis الذي عرف الحمض بأنه أي مادة لديها الميل لكسب زوج من الالكترونات ، أما القاعدة فهي أي مادة لديها الرغبة في أعطاء زوج من الالكترونات مثل ذلك الأمونيا

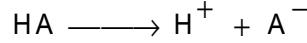


قاعدة حمض

١. ٦. ٢. ثابت التأين أو التفكك للأحماض والقواعد وثابت تأين الماء:

1. ثابت تأين الحمض

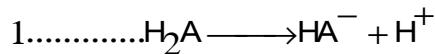
ويرمز له بالرمز K_a بالنسبة للأحماض أحادية القاعدية أي الحمض الذي يحتوى على بروتون واحد (نرة هيدرجين واحدة) ويتأين جزئي الحمض وفقاً للمعادلة الآتية في خطوة واحدة



ثابت التأين يعطى بالعلاقة التالية:

$$\therefore K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$$

أما بالنسبة للأحماض ثنائية القاعدية (H_2A) فتتأين على خطوتين وفقاً للمعادلات التالية



ومن المعادلات (1,2) نجد أن للحمض ثنائي القاعدية ثابتي تأين (K_{a_1} & K_{a_2}) ثابت تأين الخطوة الأولى وثابت تأين الخطوة الثانية

$$K_{a_1} = \frac{[A^-][H^+]}{[H_2A]}$$

$$K_{a_2} = \frac{[H^+][A^{-2}]}{[HA^-]}$$

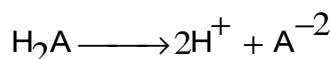
وثابت التأين للحمض الثنائي القاعدية هو حاصل ضرب ثابت تأين الخطوة الأولى في ثابت تأين الخطوة الثانية

$$Ka = Ka_1 \times Ka_2$$

$$Ka_1 \times Ka_2 = \frac{[HA^-][H^+]}{[H_2A]} \times \frac{[H^+][A^{-2}]}{[HA^-]}$$

$$Ka_1 \times Ka_2 = \frac{[H^+]^2 [A^{-2}]}{[H_2A]}$$

وعند كتابة معادلة ثأين الحمض ثنائي القاعدية في خطوة واحدة



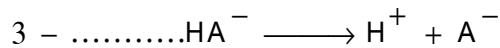
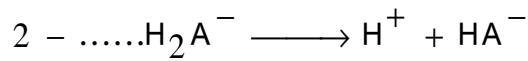
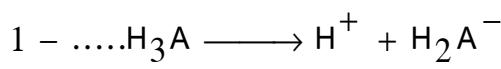
$$Ka = \frac{[H^+]^2 [A^{-2}]}{[H_2A]}$$

فأن ثابت التأين ثمالة المعادلة التالية:

وهي نفس ثابت تأين حاصل ضرب $(K_{a_1} \times K_{a_2})$

ومن أمثلة الأحماض ثنائية القاعدة $(H_2SO_4 \& H_2CO_3)$

أما بالنسبة للأحماض ثلاثية القاعدة فتتأين على ثلاثة خطوات كما توضح المعادلات التالية



وعليه نجد أن كل خطوة من هذه الخطوات له ثابت تأين حاصل به وثابت تأين الحمض الكامل أو الكلى هو

حاصل ضرب ثابت تأين الخطوة الأولى في الخطوة الثانية في الخطوة الثالثة

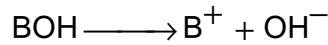
$$K_a = K_{a_1} \times K_{a_2} \times K_{a_3}$$

ومن أمثلة الأحماض ثلاثية القاعدة حمض الفوسفوريك H_3PO_4

2 . ثابت التأين للقواعد

ثابت التأين للقاعدة يرمز له بالرمز (K_b) وتتأين القاعدة (BOH) وفق المعادلة التالية بالنسبة للقواعد التي

تحتوي على أيون هيدركسید واحد



ويعبّر عن ثابت التأين للقاعدة بالعلاقة التالية:

$$K_b = \frac{[B^+] [OH^-]}{[BOH]}$$

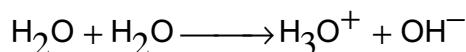
ومن أمثلة هذه القواعد $NH_4OH, KOH, LiOH, NaOH$

3 . ثابت تأين الماء

يتصرف الماء كحمض أو كقاعدة طبقاً لنوع المذاب المتواجد معه في محلول لذلك يسمى الماء مادة

(إمفوتيرية)، وتتأين المذيبات الأمفوتيرية مثل الماء تأيناً ذاتياً حيث تعمل بعض جزيئات الماء كحمض و

الجزيئات الأخرى كقاعدة وينتج أيون $(OH^- & H_3O^+)$ والمعادلة التالية توضح ذلك



ويمكن كتابة ثابت الالتزام لهذه المعادلة كالتالي:

$$K = \frac{[H_3O^+] [OH^-]}{[H_2O] [H_2O]}$$

وحيث أن تركيز الماء في المحاليل المائية كبير جداً لذلك يبقى التركيز ثابتاً دون تغير في المحلول

$$\therefore K_{\text{H}_2\text{O}}^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

وحيث أن المقدار $K_{\text{H}_2\text{O}}^2$ ثابت ويطلق عليه ثابت تأين الماء ويرمز له بالرمز (K_w)

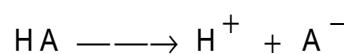
$$\therefore K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

ولقد أثبت علمياً أن قيمة (K_w) تساوى 10^{-14} عند درجة حرارة 25°C

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$$

٦. ٣. العلاقة بين ثابت تأين الحمض وثابت تأين القاعدة (K_b & K_a)

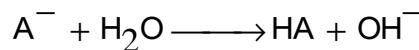
لوا ففترضنا أن الحمض HA يتأين وفق للمعادلة التالية



$$1 \dots\dots\dots K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

فان ثابت التأين هو

وحيث أن (A^-) قاعدة تتفاعل مع الماء (H_2O) الذي بدوره يتفاعل كما لو كان حمض على النحو التالي



$$2 \dots\dots\dots K = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

وثابت التأين لهذا التفاعل

ونظراً لثبات تركيز الماء فان المعادلة (2) تصبح

$$3 \dots\dots\dots K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

وبضرب المعادلة 3 × المعادلة 1 ينتج الآتي

$$K_a \times K_b = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \times \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

$$K_a \times K_b = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

K_w ثمثل ثابت تأين الماء وهو ثابت يساوى 10^{-14}

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

$$\therefore pK_w = pK_a + pK_b = 14$$

$$\therefore pH + pOH = 14$$

٤.٦ حساب الرقم الهيدروجيني (pH) لمحاليل الأحماض والقواعد:

بما أن الأحماض القوية تتأين تماماً لذلك فإن هذه الأحماض في المحاليل المخففة ($\geq 0.1\text{M}$) أو ($\geq 0.1\text{N}$) يمكن اعتبار تركيزها تركيز أيون الهيدروجين $[\text{H}^+]$ ، بذلك يمكن حساب قيمة (pH) لهذه الأحماض على النحو التالي:

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

ثانياً . القاعدة القوية:

ما ينطبق على الحمض القوى ينطبق على القاعدة القوية حيث يعبر عن تركيز القاعدة بتركيز أيون الهيدروكسيد $[\text{OH}^-]$ للقواعد التي تحتوي على أيون $[\text{OH}^-]$ ، بذلك يمكن حساب قيمة (pOH) على النحو التالي:

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

ومنها يمكن حساب قيمة (pH) كالتالي:

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

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

ثالثاً . الحمض الضعيف:

وهو حمض غير تام التأين مثل معظم الأحماض العضوية لأن عيارية الحمض تزيد عن تركيز أيون الهيدروجين $[\text{H}^+]$ ويتم حساب قيمة (pH) لهذه الأحماض كالتالي:

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log (K_a \times C_a)$$

حيث K_a ثابت تأين الحمض الضعيف C_a تركيز الحمض الضعيف

رابعاً . القاعدة الضعيفة:

هي قاعدة غير تامة التأين وبذلك نجد أن تركيزها يزيد كثيراً عن تركيز أيون الهيدروكسيد $[\text{OH}^-]$ ويتم حساب قيمة (pH) لهذه القاعدة كالتالي:

$$\therefore \text{pOH} = -\frac{1}{2} \log (K_b \times C_b)$$

$$\therefore \text{pH} = 14 - \left[-\frac{1}{2} \log (K_b \times C_b) \right]$$

حيث K_b ثابت تأين القاعدة الضعيفة

C_b تركيز القاعدة الضعيفة

خامساً . المحاليل المنظمة

تعريف المحلول المنظم هو المحلول الذي يقاوم التغير في قيمة (pH) عند إضافة حمض ضعيف أو قاعدة له ويكون المحلول المنظم من حمض ضعيف وملحه مثل حمض الخليك وخلات الصوديوم ، أو قاعدة ضعيفة وملحها مثل هيدروكسيد الأمونيوم ، وكلوريد الامونيوم ويتم حساب قيمة (pH) للمحلول المنظم الحمضي والقاعدى كالتالى:

$$\text{pH} = -\log K_a + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]} \quad \therefore \text{pOH} = -\log K_a + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]}$$
$$\therefore \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

6.1. أمثلة محلولة:

مثال 1. احسب قيمة (pH) لمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم تركيزه 0.05 عياري
الحل

$$[\text{OH}^-] = 0.05 \text{N}$$
$$\therefore \text{pOH} = -\log(0.05) = 1.30$$
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$
$$\text{pH} = 14 - 1.30 = 12.7$$

مثال 2. احسب قيمة (pH) لمحلول حمض الخليك CH_3COOH تركيزه (0.1N) إذا علمت أن ثابت التأين للحمض يساوى 1.8×10^{-5}
الحل

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log(K_a \times C_a)$$
$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log(1.8 \times 10^{-5} \times 0.1)$$
$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log(1.8 \times 10^{-6}) = 2.875$$

مثال 3. احسب تركيز أيونات الهيدروكسيد لمحلول قيمة (pH) له تساوى 4.8
الحل

$$\therefore \text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$
$$\therefore 4.8 = -\log [\text{H}^+]$$
$$-\log [\text{H}^+] = 4.8$$

$$\therefore [H^+] = \text{anti log}(-4.8) = 1.5848 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\therefore 1.5848 \times 10^{-5} \times [OH^-] = 10^{-14}$$

$$\therefore [OH^-] = \frac{10^{-14}}{1.5848 \times 10^{-5}} = 6.309 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

مثال 4. أضيفت 250 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك 0.1N إلى 150 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم 0.5N مما هي طبيعة محلول الناتج وما هي عيارية الحامض أو القاعدة الفائضة ومن ذلك احسب قيمة (pH) للمحلول الناتج

الحل

نحسب أولاً عدد مللي مكافئات الحمض والقاعدة

$$\text{عدد مللي مكافئات الحمض} = \text{العياربة} \times \text{الحجم بالمل}$$

$$= 250 \times 0.1 = 25 \text{ مللي مكافئ}$$

$$\text{عدد مللي مكافئات القاعدة} = \text{العياربة} \times \text{الحجم بالمل}$$

$$= 150 \times 0.5 = 75 \text{ مللي مكافئ}$$

حسب نتائج المتحصل عليها نجد أن عدد مللي مكافئات القاعدة أكبر من عدد مللي مكافئات الحمض لذلك فال محلول الناتج قلوى التأثير

حساب عيارية محلول النهاي (المحلول القاعدي الفائض)

$$\text{عدد مللي مكافئات القاعدية الفائضة} = \text{عدد مللي مكافئات القاعدة (سالب)} - \text{عدد مللي مكافئات الحمض}$$

$$= 25 - 75 = 50 \text{ مللي مكافئ}$$

$$\text{عدد مللي مكافئات القاعدة الفائضة} = \text{حجم محلول الكلى} \times \text{عياربة الجديدة (عياربة الفائضة)}$$

$$\text{عياربة الفائض} = \frac{\text{عدد مللي مكافئات القاعدة الفائضة}}{\text{حجم الكلى للمحلول}}$$

$$\therefore N = \frac{50 \text{ meq}}{(150 + 250) \text{ ml}}$$

$$\therefore N = \frac{50 \text{ meq}}{400 \text{ ml}} = 0.125 \text{ meq / ml}$$

$$N = 0.125 \text{ meq / ml} = 0.125 \text{ eq / L}$$

حسب قيمة (pH) للمحلول:

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

$$\therefore pOH = -\log(0.125) = 0.9030$$

$$\therefore pH + pOH = 14$$

$$\therefore pH = 14 - pOH$$

$$\therefore pH = 14 - 0.9030 = 13.097$$

بما أن المحلول قاعدي فإن

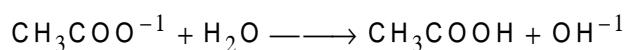
مثال 5. احسب الـ (pH) ل محلول CH_3COOH الذي تركيزه 0.1M و ثابت التفكك لحمض الخليك

يساوي 1.8×10^{-5}

الحل



تركيز الملح عند الذوبان = 0.1M



التركيز عند الاتزان (X) (X)

وبالتعويض عن التركيز المشار لها في معادلة ثابت التمدد للملح ينتج الآتي:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$K_h = \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = \frac{X \times X}{0.1 - X}$$

ثابت تأين الملح

ولتبسيط الحل رياضيا يتم اهمال قيمة (X) في المقام لأن قيمة (X) صغيرة جدا

$$K_h = \frac{10^{14}}{1.8 \times 10^{-5}} = \frac{X^2}{0.1}$$

$$X^2 = (5.6 \times 10^{-9})(0.1) = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$X = \sqrt{5.6 \times 10^{-10}} = (5.6 \times 10^{-10})^{\frac{1}{2}}$$

$$X = 2.3664 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

حيث (X) تمثل تركيز أيونات الهيدروكسيد السالبة في المحلول المائي للملح

حساب (pH) للوسط يتم كالتالي:

$$\therefore K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{2.3664 \times 10^{-5}} = 4.225 \times 10^{-9}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(4.225 \times 10^{-9})$$

$$\therefore \text{pH} = 8.37$$

أسئلة على الباب الاول

س1 . عرف الكيمياء التحليلية ثم عدد فروعها ؟

س2 . ماهي تحوطات الإيمان والسلامة داخل المعمل ؟

س3 . اذكر أهمية كل من محليل المواد التالية

محلول بيكربيونات الصوديوم المشبع .

محلول حمض البيريك .

محلول ثاني كرومات البوتاسيوم .

س4 . تكلم عن الأدوات وألأجهزة التالية

الدوارق القياسية . المخارق المدرجة . السحاحات . المجففات

. الماصلات . أجهزة التسخين . جهاز pH ميتر .

س5 . تكلم عن الرقم الهيدروجيني pH لمحلول الأحماض والقواعد الضعيفة ؟

س6 . وضح العلاقة بين K_a & K_b

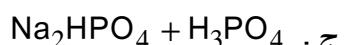
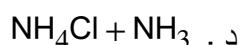
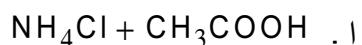
س7 . احسب قيمة pH لمحلول حمض الهيدروكلوريك تراكيزه

$$1.3 \times 10^{-5} M \quad 2 \quad 0.05 M \quad 1$$

س8 . احسب تركيز أيون الهيدروجين لمحلول له قيمة pH = 4.8 .

س9 . عرف محلول المنظم ثم وضح كيف يتم حساب pH للمحاليل المنظم ثم وضح أي المحاليل

الآتية تعتبر محلولاً منظماً ولماذا؟



س10 . وضح لى ما تشير إليه الرموز التالية

$$, pK_b, \quad pK_w, \quad pK_a, \quad K_w, \quad pH, \quad [H^+]$$

س11 . احسب قيمة pH لمحلول 36 % (بالوزن) لحمض الهيدروكلوريك إذا علمت أن كثافة

الحمض 1.20 جم/مللى لتر .

س12 . احسب قيمة pH لمحلول 10% (بالوزن) من NaOH 1.40 جم/مللى لتر

الباب الثاني

التحليل الكمي الحجمي

التحليل الكمي الحجمي Volumetric analysis

1. التحليل الكمي الحجمي

يعتبر التحليل الكمي الحجمي هو أحد الطرق المفيدة في الكيماء التحليلية الكمية حيث أنه طريقة سريعة وذات دقة عالية وسهلة التطبيق ، ويُعرف التحليل الكمي الحجمي بأنه طريقة من طرق الكيماء التحليلية الكمية التي عن طريقها تقدير كمية العناصر أو الجذور الحامضية والقواعدية أو المركبات الموجودة في محلول عينة ما وذلك عن طريق تقدير أو حساب تركيز هذه العناصر والجذور أو المركبات تقديراً كمياً أو حساب نسبتها المئوية في العينة ، ويستعمل في هذه الحالة طرق مباشرون غير مباشرة ويعبر عن هذه الكمية بوحدات مختلفة منها(مكافئ/لتر، مول/لتر، جم/لتر، ميكروجرام/ملي، والنسبة المئوية)

2.1. العمليات الحسابية في التحليل الكمي الحجمي:

. طرق التعبير عن التركيز :

تعتمد طرق التعبير عن التركيز على وحدات فيزيائية (الجرام ومشتقاته أو الملاي لتر ومشتقاته) و على وحدات كيميائية (المول ومشتقاته أو المكافئ ومشتقاته) ، لذا يمكن التعبير عن التركيز في التحليل الكمي الحجمي بالعديد من الوحدات مثل العيارية ، المolarية، التركيز بالجرام لكل لتر والجزء في المليون (ملاي جرام لكل لتر) والجزء في البليون(ميكروجرام لكل ملاي) والنسبة المئوية ، ويمكن أن تعتبر هذه الوحدات هي الوحدات الأساسية في التحليل الكمي الحجمي التي يعبر بها عن التراكيز في حسابات التحليل الكمي الحجمي أي حساب كمية المواد في العينة المدروسة

1. العيارية Normality

ويرمز لها بالرمز N ووحدتها (مكافئ/لتر، ملليمكافئ/مللتر) وهي عدد المكافئات الجرامية من المادة المذابة في واحد لتر من محلول، وتستخدم العلاقة التالية لحساب عيارية محلول أي مادة كيميائية إذا علمت حجم المذيب وزن المذاب (وزن المادة)

$$N = \frac{Wt_g}{Eq.Wt} \times \frac{1000}{V_mL} = eq/L$$

حيث:

Wt وزن المذاب أو (وزن المادة المذابة)

Eq.Wt الوزن المكافئ للمذاب (الوزن المكافئ للمادة المذابة)

L حجم محلول

اما بالنسبة للعلاقة التالية فتستخدم لحساب عيارية المحاليل المركزة (محاليل الاحماض والقواعد المركزة)

$$N = \frac{d \times \% \times 1000}{100 \times Eq.Wt} = eq/L$$

حيث:

d الكثافة (Density)

% النسبة المئوية

Eq.Wt الوزن المكافئ للحمض أو القاعدة المركزة

ويمكن تبسيط العلاقة السابقة لتصبح كالتالي:

$$N = \frac{d \times \%}{Eq.Wt} \times 10 = eq/L$$

$$\text{عدد المكافئات} = \frac{\text{الوزن (جم)}}{\text{الوزن المكافئ (جم/مكافئ)}}$$

$$\text{عدد المكافئات} = \text{العيارية (مكافئ/لتر)} \times \text{الحجم (لتر)}$$

$$\text{التركيز العياري} = \frac{\text{عدد المكافئات (مكافئ)}}{\text{الحجم (لتر)}}$$

$$\text{الوزن بالجرام} = \text{عدد المكافئات (مكافئ)} \times \text{الوزن المكافئ (جم/مكافئ)}$$

$$\text{الوزن بالجرام} = \text{العيارية (مكافئ/لتر)} \times \text{الحجم (لتر)} \times \text{الوزن المكافئ (جم/مكافئ)}$$

$$\therefore Wt_g = V_L \times N_{(eq/L)} \times Eq.Wt_{(g/eq)}$$

أن ميزة التعبير عن التركيز بوحدة العيارية والكميات بالمكافئات هو إمكانية تفاعل مكافئ واحد من المادة A مع مكافئ واحد من المادة B تحت اى ضروف ، فمثلاً عند تفاعل (NaOH) مع (HCl) نجد إن 1مكافئ (NaOH) سوف تتفاعل مع 1مكافئ من (HCl) أي يتم التفاعل بنسبة (مكافئ:مكافئ)، فعند استخدام التركيز العيارية في الحسابات الحجمية الكمية لتقدير كمية المواد محللة ، فإن التفاعل يتم بنسبة مكافئ واحد من المادة A مع مكافئ واحد من المادة B او ثمان مكافئات من المادة A مع ثمان مكافئات من المادة B وهكذا، لذلك فإن التفاعل سيتضمن دائماً عدداً متساوياً من المكافئات حتى في حالة وجود أحد المواد المتفاعلة بكمية زائدة عن المادة آلاخرى



وعليه نجد دائماً عند استخدام التركيز العياري أن:

$$\text{عدد مكافئات المادة A} = \text{عدد مكافئات المادة B}$$

$$\text{حجم A (لتر)} \times \text{عيارية A} = \text{حجم B (لتر)} \times \text{عيارية B} \quad \text{إذاً نجد إن}$$

$$N_A \times V_A(L) = N_B \times V_B(L)$$

وذلك عند نقطة التكافؤ وبطريقة أخرى يمكن كتابة ما يلي:

$$\text{عدد ملليمكافئات المادة A} = \text{عدد ملليمكافئات المادة B}$$

$$\text{حجم A (مل)} \times \text{عيارية A} = \text{حجم B (مل)} \times \text{عيارية B} \quad \text{إذاً}$$

$$N_A \times V_A(mL) = V_B(mL) \times N_B$$

ويمكن حساب عدد ملليمكافئات (A أو B) وذلك عند معرفة التفاعل الحادث بين A و B بالضبط

$$\text{عدد ملليمكافئات A} = \frac{\text{وزن المادة A (ملجم)}}{\text{الوزن ملليمكافئ (ملجم/ملليمكافئ)}}$$

عدد المللليمكافئات = العيارية (مللليمكافئ/مل) × الحجم (مل)

$$mequiv = N_{(meq/mL)} \times V_{(mL)}$$

الوزن بالملجرام = عدد المللليمكافئات × الوزن المكافئ (ملجم/مللليمكافئ)

إذاً الوزن بالملجرام = الحجم (مل) × العيارية (مللليمكافئ/مل) × الوزن المكافئ (ملجم/مللليمكافئ)

$$\therefore W_{(mg)} = V_{ml} \times N_{meq/ml} \times Eq.Wt_{mg/meq}$$

ويمكن من المعادلة التالية حساب وزن المادة A بالملجرام أو المادة B بالملجرام

$$B = \frac{\text{وزن المادة A (ملجم)}}{\text{لوزن المكافئ للمادة A (ملجم/مللليمكافئ)}}$$

$$\frac{W_t(A)(mg)}{Eq.Wt(A)(mg/meq)} = V_B(ml) \times N_B(meq/L)$$

ويتم حساب النسبة المئوية للمادة A في العينة بعد إجراء خطوات التحليل المناسبة كالتالي

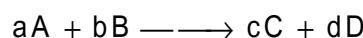
$$100 \times \frac{حجم B (مل) \times عيارية B (مللليمكافئ/مل) \times الوزن المللليمكافئ (ملجم/مللليمكافئ)}{\text{وزن العينة (ملجم)}} = A \%$$

$$\% A = \frac{V_B(ml) \times N_B(meq/ml) \times Eq.Wt(mg/meq)}{Wt_{(sample)}} \times 100$$

2 . المolarية Molarity

ويرمز للمolarية بالرمز M ووحدتها (مول/لتر ، ملليمول/مللتر) وهي عدد مولات المادة المذابة في 1 لتر من المحلول.

وعند استخدام المolarية كوحدة يعبر بها عن التركيز في الكيمياء التحليلية يتم استخدام تعبيرات مبنية على المولات والمحاليل الجزئية والخطوة الأولى عند استخدام التركيز المolarي في الحسابات الكمية الحجمية هي وزن معادلات التفاعل لمعرفة عدد مولات المواد المتفاعلة (النسبة المولية للمواد المتفاعلة) وهذا الآن هناك العديد من التفاعلات لا تحدث على أساس العلاقة (1:1) ، لذلك سوف نجد اختلاف في حسابات التفاعلات التي تحدث على هذا الأساس من التفاعلات الأخرى التي تمثلها المعادلة الآتية



وهذه المعادلة توضح نسبة مولات المواد المتفاعلة وهذه النسبة المولية أساس في عملية الحسابات عند استخدام التركيز المolarي في التقدير الكمي الحجمي ، ومن المعادلة السابقة يمكن الحصول على علاقات أخرى لحساب كميات أخرى

عدد المولات = المolarية (مول/لتر) × الحجم (لتر)

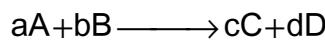
$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{الوزن (جم)}}{\text{الوزن الجزيئي (جم/مول)}}$$

الوزن بالجرام = عدد المولات (مول) × الوزن الجزيئي للمادة (جم/مول)

الوزن بالجرام = المolarية (مول/لتر) × الحجم (لتر) × الوزن الجزيئي (جم/مول)

$$W_{t(g)} = M_{(mol/L)} \times V_{(L)} \times Mol.Wt_{(g/mol)}$$

والمعادلات السابقة تطبق على التفاعلات البسيطة التي تحدث بنسبة (1:1)، ويمكن تعميم صيغة للحسابات التي تطبق على جميع التفاعلات تبعاً لتفاعل الموزون الآتي:



حيث: A المادة المجهولة (المراد تحليلها) B المادة القياسية

D,C النواتج

$$\text{النسبة المolarية} = \frac{\text{عدد مولات المادة المجهولة}}{\text{عدد مولات المادة القياسية}}$$

$$\text{عدد مولات المادة A} = \frac{\text{عدد مولات المادة B}}{\text{عدد مولات المادة B}} \times \frac{\text{عدد مولات المادة A}}{\text{عدد مولات المادة B}}$$

$$\text{عدد المولات المادة A} = \frac{\text{مolarية المادة B}}{\text{عدد مولات المادة B}} \times \text{حجم المادة B}$$

مع مراعاة الوحدات (مول / لتر) & (مللمول / لتر)

$$\text{عدد الملي مولات} = \frac{\text{الوزن (ملجم)}}{\text{الوزن الجزيئي (ملجم / مللمول)}}$$

$$\text{التركيز المولاري} = \frac{\text{عدد المولات (مول)}}{\text{حجم (لتر)}}$$

$$\text{التركيز المولاري} = \frac{\text{عدد المللمولات (مللمول)}}{\text{حجم (مل)}}$$

$$\text{المولارية} = \frac{1000}{\text{حجم (مل)}} \times \frac{\text{الوزن (جم)}}{\text{الوزن الجزيئي (جم / مل)}}$$

$$\therefore M = \frac{W_{t(g)}}{Mol.Wt_{(g/mol)}} \times \frac{1000}{V_{(ml)}} = mol/L$$

تستخدم هذه العلاقة لحساب مolarية محلول أي مادة كيميائية اذا علمت وزن المذاب (وزن المادة في حجم معلوم (حجم المذيب))

$$M = \frac{d \times \% \times 1000}{MOL.Wt \times 100} = mol/L$$

Mol.Wt الوزن الجزيئي (جم/مول)

d الكثافة (Density)

% النسبة المئوية

وهذا القانون يستخدم لحساب مolarية محليل الأحماض والقواعد المركزية

ويمكن تبسيط هذه العلاقة كالتالي:

$$M = \frac{d \times 10}{MOL.Wt} = mol/L$$

$$\text{وزن المادة A (جم)} = \text{مولارية B (مول/لتر)} \times \text{حجم B (لتر)} \times \frac{\text{عدد مولات المادة A}}{\text{عدد مولات المادة B}}$$

يمكن تقدير أو حساب النسبة المئوية للمادة المجهولة (المحللة) كالتالي:

$$100 \times \frac{\text{مولارية B (مول/لتر)} \times \text{حجم B (لتر)}}{\text{وزن العينة}} = A\%$$

$$\% A = \frac{M_B \times V_B \times \frac{a}{b} \times M_{mol.Wt_A}}{Wt_{(sample)}}$$

حيث a,b تمثل عدد مولات المادة A و المادة B

3 . التعبير عن التركيز بوحدة (جم/لتر & ملجم/لتر)

التركيز بالجرام/لتر = المolarية (مول/لتر) × الوزن الجزيئي (جم/مول)

$$C_{(g/L)} = M_{(mol/L)} \times MOL.Wt_{(g/mol)}$$

$$C_{(mg/L)} = M_{(mmol/ml)} \times MOL.Wt_{(mg/mmol)} = ppm$$

$$C_{(mg/L)} = M_{(mol/L)} \times MOL.Wt_{(g/mol)} \times 1000 = ppm$$

$$C_{(g/100ml)} = \frac{M \times MOL.Wt}{10} = g/100ml$$

$$C_{(mg/1ml)} = \frac{M \times MOL.Wt \times 1000}{1000} = mg/1ml$$

$$C_{(mg/5ml)} = \frac{M \times Mol.Wt \times 1000}{200} = mg/5ml$$

$$C_{(mg/5 \times 10^{-4} ml)} = \frac{M \times Mol.Wt \times 1000}{2000} = mg/0.5ml$$

$$C_{(\mu g/250ml)} = \frac{M \times Mol.Wt \times 10^6}{4} = \mu g/0.25L$$

ويعبر التركيز بالجرام/لتر عن قوة محلول ويمكن حساب قوة محلول اياً عند استخدام التركيز

العياري أو المولاري في عملية الحسابات كالتالي:

التركيز بالجرام/لتر = العيارية (مكافي/لتر) × الوزن المكافئ (جم/مكافي)

مثال 1. بعد إجراء عملية معايرة لمحلول حمض الكبريتيك المجهول بواسطة محلول قياسي من كربونات الصوديوم حتى الوصول إلى نقطة التكافؤ باستخدام دليل المثيل البرتقالي وبعد حساب مolarية الحمض وجد إنها تساوي 1Mكافئ/Lتر، حسب الآتي:

$$2. \text{ التركيز بالميكروجرام / } \frac{1000}{1000} \text{ مل} \quad 1. \text{ التركيز بالميكرومول / } 5 \text{ مل}$$

$$\text{ التركيز بالمللي جرام / } 2000 \text{ مل} \quad 3$$

الحل

التركيز المعطى يساوي (1N) يتم تحويل العيارية إلى مolarية من خلال العلاقة التالية

$$\therefore M = \frac{N}{n} \quad \therefore M = \frac{1}{2} = 0.5 \text{ mol / L}$$

$$C_{\mu \text{ mol / 5 ml}} = \frac{M \times 10^6}{200} \quad \text{ التركيز بالميكرومول / } 5 \text{ مل}$$

$$C_{\mu \text{ mol / 5 ml}} = \frac{0.5 \times 10^6}{200} = 2500 \mu \text{ mol / 5 ml}$$

$$C_{\mu \text{ g / 1000 ml}} = \frac{M \times \text{Mol Wt} \times 10^6}{1000} \quad \frac{1000}{1000} \text{ مل} \quad \text{ التركيز بالميكروجرام / } 1 \text{ ml}$$

$$C_{\mu \text{ g / 1000 ml}} = \frac{0.5 \times 98 \times 10^6}{1000} = 49000 \mu \text{ g / 1 ml}$$

التركيز بالمللجرام / 2000 مل

$$C_{\text{mg / 2000 ml}} = M \times \text{MOL.Wt} \times 1000 \times 2$$

$$C_{\text{mg / 2000 ml}} = 0.5 \times 98 \times 1000 \times 2 = 98000 \text{ mg / 2L}$$

4. النسبة المئوية

تستخدم النسبة المئوية بشكل في التعبير عن تراكيز المحاليل في التحليل الكمي الحجمي وخاصة في التحليل الكمي الوزني وهي من الوحدات الأساسية مثل العيارية والمolarية وتتقسم النسبة المئوية إلى:

$$\% = \frac{Wt}{Wt} \times 100 \quad 1. \text{ النسبة المئوية الوزنية}$$

$$\% = \frac{V}{V} \times 100 \quad 2. \text{ النسبة المئوية الحجمية}$$

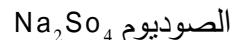
$$\% = \frac{Wt}{V} \times 100 \quad 3. \text{ النسبة المئوية الوزنية الحجمية}$$

1. النسبة المئوية الوزنية

وتعرف بأنها النسبة بين وزن المادة المذابة بالجرام إلى وزن محلول بالجرام في 100 مل.

$$\% = \frac{Wt_{\text{substance}}}{Wt_{\text{solution}}} \times 100$$

مثال 1. إحسب النسبة المئوية لمحلول وزنه 100 جم ويحتوى على 15 جم من مادة كبريتات



$$\% = \frac{Wt_g}{V_{(g)}} \times 100 = \frac{15}{100} \times 100 = 15\%$$

مثال 2. احسب النسبة المئوية لمحلول حضر بإذابة 15 جم من نترات الفضة في ماء خالي من الايونات حجمه 100 مل علماً بأن كثافة الماء هي 1 جم/سم^3

الحل

$$\frac{\text{الوزن بالجرام}}{\text{الكثافة}} = \text{الحجم(مل)}$$

$$V_{(ml)} = \frac{W t_g}{d}$$

$$\therefore W t_g = V \times d$$

$$\therefore \text{وزن المذيب} = 100 \times 100 = 100 \text{ جم}$$

$$\text{وزن المحلول بالكامل} = \text{وزن المذيب} + \text{وزن المذاب} (\text{المادة المذابة})$$

$$\text{وزن المحلول بالكامل} = 15 + 100 = 115 \text{ جم}$$

$$\therefore \% = \frac{15}{115} \times 100 = 13.04\%$$

2 . النسبة المئوية الحجمية

وتعرف بأنها النسبة بين حجم المذاب إلى حجم المحلول (حجم المذيب) في 100

$$\% = \frac{\text{solute.volume}}{\text{solvent.volume}} \times 100$$

مثال 1. تمت إضافة 10 جم من محلول مادة عضوية كثافته 1.5 جم/سم^3 إلى 90 جم من الماء

المقطر فاصبحت كثافة المحلول 1.10 جم/سم^3 احسب النسبة المئوية الوزنية والحجمية

الحل

$$\text{وزن المحلول} = \text{وزن المادة المذابة} + \text{وزن المذيب} = 10 + 90 = 100 \text{ جم}$$

$$\% = \frac{Wt}{wt} \times 100$$

$$\therefore \% = \frac{10}{100} \times 100 = 10\%$$

$$\therefore Vml = \frac{10}{1.1} = 91.90 \text{ ml}$$

$$\text{حجم المحلول} = \frac{\text{وزن المحلول}}{\text{كثافة المحلول}}$$

$$\therefore Vml = \frac{10}{1.5} = 6.67 \text{ ml}$$

$$\text{حجم المادة العضوية} = \frac{\text{وزن المادة العضوية}}{\text{كثافة المادة العضوية}}$$

$$\therefore \% = \frac{6.67}{91.90} \times 100 = 7.3\%$$

$$\text{النسبة المئوية الحجمية} = \frac{\text{حجم المادة العضوية}}{\text{حجم المحلول}} \times 100$$

3 . النسبة المئوية الوزنية الحجمية

وهي النسبة بين وزن المادة المذابة بالجرام الى حجم محلول بالمل في 100

$$\% = \frac{Wt_g (\text{substance})}{V_{ml} (\text{solution})}$$

مثال 1. محلول من ملح كلوريد الصوديوم تركيزه (0.85%) أحسب عدد جرامات كلوريد الصوديوم في 500 مل.

$$Wt_{(g)} = \frac{0.85}{100} \times 500 = 4.25g$$

مثال 2. اذا كانت النسبة المئوية $\frac{Wt}{V}$ لمحلول سكر الجلوكوز يساوي (5%) فما هو وزن السكر المذاب في واحد لتر بوحدة الملagram

$$\text{وزن السكر} = \text{النسبة المئوية للسكر} \times \text{حجم المذيب}$$

$$Wt_{(g)} = \frac{5}{100} \times 1000 = 50g$$

$$50 \times 1000 = 50000mg$$

. بعض الأمثلة المحلول على حسابات النسبة المئوية:

مثال 1. إحسب عدد ملجرامات كلوريد البوتاسيوم في 500 مل من محلول اذا علمت ان النسبة الوزنية الحجمية هي (0.859%)

الحل

$$\text{عدد ملجرامات KCl} = \frac{\% \text{ الحجم}}{1000} \times \text{الحجم (مل)}$$

$$\therefore Wt_{mg} = \frac{0.859}{100} \times 500 \times 1000 = 4295mg$$

مثال 2. إحسب مolarية محلول من كربونات الصوديوم تركيزه (20%) في حجم 250 مل ماء مقطر

الحل

$$\text{النسبة المئوية} = \frac{\text{الوزن بالجرام}}{\text{الحجم بالمل}} \times 100$$

$$\text{الوزن بالجرام} = \frac{\text{النسبة المئوية}}{100} \times \text{الحجم بالمل}$$

$$\therefore Wt_g = \frac{20}{100} \times 250 = 5g$$

$$\therefore M = \frac{Wt}{Mol.Wt} \times \frac{100}{V_{ml}} = \frac{5}{106} \times \frac{1000}{250} = 0.188mol / 250ml$$

مثال 3. إحسب التركيز بالمللي مول ل محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 15% في حجم مقداره 250 مل ماء مقطر؟

$$\therefore W_{\text{t}} = \% \times V_{\text{ml}}$$

$$W_{\text{t}} = \frac{15}{100} \times 250 = 37.5 \text{g}$$

$$M = \frac{W_{\text{t}}}{\text{Mol.wt}} \times \frac{1000}{V_{\text{ml}}}$$

$$M = \frac{37.5}{40} \times \frac{1000}{250} = 3.75 \text{mol/25ml}$$

$$M_{(\text{mmol/250ml})} = 3.75 \times 1000 = 3750 \text{mmol/250ml}$$

الحل:

2. 1. الاوزان المكافئة والاووزان الجزئية للمواد الكيميائية:

ونظراً لأهمية التركيز العياري والمولاري في التحليل الكمي الحجمي كوحدات يعبر بها عن التركيز في العمليات الحسابات فلابد من دراسة وفهم الوزن المكافئ والوزن الجزيئي للمواد الكيميائية المختلفة، وكيفية حسابهما

الوزن الجزيئي الgramي للمادة:

ووحدته (جرام/مول & مشتقاتها) ، ويعرف بأنه مجموع الأوزان الذرية للعناصر المكونة للمادة الكيميائية مع مراعاة عدد ذرات كل عنصر.

مثال. أحسب الوزن الجزيئي لكربونات الصوديوم وحمض الفوسفوريك إذا علمت أن الوزن الذري

$$(Na=23 \text{ و } O=16 \text{ و } P=31 \text{ و } C=12 \text{ و } H=1)$$

الحل

يتم كتابة الصيغة الكيميائية لكربونات الصوديوم Na_2CO_3

$$\text{الوزن الجزيئي} = (23 \times 2) + (16 \times 3) = 106 \text{ جم/مول}$$

الصيغة الكيميائية لحمض الفوسфорيك H_3PO_4

$$\text{الوزن الجزيئي} = (1 \times 3) + (16 \times 4) = 98 \text{ جم/مول}$$

وبمعرفة وفهم هذا التعريف البسيط يمكن حساب الوزن الجزيئي لأي مادة كيميائية

الوزن المكافئ الgramي للمادة:

ووحدته (جرام/مكافئ & مشتقاتها) ويعرف بصورة عامة بأنه وزن المادة الذي يكافئ 8 جم من الأكسجين أو 1.008 جم من الهيدروجين أو 12 جم من الكربون فالوزن المكافئ دائماً يساوي الوزن الجزيئي في بعض المواد أو يساوي جزء من الوزن الجزيئي في مواد أخرى و هذا الجزء يساوي $\frac{1}{2}$ الوزن الجزيئي أو $\frac{1}{3}$ أو $\frac{1}{4}$ أو $\frac{1}{5}$ أو $\frac{1}{6}$ الوزن الجزيئي.

أ. الوزن المكافئ الجرامي للأحماض:

$$\text{الوزن المكافئ للحمض} = \frac{\text{الوزن الجزيئي الجرامي للمادة}}{\text{عدد الهيدروجين البديل أو المترافق}}$$

ب . الوزن المكافئ الجرامي للقواعد:

$$\text{الوزن المكافئ للقاعدة} = \frac{\text{الوزن الجزيئي الجرامي للمادة}}{\text{عدد أليونات الهيدروكسيد المترافق أو البديل}}$$

ج . الوزن المكافئ الجرامي للأملاح الحامضية والقواعدية :

$$\text{الوزن المكافئ للأملاح} = \frac{\text{الوزن الجزيئي الجرامي للملح}}{\text{نواتي واحد لاثنين} \times \text{عدد}}$$

وتكافؤ الشقين تعني الشق الموجب هو الشق القاعدي ، الشق السالب هو الشق الحمضي

د . الوزن المكافئ الجرامي للمواد المؤكسدة والمختزلة:

$$\text{الوزن المكافئ الجرامي للمادة المختزلة أو المؤكسدة} = \frac{\text{الوزن الجزيئي الجرامي للمادة}}{\text{عدد الأكترونات المكتسبة أو المفقودة}}$$

ودائماً في عملية الأكسدة والاختزال عدد الإلكترونات المكتسبة يساوي عدد الإلكترونات المفقودة، والجدول

(1 . 2 . 2 . 2) يوضح طريقة حساب الوزن المكافئ لبعض المواد المؤكسدة والمختزلة.

جدول(1 . 2 . 2) الوزن المكافئ لبعض المواد المختزلة

الوزن المكافئ للمادة المختزلة	مجموع التغير في رقمي التأكسد	الفرق بين رقمي التأكسد	رقم التأكسد الجديد للعنصر	ناتج الأكسدة	رقم تأكسد العنصر المؤكسد	أليون القائم بالاختزال	المادة المختزلة
$\frac{\text{FeSO}_4}{1}$	$1 = 1 \times 1$	1	3 +	Fe^{+3}	2 +	Fe^{+2}	FeSO_4
$\frac{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2}$	$2 = 2 \times 1$	1	4 +	CO_2	3 +	$\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
$\frac{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1}$	$1 = 2 \times 0.5$	0.5	2 . 5 +	$\text{S}_4\text{O}_6^{-2}$	2 +	$\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
$\frac{\text{SnCl}_2}{2}$	$2 = 1 \times 2$	2	4 +	Sn^{+4}	2 +	Sn^{+2}	SnCl_2

جدول(2 . 2 . 2) الوزن المكافئ لبعض المواد المؤكسدة

الوزن المكافئ للمادة المؤكسدة	مجموع التغير في رقى بين رقى التأكسد	الفرق بين رقى التأكسد	رقم التأكسد الجديد للعنصر	ناتج الاختلاف	رقم تأكسد العنصر المختزال	الأيون القائم بألاكسدة	المادة المؤكسدة
$\frac{\text{KMnO}_4}{5}$	$5=1\times 5$	-	2+	Mn^{+2}	7+	MnO_4^{-1}	KMnO_4 وسط حمضي
$\frac{\text{KMnO}_4}{1}$	$1=1\times 1$	1	6+	MnO_4^{-2}	7+	MnO_4^{-1}	KMnO_4 وسط قلوي
$\frac{\text{KMnO}_4}{3}$	$3=1\times 3$	3	4+	MnO_2	7+	MnO_4^{-1}	KMnO_4 وسط متعادل
$\frac{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6}$	$6=2\times 3$	-	3+	Cr^{+3}	6+	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
$\frac{\text{I}_2}{2}$	$2=2\times 1$	-	1-	I^{-1}	صفر	I^{-1}	I_2
$\frac{\text{H}_2\text{O}_2}{2}$	$2=2\times 1$	1	2-	O^{-2}	1-	O^{-}	H_2O_2
$\frac{\text{FeCl}_3}{1}$	$1=1\times 1$	-	2+	Fe^{+2}	3+	Fe^{+3}	FeCl_3

هـ . الوزن المكافئ الجرامي للمادة في تفاعلات الترسيب:

$$\text{الوزن المكافئ الجرامي للمادة} = \frac{\text{الوزن الجزيئي الجرامي للمادة}}{\text{نسبة الأيون المثلك في الترسيب}}$$

وـ . الوزن المكافئ الجرامي للمادة في تفاعلات تكوين المعقدات:

الوزن المكافئ للمادة في تفاعلات تكوين المعقدات هو الوزن الذي يحرر أو يتفاعل أو يكافي كيميائيا جرام ذري واحد من أيون موجب أحادي التكافؤ أو نصف جرام ذري من أيون موجب ثانوي التكافؤ أو ثلث جرام ذري من أيون موجب ثلثي التكافؤ....الخ

$$\text{الوزن المكافئ} = \frac{\text{الوزن الجزيئي الجرامي للمادة}}{\text{نسبة الأيون الموجب في المعقد}}$$

. أمثلة على حساب الوزن المكافئ الجرامي لبعض المواد

مثال 1. إحسب الوزن المكافئ للمواد الكيميائية الآتية:

حمض الكبريتيك . هيدروكسيد الكالسيوم . برمجات البوتاسيوم عندما تتفاعل كعامل مؤكسد في وسط حمضي . ثاني كرومات البوتاسيوم . حمض الإكساليك . كبريتات الحديدوز؟

الحل

الوزن المكافئ لحمض الكبريتيك H_2SO_4 حسب التعريف السابق للأوزان المكافئة نجد أن الوزن الجزيئي لحمض الكبريتيك = 98 جم/مول

ومن الصيغة الجزئية نجد أن الحمض يحتوي على عدد 2 هيدروجين

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للحمض}}{2} = H_2SO_4$$

$$\therefore Eq.Wt = \frac{Mol.Wt}{2} = \frac{98}{2} = 49g / eq$$

الوزن المكافئ لهيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ يمكن حساب الوزن المكافئ لهذا المركب على أساس أنه قاعدة أو على أساس ملح

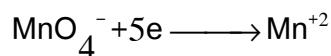
$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{تكافؤ أحد التغيرات}} = \text{الوزن المكافئ} \quad & \quad \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{هيدروكسيد البديل}} = \text{الوزن المكافئ}$$

$$\therefore Eq.Wt = \frac{Mol.Wt}{2} = \frac{74}{2} = 37g / eq$$

- ملاحظة: عند حساب الوزن المكافئ لهيدروكسيد الكالسيوم كملح نجد أنه يتكون من شق قاعدي موجب (Ca^{+2}) وتكافؤه ثلثائي وعدد ذراته في المركب (1) ، شق حمضي سالب (OH^-) وتكافؤه أحادي وعدد ذراته في المركب (2)

الوزن المكافئ لبرمنجات البوتاسيوم $KMnO_4$

تعتبر مادة مؤكسدة لأنها تختزل حيث يتحول فيها Mn^{+7} إلى Mn^{+2} من خلال دراسة تفاعلات الأكسدة والاختزال نظرياً نجد أن برمجات البوتاسيوم $KMnO_4$ عند تفاعلهما في وسط حمضي يتحول فيها المنجنيز السباعي إلى المنجنيز الثنائي بذلك نجد أن عدد الإلكترونات المكتسبة = 5 الكترونات



الفرق بين رقمي الأكسدة = 5

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي لبرمنجات}}{5} = KMnO_4$$

$$\therefore Eq.Wt = \frac{Mol.Wt}{5} = \frac{158}{5} = 31.6g / eq$$

الوزن المكافئ لثاني كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$

مادة مؤكسدة لأنها تختزل ، عندما تشتراك ثاني كرومات البوتاسيوم في تفاعل ما نجد أن الكروم السادس يختزل إلى الكروم الثلاثي بذلك فأن عدد الإلكترونات المكتسبة ثلاثة 3 الإلكترونات وبالنظر إلى الصبغة الكيميائية نجد أن المادة تحتوي على ذرتين كروم وعليه فإن عدد الإلكترونات المكتسبة 6الإلكترونات



الفرق بين رقمي الأكسدة=6

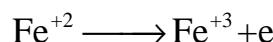
$$\frac{\text{الوزن الجزيئي لثاني كرومات البروتاسيوم}}{6} = \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

$$\text{الوزن الجزيئي} = 39.1 \times 2 + 51.9 \times 2 + 16 \times 7 = (\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \text{ جم/مكافي}$$

$$\therefore \text{Eq.Wt} = \frac{\text{MOl.Wt}}{6} = \frac{294}{6} = 49 \text{ g/eq}$$

الوزن المكافئ لكبريتات الحديدوز (FeSO_4)

كبريتات الحديدوز مادة مختزلة يحدث فيها أكسدة للحديد الثنائي Fe^{+2} إلى حديد الثلاثي Fe^{+3} فنجد أن الإلكترونات المفقودة إلكترون واحد



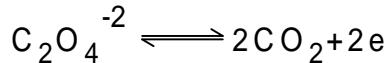
الفرق بين رقمي التأكسد=1

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي لكبريتات الحديدوز}}{1} = \text{FeSO}_4$$

$$\therefore \text{Eq.Wt} = \frac{\text{MOl.Wt}}{1} = \frac{151.8}{1} = 151.8 \text{ g/eq}$$

الوزن المكافئ لحمض الأكساليك $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

حمض الأكساليك مادة مختزلة في تفاعلات الأكسدة والاختزال نجد أن الكربون الثلاثي يتآكسد إلى الكربون الرباعي والحمض يحتوي على ذرتي كربون بذلك نجد أن عدد الإلكترونات المفقودة 2



الفرق بين رقمي التأكسد=2

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للحمض}}{2} = \text{الوزن المكافئ لحمض الأكساليك}$$

$$\therefore \text{Eq.Wt} = \frac{\text{MOl.Wt}}{2} = \frac{90}{2} = 45 \text{ g/eq}$$

2 . 3 . 1 . المحاليل القياسية :

يعتمد التحليل الكمي الحجمي على استخدام محاليل معلومة التركيز يطلق عليها المحاليل القياسية وهي تنقسم إلى قسمين قياسية أولية وقياسية ثانوية (ذات تركيز تقريبي) .

المواد القياسية الأولية: وتمتاز المواد القياسية الأولية بالآتي .

- يجب أن تكون المادة ذات نقاوة عالية .

- تبقى المادة القياسية الأولية في حالة استقرار دائم عند درجات الحرارة الاعتيادية وعند التجفيف .
- يجب أن تكون ذات وزن جزئي عالي نسبياً .
- لا تتسبع عند تعرضها للهواء الجوي أثناء عملية الوزن .
- لا تتأكسد بالهواء ولا تتفاعل مع غاز CO_2 .

سهولة الكشف عن الشوائب الموجودة بالمادة القياسية الأولية ويجب إن لا يزيد مجموع الشوائب عن (0.01-0.02%)

- يجب أن يكون وزنها المكافئ عالياً بذلك يمكن اهمال الأخطاء الناشئة عن الوزن .
- يجب أن تكون سهلة الذوبان في الوضع الذي تستعمل فيه عند التحليل ،

في الواقع من الصعوبة وجود المادة القياسية المثالية التي تتتوفر فيها جميع هذه الشروط، ولكن من الناحية العملية هنالك العديد من المواد التي يمكن استعمالها كمواد قياسية أولية مثل كربونات الصوديوم، بيكربونات الصوديوم، ويستعملان في معايرات الحموضة والقلوية مثـرات الفضة، كلوريد الصوديوم ويـستعملان في معايرات الترسـب، ثـاني كـرومـات الـبوتـاسيـوم، بـودـات الـبوتـاسيـوم اـكسـالـات الصـودـيـوم وـتـسـتـعـمـلـ هـذـهـ المـوـادـ فيـ مـعـايـرـاتـ الأـكـسـدةـ وـالـاخـتـزالـ،

أـيـثـيلـينـ ثـانـيـ أـمـيـنـ رـيـاعـيـ حـمـضـ الـخـلـيـكـ ثـانـيـ الصـودـيـومـ ويـسـتـعـمـلـ فـيـ مـعـايـرـاتـ تـكـوـينـ الـمـعـقـدـاتـ .

2. 3. 2 تحضير المحاليل القياسية الأولية:

والمحاليل القياسية الأولية هي محاليل المواد القياسية الأولية معلوم التركيز العياري أو المولاري . وتحضير بإذابة وزن معلوم من المادة القياسية في حجم معلوم من محلول أو من المذيب ويتم حساب هذا الوزن بأستخدام العلاقة التالية

$$\text{والوزن بالجرام} = \text{الحجم باللتر} \times \text{العيارية (مكافئ/لتر)} \times \text{الوزن المكافئ (جم/لتر)}$$

$$Wt_g = V_{(L)} \times N_{(eq/L)} \times Eq.Wt_{(g/eq)}$$

حيث:

$$Wt \text{ الوزن (جم)} .$$

$$V \text{ الحجم المطلوب التحضير فيه باللتر (حجم الدورق القياسي)} \\ N \text{ العيارية (مكافئ/ لتر)}$$

$$Eq. Wt \text{ الوزن المكافئ الجرامي للمادة (جم/ مكافئ)}$$

وتطبق هذه العلاقة عند تحضير محلول قياسي عياري ، أما عند تحضير محلول قياسي مولاري نطبق

نفس المعادلة مع استبدال الوزن المكافئ بالوزن الجزئي والعيارية بالمولارية وتصبح العلاقة بالشكل التالي:

$$\text{الوزن بالجرام} = \text{الحجم باللتر} \times \text{المولارية} (\text{مول / لتر}) \times \text{الوزن الجزئي} (\text{جم / مول})$$

$$Wt_g = V_{(L)} \times M_{(\text{mol/L})} \times \text{Mol.Wt}_{(g/\text{mol})}$$

حيث Wt الوزن (جم)

V الحجم باللتر وهو حجم المطلوب التحضير فيه (حجم الدورق القياسي)

M المولارية (مول / لتر) $MOL.Wt$ الوزن الجزئي الجرامي للمادة (جم / مول)

وعموماً يمكن أن تحسب عيارية أو مولارية أي محلول قياسي لأي مادة إذا علمنا وزن المادة بالграмм وحجم محلول وذلك باستخدام المعادلات الآتية:

$$M = \frac{Wt_{(g)}}{\text{Mol.Wt}_{(g/\text{mol})}} \times \frac{1000}{V_{(ml)}} \quad &$$

$$N = \frac{Wt_{(g)}}{\text{Eq.Wt}_{(g/\text{eq})}} \times \frac{1000}{V_{(ml)}}$$

ملاحظة:

يجب أن يتم الوزن باستخدام الموازين الحساسة لأن تحضير المحاليل القياسية يعتمد على دقة الوزن، وباستخدام هذه المعادلات البسيطة السابقة يمكن تحضير المحاليل القياسية لأي مادة.

. المواد القياسية الثانوية:

وهي المواد الكيميائية التي لا تتوفر بها شروط المواد القياسية الأولية، فهذه المواد لا تتوفر بصورة نقاء وصعبة الوزن وقد تكون مادة متميزة أو مادة متطرفة مثل برمجات البوتاسيوم ثانوي كرومات البوتاسيوم وتستعمل في معايرات الأكسدة والاختزال هيدروكسيد الصوديوم، هيدروكسيد البوتاسيوم حمض الهيدروكلوريك ، حمض الخليك وهذه المواد تستعمل في معايرات الحموضة والقلوية واليود ، ثيوکبريتات الصوديوم ويستعمل في المعايرات اليودومترية.

2. 3 تحضير المحاليل القياسية الثانوية:

وهي محاليل المواد الكيميائية القياسية الثانوية (وهي ذات تركيز تقريبي) والمحاليل القياسية الثانوية يتم تحضيرها إذا كانت من أصل مادة صلبة باستخدام العلاقة السابقة التي ذكرت في تحضير المحاليل القياسية الأولية مع ملاحظة أنه عند تحضير محلول قياسي ثانوي يتم تحضير محلول قياسي أعلى من محلول القياسي المطلوب ، ومن ثم يتم تحضير محلول القياسي المطلوب باستخدام قانون التخفيف وذلك لتنقلي من نسبة الخطأ عند تحضير هذه المحاليل أو يتم ضبط تركيز هذه المحاليل عن طريق معايرتها بواسطة محلول قياسي أولي للحصول على تركيز حقيقي لهذه المحاليل ، ولتلafi الأخطاء الناتجة من التميؤ والتطاير وصعوبة الوزن.

أم بالنسبة لتحضير محلول القياسية الثانوية من أصل مادة سائلة (محاليل الأحماض والقواعد المركزة) يتم

تبعاً للخطوات التالية:

- الخطوة الأولى يتم حساب عيارية أو مolarية المحلول الحمض أو القاعدة المركزية ويتم ذلك باستخدام العلاقات الآتية

$$N = \frac{d \times \% \times 1000}{Eq.Wt \times 100} = \frac{d \times \%}{Eq.Wt} \times 10 = eq/L$$

$$M = \frac{d \times \% \times 1000}{Mol.Wt \times 100} = \frac{d \times \%}{Mol.Wt} \times 10 = mol/L$$

حيث: d الكثافة ووحدتها (كجم/لتر أو جم/مل)

% النسبة المئوية للحمض أو القاعدة المركزية.

$Mol.Wt$ ، $Eq.wt$ الوزن المكافئ للمادة ووحدتها (جم/مكافئ) أو الوزن الجزيئي للمادة ووحدة (جم/مول)

- الخطوة الثانية يتم حساب الحجم اللازم تخفيه من المحلول المركز للحصول على المحلول القياسي المطلوب تحضيره ، وذلك عن طريق قانون التخفيف

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

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

حيث:

N_1 و M_1 عيارية أو مolarية الحمض المركز قبل التخفيف.

V_1 الحجم اللازم تخفيه للحصول على تركيز المحلول القياسي.

N_2 و M_2 عيارية أو مolarية المحلول القياسي المطلوب تحضيره.

V_2 حجم المحلول القياسي المطلوب تحضيره.

2. 3. 4. أمثلة لتحضير بعض المحاليل القياسية:

مثال 1. حضر محلول قياسي تركيزه 0.1 عياري من حمض H_3PO_4 في حجم مقداره 250 مل إذا علمت أن الوزن النوعي للحمض 1.69 كجم/لتر ونسبة المئوية 85%
الحل

$$\therefore MOI.Wt = (3 \times 1) + 31 + (41 \times 6) = 98 \text{ g/mol}$$

$$\therefore Eq.Wt = \frac{98}{3} = 32.60 \text{ g/eq}$$

حساب عيارية الحمض المركز :

$$\therefore N = \frac{1.69 \times 85}{32.60} \times 10 = 44.06 \text{ eq/L}$$

حساب الحجم اللازم تخفيفه للحصول على التركيز المطلوب من قانون التخفيف

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

$$\therefore 44.06 \times V_1 = 0.1 \times 250$$

$$\therefore V_1 = \frac{0.1 \times 250}{44.06} = 0.567 \text{ ml}$$

يتم تجهيز دورق قياسي سعة 250 مل وينظر جيداً ثم يوضع به حوالي 50 مل ماء مقطر ثم يتم نقل الحجم المحسوب سابقاً بدقة بواسطة ماصة قياسية آلية إلى الدورق القياسي ثم أكمل الحجم بالماء المقطر إلى العلامة، ثم يرج الدورق جيداً بذلك نحصل على محلول قياسي من حمض H_3PO_4 0.1N

مثال 2. أحسب عدد الجرامات اللازم لتحضير محلول قياسي من Na_2CO_3 تركيزه 1000mmol/lm في حجم 0.1 لتر، ثم أحسب عدد المللترات اللازم تخفيفه ومن هذا محلول للحصول على محلول قياسي تركيزه 50mmol/100ml في حجم مقداره 1 لتر.

الحل

مادة Na_2CO_3 مادة قياسية أولية صلبة لتحضير محلول قياسي منها يتم حساب الوزن اللازم للحصول على التركيز المطلوب باستخدام المعادلة التالية :

$$Wt_g = V_{(ml)} \times M_{(mol/L)} \times MOI.Wt_{(g/mol)}$$

$$\therefore M = \frac{1000 \text{ mmol/L}}{1000} = 1 \text{ mol/L}$$

$$Wt_g = V_L \times M \times MOI.Wt$$

$$\therefore Wt_g = 0.1 \times 1 \times 106 = 10.6 \text{ g}$$

يتم وزن هذه الوزنة بدقة على ميزان حساس تم تذاب هذه الوزنة في كأس بواسطة الماء المقطر من ثم تتفقىل كمياً إلى دورق قياسي سعة 100 ml ، ويكملا الحجم بالماء المقطر حتى العلامة، ويرج الدورق جيداً ثم ينقل إلى زجاجة لحفظ هذا محلول ، وبعد تحظير المحلول الاول يتم حساب الحجم اللازم تخفيفه من المحلول الاول للحصول على المحلول الثاني (50 mmol/100ml) في حجم مقداره 50 مل

$$\therefore M_{\text{mol/L}} = \frac{50 \text{ mmol}/100 \text{ ml}}{1000} \times 10 = 0.5 \text{ mol/L}$$

وهذا هو التركيز المولاري للمحلول الثاني المطلوب تحضيره وباستخدام قانون التخفيف نجد إن

$$\therefore M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$\therefore 1 \times V_1 = 0.5 \times 50$$

$$\therefore V_1 = \frac{0.5 \times 50}{1} = 25 \text{ ml}$$

بعد حساب الحجم يتم تجهيز الدورق القياسي سعة 50 مل وينظف جيداً ويتم نقل الحجم المحسوب سابقاً (25ml) بواسطة الماصة القياسية إلى الدورق القياسي ، ويكملاً الحجم بالماء المقطر حتى العلامة ، وبذلك نحصل على محلول قياسي تركيزه 0.5 مول / لتر.

مثال 3. محلول قياسي حضر بإذابة 1.5 جم من هيدروكسيد الصوديوم في حجم 2.5 لتر ماء مقطر ، أحسب الحجم اللازم تخفيفه من هذا محلول حضر محلول قياسي تركيزه 10 ملي مكافئ / لتر في حجم مقداره 0.05 لتر ، علماً بأن الوزن المكافئ لـ NaOH يساوي الوزن الجزيئي.

الحل :

يجب معرفة تركيز محلول القياسي المحضر بإذابة 1.5 جرام في 2.5 لتر

$$\therefore N = \frac{Wt}{Eq.Wt} \times \frac{1000}{V}$$

$$\therefore N = \frac{1.5}{40} \times \frac{1000}{2500} = 0.015 \text{ eq/L}$$

لتحضير محلول قياسي 10 ملي مكافئ / لتر يتم تحويل هذا التركيز إلى الوحدة الأساسية مكافئ / لتر

$$N_{\text{eq/L}} = \frac{10 \text{ meq/L}}{1000} = 0.01 \text{ eq/L}$$

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

$$0.015 \times V_1 = 0.01 \times 50$$

$$V_1 = \frac{0.01 \times 50}{0.015} = 33.33 \text{ ml}$$

$V_1 = 33.33 \text{ ml}$ ، يؤخذ هذا الحجم بالماصة إلى الدورق القياسي سعة 50 مل ثم يكملاً الحجم بالماء المقطر إلى العلامة

مثال 4. محلول قياسي من AgNO_3 حضر هذا محلول بإذابة 422500 ملجم من الملح النقي في حجم مقداره 5000 Cm^3 ماء خالي من الأيونات ، جم / مول أحسب الحجم اللازم تخفيفه من هذا محلول القياسي للحصول على محلول قياسي تركيزه 62500 ميكرومول / $\frac{1}{4}$ لتر في حجم من الماء خالي من الأيونات مقداره نصف حجم محلول الأول ، إذا علمت أن الوزن الجزيئي لـ AgNO_3 يساوي 169 .

الحل

$$M_{\text{mol/L}} = \frac{Wt_g}{MOL.Wt} \times \frac{1000}{V_{\text{ml}}} \quad \text{نحسب مolareية محلول القياسي من القانون}$$

$$W_{t_g} = \frac{422500_{mg}}{1000} = 422.500g \quad \text{تحويل الوزن من ملجم إلى جم}$$

$$\therefore M = \frac{422.5}{169} \times \frac{1000}{5000} = 0.5 \text{ mol/L}$$

$$\therefore M = \frac{62500 \mu\text{mol} / \frac{1}{4} L}{1000000} \times 4 = 0.25 \text{ mol/L} \quad \text{تركيز محلول القياسي} \dots$$

يتم تحويل التركيز من ميكرومول إلى مول، بالقسمة على 10^6 ، ثم الضرب $\times 4$ حتى نحصل على الوحدة الأساسية مول/لتر بدلاً من مول/ $\frac{1}{4}$ لتر.

نحسب الحجم اللازم تخفيه من محلول القياسي السابق للحصول على محلول القياسي الثاني وذلك

م ₁ × **V** ₁ = **M** ₂ × **V** ₂**قانون التخفيف**.....

M_1 تركيز المحلول القياسي الأول = 0.5 مول/لتر

٧١ الحجم المطلوب تخفيض للحصول على المحلول القياسي.

M_2 تركيز محلول القياس الثاني المطلوب تحضيره.

2500 m

$$\therefore V_1 = \frac{0.25 \times 2500}{1} = 1250\text{ml}$$

يتم أخذ هذا الحجم بواسطة الماصة إلى دورق قياسي، ويكمл الحجم بالماء الخالي من الأيونات حتى
اللامبة تنتهي الم DMA ، وحفظ في زجاجة نظرة

بعد توضيح طرق التحضير العملية للمحاليل القياسية سوف نحاول وضع طريقة سهلة وسريعة لعملية التحضير، وذلك للأستفادة من الحقائق العلمية المهمة في الكيماء التحليلية:

عند أذابة الوزن الجزيئي للمادة في حجم 1 لتر ماء مقطر نحصل على تركيز (1مول/لتر) من المادة
 فأعند أذابة الوزن المكافئ في حجم 1 لتر ماء مقطر نحصل على تركيز (1مكافئ/لتر) من المادة
 من خلال هذه الحقيقة يمكن إن نحصل على علاقات تستخدم في حساب الوزن الألزم تحضير المحاليل
 القياسية في حجم واحد لتر بالنسبة للمواد الصلبة

الوزن بالجرام = الوزن الجزيئي للمادة × تركيز المحلول

مثال 5. احسب الوزن اللازم إذابته من NaOH للحصول على محلول قياسي تركيزه $\text{N} 0.05$ في حجم 1 لتر.

$$\therefore W_t_g = V_L \times N \times E_q \cdot W_t$$

$$\therefore W t_g = 1 \times 0.05 \times 40 = 2 g$$

طريقة الحل الأولى:

طريقة الحل الثانية: الوزن بالجرام = الوزن المكافئ \times التركيز العياري للمحلول

$$\therefore W t_g = E q \cdot W t_{(g / eq)} \times N_{(eq / L)}$$

$$\therefore W t_a = 40 \times 0.05 = 2_a$$

لا يتم تطبيق هذه الطريقة إلا في حالة تحضير المحلول القياسي في حجم 1 لتر فقط بعد معرفة الوزن اللازم لتحضير المحلول القياسي في حجم 1 لتر يمكن حسب الوزن اللازم لتحضير هذا المحلول القياسي في أي حجم آخر ببساطة كالتالي:

تطبق على نفس المثال السابق إذا كان المطلوب تحضير محلول قياسي من NaOH تركيزه 0.05N في حجم 100 مل.

الوزن اللازم للحصول على هذا التركيز في حجم 1 لتر $\div 10$ نحصل على الوزن اللازم للحصول على هذا التركيز في حجم 100 مل.

$$W_{t_g/100\text{ml}} = \frac{2}{10} = 0.2\text{ g / 100 ml}$$

2g	توجد	1000 ml
xg	توجد	100 ml
$\therefore xg = 0.2\text{g}$		

عند حساب الوزن اللازم للحصول على التركيز المطلوب في حجم مقداره 1 لتر فبعد ذلك يمكن تحضيره هذا المحلول في أي حجم حسب الحاجة (الوزن/2 لتحضير في حجم 500ml ، الوزن/4 لتحضير في حجم 250ml ، الوزن/10 لتحضير في حجم 100ml ، الوزن/20 لتحضير في حجم 50ml ، الوزن/40 لتحضير في حجم 25ml ، الوزن/50 لتحضير في حجم 20ml ، الوزن/100 لتحضير في حجم 10ml) مثال 6. حضـرـاـلـيـلـ الـقـيـاسـيـةـ الـآـتـيـةـ مـنـ كـلـورـيدـ الصـوـدـيـوـمـ 0.005ـ مـولـ /ـ لـتـرـ فيـ حـجـمـ مـقـدـارـهـ 1ـ لـتـرـ.

الحل

الوزن الجزيئي الgramي لكloride الصوديوم $58.5 = \text{جم}/\text{مول}$
عند أذابة الوزن الجزيئي في حجم لتر ماء مقطـرـ نـحـصـلـ عـلـيـ مـحـلـولـ تـرـكـيزـ هـ = 1ـ مـولـ /ـ لـتـرـ بذلك يمكن أن نحسب الوزن اللازم لتحضير المحاليل المطلوبة السابقة في حجم 1 لتر كالتالي:
عند إذابة 58.5 جم في 1000 مل نحصل على محلول قياسي تركيز 1Mol/L ومنها يمكن حساب الوزن اللازم لتحضير بقية المحاليل كالتالي:

$$W_{t_g} = 0.01 \times 58.5 = 0.585\text{g} \quad (\text{0.01mol/L})$$

أو

58.5g	تعطي	1 mol / L
xg	تعطي	0.01mol/L
$\therefore xg = 0.585\text{g}$		

الوزن اللازم لتحضير محلول قياسي تركيز 0.01Mol/L = 0.585 جم
يتم إذابة هذا الوزن في حجم 1 لتر ماء مقطـرـ ويـكـمـلـ الـحـجـمـ بـالـمـاءـ المـقـطـرـ حتىـ العـلـامـةـ

• تحضير المحلول القياسي (0.02mol/L) أو

$$\begin{array}{ccc} 58.5\text{g} & \text{تعطي} & 1\text{mol/L} \\ X\text{g} & \text{تعطي} & 0.02\text{mol/L} \\ \therefore X\text{g} = 1.17\text{g} \end{array}$$

الوزن اللازم لتحضير 0.02 مول/لتر في 1 لتر = 1.17 جم

• تحضير المحلول القياسي (0.5mol/L) أو

$$\begin{array}{ccc} 58.5\text{g} & \text{تعطي} & 1\text{ mol/L} \\ x\text{g} & \text{تعطي} & 0.5\text{ mol/L} \\ \therefore x\text{g} = 29.25\text{g} \end{array}$$

الوزن اللازم لتحضير 0.5 مول/لتر في 1 لتر = 29.25 جم

تحضير المحلول القياسي (0.005mol/L) أو

$$\begin{array}{ccc} 58.5\text{g} & \text{تعطي} & 1\text{mol/L} \\ x\text{g} & \text{تعطي} & 0.005\text{ mol/L} \\ \therefore x\text{g} = 0.2925\text{g} \end{array}$$

الوزن اللازم لتحضير 0.005 مول /لتر في 1 لتر = 0.2925 جم

مثال 7. حضر التراكيز الآتية من المادة القياسية الاولية Na_2CO_3 في حجم 1 لتر (0.1 و 0.5 و 0.02 و 0.05 و 0.01 و 0.25 و 0.005 مول/لتر)

: الحل

يتم تحضير هذه التراكيز عن طريق حساب الوزن اللازم أذابته من ملح Na_2CO_3 في حجم 1لتر عند إذابة الوزن الجزيئي من Na_2CO_3 في 1 لتر نحصل على محلول قياسي تركيزه 1 مول/لتر ومنه نحصل على الآتي:

عند إذابة الوزن الجزيئي من Na_2CO_3 في 1 لتر نحصل على 0.5 مول/لتر

عند إذابة الوزن الجزيئي من Na_2CO_3 في 1 لتر نحصل على 0.25 مول/لتر

عند إذابة الوزن الجزيئي من Na_2CO_3 في 1 لتر نحصل على 0.1 مول/لتر

عند إذابة الوزن الجزيئي من Na_2CO_3 في 1 لتر نحصل على 0.05 مول/لتر

$\frac{\text{عند إضافة الوزن الجزيئي من } \text{Na}_2\text{CO}_3}{50}$ $\frac{\text{عند إضافة الوزن الجزيئي من } \text{Na}_2\text{CO}_3}{100}$ $\frac{\text{عند إضافة الوزن الجزيئي من } \text{Na}_2\text{CO}_3}{200}$
..... نحصل على 0.02 مول/لتر نحصل على 0.01 مول/لتر نحصل على 0.005 مول/لتر

وعند تطبق الطريقة الحسابية السابقة نحصل على الوزن اللازم للحصول على التراكيز المطلوب تحضيرها من كربونات الصوديوم Na_2CO_3 ، أو أي مادة صلبة قياسية أخرى وطريقة الحل توضح طريقة حساب الأوزان اللازمة للحصول على تراكيز الشائعة الاستعمال في التحليل الكمي الحجمي في المعاييرات، وطريقة الحل تعتبر طريقة سهلة وسريعة ويمكن الاستفادة منها في تحضير المحاليل القياسية من المواد القياسية الصلبة،

وهذا لا ينطبق على المواد القياسية السائلة، ولكن بالنسبة للمواد السائلة لتبسيط عملية التحضير، لا بد أولاً من حساب عيارية أو مolarية محلول المركز للمادة القياسية الثانوية ثم بعد ذلك يتم حساب الحجم اللازم تخفيفه في حجم 1000 مل ماء مقطر للحصول على محلول قياسي تركيزه 1عياري أو 1مولاري وذلك باستخدام قانون التخفيف.

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \quad \& \quad N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

ومن بعد ذلك يمكن حساب الحجم اللازم تخفيفه للحصول أي تركيز عياري أو مولاري مثال 8. إذا علمت أن مolarية حمض HCl تساوى عياريته وعيارية الحمض المركز تساوى 12 مكافى/لتر تقريباً، أحسب الحجم اللازم تخفيفه من الحمض في حجم 1000 مل للحصول على التركيزات التالية 0.01، 0.05 مول /لتر، 0.1 مكافى/لتر

الحل

حساب الحجم اللازم تخفيفه من الحمض للحصول على تركيز 1 مول/لتر، ويتم ذلك بتطبيق المعادلة التالية

$$\begin{aligned} M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\ 12 \times V_1 &= 1 \times 1000 \\ V_1 &= \frac{1 \times 1000}{12} = 83.333 \text{ml} \end{aligned}$$

ينقل هذا الحجم المحسوب من محلول الحمض المركز بواسطة الماصة القياسية إلى دورق قياسي سعة 1000 مل به كمية من الماء المقطر ثم يكمل الحجم إلى العلامة بالماء المقطر ثم يرج محلول جيداً بعد حساب الحجم اللازم للحصول على محلول قياسي 1 مول/لتر في حجم واحد لتر، يمكن حساب الحجم اللازم لتحضير المحاليل القياسية الأخرى المطلوب تحضيرها في حجم 1 لتر، كالتالي:

عند تخفيف 83.33 مل من الحمض المركز في حجم 1 لتر نحصل على محلول 1مول/لتر

تحضير 0.01 مول / لتر من HCl في 1 لتر.

$$83.3333 \text{ ml} \quad 1 \text{ mol/L}$$

$$x \text{ ml} \quad 0.01 \text{ mol/L}$$

$$\therefore x \text{ ml} = 0.83333 \text{ ml}$$

ينقل هذا الحجم بواسطة الماصة القياسية من محلول الحمض المركز إلى دورق قياسي ثم يخفف إلى 1 لتر نحصل على محلول قياسي من HCl تركيزه 0.01 مول/لتر
تحضير 0.05 مول/لتر من HCl في 1 لتر.

$$83.3333 \text{ ml} \quad 1 \text{ mol/L}$$

$$x \text{ ml} \quad 0.05 \text{ mol/L}$$

$$\therefore x \text{ ml} = 4.166669 \text{ ml}$$

يتم نقل هذا الحجم من محلول الحمض المركز، ويخفف إلى حجم 1 لتر بذلك تكون قد حصلنا على محلول قياسي تركيزه 0.05 مول/لتر من حمض HCl
تحضير 0.5 مكافئ/لتر من HCl في 1 لتر.

بما أن الوزن المكافئ يساوي الوزن الجزيئي عليه فإن مolarية الحمض تساوي عيارية الحمض لذلك يكون الحجم 83.333 مل هو الحجم اللازم للحصول على محلول قياسي 1 عياري من الحمض في 1 لتر.
إذًا لـ تحضير تركيز 0.5 مكافئ / لتر.

$$83.3333 \text{ ml} \quad 1 \text{ eq/L}$$

$$x \text{ ml} \quad 0.5 \text{ eq/L}$$

$$\therefore x \text{ ml} = 41.66665 \text{ ml}$$

يتم أخذ هذا الحجم من محلول الحمض المركز HCl ويخفف إلى 1 لتر نحصل على محلول قياسي من HCl تركيزه 0.5 مكافئ / لتر

ومن خلال ما سبق تكون قد توصلنا إلى العلاقة التي يمكن منها حساب الحجم اللازم تخفيضه من الحمض المركز أو القاعدة المركزة للحصول على محلول قياسي تركيزه 1eq/L أو 1mol/L في حجم 1لتر

$$\frac{1000}{\text{عيارية أو مolarية المحلول المركز}} = \text{الحجم اللازم تخفيضه من محليل الأحماض والقواعد المركزة}$$

لـ تحضير محليل قياسي تركيزه أقل من 1مول/لتر أو 1 مكافئ/لتر من محليل الأحماض أو القواعد المركزة في حجم 1لتر، نستخدم العلاقة التالية لحساب الحجم اللازم تخفيضه لـ تحضير هذه محليلات الحجم اللازم تخفيضه في 1لتر للحصول على التركيز المطلوب = تركيز المحلول × حجم محلول المركز اللازم تخفيضه للحصول على تركيز 1 عياري في 1لتر

مثال. كم عدد المللترات من حمض الهيدروكلوريك المركز اللازم تخفيفه في حجم مقداره واحد لتر للحصول على التراكيز التالية علماً بأن مolarية الحمض المركز 12مول/لتر

ب . 0.05 مولاري

أ . 0.1 مولاري

ج . 0.025 مولاري

الحل:

$$\text{الحجم اللازم تخفيفه في } 1\text{ لتر للحصول على تركيز 1مول/لتر} = \frac{1000}{12} = 83.333 \text{ مل}$$

الحجم اللازم تخفيفه في حجم 1لتر للحصول على 0.1 مولاري = $83.333 \times 0.1 = 8.333 \text{ مل}$

الحجم اللازم تخفيفه في حجم 1لتر للحصول على 0.05 مولاري = $83.333 \times 0.05 = 4.1666 \text{ مل}$

الحجم اللازم تخفيفه في حجم 1لتر للحصول على 0.025 مولاري = $83.333 \times 0.025 = 2.0833 \text{ مل}$

2. 3. 5. تحضير المحاليل القياسية المعبر عن تركيزها بوحدة mg/L

إن الحقيقة العلمية الحسابية التي يمكن استخدامها لتساعد في تحضير هذا النوع من المحاليل القياسية تتلخص: عند أذابة 1جم من ملح أي مادة كيميائية في حجم 1لتر ماء مقطر نحصل على محلول قياسي تركيزه 1000ملجرام/لتر

$$\text{الوزن بالграмм} = \frac{\text{الوزن الجزيئي لملح المادة}}{\text{الوزن الجزيئي للمادة المراد تحضير مطابق لها}}$$

ولكي يتم فهم هذه الطريقة نورد إليك بعض الأمثلة التي توضح ذلك:

مثال 1. أحسب عدد الجرامات من كلوريد الصوديوم اللازم لتحضير محلول قياسي يحتوي 1000ppm صوديوم في حجم واحد لتر.

الحل:

$$\text{الوزن بالграмм} = \frac{\text{الوزن الجزيئي لملح المادة}}{\text{الوزن الجزيئي للصوديوم}}$$

$$W_{t_g} = \frac{\text{Mol.Wt}_{(\text{Salt})}}{\text{Mol.Wt}_{(\text{Material})}} = \frac{58.5}{23} = 2.543478261g$$

عند أذابة هذه الوزنة من ملح كلوريد الصوديوم في حجم واحد لتر ماء مقطر، نحصل على محلول قياسي من الصوديوم تركيزه 1000ppm ، ومolarية هذا محلول $0.04347826M$

مثال 2. أحسب عدد الجرامات من ملح كلوريد البوتاسيوم اللازم أذابته في حجم واحد لتر للحصول على المحلول القياسي التالي:

- 1 . محلول قياسي من كلوريد البوتاسيوم تركيزه (250ppm, 100ppm)
 - 2 . محلول قياسي للبوتاسيوم تركيزه (500ppm, 50ppm)

علمًا بأن الوزن الذري لـ ($K = 39.1$ & $Cl = 35.5$)

الحل:

عند إضافة 1 جم من ملح كلوريد البوتاسيوم في 1 لتر نحصل على محلول قياسي تركيزه 1000 ppm كلوريد بوتاسيوم

$$W_{t_g} = \frac{1}{10} = 0.1g \dots 100\text{ppm}$$

التركيز المولاري لهذا محلول يساوي 0.001340482M

$$W_{t_g} = \frac{1}{4} = 0.25g \dots \dots \dots 250 \text{ppm}$$

التركيز المولاري لهذا محلول يساوي 0.003351206M

عند أذابة 1.906928389 جم من ملح كلوريد البوتاسيوم في 1لتر نحصل على محلول قياسي للبوتاسيوم تركيزه 1000ppm

$$W_{t_g} = \frac{1.906928389}{20} = 0.095396419g \text{ بوتاسيوم.....} 50\text{ppm}$$

التركيز المولاري لهذا محلول يساوي 0.001278772M

$$W_{t_g} = \frac{1.906928389}{2} = 0.953964194g \text{ الوزن اللازم لتحضير 500ppm بوتاسيوم.....}$$

التركيز المولاري لهذا محلول يساوي 0.012787723M

2 . 4 . 1 . التفاعلات الكيميائية في التحليل الكمي الحجمي:

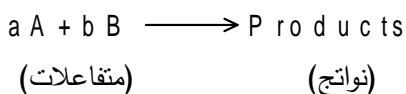
خلال تطورات الكيمياء التحليلية تفوقت طرق التحليل على طرق اخرى من حيث التطبيقات العملية ، وتتميز هذه الطرق بانها مبنية على تفاعلات كيميائية اكثراً منها على خواص فيزيائية وتنقسم التفاعلات الكيميائية ذات الاهمية التحليلية الى اربعه اقسام

- | | |
|---|-------------------------------|
| 1 . تفاعلات الامراض و القواعد (تفاعلات التعادل) | 2 . تفاعلات لا كسد و الاختزال |
| 3 . تفاعلات الترسيب | 4 . تفاعلات تكوين المعدات |

وهذه التفاعلات لها شروط لكي تكون تفاعلات مناسبة للأستخدام في التحليل الكيميائي وهذه الشروط تمثل في الآتي:

- 1 . يجب ان يكون التفاعل كميا
 - 2 . يجب ان يكون التفاعل محدد لأن ذلك مهم في عملية حساب كميات المواد في التفاعل
 - 3 . يجب ان يكون التفاعل سريعا وهذه الخاصية مهمة في عمليات المعايرة
 - 4 . يجب توفير طريقة سهلة وواضحة ل تتبع سير التفاعل او لتحديد نهاية التفاعل

وبشكل عام يمكن تمثيل تفاعل ما بالمعادلة التالية:



و عند اكتمال التفاعل يميل نحو حدوث الاتي:

- | | |
|-----------------------------|----------------|
| 1 . تكوين جزيئات غير متأينة | 2 . تكوين راسب |
| 3 . تكوين معقد | 4 . تكوين غاز |

لذلك عند اختيار تفاعل للاستعمال في التحليل الكيميائي فإن هذه الصفات مرغوبة

٢ . ٥ . ١. أقسام ومبادئ التحليل الكمي الحجمي:

يمكن تقسيم التحليل الكمي الحجمي تبعاً للتفاعلات المستخدمة في هذا التحليل إلى قسمين:
القسم الأول:

يشمل التفاعلات الكيميائية التي تعتمد على اتحاد الأيونات ، أي التفاعلات التي لا يحدث فيها أي تغير في رقم التأكسد ، ويشمل هذا النوع تفاعلات التعادل . تفاعلات الترسيب . تفاعلات تكوين المعقّدات

تشمل التفاعلات الكيميائية التي تعتمد على انتقال الالكترونات ويحدث فيها تغير في رقم التأكسد وهذه التفاعلات تشمل تفاعلات الاكسدة والاختزال.

أن المبادئ العامة في التحليل الكمي الحجمي هو المعايرة أو التسحيف ، وتنتمي هذه العملية بأخذ جزء معلوم من محلول المادة المراد تحليلها في دورق مخروطي (دورق المعايرة) ثم يضاف إلىه محلول مادة قياسية معلومة التركيز (العياري أو المولاري) من الساحة قطرة قطرة حتى يكتمل التفاعل بين المادة محللة والمادة القياسية ، بالوصول إلى نقطة التكافؤ أونقطة النهاية ويتم الاستدلال على نقطة التكافؤ باستخدام الأدلة الخاصة لكل تفاعل ، (الأدلة البصرية اللونية) او عن طريق قياس فرق الجهد للمحلول

٢ . شروط المعايرة :

- ١ . يجب أن يكون التفاعل متزناً وهذا يعني يجب أن تمثل عملية تفاعل المادة المحطة أو المادة المراد تحليلها والمادة القياسية معايرة كيميائية موزونة.
- ٢ . يجب أن يكون التغير واضحًا في صفات محلول عند انتهاء التفاعل أي عند الوصول إلى نقطة التكافؤ وهذا التغير يكون واضحًا في لون محلول أو تغير واضح عند قيمة فرق الجهد
- ٣ . يجب أن يكون التفاعل تام وغير عكسي بحيث يكون توازن التفاعل متوجهًا إلى تكوين النواتج
- ٤ . يجب أن يكون التفاعل سريعاً ومكتملاً وعدم وجود تفاعلات جانبية

٢ . ٦ . ١ . تصنیف المعايرات الحجمیة :

يمكن تقسیم المعايرات الحجمیة إلى أربعة أقسام تبعاً للتفاعلات الكيميائیة

معایرات الحموضة والقلویة (معایرات التعادل) Acid Base Titration

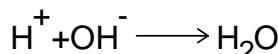
معایرات الأکسدة والاختزال Oxidation – Reduction Titration

معایرات الترسیب Precipitation Titration

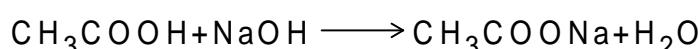
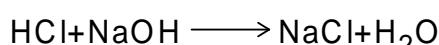
معایرات تکوین المعقدات Cpmplexometric Titration

٢ . ٦ . ٢ . معایرات الحموضة والقلویة (معایرات التعادل)

يعتمد هذا النوع من المعايرات على تفاعل أيون الهیدروجين (H^+) الناتج من تأین الحامض مع أيون الهیدروکسیل (OH^{-1}) الناتج من تأین القاعدة ليكون جزئي ماء وهذا ما يطلق عليه تفاعلات التعادل .



وعلى هذا الأساس يكون ناتج تفاعل الحامض مع القاعدة ملحاً وماء على حسب درجة قوة الحامض والقاعدة وضعفهما وهذا الناتج يكون عند نقطة محدداً يطلق عليها نقطة النهاية أو نقطة التكافؤ (وهي النقطة التي يتساوى عندها كمیتی الحامض والقاعدة ، وتتقسم معایرات الحموضة والقلویة إلى خمسة أنواع (معایرة حامض قوى مع قاعدة قوية- معایرة حامض قوى مع قاعدة ضعيفة . معایرة حامض ضعيف مع قاعدة قوية . معایرة حامض ضعيف مع قاعدة ضعيفة . معایرات مخاليط الأحماس والقواعد) والمعادلات الآتية توضح ذلك :



2 . 3 . الأدلة المستعملة في معايرات الحموضة والقلوية ونظرية عملها مدى تغير لونها:

تعريف أدلة الحموضة والقلوية (أدلة التعادل)

هي عبارة عن أحماض أو قواعد عضوية ضعيفة ، لون جزيئاتها يخالف لون أيوناتها ، يتغير لونها أو تحدث تعكير أو تعطى وميضاً عند pH معينة عند إضافة حمض أو قاعدة وتشتخدم هذه الأدلة لغرض التعرف على نقطة التكافؤ (نقطة نهاية التفاعل) وتكون قيمة pH التعادل تساوي 7 في حالة الحمض القوي والقاعدة القوية ، أما إذا كان الحمض قوياً و القاعدة ضعيفة فإن pH تكون أقل من 7 بينما في حالة تعادل الحمض الضعيف مع القاعدة القوية فإن pH تكون أكبر من 7 وبذلك تتميز نقطة النهاية بقيمة معينة من pH تتوقف على طبيعة تركيز المحلول ، والجدول (3 . 2 . 6) يوضح بعض أدلة التعادل الشائعة الاستعمال

الجدول (3 . 2 . 6) الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل ومدى pH التي تعمل فيه والاسم

الكيميائي والاسم الشائع وطريقة التحضير

التحضير	لون الدليل		مدى الدليل (مدى pH)	طبيعة الدليل	الاسم الشائع	الاسم الكيميائي
	وسط قاعدي	وسط حمضي				
%0.1 في الماء	أصفر	أحمر	4.4 3.1	قاعدي	Methyl Orane الميثيل البرتقالي	Dimethylamin ozoben Zene-P-Sulfonate
%60 في %0.1 كحول	أصفر	أحمر	6.3 4.2	قاعدي	Methyl Red الميثيل الأحمر	Dimethylaminoazobenze ne-O-Carboxylicacid
%0.1 في الماء	أزرق	أصفر	5.4 3.8	حمضي	Bromocresol Green بروموكريزول أخضر	Tetrabromo-m-Cresolsul fonphthalein
%0.05 في الماء	أحمر	أصفر	8.4 6.8	حمضي	Phend Red الفينول الأحمر	Phenolsulphonphthalien
%50 في %0.05 كحول	أحمر	عديم اللون	10.0 8.3	حمضي	Phenol Phthalein فينول فثالين	Di-p-Dioxydiphenylphth alide
%0.04 في الماء	أزرق	أصفر	9.6 8.0	حمضي	Thymol Blue ثيمول الأزرق	Thymolsuphonphthalein
%0.1 في الكحول	أصفر	عديم اللون	±0.0 12.0	قاعدي	Alizarin Yellow.GG اليزارين الأصفر	M-Nitrobenzeneazosali Cylic acid
%0.5 في الماء	أزرق	أصفر	7.6 6.2	حمضي	Bromothymol Blue بروميثيمول الأزرق	Dibromothymolsusphon Phtha lein

دونالد . ج . بيترزيك وكلايد و . فرانك .

2 . 4 . نظرية عمل الأدلة:

لتفسير عمل الدليل هناك عدة نظريات تفسير كيفية تغير لون الدليل أثناء المعايرة وتعتمد هذه النظريات على اعتبار الدلائل مركبات عضوية ضعيفة يتم تأينها في محلول ، أو يحدث تغيير في تركيبها الجزيئي وأهم هذه النظريات ، النظرية الأيونية لاستواد ، النظرية الكروموفورية الأيونية ،

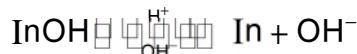
النظرية الكروموفورية

. النظرية الأيونية لاستواد:

تعتبر هذه النظرية دلائل التعادل حوماض عضوية ضعيفة أو قواعد عضوية ضعيفة يختلف لون جزيئاتها عن لون أيوناتها مثل (الفينولفاتين) ويتفكك الدليل حسب المعادلة الآتية



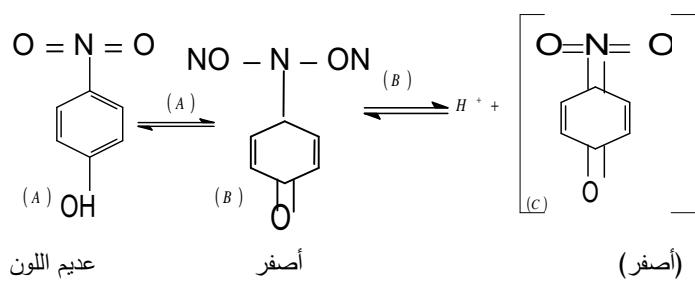
وطبقاً لقاعدة لوشاتيلية فعند إضافة قاعدة (OH^-) ينزاح التفاعل نحو اليمين لتعويض النقص في (H^+) بذلك يزداد التفكك ويصبح لونه أحمر وهو لون (In^-) المتفكك ، أما عند إضافة حامض (H^+) فإن التفاعل ينزاح نحو اليسار لزيادة (H^+) وتكون جزيئات الدليل العديمة اللون ويحدث نفس الشيء بالنسبة للمثيل البرتقالي وهو قاعدة ضعيفة (InOH) ويتفكك وفقاً للمعادلة الآتية:



إذا أضيف حامض (H^+) فإن التوازن ينزاح إلى اليمين لتكون الأيونات الحمراء أما إذا أضيفت قاعدة (OH^-) فإن التوازن ينزاح إلى اليسار لتكون الجزيئات الصفراء غير المتفككة.

. النظرية الكروموفورية الأيونية:

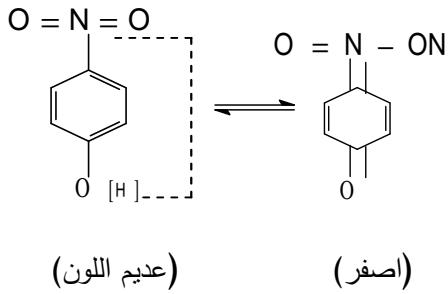
تعتمد هذه النظرية على تأين الدلائل في محلول ويختلف لونها في الوسط الحمضي عنها في الوسط القاعدي مثل ذلك (دليل الباراينتروفينول) حيث يوجد محلول في حالة توازن إيزوميرين (B) وحالة أيون ، فعند إضافة حمض (H^+) يتوجه التفاعل نحو اليسار وينتج الأيزومير (A) العديم اللون ، أما عند إضافة قاعدة (OH^-) فيتجه التفاعل نحو اليمين ويكون الأيون ويصبح لون محلول أصفر



. النظرية الكروموفورية:

وسميت بالクロموفورية لوجود مجاميع كروموفورية ضمن تركيب جزيئه الدليل مثل (النيترو، والأزو، والكاربونيل) ، تعتمد هذه النظرية على تغير تركيب جزيئه الدليل عند إضافة حامض أو قاعدة أي يحدث تغير أنيوميري للجزئية (ترتيب المجموعات) ، أو اخفاء هذه المجاميع مما يؤدي لتغير في لون الدليل ، بالإضافة إلى مجاميع مساعدة هي الأوكسوكرومات مثل مجموعة الهيدروكسيل والأمين أو مشتقاته التي تساعد على إظهار عمل الكروموفورات بطريقة أوضح أو تغير في ترتيب الجزيئات مثل ذلك

(دليل البارانيتروفينول) فعند إضافة حمض (H^+) يتوجه التفاعل نحو اليسار ويكون المركب الذي يحتوي جزئية بنزين وهو عديم اللون، أما عند إضافة قاعدة (OH^-) فإن التفاعل يتوجه نحو اليمين ويكون المركب الذي يحتوي جزئية الكينويد وهو أصفر اللون

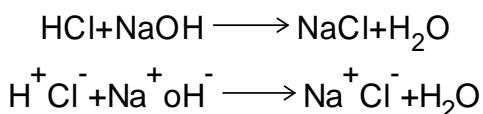


2. 6. 5. مدى تغير لون الدليل:

يعتمد لون الدليل في التفاعلات الحامضية والقواعدية على pH المحلول لذلك يسمى هذا النوع من الدلائل (دلائل . Indicators) ويتغير لون الدليل بمدى وحدتين من (pH) حيث يختلف اللون عن الرقم الأول من هذا المدى عن اللون عند الرقم الثاني ، ويمكن تحديد مدى (pH) بواسطة ثابت تأين الدليل على أساس أن الدليل هو حمض ضعيف أو قاعدة ضعيفة ، وبذلك نجد أن مدى تغير لون الدليل يتوقف على قيمة ثابت التأين للدليل وهي قيمة تختلف من دليل إلى آخر ، ولذا فإن مجالات تحول أو تغير الأدلة تقع في مناطق مختلفة من سلم (الـ pH) ويمكن تمييز نقطة النهاية عند معايرة الأحماض مع القواعد بتغيير لون الدليل عند نقطة التكافؤ ولكي نختار الدليل المناسب يجب تعريف مدى (pH) عند نقطة التكافؤ ثم نختار الدليل الذي يتفق مداه مع مقدار هذا المدى ولمعرفة التغير في (pH) المحلول أثناء عملية المعايرة يمكن رسم منحنى المعايرة الذي يبين التغير الحاصل في pH بتغيير كمية الحمض أو القاعدة المضافة

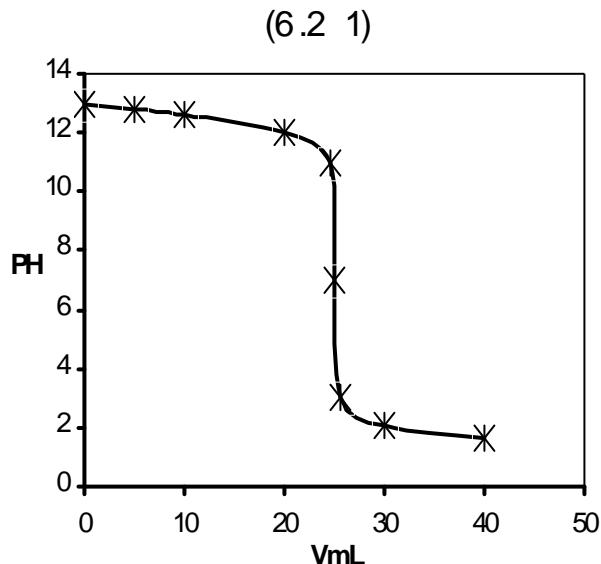
ـ معايرة حمض قوى مع قاعدة قوية :

عند معايرة حمض قوى مع قاعدة قوية نجد أن المادة المحللة (المادة المراد تحليلها) والمادة القياسية تتآثر كاملاً كما في معايرة حمض الهيدروكلوريك ، وهيدروكسيد الصوديوم حسب المعادلة التالية:



وتتحد أيونات (H^+) مع (OH^-) لتكون جزء ماء (H_2O) أما الأيونات الأخرى (Na^+ & Cl^-) فتبقي متآينة في المحلول وتكون محصلة التعادل عبارة عن محلول (NaCl) المتعادل ، ومن منحنى معايرة 100 مل من HCl تركيزه (0.1N) مع NaOH تركيزه (0.1N) نجد أن قيمة pH في بداية المعايرة تساوي (1.0) وأن المعايرة نجد أن قيمة pH تزداد لأن تركيز أيون (H^+) يقل نتيجة التعادل مع أيون (OH^-) ليكون جزئي الماء وبذلك تزداد قيمة pH تدريجياً بعد كل إضافة من NaOH على محلول الحمض إلى أن نصل إلى نقطة معينة يحدث فيها زيادة مفاجأة لقيمة pH من (4 . 10) وهذه التغير المفاجئ في قيمة الـ pH يعبر عن قفزة المعايرة ، وهي المنطقة التي تحدد الدليل المناسب الذي يستعمل في هذه المعايرة وفي هذا النوع

من المعايرات نجد أن دليل (الفينول نفثالين والميثيل البرتقالى) يصلحان كأدلة في هذه المعايرة ، ويتم رسم المنحنى برسم علاقة بين قيمة pH وحجم NaOH المضاف، والشكل (1 . 2 . 6) يوضح منحنى معايرة حمض قوي HCl مع قاعدة قوية NaOH



ومن منحنى المعايرة نلاحظ الآتي:

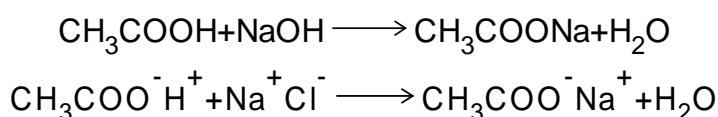
1 . تقع نقطة التكافؤ عند $\text{pH} = 7$ لأن الملح الناتج NaCl محلوله متعادل.

2 . تتغير قيمة pH ببطء شديد في بداية المعايرة.

بالقرب من نقطة التعادل أو التكافؤ يحدث تغير كبير ومفاجئ من $\text{pH} = 4$ إلى $\text{pH} = 10$ ويعرف هذا التغير المفاجئ (بقفزة المعايرة) ، وهي توافق العمودي من المنحنى وهذه القفزة لها أهمية كبيرة إذ تقع في منتصف الخط العمودي

. معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية:

وكمثال على هذا النوع من المعايرات معايرة حمض CH_3COOH حمض الخليك حمض ضعيف مع قاعدة قوية NaOH هيدروكسيد الصوديوم والمعادلة الآتية توضح التفاعل:

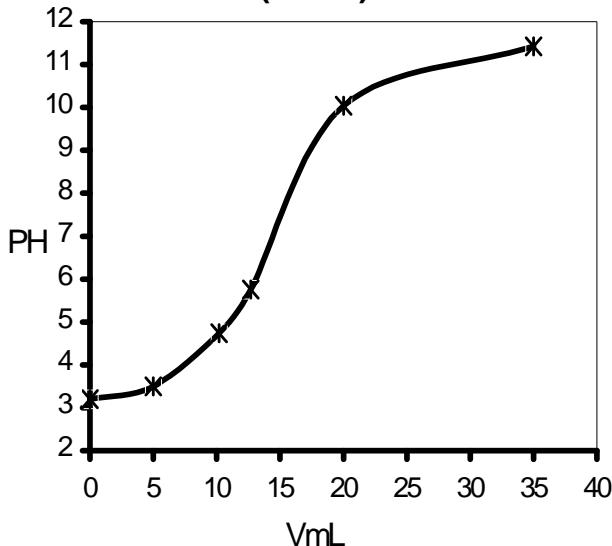


عند بداية المعايرة يتحول جزء من الحمض HOAc إلى ملح خلات الصوديوم (NaOAc) ثم يثبت المحلول المنظم وتزداد قيمة pH بصورة بطيئة وعند الاستمرار في عملية المعايرة تتغير النسبة بين تركيز (OAc^-) وتركيز (HOAc) إلى أن يصل إلى منتصف نقطة المعايرة فيصبح تركيز (OAc^-) يساوي تركيز (HOAc) وكذلك $\text{pKa} = \text{pH}$ ، وعند نقطة التكافؤ يوجد محلول (NaOAc) وهو محلول قاعدي أي قاعدية (برونستد) وتكون pH قاعدية ونتيجة لذلك وتعتمد على تركيز محلول الملح (NaOAc) وكما زاد تركيز الملح تزداد قيمة pH وتسمى المنطقة التي يرتفع فيها المنحنى بصورة بطيئة قبل نقطة التكافؤ بمنطقة المحلول المنظم (Buffer Solution) ومن خلال منحنى المعايرة يمكن اختيار الدليل المناسب لهذه المعايرة

، وعليه نجد أن مدى تغير الدليل يقع عند قيمة $pH = 7$ إلى $pH = 10$ وهذا يتلاءم مع دليل الفينول نفالين ، وفي الحقيقة لا يمكن استخدام دليل الفينول نفالين في المحاليل المخففة التي تركيزها في حدود 10^3 مول/لتر ، وسبب ذلك لأن نقطة تكافؤ معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية تكون قاعدية وكلما ضعف تركيز الحمض قلت K_a وزادت قيمة K_b ، حينذاك تكون نقطة التكافؤ أكثر قاعدية والشكل (2 . 2)

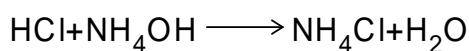
يوضح منحنى معايرة الحمض الضعيف مع القاعدة القوية

(6 . 2 . 2)

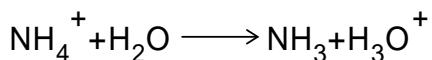
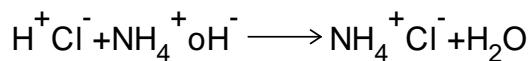


ومن خلال هذا المنحنى نلاحظ الآتي:

1. تقع نقطة التكافؤ في وسط قلوي ضعيف عند $pH = 8.7$ ويرجع ذلك لتميُّز الملح الناتج ($NaOAC$) خلات الصوديوم من اتحاد شق قلوي قوي مع شق حمضي ضعيف ولذلك نجد محلول الملح الناتج قلوي التأثير
2. تقع فقرة المعايرة بين $pH = 7$ إلى $pH = 10$ وهي صغيرة بذلك يكون الجزء العمودي من المنحنى أقصر بكثير منه في معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية
- . معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة :

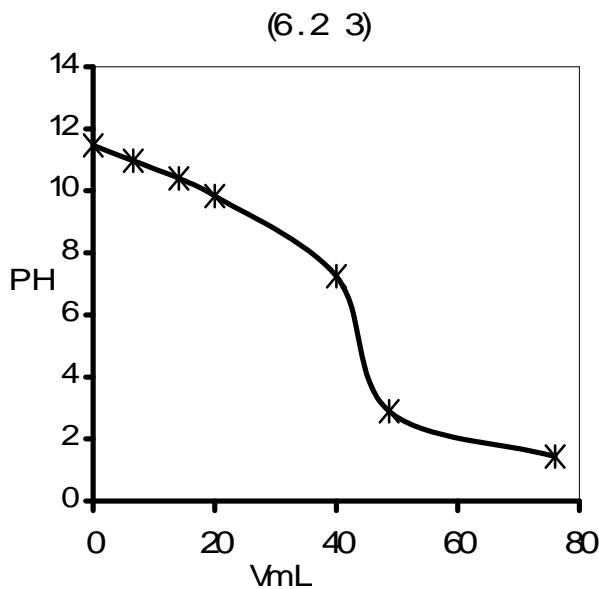


معادلة التفاعل



بالنسبة لمنحنى معايرة حمض قوي وقاعدة ضعيفة يشبه منحنى معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية ولكن منحنى الحمض القوي مع القاعدة الضعيفة يكون معاكساً لمنحنى الحمض الضعيف والقاعدة القوية والشكل (3 . 2 . 6) يوضح منحنى معايرة حمض HCl مع قاعدة NH_3 ، ونجد أن المنحنى في هذا النوع من المعايرات يبدأ من أعلى إلى أسفل ففي بداية المعايرة يحتوي محلول على القاعدة الضعيفة فقط ثم يبدأ محلها في الظهور مع بداية المعايرة فيكون محلول أشباه بالمحلول المنظم أما عند نقطة التكافؤ أو التعادل فإن محلول يحتوي على ملح القاعدة الضعيفة الذي يتعرض الشق الموجب للتميُّز الذي على أساسه تحدد

درجة الحموضة pH وبعد نقطة التكافؤ تحدد قيمة pH بتركيز أيونات H^+ الزائدة أو الفائضة



ومن خلال هذا المنحنى يمكن أن نلاحظ الآتي:

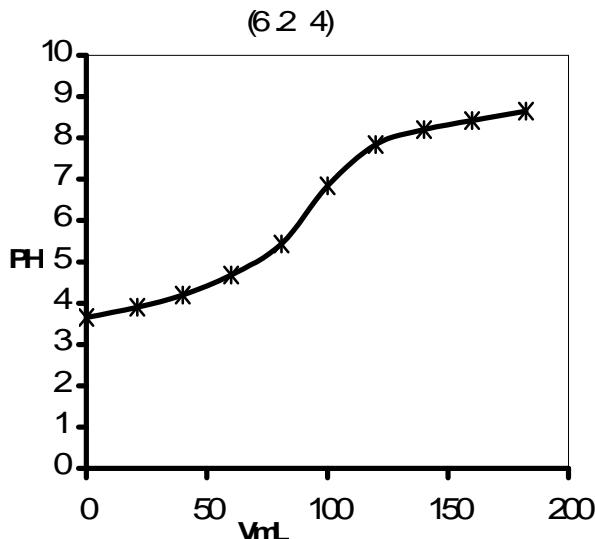
- 1 . تقع نقطة التكافؤ في وسط حمضي ضعيف عند $\text{pH} = 5.3$ ويرجع ذلك إلى تميُّز الملح الناتج NH_4Cl والمكون من شق حمضي قوي وشق قاعدي ضعيف ولذا فإن محلوله حمضي .
 - 2 . قفزة المعايرة صغيرة فهي تقع ما بين ($\text{pH} = 4$ إلى $\text{pH} = 6.5$) وفي حالة معايرة قاعدة أضعف من محلول الأمونيا فإن قفزة المعايرة تضيق أكثر ويصعب اختيار الدليل المناسب لهذه المعايرة
 - 3 . الدليل المناسب لهذه المعايرة حسب قفزة المعايرة هو دليل الميثيل البرتقالي والميثيل الأحمر
- . معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة:

هذا النوع من المعايرات يعتبر من المعايرات الغير واضحة أو المرضية وكمثال على ذلك معايرة حمض الخليك CH_3COOH مع قاعدة هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH وعند رسم منحنى معايرة هذا النوع من المعايرات نلاحظ الآتي:

1. نقطة التكافؤ تقع عند ($\text{pH} = 7$) أي وسط متعادل ويرجع ذلك إلى تميُّز الملح الناتج من خلات الأمونيوم ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) ، ولما كانت قيمة ثابت تأين حمض الخليك يساوي تقريباً ثابت تأين هيدروكسيد الأمونيوم $K_a \times K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ، فإن نقطة التكافؤ تقع عند ($\text{pH} = 7$) ، ويمكن أن تقع نقطة التكافؤ عند pH آخر خلاف $\text{pH} = 7$ وفقاً لثابت تأين كل من القاعدة والحمض الضعيفين
- 2 . التغير في الرقم الهيدروجيني قرب نقطة التكافؤ يكاد يكون غير ملاحظ لأن قفزة المعايرة

تقع بين $\text{pH} = 6.5$ إلى $\text{pH} = 7$ وهذا يؤدي إلى عدم وضوح قفزة المعايرة ، وهذا بدوره ينعكس على عدم التوفيق في اختيار دليل مناسب لهذه المعايرة ، والشكل (6 . 2 . 4) يوضح منحنى

هذه المعايرة.

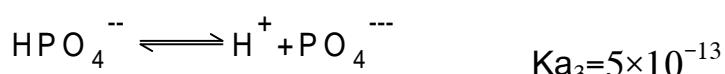
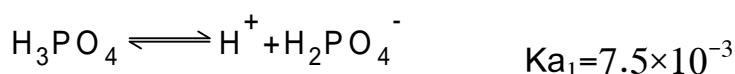


. معايرة الأحماض متعددة القاعدية مع قاعدة قوية:

ما معنى أحماض متعددة القاعدية؟

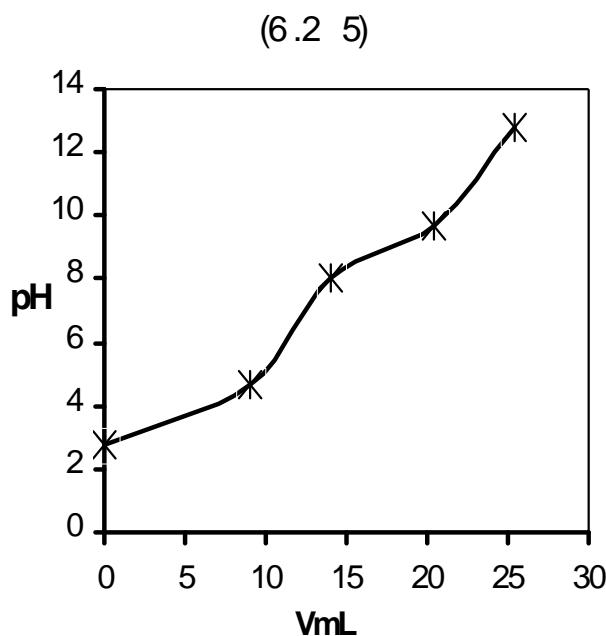
هي عبارة عن الأحماض الهيدروجينية التي تحتوي على أكثر من ذرة هيدروجين أي تحتوي على أكثر من بروتون ومنها الأحماض القوية والضعيفة من حمض الكبريتيك H_2SO_4 حمض قوي . حمض الفوسفوريك حمض ضعيف H_3PO_4 حمض الكربونيك حمض ضعيف H_2CO_3

ومن المعلوم أن الأحماض الضعيفة المتعددة القاعدية تفكك على مراحل متتابعة ، ومن أكثر الأمثلة التي توضح ذلك التفكك حمض الفوسفوريك ، أما في حالة الأحماض المتعددة القاعدية فإن تفككها يتم على مرحلة واحدة ، وهذا بدوره لا يؤثر على طبيعة منحنيات المعايرة والتي يكون شكلها مماثلاً لما هو عليه في حالة الأحماض الأحادية القاعدية ، كما سلف ووضخنا في معايرة حمض HCl مع NaOH فإن نقطة التكافؤ واحدة ، وحمض H_2SO_4 حمض ثنائي القاعدية ومنحنى معايرته لا يتأثر لأنه حمض قوي ولله نقطة تكافؤ واحدة أما في حالة حمض الفوسفوريك H_3PO_4 العديد القاعدية وهو حمض ضعيف فإن شكل منحنى المعايرة سيتأثر بالقيم النسبية لثوابت التفكك ومعرفة أن هذا الحمض يتفكك على ثلاثة مراحل لكل مرحلة ثابت تفكك خاص به وعند قيمة pH تختلف من مرحلة إلى أخرى والمعادلات التالية توضح ذلك:



ويتصرف الحمض عند المعايرة مع قاعدة قوية مثل KOH أو NaOH كأنه مخلوط من ثلاثة أحماض أحادية القاعدية وعليه فنتوقع وجود ثلاثة نقاط تكافؤ وثلاثة قفزات معايرة والشكل (5 - 2 . 6) يوضح منحنى معايرة

حمض H_3PO_4 مع قاعدة NaOH



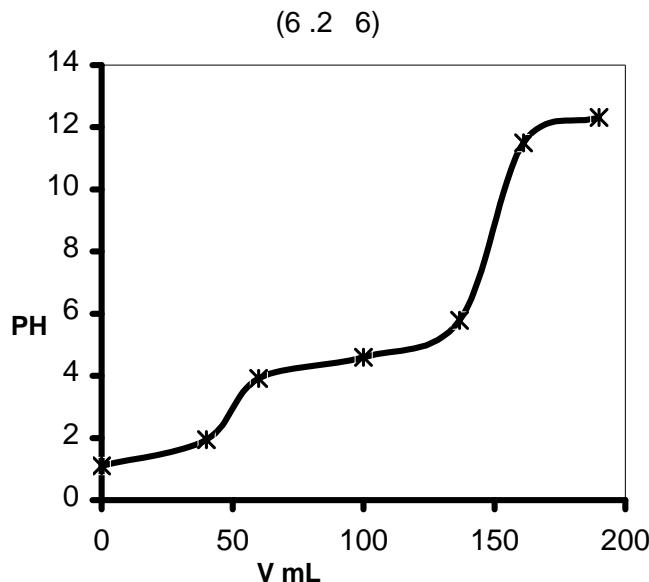
ومن خلال منحنى المعايرة نلاحظ الآتي:

- 1 . تقع نقطة التكافؤ الأولى عند $\text{pH} = 4.6$ ، وتقع نقطة التكافؤ الثانية عند $\text{pH} = 9.7$ أما بالنسبة لنقطة التكافؤ الثالثة فهي غير واضحة بشكل تقربي يمكن أن توجد عند $\text{pH} = 12.6$
- 2 . نلاحظ بشكل عام أن جميع الانحناءات ليست حادة وبخاصة الثاني والثالث وهذا بدوره يؤثر على اختيار الدليل المناسب لهذه المعايرة وخاصة المرحلة الثالثة التي يبدو فيها منحنى التعادل منبسطاً عليه فإن كل أدلة الحموضة والقلوية غير مناسبة لأنه لا يوجد دليل له مدي عمل تقع فيه نقاط التكافؤ الثلاثة لحمض الفوسفوريك

2 . 6 . معايرات مخلوط الأحماض و القواعد:

يمكن إجراء معايرة لمخلوط الأحماض أو القواعد على خطوات عند وجود اختلاف واضح في قوتها، ويجب أن يكون الاختلاف في قيم K_a أو K_b (ثابت تفكك الحمض أو ثابت تفكك القاعدة) بصورة عامة لا يقل عن (10^4) حيث يتم معايرة الحمض القوي أولاً معيطياً انكساراً في قيمة pH عند نقطة التكافؤ الأولى ويتبعه معايرة الحمض الضعيف ليحدث انكسار آخر في قيمة pH عند نقطة التكافؤ الثانية ، والشكل (6 . 2 . 6) يوضح منحنى معايرة خليط مكون من حمض ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCl}$) مع قاعدة NaOH من خلال المنحنى نلاحظ إن يبقى محلول HOAc و NaCl عند نقطة التكافؤ HCl أي نقطة التكافؤ الأولى وعندئد تصبح نقطة التكافؤ حمضية ، أما بعد نقطة التكافؤ فتثبت منطقة محلول المنظم (OAc^-/HOAc) وهذا يؤدي إلى خفض الانكسار في قيمة pH لحمض HCl ثم يصبح الباقى من منحنى المعايرة مشابهاً تماماً لمنحنى معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية أي معايرة حمض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم السالفة

الذكر.



ملاحظة (1): عند معايرة خليط حمضي لحمضين قويين فإنه لا يمكن التفريق بينهما لأنه سوف يحدث انكسار واحد في قيمة pH عند نقطة التكافؤ ويشير هذا الانكسار إلى الحمضين معاً ، كما يحدث الشيء نفسه عند معايرة خليط من حمضين ضعيفين وخاصة إذا كانت قيمة K_a لهذين الحمضين لا تختلف كثيراً وهذا بدوره ينطبق على القواعد.

ملاحظة (2): عند معايرة خليط حمضي أو خليط قاعدي يجب استخدام دليلين في المعايرة ومدى كل منهما ينطبق مع التغير في قيمة pH بالنسبة لكل مكون من مكونات الخليط وهذا النوع من المعايرة لا يتم بدون استخدام دليلين لتوضيح نقاط النهاية (نقط التكافؤ) الأولية والثانوية الخاصة بكل مكون

2 . 7 . 1 . رسم منحنيات معايرة الحموضة والقلوية:

تعتبر رسم المنحنيات من الدروس العملية المهمة جداً لما لهذه المنحنيات من أهمية في معايرة الحموضة والقلوية فيرسم المنحنيات يمكن تحديد الدليل المناسب لكل نوع من أنواع المعايرات وكذلك يمكن تحديد نقطة التكافؤ وأين تقع وتحديد قفزة المعايرة كل هذه الأشياء يتم تحديدها من خلال منحنى المعايرة ويتم رسم منحنى المعايرة برسم العلاقة بين قيمة pH وحجم الحمض أو القاعدة المضافة حيث يمثل pH على المحور العمودي والحجم على المحور الأفقي ، ويعتبر عملي رسم المنحنيات من الدروس العملية المهمة والبسيطة وخاصة في ظل وجود جهاز pH ميتر في المعامل ، وفي حالة عدم توفر الجهاز يتم حساب قيمة pH حسابياً وذلك بعد فهم الطريقة الحسابية من خلال دراستك للجزء النظري ويتم الرسم بتسجيل قيمة pH قبل بداية المعايرة يعني عند (0 مل من الحجم المضاف) ثم بعد ذلك يتم إضافة الحمض أو القاعدة من السحاحة بمقدار يتراوح ما بين (2.5 - 5 مل) كإضافة ثابتة ، ويتمأخذ قراءة قيمة pH عقب كل إضافة وتسجل قيمة pH المقابلة لكل حجم ونستمر في هذه العملية حتى نتعدى الحجم المأخذ (حمض أو قلوي) الموجود في دورق المعايرة بحوالي 10 مل أو أكثر تقريباً وذلك للحصول على منحنى واضح ، ولتطبيق ذلك

يتم إجراء معايرة بين محلول قياسي حمضي معلوم التركيز العياري أو المولاري مع محلول قياسي قاعدي معلوم التركيز المولاري أو العياري و المثال التالي يوضح عملية رسم منحنيات معايرات التعادل. مثال. ارسم منحني معايرة 25 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.1N) مع حمض الهيدروكلوريك (0.1N) عند إضافة الحجوم التالية (0 . 5 . 10 . 20 . 25 . 30 . 40)

الخطوة الأولى:

حساب قيمة pH قبل إضافة حمض HCl عند إضافة 0.0 مل من حمض الهيدروكلوريك. وبما أن المحلول المعاير هو قاعدة قوية فهي تفكك تماماً وعليه يمكن حساب قيمة pOH

$$\therefore \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log(0.1) = 1$$

ومنها يمكن حساب pH قبل أي إضافة كالتالي:

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

$$\text{pH} + 1 = 14$$

$$\text{pH} = 14 - 1 = 13$$

الخطوة الثانية:

عند إضافة 5 مل من حمض HCl تتعادل مع 5 مل من محلول NaOH بذلك يتبقى 20 مل من NaOH في المحلول

قيمة pH بعد إضافة 5 مل من HCl

يتم حساب تركيز NaOH الجديد بعد إضافة 5 مل من HCl أي حساب تركيز NaOH في 30 مل كحجم كلي

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

$$0.1 \times 20 = N_2 \times 30$$

$$N_2 = 0.0666 N = 0.067$$

$$\text{pOH} = -\log(0.067) = 1.173$$

$$\text{pH} = 14 - 1.173 = 12.827$$

الخطوة الثالثة: عند إضافة 10 مل من حمض HCl تتعادل مع 10 مل من NaOH ويتبقي 15 مل من NaOH في المحلول فيصبح الحجم الكلي 35 مل

يتم حساب تركيز NaOH في الحجم الكلي الجديد

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

$$0.1 \times 15 = N_2 \times 35$$

$$N_2 = 0.0428$$

$$\text{pOH} = -\log(0.0428) = 1.368$$

$$\text{pH} = 14 - 1.368 = 12.632$$

الخطوة الرابعة: عند إضافة 20 مل من HCl تتعادل مع 20 مل من NaOH ويتبقي 5 مل من NaOH في المحلول فيصبح الحجم الكلي 45 مل

يتم حساب تركيز NaOH الجديد في الحجم الكلي الجديد

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

$$0.1 \times 5 = N_2 \times 45$$

$$N_2 = 0.0111$$

$$pOH = -\log(0.0111) = 1.954$$

$$pH = 14 - 1.954 = 12.04$$

الخطوة الخامسة: عند إضافة 24.5 مل من HCl تتعادل مع 24.5 مل من NaOH ويتبقي 0.5 مل من NaOH في المحلول من فيصبح الحجم الكلي 49.5 مل.

تركيز NaOH الجديد في المحلول الكلي

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

$$0.1 \times 0.5 = N_2 \times 49.55$$

$$N_2 = 1 \times 10^{-3}$$

$$pOH = -\log 1 \times 10^{-3} = 3$$

$$pH = 14 - 3 = 11$$

الخطوة السادسة: عند إضافة 25 مل من HCl تتعادل مع 25 مل من NaOH ويصبح المحلول متعادل ويتبقي 0 مل من NaOH ويصبح الحجم الكلي 50 مل ، عند هذه الخطوة تصبح قيمة $pH = 7$

الخطوة السابعة: عند إضافة 25.5 مل من HCl فإن 0.5 مل من الحمض تتبقي في المحلول ويصبح الحجم الكلي 50.5 مل ولم يتبقى أي مل من NaOH لهذا سوف نحسب قيمة pH للمحلول التي يعبر عنها بتركيز الحمض الجديد في المحلول الكلي

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

$$0.1 \times 0.5 = N_2 \times 50.5$$

$$N_2 = 9.90 \times 10^{-4}$$

وهذا التركيز يعبر عن تركيز الحمض المتبقى في المحلول

$$[H^+] \equiv 9.90 \times 10^{-4}$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log 9.90 \times 10^{-4} = 3.00$$

لاحظ الذي حدث في هذه الخطوة السابعة عند إضافة 0.5 مل من الحمض للمحلول انخفاضه قيمة pH من 7 إلى 3 وهذا سوف يكون ملاحظ من خلال المنحى.

الخطوة الثامنة: عند إضافة 30 مل من HCl فإن 5 مل من الحمض تتبقي في المحلول الكلي غير متعادل ويصبح الحجم الكلي 55 مل

تركيز HCl المتبقى في المحلول

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

$$0.1 \times 5 = N_2 \times 55$$

$$N_2 = 9.09 \times 10^{-3}$$

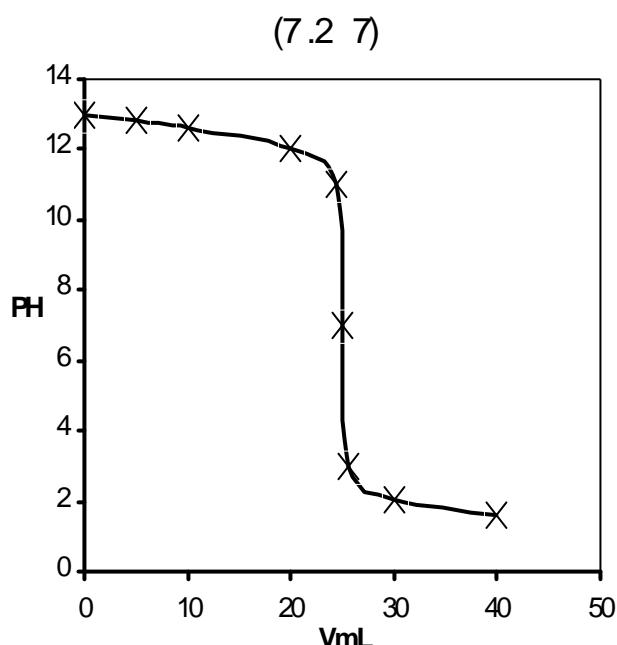
$$\therefore 9.09 \times 10^{-3} \equiv [H^+]$$

$$\therefore pH = -\log 9.09 \times 10^{-3}$$

الخطوة التاسعة عند إضافة 40 مل من الحمض HCl فان 15 مل من الحمض تتبقي من غير تعادل في المحلول الكلي ويصبح الحجم الكلي 65 مل،

$$\begin{aligned} N_1 \times V_1 &= N_2 \times V_2 && \text{تركيز الحمض في الحجم الكلي} \\ 0.1 \times 15 &= N_2 \times 65 \\ \therefore N_2 &= 0.0230 \\ \therefore [H^+] &= 0.0230 \\ \therefore pH &= -\log 0.0230 = 1.638 \end{aligned}$$

بعد نقطة التكافؤ نلاحظ تغير طفيف في قيمة pH عقى كل إضافة من الحمض وبعد حساب قيمة pH يتم رسم المنحى بين قيمة pH وتمثيل على المحور الصادي، وحجم الحمض المضاف ويمثل على المحور السيني وبهذه الطريقة يمكن رسم منحى معايرة الحموضة والقوية للأحماض الضعيفة و القوية والقواعد الضعيفة والقوية كما موضح في الشكل (7.2.7)



2.8.1. تطبيقات عملية على معايرات التعادل (التجارب العملية)

التجربة (1)

معايرة محلول من هيدروكسيد الصوديوم محمل التركيز مع محلول قياسي من الهيدروكلوريك 0.15N عياري.

الهدف من التجربة:

حساب عيارية وكمية هيدروكسيد الصوديوم والتركيز بالوحدات المختلفة في محلول العينة المجهولة باستخدام دليل الميثيل البرتقالى والفينول نفثالين .



معادلة التفاعل

المواد والأدوات المطلوبة:

. محلول حمض الهيدروكلوريك (HCl) قياسي تركيزه 0.15N عياري .

والحصول على محلول قياسي من حمض الهيدروكلوريك بدقة صعب لأنها مادة قياسية ثانوية ولكن يستخدم محلول قياسي في المعايرة يتم ضبط عياريته، حيث يتم معايرته بواسطة محلول قياسي أولي مثل (Na₂CO₃) كربونات الصوديوم باستخدام . دليل الميثيل البرتقالى

. محلول عينة مجهولة من هيدروكسيد الصوديوم.

. دليل فينول نفثالين.

. ساحة . حامل الساحة . ماصة قياسية حجم 25 و 50 مل . دورق مخروطي سعة 250 مل . كأس سعة

400 مل . ساق زجاجية

خطوات التجربة:

. نظف أدوات التجربة بالماء العادي ثم الماء المقطر .

- اغسل الساحة بعد غسلها بالماء المقطر بكمية قليلة من محلول هيدروكسيد الصوديوم المستعمل في المعايرة، للتخلص من قطرات الماء الملتصقة بجدرانها من الداخل عند غسلها بالماء المقطر .

. إملاء الساحة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم وضبط الحجم على صفر التدريج ، ويجب التأكد من شيئاً أحدهما امتلاء الجزء السفلي من الساحة (ما تحت الصنبور) ، وثانياً عدم وجود فقاعات هوائية داخل الساحة .

. انقل بالماصة القياسية حجم من محلول حمض الهيدروكلوريك القياسي 0.15N مقداره 25 مل إلى الدورق المخروطي . أضف إلى الدورق قطرتين أو ثلاثة من دليل الفينول نفثالين ولاحظ ماذا يحدث للمحلول .

- إبداء عملية المعايرة بتقطيع محلول NaOH من الساحة على الدورق المخروطي قطرة قطرة مع الرج المستمر ، واستمر في المعايرة حتى يتغير لون محلول إلى اللون الوردي ، وسجل الحجم المستهلك من الساحة ول يكن V_A .

. كرر الخطوات السابقة بعد أن تغسل دورق المعايرة جيداً بالماء العادي ثم المقطر وسجل الحجم المستهلك من الساحة ول يكن V_B ، اعد خطوات التجربة مستخدماً دليل الميثيل البرتقالى ثم قارن بين العيارية في حالة الدليلين .

الحسابات:

يتم حساب متوسط الحجم لهيدروكسيد الصوديوم (V₁)

$$\therefore V_1 = \frac{V_A + V_B}{2}$$

نفرض أن الحجم = 23.9 مل

$$\begin{aligned} \therefore N_1 \times V_{1(\text{base})} &= N_2 \times V_{2(\text{acid})} && \text{عياربة هيدروكسيد الصوديوم} \\ \therefore N_1 \times 23.9 &= 0.15 \times 25 \\ \therefore N_1 &= \frac{0.15 \times 25}{23.9} = 0.156 \text{ eq/L} \end{aligned}$$

حساب التركيز بالملجرام/لتر (ppm) وبالملجرام/5مل

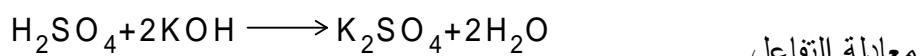
$$\begin{aligned} C_g/\text{L} &= N \times \text{Eq.Wt} \\ \therefore C_{(g/L)} &= 0.156 \times 40 = 6.24 \text{ g/L} \\ \therefore C_{(mg/L)} &= 6.24 \times 1000 = 6240 \text{ mg/L} \\ C_{(mg/5ml)} &= \frac{C_{(mg/L)}}{200} = \frac{6240}{200} = 31.2 \text{ mg/5ml} \end{aligned}$$

التجربة (2)

معايير محلول حمض H_2SO_4 مجهول التركيز باستخدام محلول قياسي من هيدروكسيد البوتاسيوم تركيزه (7500 ميكرومكافي/50مل)

الهدف من التجربة:

حساب عيارية حمض الكبريتيك من ثم حساب التركيز بالميكروجرام/5مل وبالملجرام/50مل باستخدام الميثيل البرتقالى



. المواد والأدوات المطلوبة:

. محلول حمض الكبريتيك مجهول التركيز

. محلول قياسي تركيزه (5700 ميكرومكافي/50مل) من هيدروكسيد البوتاسيوم

. الأدوات الزجاجية الخاصة بالمعايير (نفس الأدوات المطلوبة في التجربة الأولى)

. دليل الميثيل البرتقالى أو الفينول نفاثلين

خطوات التجربة:

. اغسل أدوات المعايرة الزجاجية بالماء العادي ثم الماء المقطر ، و يتم غسل السحاحة بكمية قليلة من محلول حمض الكبريتيك المستعمل في المعايرة ، ثم إملاء السحاحة بالمحلول حتى علامه الصفر مع ملاحظ عدم وجود فقاعات هوائية في السحاحة والتأكد من امتلاء الجزء السفلي (تحت الصنبور)

. خذ بالماصة 20 مل من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم القياسي في دورق مخروطي ثم أضف إليه قطرتين من دليل الميثيل البرتقالى

. إبدا عملية المعايرة بتقطيع محلول الحمض قطرة قطرة، حتى يتغير لون محلول إلى اللون الأحمر (إي حتى الوصول إلى نقطة النكاف) وسجل الحجم المستهلك من السحاحة ولتكن V_A (حجم حمض الكبريتيك



كرر الخطوات السابقة بعد تنظيف الأدوات جيداً وعاير من جديد وسجل حجم حمض H_2SO_4 المستهلك من الساحة ول يكن V_B

$$\therefore V_1 = \frac{V_A + V_B}{2}$$

يتم أخذ متوسط الحجم

ونفرض أنه V_1 تساوي 19.5 مل .
الحسابات:

حساب عيارية حمض الكبريتيك المجهول ويتم ذلك باستخدام العلاقة التالية:

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

بما أن تركيز محلول KOH بوحدة الميكرومكافى/50مل لذلك يجب تحويلها إلى الوحدة الأساسية مكافى/لتر
ويتم ذلك كالتالي

$$N_{(eq/L)} = \frac{7500 \mu eq / 50 ml \times 20}{10^6} = 0.15 eq / L$$

$$N_1 V_{1(acid)} = N_2 \times V_{2(base)}$$

$$N_1 \times 19.5 = 0.15 \times 20$$

$$N_1 = \frac{0.15 \times 20}{19.5} = 0.153 eq / L$$

إذاً عيارية حمض

حساب التركيز بالنسبة لحمض الكبريتيك ب (ميکروجرام / 5 مل)

$$C_{(g/L)} = N \times Eq.Wt = 0.153 \times 49 = 7.497 g / L$$

$$C_{(\mu g/5ml)} = \frac{7.497 \times 10^6}{200} = 37485 \mu g / 5ml$$

حساب التركيز بالنسبة لحمض الكبريتيك ب (ملجرام / 50مل)

$$C_{(mg/50ml)} = \frac{C_{(g/L)} \times 1000}{20} = mg / 50ml$$

$$\therefore C_{(mg/50ml)} = \frac{7.497 \times 1000}{20} = 374.85 mg / 50ml$$

(التجربة 3)

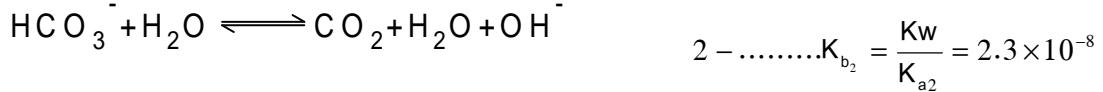
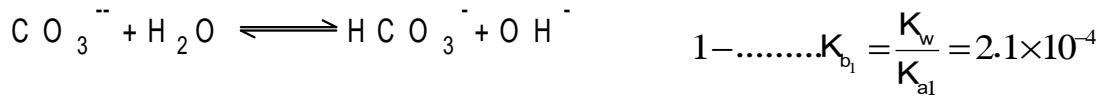
معايير محلول مجهول التركيز لحمض الهيدروكلوريك HCl بواسطة محلول قياسي من محلول كربونات الصوديوم (1ملاي مكافى/5مل)
الهدف من التجربة:

تعين عيارية وكمية حمض الهيدروكلوريك HCl بالوحدات المختلفة وذلك عند معايرته بواسطة محلول

قياسي أولى من كربونات الصوديوم.

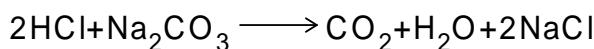
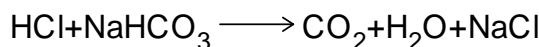
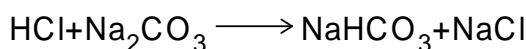
معادلة التفاعل:

قبل كتابة معادلة التفاعل لابد من توضيح سلوك الكربونات في معايرات التعادل تعتبر كربونات الصوديوم Na_2CO_3 قاعدة برونستد التي تستخدم كمادة قياسية أولية لمعاييرة محاليل الأحماض المجهولة وتحلل كربونات الصوديوم مائياً على خطوتين كما توضح المعادلات الآتية:



ويمكن معايرة كربونات الصوديوم لإعطاء نقاط نهاية نتيجة الإضافة التدريجية من البروتونات

لتكون CO_2 و HCO_3^-



المعادلة النهائية

أن عملية تحلل كربونات الصوديوم مائياً تتم بتحول الكربونات إلى البيكربونات وهذا التحول يعبر عن الخطوة الأولى في المعايرة وكما موضح في المعادلات السابقة وقيمة pH لمحلول الكربونات يتغير أثناء المعايرة من حوالي $\text{pH} = 8.3$ إلى $\text{pH} = 11.5$ ، وهذا المدى يطابق نفس المجال الذي يتغير فيه لون دليل الفينول نفالين (من الأحمر إلى عديم اللون) لذلك يصلح هذا الدليل لتعيين نقطة التكافؤ الأولى (أي نقطة تحول الكربونات إلى بيكرbonات)، لذلك فإن حجم الحمض المستهلك من الساحة أثناء المعايرة يكفي نصف كمية الكربونات فقط أي يكفي نصف الحجم الكلي

$$V_{\text{ph.ph}} \equiv \frac{1}{2} \text{CO}_3^{2-}$$

حمض الهيدروكلوريك المستهلك أثناء المعايرة من الساحة عند استخدام دليل (ph.ph) وتنتمي الخطوة الثانية في عملية تحلل الكربونات عند إضافة مكافئ ثان من الحمض إلى محلول البيكربونات المتكونة، حيث تتحول البيكربونات المتكونة في الخطوة الأولى إلى كلوريد الصوديوم NaCl وثاني أكسيد الكربون CO_2 ، وماء H_2O أو (ثاني أكسيد الكربون الذائب في الماء وهو عبارة عن حمض الكربونيك H_2CO_3 ، إن التغير في قيمة pH في هذه الخطوة يتراوح ما بين $\text{pH} = 3.8$ إلى $\text{pH} = 8.3$ وهذا المدى يطابق المجال الذي يتغير فيه لون دليل الميثيل البرتقالي (من الأصفر إلى الأحمر) لذلك يمكن استخدام هذا الدليل لتحديد نقطة التكافؤ الثانية فإذا أستخدم دليل الميثيل البرتقالي في هذه المعايرة مباشرة، فإن حجم حمض الهيدروكلوريك HCl المستهلك من الساحة يكفي كل كمية الكربونات في محلول

$$V_{\text{M.O}} \equiv \text{CO}_3^{2-}$$

$V_{\text{M.O}}$ تعني حجم حمض الهيدروكلوريك المستهلك أثناء المعايرة من الساحة عند استخدام دليل (M.O)

من خلال ذلك يتضح لنا بأن دليل الفينول نفثالين يمكن استخدامه عملياً لمعرفة نقطة التكافؤ بصورة تقريبية ، للاسباب التالية:

السبب الاول إن هذا الدليل حساس تجاه غاز ثاني أكسيد الكربون مما يؤدي إلى التأثير على تحديد نقطة التكافؤ بدقة ولخلص من ثاني أكسيد الكربون يتم تسخين محلول الكربونات قبل إجراء عملية المعايرة السبب الثاني دليل الفينول نفثالين يعطي نصف الحجم الكلي من الحمض اللازم لمعادلة كل الكربونات . المواد والأدوات المطلوبة :

محلول قياسي من كربونات الصوديوم N 0.1 عياري

محلول حمض الهيدروكلوريك مجهول التركيز

دليل الفينول نفثالين و دليل الميثيل البرتقالي

الساحة وحامل الساحة . ماصة قياسية حجم 25 مل . دورق مخروطي سعة 250 مل . كأس سعة 400 مل . ساق زجاجية . سخان كهربائي

خطوات التجربة :

خذ بالماصة 25 مل من محلول كربونات الصوديوم القياسي في دورق مخروطي وسخن محلول حتى درجة الغليان وذلك للتخلص من ثاني أكسيد الكربون .

- أضف إلى الدورق المخروطي وبه محلول الكربونات قطرتين من دليل فينول نفثالين ولاحظ تغير لون محلول إلى اللون الأحمر

إملاء الساحة بمحلول حمض الهيدروكلوريك المجهول وأضبط محلول على صفر التدرج مع ملاحظة عدم وجود أي فقاعات هواء في الساحة وأمتلاء الجزء السفلي من الساحة (ما تحت الصنبور)

. إبداء عملية المعايرة بتقطيع محلول الحمض من الساحة على الدورق المخروطي قطرة قطرة مع الرج المستمر ، وعندما تقترب من نقطة التكافؤ فيجب أن تكون إضافة بطيئة جداً واستمر في إضافة الحمض قطرة ببطء حتى يتغير لون محلول من الأحمر إلى عديم اللون ، وسجل الحجم المستهلك من الحمض

وليكن V_1

.كرر الخطوات السابقة مع استبدال دليل الفينول نفثالين بدليل الميثيل البرتقالي . ولاحظ لون محلول في حالة هذا الدليل (المحلول لونه أصفر) وعایر محلول بإضافة محلول حمض من الساحة حتى الوصول إلى نقطة التكافؤ أي (حتى يتغير لون محلول من الأصفر إلى الأحمر) وسجل الحجم المستهلك

من الحمضوليكن V_2

الحسابات:

حساب عيارية حمض الهيدروكلوريك HCl في حالة دليل الفينول نفثالين ودليل الميثيل البرتقالي عند استخدام دليل phph نجد إن حجم حمض HCl المستهلك من الساحة يكافئ نصف الكربون فقط.

$$\begin{aligned}\therefore V_{1(\text{HCl})} &\equiv \frac{1}{2} \text{CO}_3^{-2} \\ \therefore 2V_{1(\text{HCl})} &\equiv \text{CO}_3^{-2} \\ N_1 \times V_{1(\text{HCl})} &= N_2 \times V_{2(\text{CO}_3^{-2})}\end{aligned}$$

$$N_1 \times (2V_1) = 0.1 \times 25$$

$$N_1 = \frac{0.1 \times 25}{2V_1} = \text{eq/L}$$

عند استخدام دليل MO نجد إن حجم حمض HCl المستهلك من السحاحة يكافئ كل الكربونات

$$\begin{aligned}V_{\text{HCl}} &\equiv \text{CO}_3^{-2} \\ N_1 \times V_{1(\text{HCl})} &= N_2 \times V_{2(\text{CO}_3^{-2})}\end{aligned}$$

$$N_1 \times V_1 = 0.1 \times 25$$

$$N_1 = \frac{0.1 \times 25}{V_1} = \text{eq/L}$$

ملاحظة: يجب أن تكون العيارية في حالة الدليلين تقريباً متساوية .

حساب التركيز بالграмм / 5مل

$$Cg/L_{(\text{HCl})} = N \times \text{eq.Wt}$$

$$Cg/L_{(\text{HCl})} = N \times 36.5 = g/L$$

$$Cg/5\text{ml} = \frac{N \times \text{Eq.Wt}}{200} = g/5\text{ml}$$

حساب التركيز بالملي مكافئ / $\frac{1}{10}$ لتر

$$N_{\text{meq}/\frac{1}{10}\text{L}} = \frac{N_{\text{eq/L}} \times 10^3}{10} = \text{meq}/\frac{1}{10}\text{L}$$

: تجربة (4)

تعيين التركيز المئوي لحمض الخليك التجاري وذلك عند معايرته مع محلول قياسي تركيزه (0.1N) لهيدروكسيد الصوديوم الهدف من التجربة :

تعيين النسبة المئوية لحمض الخليك التجاري وحساب كمية الحمض بالوحدات المختلفة.



المواد والأدوات المطلوبة:

. محلول قياسي (0.1N) من هيدروكسيد الصوديوم محضر بدقة .

. مل من محلول حمض الخليك التجاري يتم وزنها بدقة (وزنة عينة الحمض 2.20 جم) تقريباً

(يجب التأكد من الوزن جيداً عند إجراء هذه التجربة عملياً في المعمل)

. دليل الفينول نفاثلين .

. السحاحة . ماصة سعة 25مل . دورق مخروطي . دورق قياسي سعة 500مل . كأس سعة 400مل . ساق زجاجية .

خطوات التجربة :

. نظف أدوات التجربة بالماء المقطر جيداً

. خفف الحجم المأخوذ من حمض الخليك التجاري (2 مل) في الدورق القياسي سعة 500مل حتى العلامة ثم ترج محلول جيداً

. أنقل بالماصة 25مل من محلول الحمض المخفف إلى دورق المعايرة (الدورق المخروطي) ثم أضف قطرتين من دليل الفينول نفاثلين لدورق المعايرة.

. إملاء السحاحة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي وأضبط على صفر التدريج ودائماً تأكد من عدم وجود فقاعات هوائية في السحاحة .

. إبداء عملية المعايرة بتقطيع محلول هيدروكسيد الصوديوم قطرة قطرة مع الرج على محلول الحمض المجهول حتى الوصول إلى نقطة نهاية المعايرة حتى يتغير لون محلول إلى اللون الأحمر وسجل الحجم المستهلك من السحاحة ول يكن (V_1) ولنفرض أنه يساوي 26.5ml

. كرر عملية المعايرة مرة أخرى وسجل الحجم المستهلك من السحاحة ول يكن (V_2)

ولنفرض أنه يساوي 26.10ml

الحسابات: يتم حساب متوسط الحجم المستهلك من السحاحة (حجم هيدروكسيد الصوديوم)

$$V_{(NaOH)} = \frac{V_1 + V_2}{2}$$

$$V_{(NaOH)} = \frac{26.5 + 26.10}{2} = 26.3ml$$

حساب عيارية الحمض

$$N_1 \times V_{1(acid)} = N_2 \times V_{2(Base)}$$

$$N_1 \times 25 = 0.1 \times 26.3$$

$$N_1 = \frac{0.1 \times 26.3}{25} = 0.105eq/L$$

التركيز بال ملي مكافئ/0.5ml

$$\therefore N_{(meq/0.5ml)} = \frac{N_{(eq/L)} \times 10^3}{2000}$$

$$\therefore N_{(meq/0.5ml)} = \frac{0.105 \times 1000}{2000} = 0.0525meq / 0.5ml$$

حساب النسبة المئوية للحمض في العينة التي وزنها (2.20 جرام)

عدد مللي مكافئات الحمض في 25 مل = الحجم × العيارية

$$\text{equiv} = 25 \times 0.105 = 2.625 \text{ mequiv}$$

وزن الحمض بالملجرام = عدد المكافئات × الوزن المكافئ

$$W_{t(\text{mg})} = \text{equiv} \times \text{Eq. Wt}$$

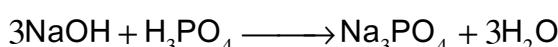
$$W_{t(\text{mg})} = 2.625 \times 60 = 157.5 \text{ mg}$$

$$W_{t(g)} = \frac{2.625 \times 60}{1000} = 0.1575 \text{ g}$$

$$\% = \frac{0.1575}{2.20} \times 100 = 7.159 \%$$

التجربة (5)

معاييرة الأحماض متعددة البروتون (متعددة القاعدية) تعين عيارية محلول من حمض الفوسفوريك عند معايرته مع محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم.



المعادلة التفاعلية :

تعين عيارية حمض الفوسفوريك حمض ضعيف ومتعدد القاعدية وتوضيح هذا النوع من المعايرات كيف تتم وتوضيح الفرق بينها وبين الأحماض القوية المتعددة البروتون أو متعددة القاعدية والأحماض أحادية البروتون .

. المواد والأدوات المطلوبة :

. محلول حمض الفوسفوريك مجھول التركيز .

. محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم يحضر هذا محلول بأذابة 3.00×10^{-5} كجم في كل لتر ماء مقطر

. دليل الفينول نفتالين ودليل الميثيل البرتقالي .

. السحاحة . ماصة سعة 20 مل . دورق مخروطي . دورق قياسي سعة 500 مل . كأس سعة 400 مل . ساق زجاجية .

خطوات التجربة :

- نصف أدوات التجربة جيداً بالماء المقطر ، ثم إملاء السحاحة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي وأضبط محلول على تدرج الصفر ، وتأكد من عدم وجود فقاعات هوائية في السحاحة والتأكد أيضاً من أن الجزء السفلي للسحاحة ممتليء بالمحلول .

- باستخدام الماصة خذ 20 مل من محلول حمض الفوسفوريك المجھول التركيز في دورق مخروطي ، ثم

أضف إلى الدورق قطرتين من دليل الفينول نفثالين .

أبدا عملية المعايرة بتقطير محلول هيدروكسيد الصوديوم من السحاحة قطرة قطرة مع الرج المستمر ، واستمر في عملية المعايرة حتى يتغير لون محلول في دورق المعايرة من عديم اللون إلى اللون الأحمر أي حتى الوصول إلى نقطة التكافؤ الأولى سجل الحجم المستهلك من السحاحة (حجم هيدروكسيد الصوديوم القياسي ول يكن V_1)

- كرر نفس الخطوات السابقة ولكن استخدم دليل الميثيل البرتقالي بدلاً من الفينول نفثالين وعماير حتى الوصول إلى نقطة النهاية(نقطة التكافؤ الثانية) وسجل الحجم المستهلك من السحاحة ول يكن V_2 الحسابات:

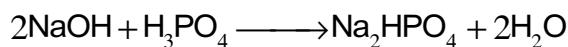
الخطوة الأولى في عملية الحسابات هي معرفة تركيز محلول القياسي المستخدم في المعايرة

$$\therefore Wt = 3.00 \times 10^{-5} \text{ kg} / 0.005 \text{ L}$$

$$\therefore Wt = 3.00 \times 10^{-5} \times 200 \times 10^3 = 6 \text{ g/L}$$

$$\therefore N_{\text{eq/L}} = \frac{Wt_g \times V_L}{Eq.Wt} = \frac{6 \times 1}{40} = 0.15 \text{ eq/L}$$

عند استخدام دليل الفينول نفثالين نجد أن حجم هيدروكسيد الصوديوم المستهلك من السحاحة يكفي ثلاثة الحجم الكلي اللازم لمعادلة كل الحمض في العينة المجهولة والمعادلة التالية توضح هذا الخطوة.



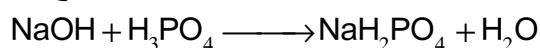
عند استخدام دليل الفينول فثالين $V_{(\text{ph.ph})}$

$V_{(\text{ph.ph})}$ تعني حجم هيدروكسيد الصوديوم المستهلك أثناء المعايرة من السحاحة عند استخدام دليل(ph.ph)

(حجم هيدروكسيد الصوديوم الذي يكفي كل الحمض = $\frac{3}{2} \times V_{(\text{ph.ph})}$)

$$\therefore \frac{3}{2} \times V_{(\text{ph.ph})} \equiv \text{H}_3\text{PO}_4$$

عند استخدام دليل الميثيل البرتقالي نجد أن حجم هيدروكسيد الصوديوم المستهلك من السحاحة يكفي ثلاثة الحجم الكلي اللازم لمعادلة كل الحمض المجهول والمعادلة التالية توضح هذه الخطوة.



عند استخدام دليل الميثيل البرتقالي $V_{(\text{ph.ph})}$

$V_{(\text{M.O})}$ هي هيدروكسيد الصوديوم المستهلك أثناء المعايرة من السحاحة عند استخدام دليل(M.O)

(حجم هيدروكسيد الصوديوم الذي يكفي كل الحمض = $3 \times V_{(\text{M.O})}$)

$$\therefore 3 \times V_{(\text{M.O})} \equiv \text{H}_3\text{PO}_4$$

ما سبق نلاحظ أنه يمكن استخدام أي من الدليلين في هذه المعايرة ويتم حساب العيارية حسب كل دليل كما هو موضح سابقاً في فقرة الحسابات

عيارية حمض الفوسفوريك في حالة استخدام دليل الفينول نفثالين:

$$\begin{aligned}
 N_1 \times V_{1(\text{acid})} &= N_2 \times V_{2(\text{Base})} \\
 \therefore N_1 \times 20 &= 0.15 \times \frac{3}{2} V_2 \\
 \therefore N_1 &= \frac{0.15 \times \frac{3}{2} V_2}{20} = \text{eq/L}
 \end{aligned}$$

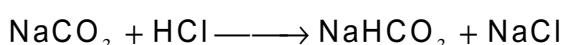
عيارية حمض الفوسфорيك في حالة استخدام دليل الميثيل البرتالي:

$$\begin{aligned}
 N_1 \times V_{1(\text{acid})} &= N_2 \times V_{2(\text{Base})} \\
 \therefore N_1 \times 20 &= 0.15 \times 3 V_2 \\
 \therefore N_1 &= \frac{0.15 \times 3 V_2}{20} = \text{eq/L}
 \end{aligned}$$

تجربة(6)

معاييرة خليط من كربونات وبيكربونات الصوديوم مع محلول حمض هيدروكلوريك القياسي
الهدف من التجربة:

تعين العيارية والنسبة المئوية لكلا من كربونات وبيكربونات الصوديوم في محلول خليط مجهول التركيز
تتم معايرة محلول خليط الكربونات والبيكربونات مع محلول حمض الهيدروكلوريك القياسي على مرحلتين
يستخدم دليل الفينول نفاثلين لتعيين نقطة النهاية الأولى في المرحلة الأولى (مرحلة تحول الكربونات إلى
بيكربونات)

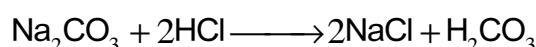


. عند استخدام دليل (ph.ph)

(حجم حمض الهيدروكلوريك في هذه المرحلة يكافئ نصف الكربونات في الخليط المجهول فقط)

$$V_{(\text{ph.ph})} \equiv \frac{1}{2} \text{CO}_3^{2-}$$

ويستخدم دليل الميثيل البرتالي لتعيين نقطة النهاية الثانية في المرحلة الثانية



المعادلة النهائية:

لاحظ إن حمض الكربونيكي هو عبارة ثاني أكسيد الكربون الذائب في الماء بذلك يمكن كتابة المعادلة على



. عند استخدام دليل (MO)

(حجم حمض الهيدروكلوريك في هذه المرحلة يكافئ كل الكربونات+كل البيكربونات في الخليط المجهول)

$$V_{(\text{M.O})} \equiv \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^{-1}$$

. المواد والأدوات المطلوبة:

. محلول قياسي من حمض الهيدروكلوريك تركيزه (91.25mg/25ml)

. محلول عينة مجهولة تحتوي على خليط كربونات وبيكربونات الصوديوم
 دليل الفينول نفاثلين ودليل الميثيل البرتقالي
 السحاحة . حامل السحاحة . ودورق المعايرة سعة 250ml . كأس سعة 400 مل ماصة قياسية 25مل . ساق زجاجية

خطوات التجربة:

- .زن بدقة (1.5 جم) من نموذج الخليط المجفف عند درجة حرارة 110°C لمندة ساعة.
- . انقل الوزنة إلى كأس سعة 400 مل تم تذاب العينة في كمية قليلة من الماء المقطر تم انقل محلول العينة كمياً إلى دورق قياسي سعة 250مل وأكمل الحجم بالماء المقطر إلى العالمة ثم رج الدورق جيداً لكي يتجانس محلول
- انقل الماصة 25مل من محلول الخليط إلى دورق المعايرة (دورق المخروطي) تم أضف إلى الدورق قطرتين من دليل الفينول نفاثلين ، ولاحظ لون محلول
- إملاء السحاحة بمحلول الحمض القياسي (محلول حمض الهيدروكلوريك) وأضبط محلول على صفر التدريج ويجب التأكد من عدم وجود فقاعات هوائية في السحاحة . عاير محلول الخليط بتقطيع محلول الحمض من السحاحة قطرة قطرة مع الرج المستمر ، أستمر في المعايرة حتى يتغير لون محلول (من اللون الأحمر إلى عديم اللون) سجل الحجم المستهلك من السحاحة ول يكن (V₁ml)
- . على نفس محلول في الدورق المخروطي (دورق المعايرة) أضف قطرتين من دليل الميثيل البرتقالي ولاحظ لون محلول، واستمر في المعايرة بتقطيع محلول القياسي على محلول الخليط قطرة قطرة حتى يتغير لون محلول من الأصفر إلى البرتقالي ، وسجل الحجم المستهلك من السحاحة ول يكن (V₂ml) علمًا بأن حجم الميثيل البرتقالي يحسب من بداية المعايرة (أى من صفر التدريج)
 أعد عملية المعايرة مرةً أخرى بأتبع نفس الخطوات السابقة
 الحسابات: الخطوة الأولى هي معرفة تركيز محلول القياسي الحمضي المستخدم في المعايرة

$$\therefore C_g / L = N \times E_q \cdot W_t$$

$$\therefore N = \frac{\frac{91.25_{mg/25ml}}{10^3} \times 40}{36.5} = 0.1eq / L$$

حساب متوسط الحجم في حالة كل دليل .

حساب متوسط حجم HCl في المرحلة الأولى (في حالة دليل الفينول نفاثلين)
 (وهذا يمثل الحجم الذي يكافئ نصف الكربونات)

$$V_{(ph.ph)} = \frac{V_1 + V_3}{2}$$

حساب متوسط حجم HCl في المرحلة الثانية (في حالة دليل الميثيل البرتقالي)

(وهذا يمثل الحجم الذي يكافئ كل الكربونات+كل البيكربونات)

$$V_{(MO)} = \frac{V_2 + V_4}{2}$$

حساب عيارية الكربونات:

$$2 \times V_{(\text{ph.ph})} \equiv \text{CO}_3^{-2} \quad \text{حجم HCl الذي يكافئ كل الكربونات}$$

$$N_1 \times V_{1(\text{acid})} = N_2 \times V_{2(\text{Base})}$$

$$0.1 \times 2V_{1(\text{HCl})} = N_2 \times 25$$

$$N_2 = \frac{0.1 \times 2V_{1(\text{HCl})}}{25} = \text{eq/L}$$

حساب عيارية البيكربونات:

$$V_{2(M.O)} - 2V_{1(\text{ph.ph})} \equiv \text{HCO}_3^{-1} \quad \text{حجم HCl الذي يكافئ البيكربونات}$$

$$N_1 \times V_{1(\text{acid})} = N_2 \times V_{2(\text{Base})}$$

$$0.1 \times (V_2 - 2V_1)_{\text{HCl}} = N_2 \times 25$$

$$N_2 = \frac{0.1 \times (V_2 - 2V_1)_{\text{HCl}}}{25} = \text{eq/L}$$

حساب النسبة المئوية لكلاً من (الكربونات والبيكربونات)

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{2V_{1(\text{HCl})} \times 0.1 \times \frac{\text{Eq.Wt}(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{10^3}}{\text{Wt(sample)}} \times 100$$

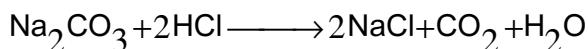
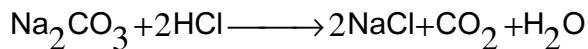
$$\% \text{NaHCO}_3 = \frac{(V_2 - 2V_1)_{\text{HCl}} \times 0.1 \times \frac{\text{Eq.Wt}(\text{NaHCO}_3)}{10^3}}{\text{Wt(sample)}} \times 100$$

ملاحظة:

يمكن إجراء هذه التجربة بصورة منفصلة (أي تتم المعايرة في خطوتين) ويتم ذلك بأخذ 25 مل في حالة دليل الفينول فثالين ثم يتم تنظيف الدورق المخروطي جيداً بالماء المقطر و بقليل من محلول الخليط ثم نأخذ 25 مل جديدة من الخليط في حالة دليل الميثيل البرتقالي ، وتتبع هذه الطريقة عندما تكون نسبة الكربونات في الخليط أعلى من نسبة البيكربونات وخطوات هذه الطريقة تتم كالتالي :

1- يتم معايرة حجم معروف من محلول الخليط (25مل) مع حمض HCl القياسي بأسخدام دليل الميثيل

البرتالي لتميز نقطة نهاية التفاعل حجم الحمض = V_1



2. ثم بعد ذلك يضاف حجم معلوم (25مل) من محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم (0.1N) الحالي من CO_2 الى جزء آخر مساوٍ لحجم محلول الخليط السابق حيث يعمل محلول هيدروكسيد الصوديوم على تحويل كل البيكربونات الى كربونات



وبعد ذلك يضاف محلول 10% كلوريد الباريوم، (10مل تقريباً) الى محلول الساخن لترسيب الكربونات على هيئة كربونات باريوم وعندئذ يتم معايرة الزيادة من هيدروكسيد الصوديوم مع HCl القياسي باستخدام دليل الفينول فثالين حجم الحمض المستهلك = V_2

3. يتم معايرة محلول البلانك حيث يتم أخذ 25مل من الماء المقطر و 25مل من NaOH القياسي و 10مل من BaCl_2 ومعايرته مع حمض HCl القياسي باستخدام دليل الفينول فيثالين حجم الحمض

المستهلك = V_3

الحسابات:

V_1 حجم الخطوة 1 يمثل حجم الحمض القياسي اللازم لتقدير القلوية الكلية ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$)

V_2 حجم معايرة الزيادة من NaOH

V_3 حجم معايرة البلانك

اذا V_1 يمثل حجم الحمض اللازم لتقدير القلوية الكلية ($\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$)

$V_4 = V_2 - V_3$ تمثل حجم الحمض اللازم لتقدير البيكربونات فقط

$V_5 = V_1 - V_4$ تمثل حجم الحمض اللازم لتقدير الكربونات فقط

تجربة (7)

معايرة خليط من حمض الكبريتيك وحمض الفوسفوريك بواسطة محلول قياسي قاعدي من هيدروكسيد البوتاسيوم (0.15M مولاري).

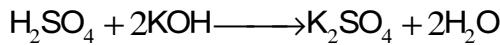
الهدف من التجربة:

تعين مolarية كلّاً من حمض الكبريتيك وحمض الفوسفوريك والتركيز بالجرام/ لتر والوحدات الأخرى وتنتمي المعايرة باستخدام دليلين (دليل الفينول فثالين ودليل الميثيل البرتالي) وهذه المعايرة تتم على مرحلتين

المرحلة الأولى (في حالة استخدام دليل الفينول فثالين)

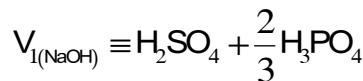
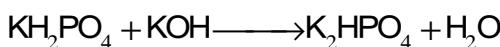
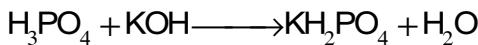
المرحلة الثانية (في حالة استخدام دليل الميثيل البرتقالي)

المرحلة الأولى: عند استخدام دليل الفينول فثالين نجد أن حجم هيدروكسيد البوتاسيوم المستهلك من السحاحة يكافي كل الكبريتيك وتلثي الفوسفوريك ومعادلات التفاعل توضح ذلك



من المعادلة نجد أن حمض الكبريتيك يتآين في خطوة واحدة لأنه حمض قوي بالرغم من وجود بروتونين بذلك نجد أن هذا الحمض في المعايرة يعطي نقطة نهاية واحدة لأن يتآين البروتون الأول تماماً (أي تآين تام) ويتبع ذلك تآين للبروتون الثاني تآين تام لأنه يعتبر بروتون حمض قوي أيضاً.

نجد أن حمض الفوسفوريك يتفكك في هذه المرحلة في خطوتين حيث يتآين البروتون الأول ليعطي ملح فوسفات أحادي البوتاسيوم ثائي الهيدروجين تم يتبع ذلك تآين البروتون الثاني ليعطي ملح فوسفات ثائي البوتاسيوم أحادي الهيدروجين وهذا يمثل تلثي الحمض والذي تظاهره المرحلة الأولى عند استخدام دليل الفينول فثالين.

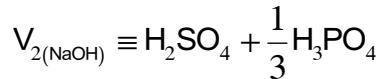
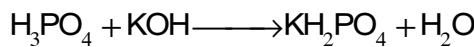


المرحلة الثانية :

عند استخدام دليل الميثيل البرتقالي نجد أن حجم هيدروكسيد البوتاسيوم المستهلك من السحاحة يكافي كل الكبريتيك وتلثي الفوسفوريك ومعادلات التفاعل في هذه المرحلة توضح ذلك:



حمض الكبريتيك في هذه الخطوة أيضاً يتآين في خطوة واحدة كما في المرحلة الأولى في هذه المرحلة نجد أن يحدث تآين لبروتون واحد من بروتونات الحمض فقط ليعطي ملح فوسفات ثائي الهيدروجين أحادي البوتاسيوم وهذه يظهر تآين تلثي الحمض فقط في هذه المرحلة



. المواد والأدوات المطلوبة:

. محلول من حمض الكبريتيك وحمض الفوسفوريك مجهمول التركيز .

. محلول قياسي من هيدروكسيد البوتاسيوم (0.15 M).

. دليل الفينول فثالين ودليل الميثيل البرتقالي .

. السحاحة. حامل السحاحة . ودورق المعايرة (دورق المخروطي) . ساق زجاجية . ماصة سعة 20 مل . ماصة

سعة 25 مل . ساق زجاجية . كأس سعة 400ml

خطوات التجربة:

- . نظف أدوات التجربة جيداً بالماء المقطر ويتم غسل السحاحة بقليل من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم.
- . بعد تنظيف السحاحة إملاء السحاحة بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم القياسي وأضبط المحلول على صفر التدريج . وتأكد من عدم وجود فقاعات هوائية في السحاحة
- بالماصة خذ (25 مل) من محلول الخليط الحمضي في دورق المعايرة، تم أضف إلى الدورق المخروطي قطرتين من دليل الفينول نفاثلين
- عاير محلول الخليط الحمضي بتقطيع محلول هيدروكسيد البوتاسيوم من السحاحة قطرة قطرة مع الرج المستمر حتى يتغير لون محلول من عديم اللون إلى الأحمر وسجل الحجم المستهلك ول يكن V_1 وهو الحجم المستهلك للوصول إلى نقطة التكافؤ (نقطة النهاية)
- . نظف الدورق المخروطي بالماء المقطر جيداً تم بقليل من محلول الخليط الحمضي
- . تم بواسطة الماصة خذ 25 مل من محلول الخليط الحمضي في دورق المعايرة (دورق المخروطي) تم أضف قطرتين من دليل الميثيل البرتقالي .
- أضبط محلول هيدروكسيد البوتاسيوم على صفر التدريج في السحاحة ، تم ابدأ بعملية المعايرة بتقطيع محلول هيدروكسيد البوتاسيوم القياسي قطرة قطرة مع الرج المستمر عقب كل قطرة واستمر في المعايرة حتى يتغير لون محلول من الأصفر إلى الأحمر وسجل الحجم المستهلك من السحاحة ول يكن V_2 وهو الحجم المستهلك للوصول إلى نقطة التكافؤ (نقطة النهاية).
- أعد نفس الخطوات السابقة وسجل الحجم المستهلك في حالة كل دليل ول يكن V_3 في حالة دليل الفينول نفاثلين و V_4 في حالة دليل الميثيل البرتقالي

الحسابات

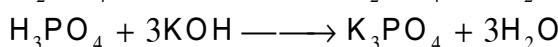
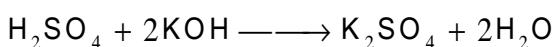
حساب متوسط الحجم المستهلك في حالة دليلين
الحجم المستهلك في حالة دليل الفينول نفاثلين

$$V_{(KOH)} = \frac{V_1 + V_3}{2}$$

الحجم المستهلك في حالة دليل الميثيل البرتقالي

$$V_{(KOH)} = \frac{V_2 + V_4}{2}$$

حساب مolarية كلاً من حمض الكبريتيك والفوسفوريك



من معدلات التفاعل نجد أن 2 مول من هيدروكسيد البوتاسيوم تكافئ 1 مول من حمض الكبريتيك و 3 مول من هيدروكسيد البوتاسيوم تكافئ 1 مول من حمض الفوسفوريك، ولكن نستطيع حساب مolarية كلاً من الحمضين لابد أن يتساوى عدد ملي مولات الحمض مع عدد ملي مولات القاعدة.

مولارية حمض الكبريتيك

$$M_1 \times V_{1(\text{acid})} = M_2 \times V_{2(\text{Base})}$$

$$2\text{mol} \equiv 1\text{mol}$$

$$2(M_1 \times V_1) = 1(M_2 \times V_2)$$

مولارية حمض الفوسفوريك

$$M_1 \times V_{1(\text{acid})} = M_2 \times V_{2(\text{Base})}$$

$$3\text{mol} \equiv 1\text{mol}$$

$$3(M_1 \times V_1) = 1(M_2 \times V_2)$$

$$M_{1(\text{acid})} = \frac{M_2 \times V_2}{3V_1}$$

توضيح كيفية حساب الحجم اللازم لمعادلة كل الكبريتيك وكل الفوسفوريك:

$$\therefore V_{1(\text{KOH})} \equiv \frac{2}{3} H_3PO_4 + H_2SO_4 \dots \text{ph.ph}$$

$$\therefore V_{2(\text{KOH})} \equiv \frac{1}{3} H_3PO_4 + H_2SO_4 \dots \text{M.O}$$

حجم هيدروكسيد البوتاسيوم الذي يكافئ الكبريتيك:

$$2V_2 - V_1 \equiv H_2SO_4$$

$$2V_2 \equiv 2 \times \frac{1}{3} H_3PO_4 + 2H_2SO_4$$

$$\frac{V_1 \equiv \frac{2}{3} H_3PO_4 + H_2SO_4}{2V_2 - V_1 \equiv H_2SO_4}$$

$$\therefore 2V_2 - V_1 \equiv H_2SO_4$$

حجم هيدروكسيد البوتاسيوم الذي يكافئ الفوسفوريك

$$3V_1 - 3V_2 \equiv H_3PO_4$$

$$V_1 \equiv 3 \times \frac{2}{3} H_3PO_4 + 3H_2SO_4$$

$$\frac{V_2 \equiv 3 \times \frac{1}{3} H_3PO_4 + 3H_2SO_4}{3V_1 - 3V_2 \equiv H_3PO_4}$$

$$\therefore 3V_1 - 3V_2 \equiv H_3PO_4$$

بعد حساب المولارية لكلاً من الحمضين يمكن حساب التركيز بالجرام /لتر من القانون التالي:

$$C_{g/L} = M \times \text{Mol.Wt}$$

ملاحظة:

في معايرات الحموضة والقلوية وعند استخدام المحاليل القياسية بالتركيز المولاري (mol/L) فإن عدد المولات الذي تعبّر عنه معادلات التفاعل الموزونة مهم لأنّه يدخل في عملية الحسابات لحساب مولارية محلول المجهول وكما سبق وأوضحنا في معايرة خليط حمض الكبريتيك والفوسفوريك بواسطة محلول قياسي من

هيدروكسيد البوتاسيوم.

٢. ٩. ١. امثلة محلولة على معايرات التعادل:

١ . أخذ ٥مL من حمض الفوسفوريك التجاري ثم خفت في دورق قياسي حجمه (٥مL) ثم حللت ٥٠ مل منها عن طريق المعايرة بأخذ ملليل محلول قياسي من NaOH ، حضر هذا محلول بإذابة (٠.٠٠٤ كجم) من هيدروكسيد الصوديوم في حجم ١٠٠٠ مل ماء مقطر ، وبعد انتهاء المعايرة والوصول إلى نقطة النهاية وجد أن حجم NaOH المستهلك من السحاحة والذي يكافئ حمض H_3PO_4 مقداره (١٨.٣٣٤ مل) وذلك عند استخدام دليل المثيل البرتقالي أو مقداره (٦٦٧.٦٦٧ مل) عند استخدام دليل الفينول نفاثلين علماً بأن عيارية الحمض التجاري المركز $\text{N} ٤٤$ أحسب:

١. التركيز العياري لعينة الحمض.

٢. التركيز بالميكرومكافئ / ١ مل.

٣ . ما هو حجم الدورق القياسي (٥مL) الذي تمت فيه تخفف عينة الحمض.

الحل

٤ يتم حساب التركيز العياري من العلاقة

$$\text{N}_1 \times V_1 = \text{N}_2 \times V_2$$

حمض قاعدة

$$\text{N} = \frac{\text{Wt}_{(g)}}{\text{Eq. Wt} \times V_{(l)}} \quad \text{تركيز } \text{NaOH \text{القياسي}}$$

قبل التطبيق في هذه العلاقة يتم تعديل الوزن من ٠.٠٠٤ كجم إلى جم

$$\text{Wt} = 0.004 \times 1000 = 4\text{g}$$

$$\therefore \text{N} = \frac{4}{40 \times 1} = 0.1\text{eq/L}$$

$$\text{N}_1 \times V_1 = \text{N}_2 \times V_2$$

يتم حساب العيارية بالنسبة H_3PO_4 عند استخدام دليل M.O

حجم NaOH المستهلك في حالة دليل O $\equiv \text{M.O} = \frac{1}{3}$ حجم الكلي فقط من H_3PO_4 (حجم $\text{NaOH} \times 3$) يكافئ

كل الفوسفوريك

$$V_{\text{NaOH}} = 3(18.334) = 55.002\text{ml}$$

$$\text{N}_1 \times V_1 = \text{N}_2 \times V_2$$

$$0.1 \times 55.00 = \text{N}_2 \times 50$$

$$\text{N}_{2(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{0.1 \times 55.00}{50} = 0.1100\text{eq/L}$$

حساب عيارية H_3PO_4 عند استخدام دليل pH.pH عند استخدام دليل pH.pH نجد أن

حجم NaOH المستهلك من السحاحة $\frac{2}{3}$ من الحجم الكلي من H_3PO_4

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ كل} \equiv \left(\frac{3}{2} \times \text{NaOH} \right) \text{ حجم}$$

$$\therefore V_{(\text{NaOH})} = 36.667 \times \frac{3}{2} = 55.00 \text{ ml}$$

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

$$0.1 \times 55 = N_2 \times 50$$

$$N_{2(\text{H}_3\text{PO}_4)} = 0.1100 \text{ eq/L}$$

حساب التركيز بالميكرو مكافئ / 1 مل

$$N = \frac{0.110 \text{ eq/L} \times 10^6}{1000} = 110 \text{ Meq/1ml}$$

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

(مل) حجم الدورق القياسي الذي تم فيه التخفيف

$$44 \times 5 = 0.1100 \times V_2$$

$$\therefore V_2 = \frac{44 \times 5}{0.1100} = 2000 \text{ ml}$$

٠٠ الدورق القياسي سعة 2000 مل

٢ محلول خليط من NaHCO_3 و Na_2CO_3 حضر بأذابة 1.006 جم من كربونات وبيكربونات في نصف لتر ماء مقطر، وأكمل الحجم حتى العالمة وأخذ منه 25 مل وحللت عن طريق المعايرة باستخدام محلول من HCl تركيزه 0.05 عياري باستخدام دليل الفينول نفثالين والميثيل البرتقالي وبعد الوصول إلى نقطة النهاية الأولى والثانية وجد أن حجم HCl عند استخدام دليل الفينول نفثالين يساوى 4.725 مل وحجم HCl عند استخدام دليل الميثيل البرتقالي يساوى 21.4 مل ، أحسب النسبة المئوية للكربونات الصوديوم وبيكربونات الصوديوم في العينة علما بان الوزن الجزيئي للكربونات الصوديوم = 106 جم/مول ، الوزن الجزيئي لبيكربونات الصوديوم= 84 جم/مول الوزن الجزيئي لحمض الهيدروكلوريك = 36.5 جم/مول

الحل

حساب عيارية Na_2CO_3 عند استخدام دليل ph.ph

$$V_{(\text{HCl})} \equiv \frac{1}{2} \text{CO}_3 \equiv 4.725 \text{ ml}$$

حجم HCl الذي يكفى نصف الكربونات في حالة

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

$$0.05 \times 9.45 = N_2 \times 25$$

$$N_2 = \frac{0.05 \times 9.45}{25} = 0.0189 \text{ mol/L}$$

النسبة المئوية لـ Na_2CO_3

يتم حساب وزن الكربونات في العينة

$$N_1 \times V_1 = \frac{\text{Wt}}{\text{Eq.Wt}}$$

$$0.0189 \times 500 = \frac{W t}{53}$$

$$\frac{1000}{1000}$$

$$\therefore W t g = 0.5008 g$$

$$\%_{(CO_3^{2-})} = \frac{0.5008}{1.006} \times 100 = 49.78\%$$

حساب عيارية $NaHCO_3$

حجم HCl الذي يكافئ البيكربونات يساوي حجم HCl في حالة المثيل البرتقالى (V_2) سالب (حجم HCl في حالة دليل الفينول نفاثلين $\times 2$)

$$V_{HCl} \equiv HCO_3 = V_2 - 2V_1$$

$$V_{HCl} = 21.4 - 9.45 = 11.95 ml$$

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

$$0.05 \times 11.95 = N_2 \times 25$$

$$N_2 = \frac{0.05 \times 11.95}{25} = 0.0239 mol/L$$

النسبة المئوية لـ $NaHCO_3$

يتم حساب وزن البيكربونات في العينة

$$N_1 \times V_1 = \frac{Wt}{Eq.Wt} (HCO_3^{-1})$$

$$0.0239 \times 500 = \frac{Wt}{\frac{84}{1000}}$$

$$Wt = 0.0239 \times 500 \times 0.084 = 1.0038 g$$

النسبة المئوية لـ $NaHCO_3$

$$\%_{(HCO_3^{-1})} = \frac{1.0038}{1.006} \times 100 = 99.78\%$$

اسئلة وسائل على الباب الثاني

س 1 . عرف الاتي 1 . التحليل الكمي الحجمي

2 . نقطة التكافؤ

3 . المolarية

4 . العيارية

5 . الوزن المكافيء

6 . محلول القياسي

7 . الوزن الجزيئي

س 2 . وضح الخطوات المتتبعة لتحضير المحاليل القياسية التالية :

1. محلول 0.1N من حمض الفوسفوريك 2. حلو M 0.25 من بيكربونات الصوديوم

س 3 . احسب الوزن الكافيء للمركبات الآتية: كرومات البوتاسيوم - حمض الاكراليك نترات الفضة
هيدروكسيد الحديديك اليود ثانٍ كرومات البوتاسيوم.

س 4 . عرف المعايرة وما هي شروط المعايرة ؟

س 5 . عرف أدلة الحموضة والقلوية ثم تكلم عن نظرية عمل الأدلة ؟

س 6 . يعتمد لون الدليل في معايرات الحموضة والقلوية على قيمة PH للمحلول ناقش ذلك

س 7 . ضع علامة صحة امام العبارة الصحيحة وعلامة خطأ امام العبارة الخاطئة

1 . تقع نقطة تكافؤ معايرة حمض HCl مع NaOH في وسط حمضي عند $H=3$

2 . حمض الكبريتيك حمض متعدد القاعدية يتفكك على مراحل لذلك نجد له اكثر من نقطة تكافؤ اثناء المعايرة

3 . في معايرات مخاليل الاحماض والقواعد يجب ان يكون هناك فرق بين قوة الحمضين او قوة القاعدتين

4 . عند معايرة خليط حمضي مكون من H_3PO_4 و H_2SO_4 بواسطة محلول قياسي قاعدي باستخدام دليل الفينول فيثاليين وجدا ان حجم محلول القاعدة القياسي الذي يكافئ كل الفوسفوريك وتلثي الكبريتيك

5 . معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة تعتبر من المعايرات المرضية وغير واضحة .

6 . الوزن الكافيء لبرمنجانات البوتاسيوم في وسط حمضي = $\frac{MOl.Wt}{6}$

7 . تعتبر برمنجانات البوتاسيوم و اليود من المواد القياسية الاولية

8 . يعبر عن وحدة المolarية (بمكافيء / لتر، مللي مكافيء / مل)

س 8 . ارسم منحني معايرة 50مل من حمض 0.1 M HCl مع NH_4OH 0.1 M ثم بين اين تقع نقطة التكافؤ وهو الدليل المناسب لهذه المعايرة

س 9 . اذا علمت ان 20مل من محلول حمض الخليك يحتاج الي 15.9ml من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1N ، علما بان الوزن الجزيئي لحمض الخليك = 60.05 جم / مول ، احسب الآتي :

1. احسب عيارية و مolarية حمض الخليك 2. احسب التركيز بالميكروجرام / $\frac{1000}{1000}$

3. احسب حجم الحمض اللازم لمعادلة 50ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم

س 10 . احسب عدد المجرامات من حمض الكبريتيك التي تكافئ 45ml من (0.015 N) من هيدروكسيد البوتاسيوم علما بأن الوزن الجزيئي لحمض الكبريتيك = 98 جم / مول

س 11 . عينة تزن 0.602 جرام تحتوى علي خليط من كربونات و بيكربونات الصوديوم و مواد اخرى تمت معايرة محلول العينة مع N 0.106 من حمض الهيدروكلوريك فوجدا انه يحتاج الي 40.2ml الي نقطة نهاية دليل الفينول فيثاليين و الي 95.4ml الي نقطة نهاية دليل الميثيل البرتقالي احسب النسبة المئوية لكلا من كربونات الصوديوم وبيكربونات الصوديوم في الخليط

الباب الثالث

معاييرات الأكسدة والاختزال

معاييرات الأكسدة والاختزال

(Oxidation – Reduction Titrations)

1.3.1. تعريف تفاعلات الأكسدة والاختزال:

هي التفاعلات الكيميائية التي يحدث فيها تغير في حالة تأكسد المواد المتفاعلة (أي التفاعلات التي يتم فيها انتقال للاكترونات من المادة المختزلة إلى المادة المؤكسدة) وتسمى عملية أكتساب الاكترونات (اختزال) وعملية فقدان الاكترونات فتسمى (تأكسد) وتفاعل الأكسدة والاختزال عمليتان مترافقتان متلازمتان، إذ لا يحدث اختزال بدون تأكسد ولا يحدث تأكسد بدون اختزال

ذلك يجب أن يكون عدد الاكترونات المفقودة مساوٍ لعدد الاكترونات المكتسبة وتسمى المادة التي يحدث فيها نقص في حالة التأكسد (أي المادة التي تكتسب الاكترونات) عاملًا مؤكسداً، أما المادة التي يحدث فيها زيادة في حالة التأكسد (أي المادة التي تفقد الاكترونات) عاملًا مختزلاً.

والمعادلات الآتية توضح تفاعلات الأكسدة والاختزال بصورة عامة:



مثال:



يتضح من المثال السابق إن عنصر السيريوم حدث له اختزال من السيريوم الرباعي إلى السيريوم الثلاثي نتيجة إكتسابه إلكترون، لذلك فإن السيريوم (عامل مؤكسد) وأما بالنسبة للحديد حدث له عملية أكسدة فتحول الحديد الثنائي إلى الحديد الثلاثي نتيجة فقدان إلكترون، لذلك فإن الحديد (عامل مختزل)

ومعاييرات الأكسدة والاختزال لها أهمية كبيرة لوجود الكثير من العناصر التي لها أكثر من حالة تأكسد واحدة مستقرة ولكن نجاح معاييرات التأكسد والاختزال تتوقف على وجود مواد مؤكسدة ومحترلة في العينة بمقدار كمي وهي في حالة أكسدتها المنخفضة أو المرتفعة ، ومن ثم فإن معظم طرق تحليل عينات المواد غير عضوية التي تعتمد على معاييرات الأكسدة والاختزال تتطلب خطوة أولى (أي خطوة تمهيدية) تعديل حالة الأكسدة للعينة ، وكذلك يجب أن يكون التفاعل سريع ومستمر حتى الالكمال كذلك يجب توفر كواشف الكشف عن نقطة نهاية المعايرة ، أن الكواشف والظروف المستعملة في هذه المعاييرات يجب أن لا تتدخل في عملية المعايرة ولا تؤثر في نتائج التحليل، ومعاييرات الأكسدة و الاختزال يمكن أن تعطينا نتائج دقيقة لذلك تستخدم عموماً لتحليل كميات ضئيلة إلا أنه عند استعمال الطرق الكهروكيميائية فإن مجال تركيز المواد المطلوب تحليلها يمكن أن يصبح أوسع بكثير.

ومن عيوب معاييرات الأكسدة والاختزال في التطبيقات العملية ميلها إلى البطء لذلك تحتاج إلى توفير حافر مناسب لزيادة سرعة التفاعل، فمثلاً أن أفضل طريقة لمعاييرة المحلول Ce^{+4} السيريوم الرباعي هي المعايرة مع المادة القياسية الأولية كأكسدة الزرنيخ (As_2O_3) ويستخدم (ثلاثي - 1 & 10 فينثرونلين حديد (II)) كدليل لهذه المعايرة وهذا التفاعل بطيء جداً فإن النتائج التي يتم الحصول عليها تكون غير مرضية ولكن عند إضافة أكسيد الأوزميوم (OsO_4) فإنه يعمل كحافر وبالتالي تصبح سرعة التفاعل مناسبة ونحصل على نتائج جيدة ومن الصعب أن نعمم مواصفات المحفز المفيد لتفاعلات الأكسدة والاختزال في بعض التفاعلات يقوم الحمض بمهمة الحافر وفي تفاعلات أخرى تقوم القاعدة أو الأيونات الفلزية بمهمة الحافر وهناك بعض التفاعلات سريعة لا تحتاج إلى حافر، مثل تلك التي تحدث بين كل من الأزواج الآتية اليود مع الثيووكبريتات ($S_2O_3^{2-}$ & I_2) والحديد مع السيريوم (Ce^{+4} & Fe^{+2})

وتفاعل الأكسدة والاختزال المناسبة للتطبيقات العملية في التحليل الكمي الحجمي (المعاييرات) يجب أن تتوفر

فيها بعض الشروط منها

. عدم حدوث تفاعلات جانبية في هذا التفاعل

. أن يكون التفاعل سريعاً وغير عكسي ويكتمل عند نقطة التكافؤ النهائية

. استخدام دليل مناسب أو، أي طريقة أخرى لتحديد نقطة التكافؤ بسهولة

3. 2. 1. العوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة:

وتشمل العوامل المؤكسدة الالفلزات مثل (الفلور F الكبريت S والاليونات الموجبة مثل الفضة Ag^+ والهيدروجين H^+) وكذلك أليونات العناصر في حالة التأكسد العالية مثل (الحديد الثلاثي Fe^{+3} والنحاس الثنائي Cu^{+2})، أما بالنسبة للعوامل المختزلة فتشمل العناصر التي لها قابلية على تكوين أليونات موجبة مثل الخارصين Zn وأليونات العناصر في حالة التأكسد الواطئة مثل الحديد الثنائي Fe^{+2} ، هذا ويمكن القول بأن مجال استخدام العوامل المختزلة كمعاييرات في التطبيقات المختلفة أضيق من مجال استخدام المعايرات المؤكسدة ويرجع ذلك إلى الأسباب التالية:

1. الفرق في الاستقرار بين النوعين فالعوامل المؤكسدة أكثر استقراراً من العوامل المختزلة

2. العوامل المختزلة تكون عرضة للتآكسد بالهواء الجوي و لتنقلب على هذه المشكلة يتم معايرة محلول المعاير (المحلول القياسي) قبل استعماله.

إن الخطوة الأولى في عملية تقدير المواد الغيرعضوية بواسطة معايرات الأكسدة والاختزال هي موازنة معادلات التفاعل (أي موازنة الألكترونات المفقودة والمكتسبة)، لأن العمليات الحسابية في معايرات الأكسدة والاختزال تعتمد على موازنة التفاعلات، وذلك لأن عدد مولات المادة المؤكسدة والمادة المختزلة تدخل في العمليات الحسابية، أي إن معرفة النسبة المولية لتفاعل الأكسدة والاختزال هي الأساس في العملية الحسابية للتقدير الكمي للمواد الغيرعضوية في معايرات الأكسدة والاختزال، وذلك عند استخدام التركيز المولاري في العمليات الحسابيات

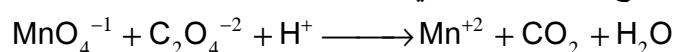
3.3. 1. موازنة معادلات التأكسد والاختزال:

. طريقة نصف التفاعل

. طريقة عدد التأكسد

وفي هذا المثال نوضح الخطوات المتتبعة لموازنة المعادلة بطريقة نصف التفاعل

. يتم كتابة المعادلة التي توضح التفاعل الأساسي للأكسدة والاختزال بشكل غير موزون

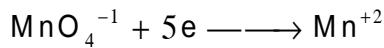


. يتم تقسيم التفاعل إلى تفاعلين تفاعل (أكسدة واحتزال)

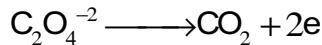
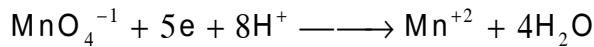


. ويتم توضيح عدد الإلكترونات المكتسبة في نصف تفاعل الاختزال وعدد الإلكترونات المفقودة في نصف

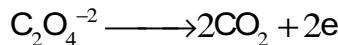
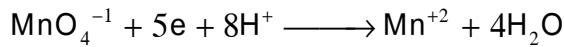
تفاعل التأكسد



. يتم موازنة الهيدروجين بإضافة H_2O لأن التفاعل جرى في وسط حمضي

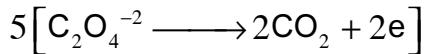
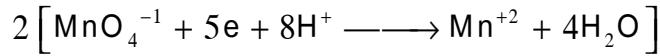


. يتم موازنة الشحنة في نصفي التفاعل

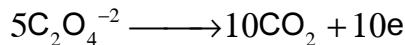
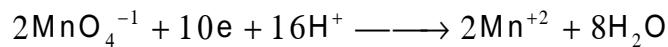


. يتم مساواة عدداً لإلكترونات في نصفي التفاعل وذلك بضرب معادلة تفاعل الاختزال في عدد الكترونات

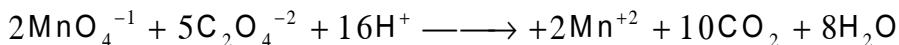
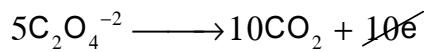
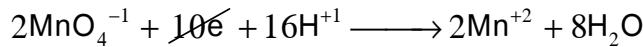
التأكسد وضرب معادلة تفاعل الأكسدة في عدد إلكترونات الاختزال



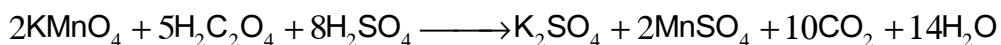
فيصبح نصفي التفاعل كالتالي



. يتم جمع نصفي التفاعل



. يتم إضافة الأيونات الغير مشتركة في عملية الأكسدة والاختزال لنحصل على المعادلة النهائية



3. 3. 2. رقم الأكسدة:

هو عدد الشحنات الموجبة وأسالبة التي تحملها ذرة واحدة من العنصر أو مجموعة ذرية نتيجة فقدها أو اكتسابها إلكتروناً أواكثر ، ويحسب رقم تأكسد ذرة للنصر أو مجموعة الذرية في مركب ، بمعرفة التركيب الجزيئي للمركب ، واتباع القواعد التالية:

رقم تأكسد الذرة المتعادلة يساوي صفرًا.

رقم تأكسد المركبات يساوي صفرًا لأن جزئيات المركبات متعادلة

. رقم تأكسد الأيونات الموجبة يساوي عدد الشحنات الموجبة التي يحملها

- . رقم تأكسد الأيونات السالبة يساوى عدد الشحنات السالبة التي يحملها
- . رقم تأكسد المجموعات الذرية تساوى مجموعات الشحنات التي تحملها المجموعة الذرية ولتسهيل ذلك اليك أرقام التأكسد لبعض ذرات العناصر ، والمجموعات الذرية في مركباتها.
- . رقم تأكسد الاكسجين في جميع مركباته يساوى (2) ، فيما عدا فوق الاكسيد يساوى (+) مثل فوق أكسيد الهيدروجين وفوق أكسيد الصوديوم.
- رقم تأكسد الهيدروجين في جميع مركباته يساوى (+1) فيما عدا هيدريdes الفرزات مثل هيدريد الصوديوم، هيدريد البوتاسيوم (+)
- . رقم تأكسد أيونات الفرزات احادية التكافؤ يساوى (1+) مثل الصوديوم، البوتاسيوم ، الفضة.
- . رقم تأكسد أيونات الفلزات ثنائية التكافؤ يساوى (2+) مثل الكالسيوم والماغنيسيوم والخارصين.
- . رقم تأكسد أيونات الفلزات ثلاثة التكافؤ يساوى (3+) مثل الالومنيوم.
- . رقم تأكسد أيونات الفلزات اللافزات أحادية التكافؤ يساوى (4-) مثل الكلور ، البروم ، الفلور.
- رقم تأكسد أيون النيترات النيتريت في أملاحها يساوى (+) مثل نترات الصوديوم، ونترات البوتاسيوم ونيتريت الصوديوم.
- . رقم تأكسد أيون الكبريتات في أملاحها يساوى (2-) مثل كبريتات الصوديوم ، وكبريتات الكالسيوم.
- . رقم تأكسد أيون الكربونات في أملاحها يساوى (2-) مثل كربونات الصوديوم ، كربونات البوتاسيوم.
- . رقم تأكسد أيون الفوسفات في أملاحها يساوى (3+) مثل فوسفات الصوديوم وفوسفات الكالسيوم.
- . رقم تأكسد أيون البرمنجانات في أملاحها يساوى (+) مثل برمجانات البوتاسيوم.
- . رقم تأكسد أيون البيكربونات في أملاحها يساوى (+) مثل بيكربونات الصوديوم وبيكربونات البوتاسيوم.
- رقم تأكسد أيون ثاني كرومات في أملاحها يساوى (2-) مثل ثاني كرومات البوتاسيوم ، ثاني كرومات الصوديوم.
- . رقم تأكسد أيون الكرومات في أملاحها يساوى (2-) مثل كرومات البوتاسيوم.
- . رقم تأكسد أيون الاكسالات في أملاحها يساوى (2-) مثل اكسالات الصوديوم ، واكسالات البوتاسيوم.
- . رقم تأكسد أيون اليودات في أملاحها يساوى (+) مثل يودات البوتاسيوم.
- . رقم تأكسد أيون ثايوبريتات في أملاحها يساوى (2-) مثل ثايوبريتات الصوديوم.
- . رقم تأكسد أيون سيانيد أملاحه يساوى (+) مثل سيانيد البوتاسيوم ، سيانيد الصوديوم.
- رقم تأكسد أيون ثايوسيانات في أملاحها يساوى (+) مثل ثايوسيانات البوتاسيوم ، ثايوسيانات الصوديوم وثايوسيانات الامونيوم.
- . رقم تأكسد أيون الهيدروكسيد في أملاحها يساوى (+) مثل هيدروكسيد الصوديوم ، هيدروكسيد البوتاسيوم.
- . رقم تأكسد أيون الامونيوم في أملاحها يساوى (1+) مثل هيدروكسيد الامونيوم ، كلزيريد الامونيوم.
- رقم تأكسد أيون الخلات في أملاحه يساوى (+) مثل خلات الصوديوم ، خلات النحاس، خلات البوتاسيوم.

. أمثلة على حساب أرقام تأكسد لبعض ذرات العناصر، ومجموعات الذرية

1 . احسب رقم تأكسد الكلور في المركبات التالية:

كلوريد الألومنيوم (AlCl_3) ، كلورات البوتاسيوم (KClO_3)

. $\therefore \text{Mجموع ارقام تأكسد} = \text{AlCl}_3 \text{ صفر}$

$$0 = 3 + \text{Cl}_3 \quad \therefore$$

$$-1 = \frac{-3}{3} = \text{Cl} \quad \therefore \quad 3\text{Cl}_3 \quad \therefore =$$

. $\therefore \text{مجموع ارقام تأكسد} = \text{KClO}_3 = \text{صفر}$

$$0 = 1 + \text{Cl} + (-2 \times 3) \quad \therefore$$

$$+5\text{Cl} = \quad \therefore 5 = 1 (+6) \quad \text{Cl} = \quad \therefore$$

2 . احسب رقم تأكسد المنجنيز في المركبات التالية:

برمنحانات البوتاسيوم (KMnO_4) ، ثاني أكسيد المنجنيز (MnO)

. $\therefore \text{رقم تأكسد} = 0 \text{KMnO}_4$

$$0 = 1 + \text{Mn} + (-2 \times 4) \quad \therefore$$

$$+7\text{Mn} = \quad \therefore 7 = 1 (+8) \quad \text{Mn} = \quad \therefore$$

$$\text{صفر} \text{Mn} = +(-2) \quad \therefore \quad \text{صفر} \text{MnO} = \therefore$$

$$+2\text{Mn} = \quad \therefore$$

3 . احسب رقم تأكسد الكروم في المركبات التالية:

كرومات البوتاسيوم (K_2CrO_4) ، اني كرومات البوتاسيوم ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) كبريتات الكروم ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$)

$\text{صفر} = (+1 \times +2) \text{Cr} + (-2) \times 4 \quad \therefore \quad \text{صفر} \text{K}_2\text{CrO}_4 = \therefore$

$$+6 \therefore \text{Cr} = +6 = 2 (+8) \quad \therefore \text{Cr} =$$

$$\text{صفر} = (+1 \times 2) + \text{Cr}_2 + (-2 \times 7) \quad \therefore \quad \text{صفر} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \therefore$$

$$\text{صفر} = 2 + \text{Cr}_2 + (-14) \quad \therefore$$

$$+6 = \therefore \text{Cr} \quad 12 = 2 (+14) \quad \therefore \text{Cr}_2 =$$

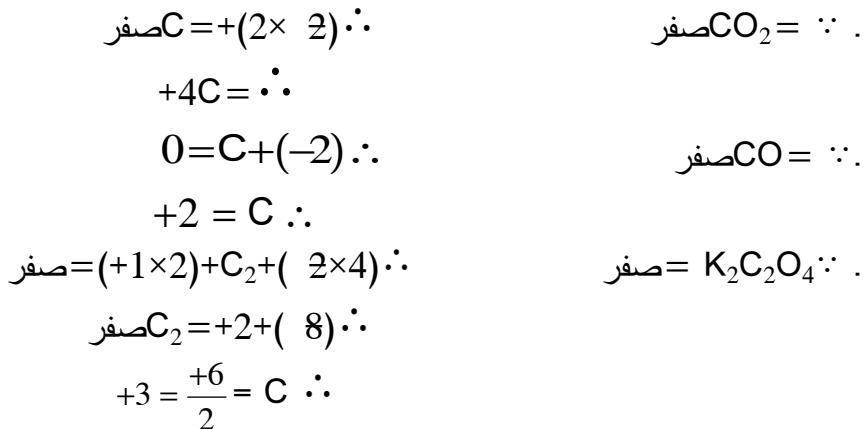
$$\text{صفر} \text{Cr} = 2 + (6 + (-2 \times 4)) \times 3 \quad \therefore \quad \text{صفر} = (\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) \quad \therefore$$

$$\text{صفر} \text{Cr}_2 = +(-2) \times 3$$

$$+3 = \frac{+6}{2} = \therefore \text{Cr} + 6 \therefore \text{Cr}_2 =$$

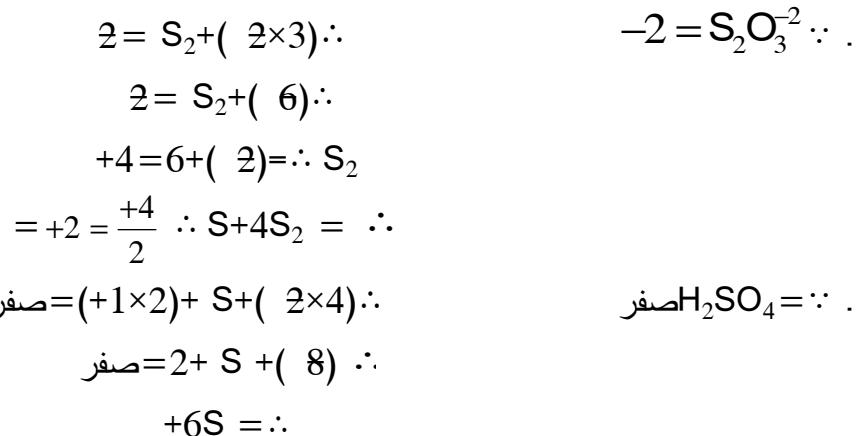
4 . احسب رقم تأكسد الكربون في المركبات التالية

ثاني اكسيد الكربون CO_2 أول اكسيد الكربون CO و اكسالات البوتاسيوم $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$

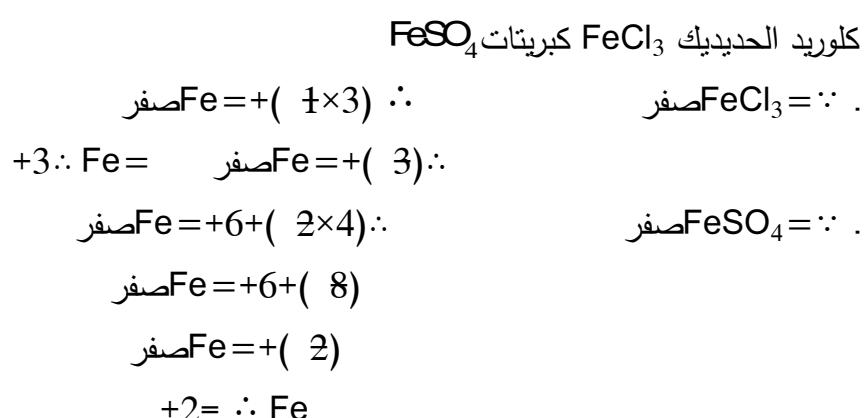


5 . احسب رقم تأكسيد الكبريت في المركبات التالية:

ايون الثايوکبريتات $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ، حمض الكبريتيك H_2SO_4 كبريتيد الهيدروجين H_2S

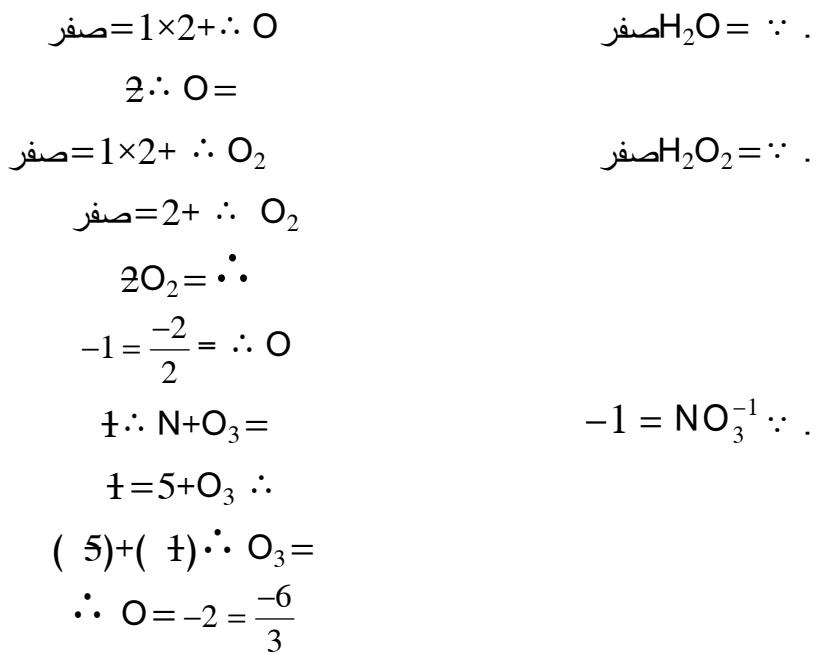


6 . احسب رقم تأكسد الحديد في المركبات التالية:



7 . احسب رقم تأكسد الأكسجين في المركبات التالية

الماء H_2O فوق اكيد الهيدروجين H_2O_2 ايون النيترات NO_3^{-1}



3 . 4 . 1 . منحنيات معايرة التأكسد والاختزال:

يتم رسم منحنيات الأكسدة والاختزال بالاستعانة بمعادلة نرنست ويعبر منحنى المعايرة عن التغير في تركيز المادة المراد تعينها ، وذلك بدلالة المادة القياسية ، وتوضح معادلة نرنست العلاقة بين الجهد والتركيز بذلك يمكن تمثيل منحنى معايرة الأكسدة والاختزال برسم العلاقة بين ملترات المادة القياسية (يمكن أن يكون عاملاً مختزلاً أو مؤكسداً) وقيم الجهد التي تقابل كل إضافة ، ويتم حساب الجهد باستخدام معادلة نرنست التي توضحها العلاقة التالية.

$$E = E_{(\text{OX. Red})}^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{OX}]}{[\text{Red}]}$$

حيث تحسب قيم هذا الجهد مع التغير في تركيز محتويات الخلية أثناء المعايرة ويستخدم نصف الخلية القياسي (H^+ / H_2) لتقديم دور نصف خلية مقارنة، أما في المعمل فيستخدم قطب الكالوميل المشبع كقطب مقارنة وذلك للحصول على منحنى المعايرة في التجارب العملية.

أن الوسيلة المناسبة لتوضيح هذه الحسابات هو استخدام تفاعل السيريوم الرباعي Ce^{+4} مع الحديد الثنائي

Fe^{+2} (الحديدوز)

. مثال .

عند معايرة 100 مل من محلول الحديدوز Fe^{+2} (0.1N) مع محلول السيريوم الرباعي Ce^{+4} (0.1N) في وجود حمض الكبرتيك H_2SO_4 (1N) ثابت الاتزان لهذا التفاعل:

$$\begin{aligned}\therefore \text{Log} K &= \frac{nE^\circ_{\text{cell}}}{0.059} \\ \text{Log} K &= \frac{n(E^\circ_{\text{Ce}} - E^\circ_{\text{Fe}})}{0.059} = \frac{1(1.44 - 0.68)}{0.059} \\ \therefore K &= 8.71 \times 10^{11}\end{aligned}$$

ومن مقدار قيمة (K) الكبيرة نستنتج أن التفاعل تام.
الجهد الإبتدائي:

يتكون محلول في البداية من Fe^{+2} فقط ربما توجد كمية قليلة جداً من Fe^{+3} نتيجة تأكسد بواسطة الهواء الجوي لذلك فإن حساب الجهد الأولي هنا ليس له معنى حقيقي (أي لا يوجد تأكسد واحتزال فلا يوجد جهد أولي)

. الجهد عند اضافة 10 مل من السيريوم (Ce^{+4})
في البداية مللى مولات الحديدوز $100 \times 0.1 = \text{Fe}^{+2} = 10$ مللى مول
مللى مولات السيريوم عند اضافة (10مل) $= 10 \times 0.1 = 1$ مللى مول
المتبقي من الحديدوز في محلول الكلي (110 مل) = 9 مل

$$\frac{9}{110} = [\text{Fe}^{+2}] \therefore \text{تركيز الحديدوز}$$

المتكون من الحديديك في محلول الكلي (110 مل) = 1 مل
 $\frac{1}{110} = [\text{Fe}^{+3}] \therefore \text{تركيز الحديديك}$

$$E_{\text{Fe}} = 0.68 + \frac{0.059}{1} \log \frac{\frac{1}{110}}{\frac{9}{110}} = 0.623V$$

. الجهد عند اضافة 35 مل من السيريوم (Ce^{+4})
في البداية مللى مولات الحديدوز $100 \times 0.1 = \text{Fe}^{+2} = 10$ مللى مول
مللى مولات السيريوم عند اضافة (35مل) $= 35 \times 0.1 = 3.5$ مللى مول
المتبقي من الحديدوز في محلول الكلي (135 مل) = 6.5 مللى مول

$$\frac{6.5}{135} = [\text{Fe}^{+2}] \therefore \text{تركيز الحديدوز}$$

المتكون من الحديديك في محلول الكلي (135 مل) = 3.5 مللى مول

تركيز الحديديك

$$\frac{3.5}{135} = [\text{Fe}^{+3}] \therefore$$

$$E_{\text{Fe}} = 0.68 + \frac{0.059}{1} \log \frac{\frac{3.5}{135}}{\frac{6.5}{135}} = 0.664V$$

. الجهد عند منتصف المعايرة: أي عند إضافة 50 مل من السيريوم الرباعي Ce^{+4} (0.1N) فسيكون الجهد في البداية مللى مولات الحديدوز $\text{Fe}^{+2} = 100 \times 0.1 = 10$ مللى مول مللى مولات السيريوم عند إضافة (50مل) $= 50 \times 0.1 = 5$ مللى مول المتبقى من الحديدوز في محلول الكلي (150 مل) $= 5$ مللى مول تركيز الحديدوز

المكون من الحديديك في محلول الكلي (150 مل) $= 5$ مللى مول

$$\frac{5}{150} = [\text{Fe}^{+2}] \therefore$$

$$E_{\text{Fe}} = 0.68 + \frac{0.059}{1} \log \frac{\frac{5}{150}}{\frac{5}{150}} = 0.68V$$

كما يمكن حساب الجهد عند أي إضافة قبل نقطة النهاية بالطريق نفسها .

. الجهد عند إضافة 85 مل من السيريوم Ce^{+4}

في البداية مللى مولات الحديدوز $\text{Fe}^{+2} = 100 \times 0.1 = 10$ مللى مول

مللى مولات السيريوم Ce^{+4} عند إضافة $= 85 \times 0.1 = 8.5$ مل

المتبقى من الحديدوز Fe^{+2} في محلول الكلي (185) $= 2.5$ مللى مول تركيز الحديدوز

$$\frac{2.5}{185} = [\text{Fe}^{+2}] \therefore$$

المكون من الحديديك Fe^{+2} في محلول الكلي (185) $= 8.5$ مللى مول اذا

$$\frac{8.5}{185} = [\text{Fe}^{+2}] \therefore$$

$$E_{\text{Fe}} = 0.68 + 0.059 \log \frac{\frac{8.5}{185}}{\frac{2.5}{185}} = 0.711V$$

. الجهد عند نقطة التكافؤ :

الجهد عند نقطة التكافؤ أي إضافة (100مل) من محلول السيريوم الرباعي

$$[\text{Fe}^{+2}] = [\text{Ce}^{+4}] \quad [\text{Fe}^{+3}] = [\text{Ce}^{+3}]$$

ولما كان:

$$E_{Ce} = 1.44 + \frac{0.059}{1} \log \left[\frac{Ce^{+4}}{Ce^{+3}} \right]$$

$$E_{Fe} = 0.68 + \frac{0.059}{1} \log \left[\frac{Fe^{+3}}{Fe^{+2}} \right]$$

وفي حالة التوازن تصبح القيمة لكل من $E_{Ce} = E_{Fe}$ متساوية وبالجمع نحصل على:

$$\therefore 2E = 1.44 + 0.68 + 0.059 \log \left[\frac{Ce^{+4}}{Ce^{+3}} \right] \left[\frac{Fe^{+3}}{Fe^{+2}} \right]$$

$$\therefore E = \frac{1.44 + 0.68}{2} = 1.06V$$

. الجهد بعد نقطة التكافؤ :

عند إضافة (10مل) من السيريوم Ce^{+4} زيادة (أي إضافة 110 مل)

في البداية مللي مولات $Ce^{+3} = 100 \times 0.1 = 10$ مللي مول

المكون مللي مولات $Ce^{+4} = 10 \times 0.1 = 1$ مللي مول

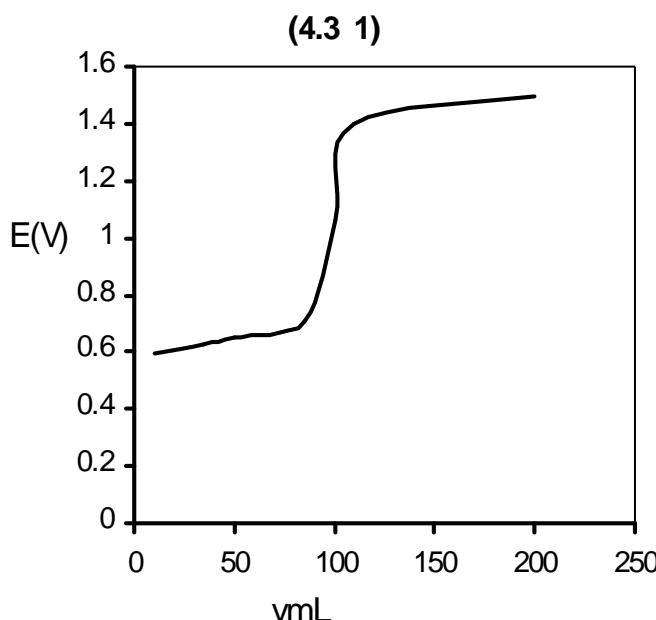
$$E_{Ce} = 1.44 + 0.059 \log \frac{\frac{1}{210}}{\frac{10}{210}} = 1.381V$$

. الجهد عند إضافة 100 مل من Ce^{+4} زيادة

$$[Ce^{+3} = Ce^{+4}]$$

$$\therefore E = 1.44 + 0.059 \log \left[\frac{Ce^{+4}}{Ce^{+3}} \right] = 1.44V$$

الشكل (4 . 3 . 1) يوضح منحنى معايرة الحديدوز (Fe^{+2}) مع السيريوم الرباعي (Ce^{+4})



٣ . ٥ . ١. تعين (أو تمييز) نقطة النهاية في معايرات الأكسدة والاختزال:

يتم تمييز نقطة النهاية في معايرات الأكسدة والاختزال عن طريق قياس جهد المحلول باستخدام قطب مناسب ومن ثم رسم هذا الجهد مع حجم المحلول المعاير (المحلول المضاف) ولكن، كما هو الحال في المعايرات الأخرى من الأفضل والأنسب استخدام الدلائل البصرية، وهي ماتعرف بدللة معايرات الأكسدة والاختزال والتي يمكن تقسيمها إلى الآتي:

. الدلائل الذاتية:

وهي عبارة عن مواد أكسدة أو اختزال يتغير لونها عند نقطة التكافؤ و هذه المواد تعد نفسها دليلاً كما في حالة برمجيات البوتاسيوم ($KMnO_4$) حيث يزول لونها عند المعايرة وقبل نقطة التكافؤ نتيجة اختزالها إلى المنجنيز الثنائي (Mn^{+2})، ولكن بإضافة قطرة زائدة بعد نقطة التكافؤ يتلون المحلول بلون قرمزي واضح (وردي خفيف) وهو لون البرمنجيات

. الدلائل الخاصة:

وهي عبارة عن مركبات كيميائية تتفاعل مع أحدى مواد المعايرة بصورة خاصة ومن أمثلتها دليل النشا الذي يكون معقداً أزرق مع اليود (I_2) وبختفي اللون باحتفاء اليود ويعود اللون بعودة اليود ، كما يسلك أيون الثيوسيانات (SCN^-) كدليل خاص في معايرة الحديد الثلاثي (الحديديك) حيث يكون (SCN^-) مركباً معقداً أحمر اللون مع الحديد الثلاثي وبختفي اللون باحتفاء الحديد الثلاثي نتيجة لاختزاله إلى الحديد الثنائي (الحديدوز).

. دلائل التأكسد والاختزال الحقيقة:

وهي عبارة عن مركبات عضوية يختلف لونها في الصورة المتأكسدة عن لونها في الصورة المختزلة كما هو الحال في دلائل التعادل ويتغير لون الدليل تبعاً لتغيير الجهد.



وبتطبيق معادلة نيرنست

$$E = E^{\circ}_{(ox, red)} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX]^a}{[Red]^b}$$

$$\frac{n(E - E^{\circ}_{(In)})}{0.059} = \log \frac{[In_{(ox)}]}{[In_{(red)}]}$$

من ترتيب المعادلة السابقة يتبين أن نسبة تركيب اللونين يتغير بتغيير الجهد، وبما أن العين البشرية تستطيع

التميز بين لونين إذا كانت النسبة بينها (10:1) لهذا فعند تعويض هذه النسبة أو مقلوبها في المعادلة السابقة نحصل على ما يلي:

$$\frac{n(E - E_{(In)}^{\circ})}{0.059} = \log \frac{1}{10}$$

$$\frac{n(E - E_{(In)}^{\circ})}{0.059} = \log \frac{10}{1}$$

$$E = E_{(In)}^{\circ} \pm \frac{0.059}{n}$$

أي أن مدى عمل الدليل يقع بين

$$\text{جهد القطب القياسي للدليل} + \frac{0.059}{n} \quad \text{و} \quad \text{جهد القطب القياسي للدليل} - \frac{0.059}{n}$$

ولغرض اختيار الدليل المناسب لأية عملية معايرة تأكسد . احتزال لابد من توفر شرطين . معرفة جهد القطب الدليل القياسي ($E_{(In)}^{\circ}$) والجدول (1 . 3 . 5) يوضح الجهد القياسي لبعض الدلائل: . معرفة جهد التفاعل (E) عند نقطة التكافؤ .

لو طبق ذلك على المثال السابق (معايرة الحديدوز Fe^{+2} مع السيريوم الرباعي Ce^{+4}) نجد أن جهد الخلية عند نقطة التكافؤ يساوي (1.1 فولت) لذلك فإن ($E_{(In)}^{\circ}$) المطابق له من الجدول(6)، (1.11 فولت) وهذا الجهد يطابق جهد دليل معقد (10,1 فينانترولين الحديد) وهو الدليل المناسب لهذه المعايرة.

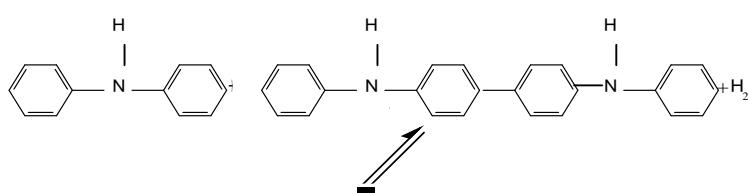
الجدول (1 . 3 . 5) يوضح الجهد القياسي لبعض الدلائل:

الجهد الذي يتحول فيه اللون	لون الشكل المختزل	لون الشكل المتأكسد	الدليل
+1.25 فولت	أحمر	أزرق	مقد نترو 10.1 - فينانترولين (II) الحديد
1.11 + فولت	أحمر	أزرق	مقد 10.1 - فينانترولين الحديد
0.85 + فولت	عديم اللون	أحمر بنفسجي	حامض ثنائي فنيل أمين السلفون
0.28 + فولت	عديم اللون	أزرق	الميثيلين الأزرق

3 . 5 . 2 . ميكانيكية عمل أدلة الأكسدة والاحتزال:

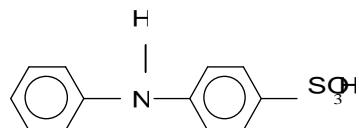
- دليل معقد (10.1 - فينانترولين الحديدوز): تعد الفينانترولينات مجموعة من دلائل الأكسدة . والاحتزال المعروفة، حيث ترتبط ذرات النيتروجين القاعدية لهذه المركبات مع أيون الحديدوز وعنصر آخر بروابط تناسقية وتكون معقدات كليوية مستقرة ويمتاز هذا الدليل بميزات عديدة مما جعلته من أهم الأدلة المفضلة فلا يتحلل محلوله بسرعة ، كما إن لونه يتغير بسرعة وبصورة واضحة ، أماكنية استخدام عدد كبير من مشتقات الفينانترولين كأدلة.

- دليل فينيل أمين ومشتقاته: وهو من أول الأدلة المعروفة ويتفاعل مع العوامل المؤكسدة والمختزلة وفق المعادلة الآتية.



دai فينيل بنزادين البنفسجي

من المعادلات السابقة نجد إن ثائي فينيل أمين يتأكسد أولاً إلى مركب ثائي فينيل البنزوين عديم اللون ثم في الخطوة الثانية يتأكسد إلى ثائي فينيل البنزادين البنفسجي، وقيمة $E^0_{\text{In}} = 0.76 + 0.76$ فولت، ومن عيوبه كدليل أنه قليل الذوبان في المحاليل المائية، إلا إنه يذاب في حمض الكبريتيك للحصول على ثائي فينيل السلفون، الجدول (2 - 3 . 5) يوضح أهم أدلة الأكسدة والاختزال الشائعة الأستخدام في التطبيقات العملية لمعاييرات الأكسدة والاختزال



ثائي فينيل السلفون

الجدول (2 . 3 . 5) دلائل التأكسد والاختزال الشائعة الاستعمال:

تحضير الدليل	لون الحالة (المؤكسد)	لون الحالة (المختزلة)	الدليل
H ₂ O 2 جم/لتر	أزرق	عديم اللون	أزرق ميثين
.	أحمر	عديم اللون	1 نافثول . 2 . حامض سلفونيك إندوفينول
.	أصفر شاحب	أحمر	4 . إثوكسي . 2 ، 4ثنائي أمينوازو . بنزين
محلول 1 جرام في 100 مل (18N) H ₂ SO ₄	بنفسجي أو أخضر	عديم اللون	ثنائي فينيل أمين أو ثائي أمين بنزدين

.	أحمر بطول موجة 510 نانومتر	عديم اللون	حامض N- ميثيل ثائي فينيل أمين بارا . سلفونيك.
3 جرام من الملح في 1 لتر H ₂ O	بنفسجي أو أخضر	عديم اللون	حمض ثائي فينيل أمين سلفونيك
.	بنفسجي	عديم اللون	بارا . نيتروثائي فينيل أمين
1 جرام من الملح في 1 لتر محلول (0.01N) Na ₂ CO ₃	أحمر وردي	عديم اللون	حامض N- فينيل انثرينيليك
1ر5 غم صبغة/100مل (0.025N) من محلول FeSO ₄	أزرق شاحب	أحمر بطول 510 موجة نانومتر	معقدارثو . فيناثرولين حديدوز (فيروين)
1ر17 غم صبغة/100مل من محلول (0.025N) FeSO ₄	أزرق شاحب	أحمر بنفسجي بطول موجة 105نانومتر	معقد نيترو. ارثو. فيناثرولين حديدوز (نيتروفروين)

3.6.1. أهم العوامل المؤكسدة:

الجدول (3 - 3.6) يوضح أهم العوامل المؤكسدة التي يمكن استخدامها كمواد قياسية أولية أو ثانوية في معايرات الأكسدة والاختزال

الجدول (3 - 3.6) العوامل المؤكسدة المستعملة كمواد قياسية في معايرات الأكسدة والاختزال.

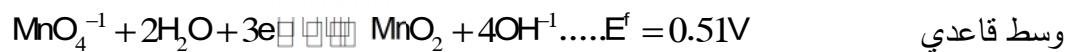
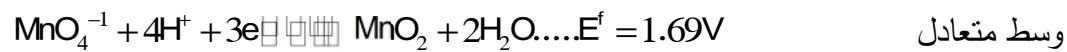
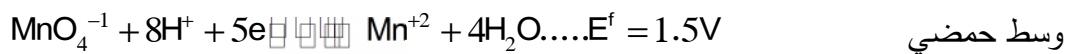
الكافش	الوسط	تفاعل نصف الخلية	نوع الكافش	E ^f (V)
KMnO ₄	حامضي	MnO ₄ ⁻¹ + 8H ⁺ + 5e \longrightarrow Mn ⁺² + 4H ₂ O	قياسي ثانوي	+1.5v
KMnO ₄	متعادل	MnO ₄ ⁻¹ + 4H ⁺ + 3e \longrightarrow MnO ₂ + 2H ₂ O	قياسي ثانوي	+1.7v
K ₂ Cr ₂ O ₇	حامضي	Cr ₂ O ₇ ⁻² + 14H ⁺ + 6e \longrightarrow 2Cr ⁺³ + 7H ₂ O	قياسي أولي	+1.3v

Ce(SO ₄) ₂	حامضي	Ce ⁺⁴ + 1 e → Ce ⁺³	قياسi ثانوي	+1.4 +1.7V
KIO ₃	حامضي	IO ₃ ⁻¹ + 6H ⁺ + 2Cl ⁻¹ + 4e → ICl ₂ ⁻¹ + 3H ₂ O	قياسi أولي	+1.2
KBrO ₃	حامضي KBr+	BrO ₃ ⁻¹ + Br + 6H ⁺ → 3Br ₂ + 3H ₂ O Br ₂ + 2e → 2Br	قياسi أولي	+1.1
NaOCl	متعادل قاعدية	OCl ⁻ + H ₂ O + 2e → Cl ⁻ + OH ⁻	قياسi ثانوي	0.9
FeCl ₃	حامضي	Fe ⁺³ + 1 e → Fe ⁺²	قياسi ثانوي	+0.8
H ₂ O ₂	حامضي متعادل	H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e → 2H ₂ O	قياسi ثانوي	+1.8

. يعتمد جهد الكاشف على قيم pH للمحاليل ، وعلى ظروف أخرى في التجربة

1. برمجات البوتاسيوم:

تعتبر برمجات البوتاسيوم معايراً مؤكسداً قوياً متعدد الاستعمالات ولها تطبيقات خاصة تعتمد على استعمالها في محليل حامضية أو متعادلة أو قاعدية ، وذلك لأن قوتها كعامل مؤكسد تتغير مع اختلاف حامضية محلول (اي تغير بتغيير وسط التفاعل) ، والمعادلات الآتية توضح أنصاف تقاعلات أكسدة برمجات البوتاسيوم في الأوساط المختلفة.



و العامل الآخر الذي يجعلها متعددة الاستعمال كونها تعمل كدليل ذاتي ، فأول إضافة من MnO₄⁻ بعد نقطة التكافؤ تلون محلول بلون أحمر وردياً خفيف.

ومن عيوب برمجات البوتاسيوم KMnO₄

ـ عدم توفرها كمادة قياسية أولية

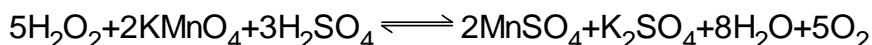
ـ تربس ثاني اكسيد المنجنيز MnO₂ أثناء تحضير محليلها ، لذلك يجب إن يرشح محلول البرمجات بعد تحضيره مباشرة وقبل استعماله

ـ لا يمكن حفظ محليلها لفترة طويلة وخاصة عند حفظها في زجاجة غير معتمنة ومعرضة للضوء ، لأن الضوء يحفز عملية اختزال المنجنيز السباعي في البرمجات إلى منجنيز ثانوي في ثاني اكسيد المنجنيز MnO₂ ، لهذا يفضل تخزين محليل البرمجات في الظلام ، كذلك يجب معايرة محليل البرومجانات KMnO₄ من فترة إلى أخرى.

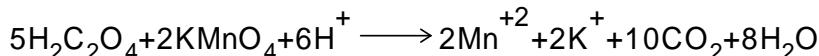
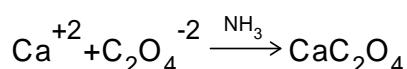
ـ بعض الأمثلة لاستعمالات برمجات البوتاسيوم (KMnO₄)

تستعمل $(KMnO_4)$ في معايرات الحجمية لتقدير كثيراً من المركبات في الوسط الحامضي والقاعدي والمتعادل، حيث يعتبر أهم تطبيقاتها فائدة تقدير الحديد (Fe) & المنجنيز (Mn) والبروكسيدات (فوق الأكسيد) وكثيراً من أيونات المعادن بعد تحويلها إلى أوكزالات.

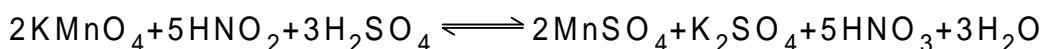
حيث أن الكثير من أيونات المعادن المختلفة تكون أوكزالات قليلة الذوبان بحيث يتم معايرة أيون الأوكزالات السالبة بسهولة مع $(KMnO_4)$ ، والمعادلات التالية توضح تفاعل البرمنجانات مع فوق الأكسيد في وجود حمض الكبريتيك (وسط حمضي)



والمعادلات التالية توضح معايرة أيونات المعادن بعد تحويلها إلى إيكزالات.



في العادة يمكن إجراء ترسيب الأوكزالات كمياً بإضافة أوكزالات الأمونيوم و محلول امونيا، ويرتضح الراسب الذي يعني من عملية الترسيب المشترك ويغسل الراسب و يذاب في حمض الكبريتيك ويعابر بعد الذوبان بواسطة برمنجانات البوتاسيوم، وتعد هذه الطريقة طريقة مفيدة وبخاصة في تقدير الكالسيوم في إملاحه مثل كربونات الكالسيوم بالرغم من الدقة العالية لهذه الطريقة إلا إن الكالسيوم قد غالباً بالمعايرة مع محلول القياسي من (EDTA) وذلك لسرعة هذه الطريقة وعدم معاناتها من أخطاء الترسيب المشترك، ويمكن استخدام برمنجانات البوتاسيوم في تعين النيتريت بأكسدتها في وسط حمضي من حمض الكبريتيك المخفف بمحلول البرمنجانات كما في المعادلة الآتية:



وتشتمل برمنجانات البوتاسيوم أيضاً كعامل مؤكسد لكل من الأحماض متعدد الكاريوكسيل، وأحماض هيدروكسي كاريوكسيل، وحمض البوريك وحمض الفروميك، والفورمالدهيد، وحمض أسكوربيك (فيتامين C)، والبولي فينولات، وفي معظم هذه الحالات تتم المعايرة بطريقة المعايرة العكسية (Backtitration) فضلاً عن استخدام طريقة المعايرة المباشرة والجدول (4 . 3 . 6) يوضح أهم تطبيقات برمنجانات البوتاسيوم ($KMnO_4$) في الوسط الحمضي والقاعدي والمتعادل

البرمنجانات في وسط متعادل	البرمنجانات في وسط حمضي	البرمنجانات في وسط حمضي
$MnO_4^{-1} + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	$MnO_4^{-1} + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{+2} + 4H_2O$	$MnO_4^{-1} + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{+2} + 4H_2O$
الأيون المراد تقديره	ناتج التفاعل	الأيون المراد تقديره
ناتج التفاعل	الأيون المراد تقديره	ناتج التفاعل

MnO_2	Mn^{+2}	SbO_4^{-3}	Sb^{+3}	CO_2	$H_2C_2O_4$
البرمنجاتات في وسط قاعدي $MnO_4^{-1} + 3e + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	$Fe(CN)_6^{-3}$	$Fe(CN)_6^{-4}$		CO_2	MC_2O_4
ناتج التفاعل	الأيون المراد تقديره	VO_3^-	VO^{+2}	HNO_3	HNO_2
IO_4^{-1}	IO_3^{-1}	MoO_4^{-2}	MO^{+3}	ASO_4^{-3}	AS^{+3}
IO_4^{-1}	I^{-1}	UO_2^{+2}	U^{+4}	Br_2	Br^-
CNO^-	CN^-	Ti^{+4}	Ti^{+3}	Sn^{+4}	Sn^{+2}
SO_4^{-2}	SO_3^{-2}	Nb^{+5}	Nb^{+3}	O_2	H_2O_2
SO_4^{-2}	HS^-	$ICN(CN^{-1})$	I^{-1}	Fe^{+3}	Fe^{+2}

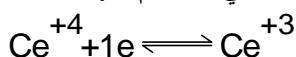
الجدول (4 . 3) أهم تطبيقات برمجاتات البوتاسيوم ($KMnO_4$) في الوسط الحمضي والقاعدي والمتعادل . حيث ($M = (Pb^{+2}, Ag^{+1}, Ce^{+4}, Sr^{+2}, Ba^{+2}, Th^{+4}, La^{+3}, Co^{+2}, Zn^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2})$) .

2 . السيريوم الرباعي Ce^{+4}

بعض الأمثلة لاستعمالات السيريوم الرباعي (Ce^{+4})

يستخدم السيريوم الرباعي (Ce^{+4}) غالباً على شكل ملح الكبريتات مذابة في H_2SO_4 ، ويحصل على أفضل النتائج عندما يكون تركيز الحمض (H_2SO_4) حوالي 0.5 عياري أو أكثر ، وتتجدر الإشارة إلى أنه لا يمكن استخدام السيريوم الرباعي (Ce^{+4}) في وسط قاعدي ، وذلك لترسب السيريوم على شكل ملح الهيدروكسيد ، وبالرغم من محليل السيريوم الرباعي يتميز بلون أصفر غامق إلا أنه لا يستخدم عادة كدليل ذاتي ، وعليه فيلزم استخدام دليل أكسدة وأختزال لوني ، أو مقياس الجهد ، أو أي طريقة أخرى للكشف عن نقطة النهاية (نقطة التكافؤ) ، وتكمم أهمية كبريتات السيريوم ($Ce(SO_4)_2$) في كونها مادة قياسية أولية ، ومحاليلها مستقرة لفترة غير محدودة تقريباً ، ولا يتأثر استقرارها بتركيز حمض الكبريتيك (H_2SO_4) ، كذلك يتضمن تفاعلاها ناتجاً واحد عديم اللون ، بحالة تأكسد واحدة وهو السيريوم الثلاثي Ce^{+3} ، ويمكن استخدام السيريوم الرباعي (Ce^{+4}) في كثير من المعايير التي استخدمت فيها البرمنجاتات ($KMnO_4$) ، ويمكن معايرة محليل المعاير (محاليل Ce^{+4}) مع اكسيد الزرنيخ (AS_2O_3) (ويستعمل حمض الأوزميك أو أيون اليوديد كعامل محفز) ، أو أكزالات الصوديوم أو الحديد التقى بعد اذابته وتعديل حالة تأكسده إلى (Fe^{+2}) أو كبريتات الحديدوز الأمونيومية . وأدلة الأكسدة والأختزال اللونية التي تستخدم عادة لهذه المعايير هي فيروين أو 5 ، 6 ثانئي ميثيل فيروين ، أو حامض -N- فينيل انثانيليك ، والجدول (5 . 3 . 6) يوضح بعض تطبيقات كبريتات السيريوم الرباعي .

الجدول (5 . 3 . 6) التطبيقات التي يستخدم فيها كبريتات السيريوم في وسط حمضي

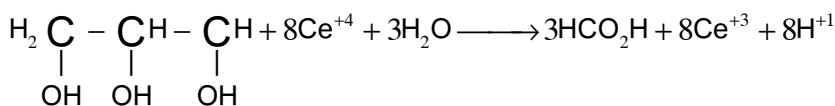


ناتج التفاعل	الأيون المراد تقديره	ناتج التفاعل	الأيون المراد تقديره
--------------	----------------------	--------------	----------------------

SO_4^{-2}	$\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$	CO_2	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
UO_2^{+2}	U^{+4}	Fe^{+3}	Fe^{+2}
AsO_4^{-3}	As^{+3}	NO_3^-	NO_2^-
Ti^{+4}	Ti^{+3}	Cu^{+2}	$\text{Cu}^+(\text{HCl})$
$\text{Fe}(\text{CN})^{-3}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$	MoO_4^{-2}	MO^{+5}
Cr^{+3}	Cr^{+2}	TeO^{-2}	Te^{+4}
VO_3^-	VO^{+2}	Ce^{+4}	Ce^{+3}
		O_2	H_2O_2

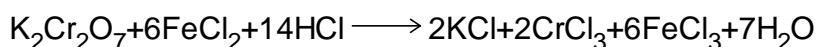
وكبريتات السيريوم الرباعي $(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2)$ مفيدة أيضاً لتحليل (1، 2 . دايل) وتكون نواتج التفاعلات في هذه الحالة حامض الفروميك وكيتونات.

فمثلاً يتكسر الجليسول عند تفاعله مع السيريوم الرباعي كالتالي:

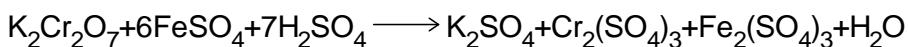


3 . داي كرومات البوتاسيوم

تعتبر داي كرومات البوتاسيوم عاماً مؤكسداً ولكنها أقل من برمجات البوتاسيوم KMnO_4 وسحج سيريوم الرباعي وتميز دايكرومات البوتاسيوم عن البرمجات البوتاسيوم بأنها مادة قياسية أولية يمكن الحصول عليها نقية جداً كما تتميز بثبات محاليلها حيث أنها مستقرة في الوسط الحمضي، وثبتة تجاه أيون الكلوريد ومن مساوى داي كرومات البوتاسيوم أن أيون الكرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ، أيون الكروم Cr^{+3} يتحدى ألواناً شديدة برئالية خضراء على التوالي، ولا تستعمل داي كرومات البوتاسيوم كدليل ذاتي لتعيين نقطة النهاية في معايراتها، ولكن يتم تعينها بأسعمال دلائل سلفونات ثنائية فينيل أمين الصوديوم في وجود حمض الفوسفوريك (H_3PO_4) كذلك يمكن أستعمال دليل (6،5 ثانية ميثيل الفيروين وحامض - N . فينيل الانترانيليك) وتستعمل داي كرومات البوتاسيوم غالباً في تحليل الحديدوز (Fe^{+2}) في وجود حامض الهيدروكلوريك كما هو موضح في المعادلة التالية:

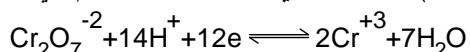


كما يمكن تقدير الحديدوز في وجود حمض الكبريتيك H_2SO_4 كما في المعادلة الآتية



والجدول (6 . 3 . 6) يوضح بعض تطبيقات داي كرومات البوتاسيوم المباشرة وغير المباشرة

والجدول (6 . 3 . 6) تطبيقات داي كرومات البوتاسيوم في وسط حمضي



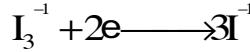
نوع المعايرة	الناتج	الأيون المقدر
--------------	--------	---------------

معاييره مباشرة	Fe^{+3}	Fe^{+2}
معاييره غير مباشرة	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$	Cr^{+3}
معاييره غير مباشرة	Cl^-	ClO_3^-

4. الهالوجينات Halogens أن نصف التفاعل لزوج الأكسدة والاختزال ($\text{I}_2 \& \text{I}^-$) مفيد جداً في التحاليل الكيميائية الكمية ويكون جهد الاختزال لزوج الأكسدة والاختزال هذا حوالي (0.53V) وتحتل هذه القيمة منتصف جدول جهود الاختزال والمعادلة التالية توضح نصف التفاعل للبيود



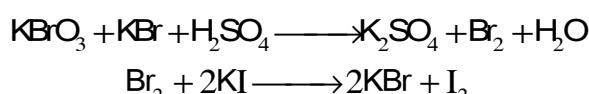
ويتمتع البيود (I_2) بدرجة كافية من القوة ليكون عاملاً مؤكسداً ، فهو يتفاعل مع كل من العوامل المختزلة القوية والعوامل المختزلة المتوسطة القوة، ويعتبر البيود من المواد المؤكسدة الضعيفة ، ويمكن إن يستخدم البيود (I_2) في معايرة العوامل المختزلة بطريقة مباشرة أو بطريقة غير مباشرة، وقد أصبحت المعايرات التي يستخدم فيها البيود من المعايرات الشائعة التطبيق وتشكل عنواناً بحد ذاتها ويطلق عليها المعايرات اليودمتيرية أو اليودية، ويستخدم البيود في التطبيقات العملية في المعايرات على شكل محلول يحتوي على أيون أيديد، وبالتالي فإن البيود يتواجد في هذا محلول على شكل الأيون المعقد (I_3^-) وأن نصف التفاعل يمكن كتابته بصورة صحيحة كما موضح بالمعادلة، ولكن دائماً تستخدم الصيغة (I_2)



أن زوج الأكسدة والاختزال ($\text{I}_2 \& \text{I}^-$) لا يحتوي على أيون الهيدروجين إلا أنه حساس لقيم الأس الهيدروجين (pH) في حالاته فإذا كانت pH محلول أكبر من (8) فإن جزء من البيود يختزل بينما يؤكسد الجزء الآخر ليعطي (I^- , IO_3^-) على التوالي، أما إذا كان محلول حامضياً فيؤكسد أيون اليوديد ببطء بواسطة أكسجين (O_2) الهواء الجوي معطياً اليود (I_2) ويمكن تحفيز عملية الأكسدة بواسطة الضوء لبعض من الأيونات الفلزية المختلفة، وحيث أن اليود يتصرف بدرجة كافية من التطاير فمن المتوقع ، أن تكون الكمية المفقودة منه بالتبخر ، ذات قيمة محسوسة ومن خصائصه أيضاً أنه قليل الذوبان في الماء إلا أن هذه الذائبية تزداد بوجود أيون اليوديد وذلك لتكون الأيون (I_3^-) ، ويتصف محلول اليود المخفف بلون أصفر شاحب وقد وجد بالخبرة العملية أن بداية ظهور هذا اللون أثناء المعايرة تعد مؤشر إلى بدء زيادة كمية اليود عن حاجة التفاعل ، وبالتالي يمكن الاعتماد على ظهور اللون الأصفر كدليل يشير إلى نقطة النهاية في هذه المعايرة ، ويستخدم النشأ كدليل في معايرات اليود لأنه يكون معقد أزرق غامق مع اليود ويمكن ملاحظة هذا اللون بسهولة عندما تكون التراكيز قليلة جداً ، وعليه فإن النشأ يعد دليلاً مفضلاً لهذه المعايرات ، وكذلك يمكن استخدام اليود في تقدير بعض المركبات العضوية حيث يتم إضافة زيادة من اليود ثم تقدير الزيادة من اليود حيث يتم معايرة الزيادة مع ثيوکبريتات الصوديوم القياسي وكمثالاً على ذلك تقدير حمض الاسكوربيك ومركبات الزرنيخ (As^{+3}) العضوية وحمض البيريك وكواشف جرينيارد ($\text{R}-\text{Mg}$) وبعض الكيتونات الميثيلية (R-CO-R) والاسيتالدهيد (RCHO) ، ويعود البروم بالإضافة إلى اليود مفيداً جداً في التحليل الكيميائي

الكمي ، وتتضمن التطبيقات الرئيسية التي يستخدم فيها البروم كعامل مؤكسد ، تعين المجموعات الوظيفية العضوية كمياً ، هذا وليس من المفيد استخدام الكلورا واليود بدلاً من البروم في مثل هذه التفاعلات وذلك لتدخل بعض التفاعلات الجانبية واختلاف فعالية الأوليفينات تبعاً لتركيزها وغالباً ما تستخدم أحماض لويس لمواد محفزة مثل AlBr_3 و Hg(II) و Ag(I)

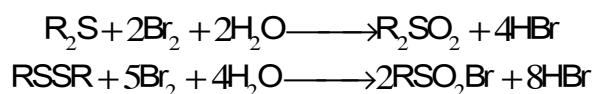
وكذلك يمكن تقدير الفينولات والامينات الاروماتية بتفاعلها مع البروم (Br_2) وذلك بضافة بروميد البوتاسيوم (KBrO_3) صلباً ومحلول قياسي من برومات البوتاسيوم (KBrO_3) وبعد انتهاء التفاعل يقدر البروم المتبقى بإضافة يوديد بوتاسيوم (KI) الذي بدوره يحرر اليود الذي يقدر بواسطة ثيوکبريتات الصوديوم القياسية $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$.



كما يمكن استعمال البروم واليود في التحليل الكمي لبعض مركبات الكبريت العضوية مثل تعين الميركابتن (mercaptan) الذي يتفاعل مع اليود على النحو التالي:



ولا تستخدم المعايرة المباشرة في هذه الطريقة ، وأنما تضاف كمية فائضة من اليود (I_2) ثم يتم معايرة الزيادة المتبقية من اليود مع ثيوکبريتات الصوديوم ويمكن تقدير كبريتيدات ثنائية إلاكيل وثنائي الكبريتيدات بعد إضافة البروم باستخدام $\text{BrO}_3^{\text{-}}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ كما توضح المعادلات التالية:



كما يمكن استخدام البروم ،في تقدير سلفوناميد وحمض الاسكوربيك ويعود اليود مفيدة في تقدير حمض الاسكوربيك ومركبات الزرنيخ العضوية ذات التأكسد الثلاثي وحمض البيريك ، ويعود أيون اليوديد مفيدة لتحليل البيروكسیدات العضوية التي تتضمن أحماض البيروكسي ، وثنائي أسيل وثنائي ألكيل البيروكسیدات وألكيل الهيدروبيروكسیدات

5. يودات البوتاسيوم وبرومات البوتاسيوم:

يتميز هذان الملحان بأنهما مواد قياسية أولية وتمثلان عوامل مؤكسدة أقوى من اليود، و تتميز أيضاً بأنهما مواد مستقرة تجاه المواد العضوية مثل أوراق الترشيح والأحماض العضوية والكحولات ، ومحاليلها المائية مستقرة تماماً، والجدول (7 . 3 . 6) يوضح بعض الأيونات التي يمكن تعينها بواسطة يودات البوتاسيوم مع ملاحظة أن بعض الطرق تتطلب ضبط لتركيز أيون الهيدروجين بحرص. بينما تتصف طرق أخرى بتفاعل بطيء قرب نقطة التكافؤ.

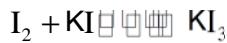
جدول (7 . 3 . 6) تطبيقات يودات البوتاسيوم KIO_3 (وسط حمضي)



الناتج	الأيون المراد تقديره	الناتج	الأيون المراد تقديره
Fe^{+3}	Fe^{2+}	AsO_4^{-3}	As^{+3}
N_2	N_2H_4	SbO_4^{-3}	Sb^{+3}
$\text{SO}_4^{-2} + \text{CN}^-$	CNS^-	$\text{I}(\text{Cl}_2^-)$	$\text{I}^-(\text{Cl}^-)$
SO_4^{-2}	SO_3^{-2}	$\text{I}(\text{Cl}_2^-)$	$\text{I}_2(\text{Cl}_2)$
SO_4^{-2}	$\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$	Sn^{+4}	Sn^{+2}
SO_4^{-2}	$\text{S}_4\text{O}_6^{-2}$	TI^{+3}	TI^+
		HgCl_2	Hg_2Cl_2

3.6.2. طرق المعايرات اليودية أو اليودمتيرية:

يعتبر محلول اليود من المحاليل المؤكسدة وهناك تفاعلات يختزل فيها اليود، وأخرى ينطلق فيها اليود، تقسم الطرق اليودية إلى نوعين من المعايرات النوع الأول المعايرات الأيوبيومترية(Iodometry) والنوع الثاني المعايرات الأيودمترية(Iodometry) والفرق بين النوعين ناتج من أن النوع الأول يستخدم فيها اليود بطريقة مباشرة أى باستخدام محلول اليود القياسي الذي يحضر بأذابة اليود الصلب في محلول يوديد البوتاسيوم (10%) كما هو موضح في المعادلات التالية:



أما في النوع الثاني فينتج اليود من تفاعل كيميائي ناتج عن إكسدة أيون اليوديد السالب (I^-) الذي يضاف على صورة ملح يوديد البوتاسيوم (KI) بواسطة مادة مؤكسدة مثل أيون الحديد الثلاثي أو أيون النحاس الثنائي



ويتم تطبيق هذه المعايرات بطريقة المباشرة والتي يتم فيها إضافة اليود بكمية متكافئة إلى محلول المادة المختزلة كما توضح المعادلة:



ومن أهم التطبيقات العملية لهذه الطريقة هي تعين عنصر الأنتمون في خاماته حيث يعمل اليود على إكسدة الأنتمون الثلاثي (Sb^{+3}) إلى الأنتمون الخماسي (Sb^{+5}):



وتمثل طرق المعايرات المباشرة للاليود طرق المعايرات إلأيوبيومترية(Iodometry) والجدول(8 . 3 . 6) يوضح أهم الأيونات التي يمكن تقديرها بطريقة المعايرة المباشرة بواسطة اليود

الجدول(8 . 3 . 6) تطبيقات اليود في المعايرات المباشرة

الناتج	الأيون المقدر
AsO_4^{-3}	As^{+3}
SbO_4^{-3}	Sb^{+3}
Sn^{+4}	Sn^{+2}

S	HS
SO_4^{-2}	SO_2
$\text{S}_4\text{O}_6^{-2}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$
N_2	N_2H_4
S	كربونات المعادن

أما الطريقة الغير مباشرة فهي تمثل طريقة المعايرات الأليودومترية (Iodometry) و تتم هذه الطريقة بالإضافة زيادة من محلول اليود إلى محلول المادة المختزلة ، ثم يتم معايرة الزيادة من اليود في محلول بواسطة محلول قياسي من ثايوكلبريتات الصوديوم ،

$$I_2 + 2S_2O_3^{-2} \rightleftharpoons 2I^{-1} + S_4O_6^{-2}$$

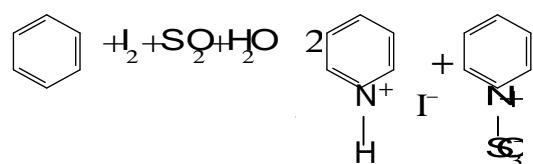
و تتم هذه المعايرة في وسط حمضي أو متعادل ، والجدول (6 . 3 . 9) يوضح أهم المواد المختزلة التي يمكن تقديرها بهذه الطريقة

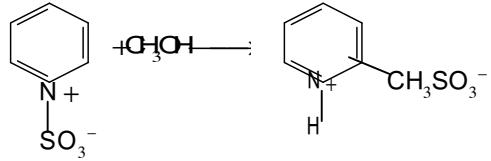
جدول (9 . 3 . 6) اهم المواد المخزلة التي يتم تقديرها بالطريقة الغير مباشرة

الأيون المقدر	الناتج	الأيون المقدر	الناتج
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$	IO_4^{-1}	$\underline{\text{I}}$
MnO_4^{-1}	Mn^{+2}	IO_3^{-1}	$\underline{\text{I}}$
Ce^{+4}	Ce^{+3}	BrO_3^{-}	Br
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$	Cr^{+3}	ClO_3^{-}	Cl
Fe^{+3}	Fe^{+2}	HClO^{-}	Cl
Cu^{+2}	Cu^{+1}	Cl_2	Cl
O_3	O_2^{-}	Br_2	Br
H_2O_2	H_2O	I^{-1}	$\underline{\text{I}}$
MnO_2	Mn^{+2}	NO_2^{-1}	NO
في محلول حمضي	$\text{Ti}^{+3} \rightleftharpoons \text{Ti}^{+4} + 1e$	ASO_4^{-3}	AsO_3
في محلول حمضي	$\text{Cr}^{+2} \rightleftharpoons \text{Cr}^{+3} + 1e$	SbO_4^{-4}	SbO_3

3.6.3. معايير كارل فشر:

يُعد كاشف كارل فشر مسحًا مفيدةً في تقدير كميات قليلة من الماء، ويكون الكاشف من خليط اليود وثاني أكسيد الكبريت المذابين في خليط (ميثانول - بيريدين) يتفاعل الكاشف مع الماء تبعاً للخطوات الموضحة بالمعادلات الكيميائية التالية.



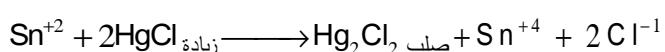
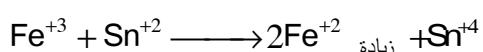


يتأكسد ثاني أكسيد الكبريت SO_2 بواسطة اليود I_2 في وجود الماء لتكوين ناتج البريدين . ثالث أكسيد الكبريت الذي يتفاعل بدوره مع الميثanol لتكوين كبريتات مثيل البريدنيوم.

وتكون نسبة التفاعل واحد مول يود I_2 لكل جزء من الماء H_2O ، ويتفاعل الكاشف كارل فشر بسرعة مع الماء ويمكن استخدامه في طريقة المعايرة المباشرة حيث أن الزيادة الأولى من اليود تعطى للمحلول لوناً أصفر ويمكن استخدام المعاير دليلاً ذاتياً، ويكون تميز نقطة النهاية صعباً على الكثيرون من الأشخاص، ويطلب ذلك خبرة عملية ، وكاشف كارل فشر الميثيلي غيرمستقر ويجب معايرته دائمًا، ويمكن تحضير كاشف أكثر استقراراً بتعويض الميثanol بأيثيلين جلايكول أحادي مثيل إيثر ($\text{CH}_3-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) وبعد الماء النقي أو طرطرات الصوديوم ثنائية ماء التبلور في مذيب الميثanol محليل قياسية أولية مفيدة، ويمكن باستخدام معايرة كارل فشر تقدير مياه التميؤ والماء في المذيبات العضوية والماء الممتص.

3. 6. 4. تنظيم حالة التأكسد:

كما سبق وذكرنا يجب اختزال النموذج إلى حالة تأكسد صغيرة قبل معايرته مع المؤكسد ، وذلك بإضافة كمية زائدة من العامل المختزل إلى المحلول بعد إذابة النموذج لحفظ حالة تأكسد النموذج ، كما يجب إزالة الزيادة من العامل المختزل والتي قد تتفاعل مع المعاير المؤكسد ، ويتم أزالة الزيادة من وسط التفاعل بطرق متعددة وهذه الطرق موضحة بالجدول (10 - 3. 6) ، وتنظيم حالة التأكسد تتم بواسطة مركبات أوفرات مختزلة وهي تستخدم لتنظيم النموذج إلى حالة تأكسد صغيرة ، ويتبين من جهد الاختزال التقريبي الموضحة بنفس الجدول المذكور أن الخارصين Zn يكون أكثر قدرة على الاختزال من المواد الأخرى ، أن المركباثين هيدروكسيل أمين ، الهيدروكلوريك وكلوريد القصدير مفيدين في اختزال الحديد الثلاثي ($\text{Fe}(\text{III})$) إلى الحديد الثنائي ($\text{Fe}(\text{II})$ ، كما يستعمل هيدروكسيل أمين الهيدروكوريك أيضاً لاختزال النحاس الثنائي إلى النحاس الأحادي ، ويعتبر هيدروكسيل أمين الهيدروكلوريك ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{Cl}$) عاملًا مختزلًا معتدل القوة وهو الذي يجب إزالته بطريقة المعايرة ولا يمكن إجراء ذلك ببساطة ولهذا فإنه لا يستعمل غالباً في طرق المعايرة وعلى أية حال فإنه مناسب الاستعمال في تقدير الحديد والنحاس بالطريقة الطيفية باستخدام الفنانترولين ككاشف يعمل على تكوين معقدات ملونة مع الحديد الثنائي ($\text{Fe}(\text{II})\text{Cu}^+$ والنحاس الأحادي Sn^{+2} و على العكس من ذلك حيث يزال كلوريد القصدير SnCl_2 بإضافة كلوريد الزئبق HgCl_2 وتكون التفاعلات عند اختزال الحديد كما يأتي:



بما أن قابلية ذوبان كلوريد الزئبق غير كافية فإنه يتداخل في معايرة الحديد الثنائي (Fe(II) مع المعايرة المؤكسدة ، أما في حالة وجود زيادة كبيرة من كلوريد القصدير (SnCl_2) فمن المحتمل أن يحدث تفاعل آخر ممثلاً في المعادلة التالية:

$$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Sn}^{+2} \longrightarrow 2\text{Hg} + \text{Sn}^{+4} + \text{Cl}^{-1}$$

ويتم الاستدلال على وجود زيادة من SnCl_2 بتكون راسب أسود أو رمادي ، ويتدخل الزئبق عند استخدام الديايكرومات أو البرمنجانات معايراً و بالرغم من عدم وجود أ شارة تدل على أنجاز تفاعل كلوريد القصدير (SnCl_2) مع الحديد الثلاثي Fe^{+3} في محلول حمض الهيدروكلوريك ، فيجب أن يؤخذ وجود الكلوريد بعين الاعتبار عند اختيار المعاير المؤكسدة.

جدول (10 . 3 . 6) يوضح ظروف الاختزال لبعض العوامل المختزلة وطرق إزالة الزيادة من العامل المختزل

العامل المختزل	فرق جهد الاختزال التقريبي	ظروف إزالة الزيادة
Ag	+ 0.8 V	ترشيح
Bi	+ 0.2 V	ترشيح
Na_2SO_3 SO_2	+ 0.2 V	غليان في الحمض
$\text{NH}_2\text{OH.HCl}$.	.
SnCl_2	+ 0.15 V	تأكسد بواسطة HgCl_2
H_2S	+ 0.14 V	غليان
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.	غليان
Pb	- 0.13 V	ترشيح
Cd	- 0.4 V	ترشيح
Zn	+ 0.77 V	ترشيح

3 . 6 . 5 . أهم العوامل المختزلة:

بعد مجال استخدام تطبيق معايرات الاختزال أقل اتساعاً من معايرات المؤكسدة والسبب في ذلك هو استقرار معايرات الاختزال حيث أن جميع العوامل المختزلة المفيدة تمثل إلى تأكسد هوائي (أي بواسطة أكسجين الهواء الجوي) وكلما كان العامل المختزل جيداً زاد ميله للتفاعل مع الأوكسجين ويمكن التغلب على هذه المشكلة بمعايرة المعاير بستمرار لضبط تركيزه أما في الحالات الشديدة فيمكن حماية المعاير من الأكسجين بخزنة تحت هواء جوي مشبع بالنitrogen ، والجدول (11 . 3 . 6) يبين قائمة بالمعايرات المختزلة الشائعة الاستعمال.

جدول (11 . 3 . 6) قائمة بالعوامل المختزلة المستعملة كمواد قياسية ومعاييرات

الكافش	وسط التفاعل	التفاعل النصفي	الجهد القياسي $E^\circ(V)$
$\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{(B)}$	حمضي	$\text{Fe}^{+3} + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+2}$	+ 0.8
$\text{Fe}^{(B)}$	حمضي	$\text{Fe}^{+3} + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+2}$	+ 0.8

$\text{FeSO}_4^{(B)}$	حمضي	$\text{Fe}^{+3} + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+2}$	+ 0.8
$\text{As}_2\text{O}_3^{(B)}$	حمضي	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0.6
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	متعادل	$\text{S}_4\text{O}_6^{-2} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$	+ 0.1
(يحضر عند المعايرة) Cr^{2+}	حمضي	$\text{Cr}^{+3} + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}^{+2}$	- 0.4
Ti^{3+}	حمضي	$\text{Ti}^{+4} + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}^{+3}$	+ 0.1
$\text{KI}^{(B)}$	حمضي، متعادل، قلوبي	$\text{I}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+ 0.6
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6^{(B)}$	حمضي	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$	+ 0.4
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4^{(B)}$	حمضي ضعيف، متعادل	$2\text{CO}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{-2}$	- 0.5
SnCl_2	حمضي	$\text{Sn}^{+4} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{+2}$	+ 0.1
H_2S	حمضي	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	+ 0.1

A . يعتمد الجهد على pH وظروف التجربة الأخرى، B متوفّر على هيئة قياسي أولي .

3.6. المختزلات الفلزية:

تتميز المختزلات الفلزية بسهولة وذلك لإمكانية إزالتها من النظام كما تستخدم في تحضير المعايرات، بالإضافة إلى تنظيم حالة تأكسد النموذج، ويمكن استخدام المختزلات الفلزية أما على صورة فلات حرة أو على صورة ملمعات مثل ملمع الخارصين (Hg-Zn) وملمع الفضة (Hg-Ag) ومع أن استخدام كلا الصورتين متشابه في التطبيقات العملية إلا أن الملمعات تؤدي إلى احتزال تام وتكون كمية الفلز المستخدمة أقل (أي إن عملية الاحتزال أسرع) ويمكن أيضا إعادة استخدام الملمع مرات عديدة كذلك ليس من الضروري إجراء معايرات ضبط لها ، وتتلخص طريقة استخدام هذه المختزلات الفلزية ، بملاء أنبوب زجاجي بقطع صغيرة من ملمع الخارصين ، ثم تمرر العينة (تكون عادة محمضة بحمض الهيدروكلوريك أو الكبريتيك) خلال العمود بسرعة لا تتجاوز (25 مل / دقيقة) ، يستخدم محلول حمضي لغسل الملمع ، وتخليص ما تبقى من العينة فيه ، ويجمع سائل العينة وسائل الغسيل معاً ، ثم تجرى عملية المعايرة ، ومن أهم هذه المختزلات الفلزية:

. ملمع الخارصين كعامل مختزل: يعد ملمع الخارصين عامل مختزل فعال يمكن استخدامه في تحضير محليل لأيونات التيتانيوم الثلاثي (Ti^{+3}) و الكروم الثنائي (Cr^{+2}) التي تعمل بدورها كعامل مختزلة مفيدة ، كذلك يعمل هذا المختزل على إزاحة أيونات كل من Cu و Ag من محلول العينة وذلك باختزالها إلى الصورة الفلزية من شروط استخدام هذا المختزل خلو محلول العينة من حمض النيترิก (HNO_3) ، لأن الحمض يختزل إلى (NH_2OH) ، والذي بدوره يتفاعل مع المعاير المؤكسد، كذلك يجب أن لا تحتوي العينة على

بعض المواد العضوية مثل الألخالات ، ويمكن إزاحة هذه المواد إن وجودة في العينة بتسخين العينة مع حمض الكبريتيك المركز حتى تتصاعد أبخرة الحامض وذلك قبل أن تمر العينة خلال العامل المختزل . وتنمیز كثيراً من نواتج الاختزال بالخارصين بشدة نشاطها ، أي أنها غير مستقرة مثل التيتانيوم الثلاثي Ti^{+3} والكروم الثنائي Cr^{+2} فتجمیع نواتج الاختزال هذه ، أما تحت النيتروجين ، أو أن تمر في محلول يعمل كوسیط لحفظها مثل محلول الحديدیك (محلول Fe^{+3}) ، فمثلاً عند تعین التيتانيوم (Ti) يمر محلوله خلال المختزل مباشرة إلى محلول الحديدیك (محلول Fe^{+3}) حيث يعمل التيتانيوم على اختزال الحديدیك Fe^{+3} إلى Fe^{+2} بصورة متكافئة ويتم معايرة الحديدوز الناتج باستعمال عامل مؤكسد مناسب ، وحيث لا يمكن فصل التيتانيوم الثلاثي منفرداً وذلك لشدة نشاطه .

- مملغم الفضة كعامل مختزل: إن مملغم الفضة كعامل مختزل هو أقل قدرة على الاختزال من مملغم الخارصين والسبب في ذلك يرجع إلى أن الفضة تكون مغطاً بطبقة من كلوريد الفضة لهذا السبب يفضل دائماً استخدام حمض الهیدروكلوریک على حمض الكبريتیک كوسط حمضي عند استخدام مملغم الفضة ، و الجدول (12 . 3 . 6) يوضح أهم المختزلات الفلزية ونواتج تفاعلاتها

الجدول (12 . 3 . 6) المختزلات الفلزية

النواتج		الأيونات الفلزية
$Ag(HCl)$	$Zn(H_2SO_4)$	
Fe^{+2}	Fe^{+2}	Fe^{+3}
لا يحدث تفاعل	Ti^{+3}	Ti^{+4}
Cr^{+3}	Cr^{+2}	$Cr_2O_7^{-2}$
Mn^{+2}	Mn^{+2}	MnO_4^{-1}
Mo^{+5}	Mo^{+3}	MoO_4^{-2}
VO^{+2}	V^{+2}	VO_3^{-1}
U^{+4}	U^{+4} , U^{+3}	UO_2^{+2}
Cu^{+1} (على صورة معقد)	Cu^0	Cu^{+2}
لا يحدث تفاعل	Ag^0	Ag^{+1}
لا يحدث تفاعل	لا يحدث تفاعل	Al^{+3}

3 . 6 . 7 . معايرات مختزلة أخرى:

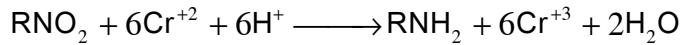
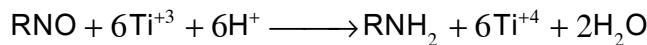
تعد كل من أيونات التيتانيوم الثلاثي والكروم الثنائي والقصدير الثنائي عوامل مختزلة قوية ، وبالتالي يمكن استخدامها كمواد معايرة ، ومع ذلك فمن الصعوبة بمكان استخدام هذه المواد في التطبيقات العملية وذلك للأسباب التالية:

- . ميلها الشديد في التفاعل مع أكسجين الهواء الجوي.
- . يجب تحضيرها قبل استعمالها مباشرة.

. يتم حفظها تحت غطاء من النيتروجين.

. يجب معايرتها وضبط تركيزها من وقت إلى آخر

ولكن يمكن استخدامها لتحليل مجموعتي النيتروز والنيترو كما هو موضح في المعادلات التالية:



كما يبرز من بين هذه العوامل المختزلة محلول الحديد الثنائي (Fe^{2+}) الذي غالباً ما يستخدم كعامل مختزل

ولكن ليس كمعايير، إذ من المعتاد أن تضاف كمية محددة وفائضة من محلول الحديد الثنائي إلى العامل المؤكسد وتعاير بعد ذلك الكمية إلائية من الحديد الثنائي بمحلول قياسي لعامل مؤكسد والجدول

(13 . 3 . 6) يبين العوامل المؤكسدة التي يمكن تعبيينها بهذا الأسلوب التقني.

جدول (13 . 3 . 6) تطبيقات الحديد الثنائي (الحديوز Fe^{2+})

(التفاعل): زبادة Fe^{3+} + الناتج \rightarrow زبادة Fe^{2+} + العامل المؤكسد

(المعايير): ناتج لمعاييره Fe^{3+} + العامل المؤكسد + زبادة Fe^{2+}

الناتج	الأيون المقدر
Cl^{-1}	ClO_3^{-1}
NO	NO_3^{-1}
H_2O	H_2O_2
VO_2^{+2}	VO_3^{-1}
Ce^{+3}	Ce^{+4}
Mn^{+2}	MnO_4^{-1}
Cr^{+3}	CrO_7^{-2}

3 . 7 . 1 . تطبيقات عملية على معايرات الأكسدة والاختزال:

جميع هذه التطبيقات العملية الممثلة في التجارب التالية سوف تتم فيها الحسابات باستخدام التركيز المولاري (مول/لتر) وعليه يجب الأخذ في الاعتبار وزن معادلة تفاعل الأكسدة والاختزال الذي يمثل المعايرة ، لأن عملية الحسابات عند استخدام التركيز المولاري تعتمد على النسب المولية (يعتمد على عدد المولات بالنسبة للمواد المؤكسدة والمواد المختزلة)

التجربة (1)

تقدير مolarية وتركيز بمنجانات البوتاسيوم (KMnO_4) عن طريق معايرتها بمحلول قياسي من أوكزالات

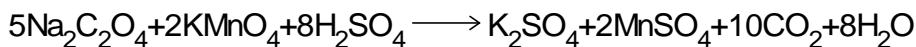
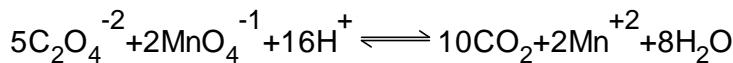
الصوديوم ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) تركيزه 0.05M

الهدف من التجربة:

حساب التركيز المولاري والتركيز بالوحدات المختلفة لبرمنجانات البوتاسيوم عند معايرتها بمحلول قياسي من اكزالات الصوديوم القياسية (0.05M) وتجري هذه التجربة لضبط عيارية محلول برمجات البوتاسيوم لأنها

مادة قياسية ثانوية

معادلة التفاعل:



. المواد والأدوات المطلوبة:

. محلول قياسي لأكزالات الصوديوم (0.05M)

. محلول برمجات البوتاسيوم مجهول التركيز.

يحضر بإذابة 7.902 جم تقريباً من برمجات البوتاسيوم (في 1 لتر ماء خالي من الأيونات ويسخن محلول لمدة نصف ساعة بدرجة أقل من درجة الغليان ثم يرشح محلول على صوف زجاجي ثم ينقل الراشح إلى زجاجة بنية اللون وتخزن في مكان مظلم (حتى لا يتم اختزالها إلى ثاني أكسيد المنجنيز).

. محلول حمض الكبريتิก (2 M)

. الدليل (لا يوجد دليل في هذه المعايرة لأن البرمنجانات دليل ذاتي)

. السحاحة . دورق مخروطي . الماصة قياسية . كأس سعة 400 مل . حامل السحاحة . ساق زجاجية . سخان كهربائي . دورق قياسي سعة 1000 مل

خطوات التجربة:

حضر محلول قياسي (0.05 M) من اكزالات الصوديوم النقية

- ويتم تحضيرها بإذابة 6.7 جم) من ملح اكزالات الصوديوم ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) في 1 لتر ماء خالي من الأيونات وبواسطة الماصة القياسية خذ 50مل من محلول القياسي من اكزالات الصوديوم في دورق مخروطي ثم أضاف إليه 15 مل من حمض الكبريتيك (H_2SO_4 2M)

- بعد تنظيف السحاحة بالماء المقطر تتطف بقليل من محلول البرمنجانات المجهولة التركيز ثم إملاء السحاحة بمحلول البرمنجانات وأضبط محلول على صفر التدرج وتأكد من عدم وجود فقاعات هوائية وتأكسد من امتلاء الجزء السفلي تحت الصنبور .

. سخن محلول الأكزالات في الدورق المخروطي حتى درجة (60°C) (إلى قرب الغليان) .

. ابدأ عملية المعايرة بتقديط محلول برمجات البوتاسيوم قطرة قطرة على محلول اكزالات الصوديوم الساخن واستمر في عملية المعايرة حتى يصبح لون محلول بنفسجي محمر (وردياً قاتماً) ورج محلول جيداً حتى تبات اللون فإذا تم وزال اللون من محلول إلى درجة (60°C) ثم استمر في تقديم محلول برمجات مع الـرج حتى الحصول على اللون بنفسجي محمر فاتح لا يزول بالـرج وسجل الحجم المستهلك من البرمنجانات

- أعد عملية المعايرة ثلاثة مرات ثم أحسب متوسط الحجم بالنسبة لبرمنجانات البوتاسيوم المستهلك من الساحة

ملاحظة: عند تكون راسب بني أثناء عملية المعايرة فإن ذلك يدل على أن المحلول الموجود في دوري المخروطي بارد أو كمية حمض الكبريتيك المضافة غير كافية وللتغلب على ذلك يتم تسخين المحلول مرة أخرى أو إضافة مزيد من الحمض ثم تستمر في عملية المعايرة.

الحسابات:

من معادلة التفاعل الموزونة نجد أن.....
 $2\text{mol KMnO}_4 \equiv 5\text{mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
 عدد ملي مولات البرمنجانات = عدد ملي مولات الأكرزالت

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

ولكي يتم تكافؤ عدد ملي مولات..... يتم ضرب عدد ملي مولات البرمنجانات $5 \times (M_1 \times V_1)$

وعدد ملي مولات الأكرزالت $2 \times (M_2 \times V_2)$

$$5 \times (M_1 \times V_1)_{\text{KMnO}_4} = 2 \times (M_2 \times V_2)_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

ثم نعرض بالقيم في المعادلة

$$5(M_1 \times V_1)_{\text{KMnO}_4} = 2(0.05 \times 50)_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$\therefore M_{\text{KMnO}_4} = \frac{2(0.05 \times 50)}{5 \times (V_1)} = \text{mol/L}$$

حيث V_1 متوسط حجم برمنجانات البوتاسيوم من الساحة بعد المعايرة بعد حساب المolarية يتم حساب التركيز بالوحدات المختلفة حسب المطلوب.

التجربة (2)

تقدير مolarية وتركيز ثاني كرومات البوتاسيوم ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) كعامل مؤكسد بمعاييرته مع محلول قياسي من

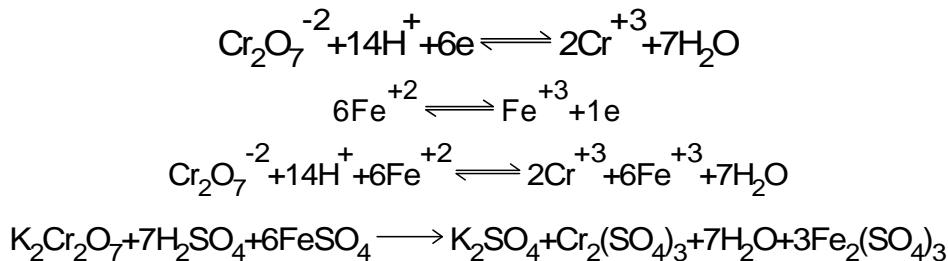
كبريتات الحديدوز والأمونيوم تركيزه $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.025M)

الهدف من التجربة:

إيجاد مolarية والتركيز بالوحدات المختلفة لمحلول مجھول من ثاني كرومات البوتاسيوم ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) عن طريق معايرات الأكسدة والاختزال بواسطة محلول قياسي من كبريتات الحديدوز والأمونيوم.

. المواد والأدوات المطلوبة:

- . محلول مجهول التركيز من ($K_2Cr_2O_7$)
 - . محلول قياسي من كبريتات الحديدوز والأمونيوم (M 0.025 مول / لتر)
 - . دليل ثنائي فينيل أمين . يحضر بإذابة 1 جم في 100 مل حمض كبريتيك مركز
 - . خليط من حمضي الكبريتيك والفسفوريك المركزين بنسبة (1:1)
 - . سحاحة حامل السحاحة - ماصة قياسية - دورق مخروطي - كأس سعة 400 مل . ساق زجاجية
- معادلة التفاعل:



خطوات التجربة:

- . نطف أدوات التجربة بالماء المقطر جيداً وبقليل من المحاليل المستخدمة.
- بعد تنطاف السحاحة بقليل من محلول ثانوي كرومات البوتاسيوم المستعمل في المعايرة ، أملأ السحاحة حتى علامة الصفر التأكيد من عدم وجود فقاعات هواء اخלה وأمتلاء الجزء ماتحت الصنبور .
- خذ بالماصة 25 مل من محلول كبريتات الحديدوز والأمونيوم القياسي M 0.025 في دورق المعايرة، ثم أضف إلى الدورق 10 مل من خليط حمض الكبريتيك والفسفوريك (حيث يعمل هذا الخليط على وضوح لون الدليل عند نقطة نهاية التفاعل).
- . أضف إلى الدورق قطرتين من دليل ثنائي فينيل أمين.
- أبداء عملية المعايرة بتقطيع محلول ثانوي كرومات البوتاسيوم من السحاحة قطرة ، قطرة مع الرج على محلول كبريتات الحديدوز والأمونيوم واستمر في المعايرة حتى يتغير لون محلول في الدورق القياسي إلى اللون الأرجواني أي حتى الوصول إلى نقطة التكافؤ . وسجل الحجم المستهلك من السحاحة (Vml)
- . كرر الخطوات السابقة ثلاثة مرات ثم أحسب متوسط الحجم المستهلك من السحاحة .

الحسابات:

$$\begin{aligned} 1\text{mol } (K_2Cr_2O_7) &\equiv 6 \text{ mol } (Fe^{+2}) \\ M_1 \times V_{(K_2Cr_2O_7)} &= M_2 \times V_2 \text{ (} Fe^{+2} \text{)} \\ 6(M_1 \times V_1) &= 1(M_2 \times V_2) \end{aligned}$$

ثم نعرض بالقيم في المعادلة :

$$\begin{aligned} 6(M_1 \times V_1)_{(K_2Cr_2O_7)} &= (0.025 \times 25)_{(Fe^{+2})} \\ \therefore M_{1(K_2Cr_2O_7)} &= \frac{0.025 \times 25}{6(V_1)} = \text{mol/L} \end{aligned}$$

حيث (V₁) متوسط حجم ثانوي كرومات البوتاسيوم المستهلك من السحاحة بعد حساب المolarية يتم حساب

التركيز بالمول/100 مل التركيز بالملجرام /1مل التركيز بالمول/0.5 التركيز بالملجرام/20 مل

التجربة (3)

تحليل عينة من خام الحديد وتقدير النسبة المئوية و كمية الحديد في هذه العينة باستخدام محلول قياسي من ثانوي كرومات البوتاسيوم (0.025 مول/لتر) .

. الهدف من التجربة:

تعين مolarية وتركيز الحديد في خاماته أو في محلول عينة ما تحوي الحديد وذلك عن طريق المعايرة باستخدام محلول قياسي من ثانوي كرومات البوتاسيوم (0.025 مول/لتر)،تحتوي خامات الحديد بصورة عامة على أشكال عديدة من الحديد بعضها يحتوي على (FeSiO_3 & Fe_S & FeCO_3 & Fe_3O_4 & Fe_2O_3 & FeO) وهي على التوالي أكسيد الحديدوز ، أكسيد الحديديك ، أكسيد الحديد المغناطيسي، كربونات الحديدوز ، كبريتيد الحديد ، سلكات الحديد يوزع عند تحليل عينة من خام الحديد تتم عملية التحليل كالتالي :

. يتم إذابة خام الحديد .

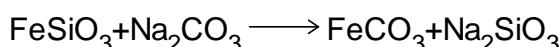
. احتزال الحديديك إلى حديديوز وذلك باستخدام عامل مختلف .

. يتم التخلص من زيادة العامل المختلف .

. تجري عملية المعايرة مع محلول القياسي المستخدم .

. المواد والأدوات المطلوبة

. محلول خام الحديد يتم تجهيزه بسحق الخام إلى مسحوق ناعم كما يجب حرقه في بونقة حرق لمدة عشرة دقائق وذلك للتخلص من المواد العضوية ، ثم يذاب مسحوق الخام في حمض الهيدروكلوريك (HCl) وتزداد سهولة الذوبان بإضافة قليل من كلوريد القصديروز ، ثم يرشح محلول نظراً لوجود بعض السليكات غير الذائبة التي يتم صهرها بعد الترشيح مع كربونات الصوديوم ليتكون ناتج له قابلية الذوبان في الحمض كما في المعادلة الآتية:



. حمض الهيدروكلوريك (1:1)

- محلول كلوريد القصديروز الذي يحضر بإذابة 15 جم من $(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ في 100 مل من حمض الهيدروكلوريك .

. محلول كلوريد الزئبقي المتشبع

. حمض الكبريتيك المخفف (1 : 5)

. حمض الفوسفوريك (%85)

. محلول قياسي من ثانوي كرومات البوتاسيوم (0.025 مول/لتر)

. محلول دليل ثانوي فينيل الأمين الذي يحضر بإذابة 1 جم من الدليل في 100 مل حمض الكبريتيك المركز

. خطوات التجربة:

تجهيز محلول العينة المجهولة من خام الحديد ويتم ذلك كالتالي:
سخن (3 جم) من خام الحديد لمدة ساعة عند درجة حرارة 110°C ثم برد في مجفف ، ثم زن بدقة وزنه
مقداره (0.35 جم) من الخام المجفف وأنقله إلى كأس سعة 400 مل ، ثم أضاف إليه 30 مل حمض
الهيدروكلوريك (1:1) ثم غطي الكأس بزجاجة ساعة وسخن محتويات الكأس إلى قرب درجة الغليان لمدة
تتراوح ما بين (45 - 60 دقيقة) . ثم اتركه لمدة نصف ساعة على صفيحة ساخنة (سخان كهربائي على
أقل درجة حرارة) حتى يذوب كل الخام الموجود في الكأس (أي حتى تخفي كل المادة الداكنة وتحول إلى
مادة صلبة عديمة اللون)

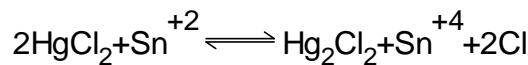
رشح محتويات الكأس وأغسل قعر زجاجة الساعة بالماء المقطر داخل قمع على الدورق القياسي ثم أغسل
القمع وأكمل الحجم إلى 250 مل بالماء المقطر حتى العلامات ورج المحلول للتجانس.

خذ 50 مل من محلول خام السابق التحضير في دورق مخروطي سعة 400 مل ثم أضاف إليه 5 مل من
حمض الهيدروكلوريك المركز ثم سخن إلى قرب درجة الغليان.

بواسطة قطارة أضاف قطرات متعاقبة من كلوريد القصديرöz الحديث التحضير الذي يعمل على اختزال كل
أيونات الحديديك في عينة الخام إلى أيون حديوز (أي حتى يختفي لون أيون الحديديك المصفى) ثم أضاف
زيادة قطرة أو قطرتين من كلوريد القصديرöz .

- برد المحلول باستخدام ماء الصنبور ، وأضاف بسرعة 10 مل من محلول كلوريد الزئبقيك المشبع مع
ملاحظة أن هذا المحلول (سام جداً) لهذا يضاف من أسطوانة مرجة أو بواسطة ماصة آلية ولا يتم إضافته
بالماصة العادية لأي سبب .

يجب ملاحظة تكون راسب أبيض حريري بكميات صغيرة عند إضافة كلوريد الزئبقوز المشبع وهذا الراسب
هو ناتج التفاعل التالي:



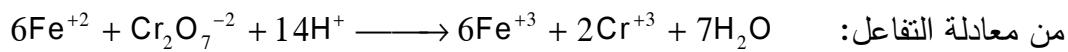
وإذا حدث ولم يتكون راسب رمادي أو أسود فيجب إهمال هذا المحلول وحده والبدء بالعمل على محلول
جديد.

- أضاف إلى الدورق المخروطي (200 مل) ماء مقترو (10 مل) حمض الكبريتيك مخف (1:5) و(5 مل)
من حمض الفوسفوريك المركز، حيث يعمل حمض الفوسفوريك وحمض الكبريتيك على وضوح لون الدليل
عند نقطة التكافؤ .

. أضاف 6 قطرات من دليل ثانوي فينيل الأمين

- إبدأ عملية المعايرة بتقسيط محلول ثانوي كرومات البوتاسيوم القياسي (0.025) قطرة قطرة مع الرج
المستمر حتى يتغير لون المحلول عند نقطة التكافؤ إلى اللون البنفسجي المزرق وسجل الحجم المستهلك من
الساحة من $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ، كر التجربة ثلاثة مرات ثم أحسب متوسط الحجم المستهلك.

الحسابات:



$$6\text{mol(Fe)} \equiv 1\text{mol}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

$$M_1 \times V_1(\text{Fe}) = M_2 \times V_2(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

$$1(M_1 \times V_1)(\text{Fe}) = 6(M_2 \times V_2)(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

$$1(M_1 \times V_1)_{(\text{Fe})} = 6(M_2 \times V_2)_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}$$

$$\therefore M_{1(\text{Fe})} = \frac{6(M_2 \times V_2)_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}}{V_1} = \text{mol/L}$$

بعد حساب المolarية يتم حساب التركيز بالملي مول / 0.1 مل & بالملجرام / 0.1 لتر

$$C_{(\text{mmol}/10\text{ml})} = \frac{M_{(\text{mol/L})} \times 10^3}{100} = \text{mmol}/10\text{ml}$$

$$C_{(\text{mg}/0.1\text{L})} = \frac{M_{(\text{mol/L})} \times \text{MOI.Wt}_{(\text{g/mol})} \times 10^3}{10}$$

حساب النسبة المئوية للحديد في عينة الخام المدروسة

عدد ملي مولات الحديد = عدد ملي مولات ثانوي كرومات البوتاسيوم

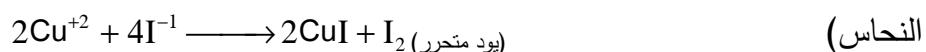
$$6(M_1 \times V_1)_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} = \frac{\text{Wt}_g}{\text{MOI.Wt}} (\text{Fe})$$

$$\% \text{Fe} = \frac{\text{Wt}_g (\text{Fe})}{\text{Wt}_g (\text{sempel})} \times 100$$

التجربة (4)

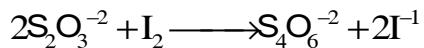
تقدير النحاس في أحد أملاحه الذائبة بطريقة المعايرات اليوديدية (باستخدام محلول 10% من يوديد البوتاسيوم).

الهدف من التجربة: تعين مolarية وتركيز أيون النحاس في محلول أحدى أملاحه الذائبة مثل (كبريتات النحاس)



يتفاعل كاتيون النحاس الثنائي (II) مع أنيون اليوديد طبقاً للمعادلة السابقة حيث يتكون راسب أبيض من يوديد النحاس ، وهذا الراسب ليس له أي تأثير على معايرة اليود المتتحرر من التفاعل السابق والذي تتم معايرته بواسطة محلول قياسي من ثايكبريتات الصوديوم (Na₂S₂O₃.5H₂O) 0.05M ويتم التفاعل بين

اليود المتحرر وثايكربيريات الصوديوم وفقاً للمعادلة الآتية



ويستخدم دليل النشا كدليل في هذه المعايرة حيث يكون اليود متراكب ازرق مع دليل النشا ويزول هذا اللون عند نقطة نهاية التفاعل (نقطة التكافؤ)

أم أملاح النحاسيك تتفاعل مع يوديد البوتاسيوم حيث يتربس يوديد النحاسيك أولاً ويتحلل مباشرة إلى يوديد النحاسوز (CuI) وهو عبارة عن راسب أبيض ويود I_2 حيث يذوب اليود في زيادة محلول يوديد البوتاسيوم ملوناً محلول باللون البني المحمراً وبعابر اليود المتحرر بواسطة محلول قياسي من ثايكربيريات الصوديوم ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) وهذه المعايرة هي معايرة يوديدية غير مباشرة .
المواد والأدوات المطلوبة:

. محلول كبريتات نحاس مجهولة التركيز

. محلول 10% من يوديد البوتاسيوم ، ويحضر بإذابة 10 جم من ملح يوديد البوتاسيوم في 100 مل ماء مقطر . ثايسيلانات البوتاسيوم أو تايسيلانات الأمونيوم (5%)

. حمض الكبريتيك أو حمض الهيدروكلوريك (5 N)

. يودات البوتاسيوم KIO_3 قياسي (0.05 M) تستخدم لضبط مolarية محلول ثايكربيريات الصوديوم القياسي . محلول ثايكربيريات الصوديوم القياسي (M) ويتم ضبط مolarيتها عن طريق معايرتها بواسطة يودات البوتاسيوم المضاف إليها محلول يوديد البوتاسيوم (15 مل) ليحرر (3I_2) ثلاثة جزيئات من اليود الذي يعاير بواسطة ثايكربيريات الصوديوم ويتم حساب مolarية الثايكربيريات لضبط مolarيتها . الدليل (محلول النشا) الذي يحضر بمزج (2جم) من النشا القابل للذوبان و 10 حم من يوديد الزئبق مع قليل من الماء المقطر ثم أضف العالق ببطئ إلى لتر من الماء المقطر المغلي ويتم استعماله كل (5 مل من محلول النشا لكل 100 مل من محلول العينة)

. الساحة . حامل الساحة . ماصة قياسية . دورق المعايرة . كأس زجاجية سعة 400 مل . ساق زجاجية . سخان كهربائي

. خطوات التجربة:

. إملأ الساحة بمحلول ثايكربيريات الصوديوم القياسي حتى صفر التدرج مع ملاحظة عدم وجود فقاعات هواء والتأكد من أمتلاء الجزء ما تحت الصنبور .

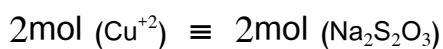
. أنقل بالماصة 50 مل من محلول كبريتات النحاس المجهول التركيز إلى دورق مخروطي سعة 250 مل ثم أضف إلى الدورق 2 مل من حمض الكبريتيك والهيدروكلوريك (5N)

. أضف إلى الدورق المخروطي (15 مل من محلول يوديد البوتاسيوم 10% ولاحظ ماذا يحدث للمحلول) - إبدء عملية المعايرة لليود المتحرر في الدورق المخروطي بواسطة محلول الثايكربيريات القياسي بتقطير محلول من الساحة قطرة قطرة مع الرج واستمر في عملية المعايرة حتى يصبح لون محلول أصفر شاحب.

- اضف إلى الدورق (5مل من محلول النشا) و10مل من محلول تاسوسيلانات البوتاسيوم أو ثايوسيلانات الأمونيوم ورج الدورق جيداً لكي يتمزج الخليط واستمر في عملية المعايرة بالاستمرار في تقطيع محلول الثايكربيريات من الساحة قطرة ، قطرة مع الرج حتى يزول اللون الأزرق ويصبح لون محلول شفاف وللون الراسب أبيض

الحسابات:

من معادلات التفاعل السابقة الذكر نجد أن:



$$2(M_1 \times V_1)_{(\text{Cu}^{+2})} = 2(M_2 \times V_2)_{(\text{S}_2\text{O}_3^{-2})}$$

بما أن عدد المولات متساوية بالنسبة لمواد الأكسدة والاختزال فتصبح الحسابات كالتالي:

$$M_1 \times V_1(\text{Cu}^{+2}) = M_2 \times V_2 (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$M_1(\text{Cu}^{+2}) = \frac{M_2 \times V_2(\text{S}_2\text{O}_3^{-2})}{V_1} = \text{mol/L}$$

$$\therefore M_1(\text{Cu}^{+2}) = \frac{0.05 \times V_2}{50} \text{ mol/L}$$

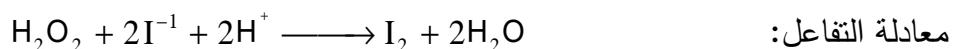
ومنها يمكن حساب تركيز النحاس بالوحدات المختلفة حسب المطلوب

التجربة رقم (5)

تعين كمية فوق أكسيد الهيدروجين في عينة تجارية

. الهدف من التجربة:

تقدير مolarية فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2) وحساب التركيز بالوحدات المختلفة وذلك عند معايرتها بواسطة المعايرات اليودية باستخدام محلول 10 % من محلول يوديد البوتاسيوم الذي يعمل على تحrir اليود (I_2) المستخدم في المعايرة .



معادلة التفاعل:

يتفاعل فوق أكسيد الهيدروجين مع أنيون اليودide في وسط حمضي طبقاً للمعادلة السابقة ولكن هذا التفاعل بطبيئي نسبياً ولكن تزداد سرعته بزيادة تركيز الحمضي ولكن يمكن ان يصبح هذا التفاعل لحظياً وذلك عند إضافة 3 قطرات من محلول مولبيدات الأمونيوم ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$) تركيزه 20 %

ولكن محلول مولبيدات الأمونيوم يساعد على أكسدة حمض الهيدروبيوديك (HI) بأكسجين الهواء الجوي مما يضطر لإجراء المعايرة في هذه الحالة في جو خامل من ثاني أكسيد الكربون (CO_2) أو غاز النيتروجين

(N₂) وتميّز الطرق اليوديدية عن البرمنجانات البوتاسيوم بأنّها لا تتأثّر إلى حد ما بالمواد التي تسبّب استقرار فوق أكسيد الهيدروجين (وهي المواد التي تضاف إلى التحضيرات التجارية والمواد الحافظة) مثل حمض البوريك (H₃BO₃) وحمض السلسليك والجليسرونل مما يجعل المعايرة بالبرمنجانات قليلة الدقة وكثير الأخطاء

. الأدوات والممواد المطلوبة:

. محلول فوق أكسيد الهيدروجين التجاري.

. محلول 10% محلول يوديد البوتاسيوم.

. محلول حمض الكبريتنيك (N₂H₄).

. محلول ثيوکبریتات الصوديوم القياسي (M 0.05).

. دليل النشا

. محلول موليبيدات الأمونيوم (NH₄)₂MoO₄) تركيزه (%3).

. السحاحة . حامل السحاحة . ماصة قياسية . دورق المعايرة . كأس زجاجية سعة 400 مل .

ساق زجاجية

. خطوات التجربة:

- خذ 25 مل بالماصة من محلول فوق أكسيد الهيدروجين التجاري المخفف بأخذ 15 مل من محلول الأصلي في 250 مل ماء مقطر في دورق المعايرة.

. أضف إلى الدورق المخروطي 10 مل من حمض الكبريتنيك (N₂H₄) ورج الدورق جيداً

- أضف إلى الدورق المخروطي 10 مل من محلول يوديد البوتاسيوم 10% ورج محلول جيداً، ثم اترك محلول لفترة 15 دقيقة وهو مغطى، ويمكن بدلاً من الانتظار لمدة 15 دقيقة يمكن إضافة 3 قطرات من محلول موليبيدات الأمونيوم (%3) في هذه الحالة لا يتم الانتظار بل تتم المعايرة مباشرة ويمكن الحصول على نتائج أفضل عند إضافة بعض مكعبات صغيرة من الثلج الجاف قبل إضافة موليبيدات الأمونيوم .

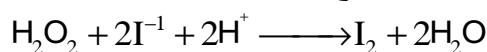
. إملأ السحاحة بمحلول ثيوکبریتات الصوديوم القياسي (M 0.05) بعد تنظيفها جيداً بالماء المقطر .

. إبدأ عملية المعايرة للإيدز المتحرر بمحلول ثيوکبریتات القياسي وعندما يخفي لون الإيدز أضف 5 مل من محلول النشا وأكمل المعايرة إلى أن يتحوّل لون محلول الأزرق إلى عديم اللون (الشفاف) ، وسجل الحجم المستهلك من السحاحة

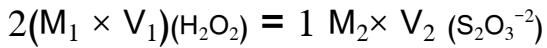
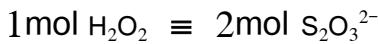
. كرر التجربة ثلاثة مرات وسجل الحجم في كل مرة ثم خذ متوسط القراءات .

الحسابات:

من معادلة تفاعل فوق أكسيد الهيدروجين مع أيون اليوديد نجد أنه يحرر مول واحد من الإيدز



ومن المعادلات 1 & 2 نجد أن:



$$M_{1(\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{(M_2 \times V_2)(\text{S}_2\text{O}_3^{-2})}{2(V_1)} = \text{mol/L}$$

حساب التركيز بالميكرومول/مل

$$C_{(\mu\text{mol}/1\text{ml})} = \frac{\text{mol/L} \times 10^3}{1000} = \mu\text{mol/ml}$$

حساب التركيز بال ملي جرام / 5 مل

$$C_{(\text{mg}/5\text{ml})} = \frac{\text{mol/L} \times \text{Mol.Wt} \times 10^3}{200} = \text{mg}/5\text{ml}$$

تجربة(6)

تحليل خليط من ايونات الحديدوز Fe^{+2} و الحديديك Fe^{+3} باستخدام محلول قياسي من ثانی كرومات البوتاسيوم 0.05 مول/لتر

تعتمد فكرة هذه التجربة على تقدير ايون الحديدوز بمعايرة مباشرة باستخدام محلول ثانی كرومات البوتاسيوم في وجود حمض الهيدروكلوريك المخفف +1 مل من حمض الفوسفوريك المركز في وجود ثانی فينيل أمين ، تم يختزل ايون الحديديك بواسطة الهيدروجين النشيط الناتج من ذوبان قطع الزنك في حمض الهيدروكلوريك ويتم بذلك تقدير الحديد الكلي (الحديدوز الموجود أصلا في العينة + الحديدوز الناتج من عملية اختزال الحديديك)

. الهدف من التجربة:

تقدير مolarية وتركيز ايونات الحديد الثنائي والثلاثي في عينة ما عن طريق المعايرة باستخدام محلول قياسي من ثانی كرومات البوتاسيوم 0.05 مول/لتر

معادلات التفاعل:



. الأدوات والمواد المطلوبة للتجربة:

. محلول عينة تحتوى على الحديد الثنائي وال الحديد الثلاثي

. محلول قياسي من ثانی كرومات البوتاسيوم قياسي 0.05 مول/لتر

. دليل ثانئي فينيل أمين

. محلول حمض HCl مخفف

. محلول حمض H_3PO_4 مركز

. سحاحة . ماصة قياسية . دورق مفروطي . كأس سعة 400 مل . حامل سحاحة . ساق زجاجية

. خطوات التجربة

نظف أدوات التجربة جيداً بالماء العادي ثم الماء المقطر ثم املأ السحاحة بمحلول القياسي مع التأكد من

عدم وجود فقاعات هواء وامتلاء الجزء ما تحت لصنبور واضبط لحجم على صفر التدريج

- خذ 25 مل من محلول عينة الحديد المجهولة في دورق المعايرة ثم أضف إليه 10 مل من محلول HCl

المخفف + 1 مل من حمض H_3PO_4 المركز

. ثم أضف قطرات من دليل ثانوي فينيل أمين

. أبداء عملية المعايرة بتقطيع محلول ثانوي كرومات البوتاسيوم القياسي قطرة قطرة مع الرج على محلول العينة

واستمر في عملية التقطيع حتى يتغير لون محلول إلى اللون البنفسجي وكسر هذه الخطوة ثلاثة مرات مرات

ثم خذ متوسط الحجوم من ثانوي كرومات البوتاسيوم القياسي ولتكن V_1

- خذ 25 مل من محلول عينة الحديد المجهولة في دورق المعايرة ثم أضف إليه 20 مل من HCl مخفف +

قطع من الزنك ويتم أداة قطع الزنك ثم يضاف 1 مل من حمض H_3PO_4 المركز

ثم أضف بعد ذلك قطرات من دليل ثانوي كرومات البوتاسيوم القياسي قطرة قطرة مع الرج على محلول العينة

حتى يتغير لون محلول إلى اللون البنفسجي كرر عملية المعايرة ثلاثة مرات ثم حد متوسط الحجوم من

ثانوي كرومات البوتاسيوم القياسي ولتكن V_2

:الحسابات:

$V_1 \equiv Fe^{+2}$ تمثل حجم $K_2Cr_2O_7$ الذي يكافئ الحديد الثنائي (الحديدوز)

$$\therefore 6\text{mol}(Fe^{+2}) \equiv 1\text{mol}(Cr_2O_7^{-2})$$

$$\therefore 1(M_1 \times V_1)_{(Fe^{+2})} = 6(M_2 \times V_2)_{(Cr_2O_7^{-2})}$$

$$\therefore M_1 = \frac{6(M_2 \times V_2)}{25} = \text{mol/L}$$

$V_2 - V_1 \equiv Fe^{+3}$ تمثل حجم $K_2Cr_2O_7$ الذي يكافئ الحديد الثلاثي (الحديديك)

$$6\text{mol}(Fe^{+3}) \equiv 1\text{mol}(Cr_2O_7^{-2})$$

$$1(M_1 \times V_1)_{(Fe^{+3})} = 6(M_2 \times V_2)_{(Cr_2O_7^{-2})}$$

$$M_1 = \frac{6(M_2 \times V_2)}{25} = \text{mol/L}$$

حساب تركيز الحديد الثنائي والثلاثي (الحديد الكلي)

$$C\text{mg/L} = M_{(\text{mol/L})} \times 55.85 \times 10^3 = \text{mg/L}$$

تجربة (7)

تقدير مولارية وتركيز ثايكبريتات الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ باستخدام محلول قياسي من يودات البوتاسيوم KIO_3 0.02 مول/لتر تعتمد فكرة هذه التجربة على عملية أكسدة الثايكبريتات بواسطة اليود المتحرر من تفاعل

يوديد البوتاسيوم مع يودات البوتاسيوم في وسط حمض



حيث يتحرر من هذا التفاعل 3 مول من اليود ثم يتم احتزال اليود المتحرر بواسطة محلول الثايكبريتات



. الأدوات والممواد المطلوبة

. محلول قياسي من يودات البوتاسيوم KIO_3 تركيزه 0.02 مول/لتر

. عينة مجهولة من محلول ثايكبريتات الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

. محلول 10% من يوديد البوتاسيوم أو ملح يوديد البوتاسيوم.

. محلول حمض الهيدروكلوريك المخفف 2 مول/لتر.

. دليل النشا.

. الساحة . حامل الساحة . ماصة قياس حسب الحجم المطلوب . كأس سعة 400 مل . دورق مخروطي 250 مل . ساق زجاجية

. خطوات التجربة

. نظف أدوات التجربة جيداً بالماء العادي ثم الماء المقطر .

. أملأ الساحة بمحلول ثايكبريتات الصوديوم واضبط الحجم على صفر التدرج مع التأكيد من عدم وجود فقاعات هواء وامتلاء الجزء ما تحت الصنبور .

. خذ بواسطة الماصة القياسية 25 مل من محلول يودات البوتاسيوم في الدوق المخروطي ثم اضف اليه 10 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك المخفف +(1جم) من يوديد البوتاسيوم ورج محلول جيداً.

. أبداء عملية المعايرة بتقطيع محلول الثايكبريتات من الساحة قطرة قطرة مع الرج المستمر حتى يصبح لون محلول اصفر (يتحول من اللون النبي المحمر إلى اللون الأصفر).

- يضاف دليلاً النشا قطرات ولاحظ ظهور اللون الأزرق ثم استمر في عملية المعايرة حتى يختفي اللون الأزرق تماماً ويصبح محلول عديم اللون.

- سجل الحجم المستهلك بعد التجربة ثلاثة مرات ثم خذ متوسط الحجوم الثلاثة ولتكن X مل من الثايكبريتات

. الحسابات:

من معادلات التفاعل نجد أن.....

ومن تفاعل يودات البوتاسيوم مع يوديد البوتاسيوم نجد أن يتحرر 3 مول يود



$$\begin{aligned}
 1\text{mol}_{(\text{I}_2)} &\equiv 6\text{mol}_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \\
 6(M_1 \times V_1) &= 1(M_2 \times V_2) \\
 \therefore 6(0.02 \times 25) &= (M_2 \times V_2) \\
 \therefore M_2 &= \frac{6(0.02 \times 25)}{V_2} = \text{MOl/L} \\
 C_{\text{mg}/1\text{ml}} &= \frac{M \times \text{Mol.Wt} \times 10^3}{10^3} = \text{mg}/1\text{ml}
 \end{aligned}$$

تجربة (8)

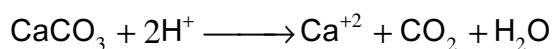
تعين تركيز أيون الكالسيوم في خام الحجر الجيري
الهدف من التجربة:

يعتبر تعين الكالسيوم في خام الحجر الجيري من التطبيقات الهامة لمعاييرات الأكسدة والاختزال الغير مباشرة، باستخدام محلول قياسي من برمجيات البوتاسيوم
الأدوات والمواد المطلوبة للتجربة:

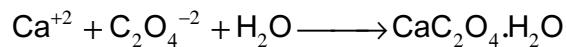
- . صخور من خام الحجر الجيري
- . حمض الهيدروكلوريك المركز
- . حمض كبريتيك مركز
- . حمض كبريتيك (6M)

الساحة . حامل الساحة . ماصة قياسية . دورق المعايرة . دورق قياسي سعة 100 مل، و 250 مل . سخان كهربائي . كأس زجاجية سعة 400 مل . ساق زجاجية . ورق ترشيح . قمع ترشيح . هاون
خطوات التجربة:

بواسطة الميزان الحساس خذ وزنة معينة من خام الحجر الجيري ثم أسعقها جيداً في الهاون
أنقل العينة إلى الكأس الزجاجية ثم دوبها في حمض الهيدروكلوريك المركز مع التسخين، فيعمل الحمض على تحويل كل أيونات الكالسيوم إلى كلوريد كالسيوم



يرسب كل الكالسيوم على هيئة أكزالات كالسيوم



يتم ترشيح الراسب ويغسل جيداً بواسطة محلول مخفف من أكزالات الامونيوم

يذاب الراسب في حمض الكبريتيك المركز فيتحول راسب أكزالات كالسيوم إلى حمض الأكزاليك



تجري عملية معايرة لحجم معين من الحمض الناتج بواسطة محلول قياسي من برمجيات البوتاسيوم في وسط حمض

. يتم تقدير كمية الكاسيوم وتركيزه في عينة الخام على صورة حمض الاكزاليك

. أمثلة محلولة:

مثال 1. أخذ 1 مل من محلول عينة من ثاني كرومات البوتاسيوم وخففت في 50 مل ماء مقطر ثم تمت معالجة 25 مل من محلول العينة المخففة بواسطة محلول قياسي من ثايوكلبريتات الصوديوم تركيزه 0.05 مول/لتر ولقد وجد أن الحجم اللازم من ثايوكلبريتات الصوديوم للوصول إلى نقطة نهاية المعالجة يساوي 15 مل احسب الآتي:

- 1 . مolarية ثاني كرومات البوتاسيوم المخففة.
- 2 . مolarية محلول العينة من ثاني كرومات البوتاسيوم
- 3 . احسب حجم ثايوكلبريتات الصوديوم الذي يعادل 50 مل من محلول ثاني كرومات البوتاسيوم المخففة

الحل:



من معادلة التفاعل الموزنة: 1 مول من ثاني كرومات البوتاسيوم \equiv 6 مول من ثايو كلبريتات الصوديوم.

$$1(M_1 \times V_1)_{(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} \equiv 6(M_2 \times V_2)_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}$$

$$\therefore 1(0.05 \times 15) = 6(M_2 \times 25)$$

$$\therefore M_2 = \frac{0.05 \times 15}{6 \times 25} = 0.005 \text{ mol/L}$$

مolarية محلول ثاني كرومات البوتاسيوم 0.005 مول/لتر

حساب مolarية العينة من ثاني كرومات البوتاسيوم

$$\text{معامل التخفيف} = \frac{50}{1}$$

$$\therefore \text{المolarية} = 0.05 \times \text{معامل التخفيف} = 0.05 \times 50 = 0.25 \text{ مول/لتر}$$

حساب حجم ثايوكلبريتات الصوديوم

$$1(M_1 \times V_1)_{(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} = 6(M_2 \times V_2)_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}$$

$$1(0.05 \times V_1) \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 6(0.005 \times 50)$$

$$V_1_{(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} = \frac{6(0.005 \times 50)}{0.05} = 30 \text{ ml}$$

مثال 2 . أذيبت عينة من خام النحاس وزنها 0.952 جم في خليط من حمض ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) المركز ثم خفف محلول في حجم 25 مل ماء مقطر وتمت معالجة اليود المتحرر (I_2) بواسطة محلول قياسي من $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ تركيزه 0.065 مول/لتر وتحتاج المعالجة حجم مقداره 30.50 مل من محلول $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ للوصول إلى نقطة نهاية التفاعل ، أحسب النسبة المئوية للنحاس في العينة علماً بأن الوزن الجزيئي للنحاس 63.5 جم

الحل



معادلات التفاعل.....

من معادلات التفاعل نجد ان 2 مول من النحاس تكافئ 2 مول من الثايوکبريتات

$$\text{M}_1 \times V_{(\text{S}_2\text{O}_3^{-2})} = \frac{\text{Wt}_{(\text{Cu}^{+2})}}{\text{Mol.Wt}_{(\text{Cu}^{+2})}}$$

$$0.65 \times 30.5 = \frac{\text{Wt}_{(\text{Cu}^{+2})}}{63.5}$$

$$\therefore \text{Wt}_{(\text{Cu}^{+2})} = \frac{125.888.75}{1000} = 0.12588875\text{g}$$

$$\% \text{Cu} = \frac{0.12588875}{0.952} \times 100 = 13.223\%$$

مثال . 3

أخذ في دورق المعايرة 100 مل من محلول قياسي من كبريتات الحديدوز والامونيوم المتبنية $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، المحضرة بأذابة 391.9 ملجم من الملح الصلب في حجم 100 مل ماء مقطر تمت معايرة هذا محلول بواسطة محلول من ثاني كرومات البوتاسيوم في وسط حمضي فوجد إن حجم ثاني كرومات البوتاسيوم اللازم للوصول ألى نقطة نهاية دليل ثانوي فينيل أمين يساوى 35.5 مل أحسب التركيز المولاري لمحلول ثاني كرومات البوتاسيوم، التركيز بالملي مول/100 مل، وحجم كبريتات الحديدوز والامونيوم الذى يعادل 71 مل من محلول ثاني كرومات البوتاسيوم بوحدة الليتر.

الحل:

$$\therefore \text{Wt} = \frac{3919}{1000} = 0.3919\text{g}$$

$$\therefore M_{(\text{mol/L})} = \frac{\text{Wt}_{(\text{g})}}{\text{Mol.Wt}} \times \frac{1000}{V_{(\text{ml})}}$$

$$\therefore M_{(\text{mol/L})} = \frac{0.3919}{391.9} \times \frac{1000}{100} = 0.01\text{mol/L}$$

من معادلة التفاعل نجد إن

$$6(M_1 \times V_1)_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2})} = 1(M_2 \times V_2)_{(\text{Fe}^{+2})}$$

$$\therefore 6(M_1 \times 35.5)_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2})} = 1(0.01 \times 100)$$

$$\therefore M_{1(\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2})} = \frac{0.01 \times 100}{6 \times 35.5} = 0.00469\text{mol/L}$$

$$C_{(\text{mmol/100ml})} = \frac{M_{(\text{mol/L})} \times 1000}{10} \text{mmol/100ml}$$

$$\therefore C_{(\text{mmol/100ml})} = \frac{0.00469 \times 10^3}{10} = 0.469\text{mmol/100ml}$$

حجم كبريتات الحديدوز والامونيوم بوحدة الليتر

$$6(0.00469 \times 71)_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2})} = (0.01 \times V_1)_{(\text{Fe}^{+2})}$$

$$\therefore (V_1)_{(\text{Fe}^{+2})} = \frac{1.99794}{0.01} = 199.794 \text{ ml}$$

$$\therefore (V_1)_{(\text{Fe}^{+2})} = \frac{199.794 \text{ ml}}{1000} = 0.199794 \text{ L}$$

اسئلة على الباب الثالث

س1/ ما هو الفرق بين تفاعلات التعادل وتفاعلات الأكسدة والاختزال وذكر أمثلة توضح الفرق بينهما؟

س2/ وضع ب اختصار ميكانيكية عمل الأدلة في معايرات التأكسد والاختزال مع ذكر أهم الأدلة الشائعة الاستخدام ؟

س3/ اكتب معادلة التفاعل موزونة لكلا من المعايرات الآتية مع توضيح وسط التفاعل والعامل المؤكد والحاصل المختزل

أ . معايرة KMnO_4 مع $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

ج . معايرة $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ مع كبريتات الحديدوز الامونيوم

س4/ علل لما يأتي

1. تستخدم المعايرات المؤكسدة في مجالات أوسع من المعايرات المختزلة.

2 . عند المعايرات التي تستخدم فيها برمجيات البوتاسيوم $KMno4$ لا يتم فيها استخدام دليل .

3 . غالباً ما يتم تحضير دليل فنيل أمين بإذابته في حمض الكبرتيك المركز

4 . ترشيح برمجيات البوتاسيوم عند استخدامها في معايرات الأكسدة والاختزال بالإضافة إلى تخزينها في

مكان مظلم

5 . لا يستخدم الكلور أو اليود بدلا من البروم كعامل مؤكسد لتقدير المجموعات الوظيفية العضوية كميا؟

س5/ تكلم عن يودات البوتاسيوم وبرومات البوتاسيوم كعوامل مؤكسدة في معايرات الأكسدة والاختزال

س6/ تكلم عن الهالوجينات كمواد أكسدة واختزال ؟

س7/ تكلم بالتفصيل عن معايرة كارل فشر

س8/ احسب مolarية برمجانت البوتاسيوم إذا علمت أن 23.4 مل من البرمجانات تعادل 250 مل من

اكزلات الصوديوم المحضرة بإذابة 0.001863 كجم من هذه المادة في 250 مل ماء خالي من الايونات

س9/ تمت إذابة 10.0 جرام من احد خامات الحديد في حجم 500ml ماء مقطر ثم عوير 20 مل من هذا

المحلول بواسطة محلول قياسي من برمجانت البوتاسيوم تركيزه $M = 0.002$ ، فوجد أن الحجم اللازم للوصول

إلي نقطة التكافؤ = (107.2 مل) من برمجانت البوتاسيوم احسب وزن الحديد بالجرام في الخام والسبة

المئوية؟

س10/ تكلم عن يودات البوتاسيوم وبرومات البوتاسيوم كعوامل مؤكسدة في معايرات الأكسدة والاختزال

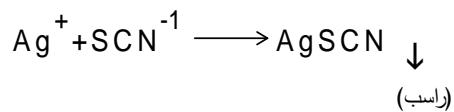
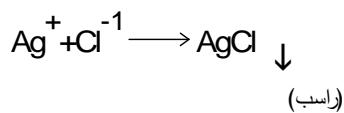
الباب الرابع

معاييرات الترسيب

معاييرات الترسيب

٤.١.تعريف معايرات الترسيب

هي تلك المعايرات التي تتم فيها معايرة مادة بواسطة محلول قياسي مرسب وتشمل معايرات الترسيب تفاعلات الترسيب التي تعتمد على اتحاد الايونات لتكوين راسب أثناء التفاعل



وتعتبر معايرات الترسيب من طرق التحليل الكمي والحجمي القديمة جداً فمثلاً عام 1832 عين، جاي لوساك أيون الفضة بالكلوريد، وفي بداية القرن التاسع عشر كانت طريقة تكوين التعكير تستعمل بنجاح لتعيين الوزن الذري للفضة والكلوريد.

وتعتمد معايرات الترسيب أساساً على تكوين راسب أو أملاح شحيحة الذوبان في تقدير أيونات مثل أيون الكلوريد وأيون البروميد وأيون اليوديد وأيون الثايوسيانات، وذلك باستخدام محلول قياسي من الفضة، كما توجد أيضاً معايرات ترسيب لا تستخدم فيها الفضة ك محلول قياسي، وهي طرق محدودة التطبيق نسبياً، تحدث عملية الترسيب لمادة ما إذا بلغ حاصل تكوين الأيون قيمة أكبر من حاصل الأذابة (K_{sp}) لهذه المادة.

٤. ٢. ١. تفاعلات الترسيب:

تتوقف هذه التفاعلات على إتحاد الأيونات السالبة والمحوجة لتكوين راسب محمد التركيب الكيميائي وهذه التفاعلات لا يحدث فيها تغيير في تكافؤ المواد المتفاعلة وتستخدم هذه التفاعلات بسهولة في التحليل الكمي الحجمي فليس مهم فصل الراسب إذا كان الكاشف يتفاعل كمياً مع المادة المراد تقديرها.

وفي هذه التفاعلات يتشرط أن يكون الوصول إلى حالة الاتزان بين الراسب وايوناته في محلول بسرعة لأن البطئ في الوصول إلى حالة الاتزان يؤدي إلى زيادة حجم المعايير (المحلول القياسي) وهذا بدوره يؤدي إلى شرط مهم جداً وأساسي في تفاعل الترسيب وهو يجب أن يكون حاصل الادابة للراسب أقل من 10^{-10} يعني حصل الادابة للراسب صغير جداً مما يؤدي إلى بطئ ذوبان الراسب (ناتج التفاعل).

كما يجب تحديد نقطة نهاية التفاعل بسهولة ودقة ويجب أن تكون واضحة لأن نقطة التكافؤ هي العامل الحاسم وأساسي في معاييرات الترسيب، وهناك العديد من تفاعلات الترسيب التي أصبحت معروفة إلا أنها ليست جميعها مناسبة لمعاييرات الترسيب والسبب في ذلك هو عدم تحقيق شرط أو أكثر من شروط تفاعلات الترسيب ، إن أكثر معاييرات الترسيب استعمالاً في التطبيقات العملية هي معاييرات الهاليدات أو الهايوجينيات (اليود والبروم والكلور)، وأشباه الهاليدات (أيون السيانيد والثيوسبانات والكبريتيد) مع ايون الفضة أو العكس، وكذلك معايرة ايون الكبريتات مع ايون الباريوم أو العكس.

٤. ٣. ١. الطرق المستخدمة في معاييرات الترسيب:

يمكن تقسيم طرق معاييرات الترسيب تبعاً لنوع العامل المرتب

١. القياسي الفضي (المعاييرات الفضية)

٢. القياسي الزئبقي (المعاييرات الزئبقي).

٣. القياسي السيانيدي (المعاييرات السيانيدية).

وهناك معاييرات أخرى مثل معايرة الكبريتات مع كلوريد الباريوم و الجدول (٤. ١. ٣) يوضح بعض تطبيقات طرق معاييرات الترسيب والعوامل المرتبة والمواد المراد تقديرها بهذه العوامل.
وتتم معايرة المادة المراد تحليلها في هذه الطرق بواسطة محلول قياسي كاشف ومرتب وهذه الطرق لها عدة شروط أهمها:

١. أن يكون الترسيب سريعاً.

٢. أن يكون الراسب غير قابل للذوبان في وسط الترسيب.

٣. الالتئثر الناتج بعملية الامتزاز التي يمكن أن تحدث.

٤. أن يكون هناك دليل مناسب للكشف عن نقطة النهاية.

والجدول (٤. ١. ٣) يوضح بعض المواد المرتبة والمواد المراد تقديرها.

المادة المعايرة	المادة المراد تقديرها
$Hg(NO_3)_2$	$Br^{-1}, Cl^{-1}, SCN^{-1}, CN^{-1}$

AgNO_3	CN^{-1}
KCN	$\text{Cu}^{+2}, \text{Hg}^{+2}, \text{Ni}^{+2}$

1 . القياسي الفضي :

وهي المعايرات التي يستخدم فيها محلول قياسي من نترات الفضة AgNO_3 كعامل ترسيب ، وتستخدم هذه الطرق لمعايرة الهايليدات (كلور، بروم، يود) ، وأشباء الهايليدات (السيانيد ، والكربونات ، والثيوسيانات) ويمكن أيضاً تعين الفضة في محاليلها باستعمال محلول قياسي من كلوريد الصوديوم أو البوتاسيوم ، وتنقسم معايرات الفضة إلى قسمين:

1 . معايرات مباشرة.

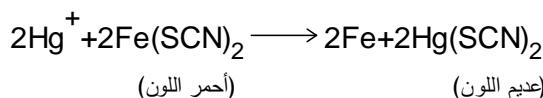
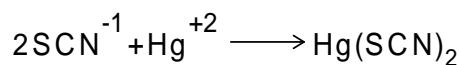
2 . معايرات غير مباشرة.

ويتم في النوع الأول معايرة محلول الهايليد مباشراً مع محلول نترات الفضة القياسي حتى الوصول إلى نقطة النهاية.

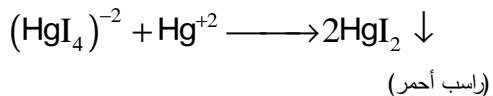
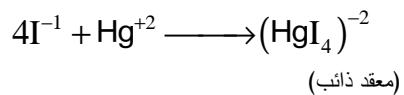
أما النوع الثاني فيتم بإضافة زيادة من محلول نترات الفضة القياسي تم يتم معايرة الزيادة من نترات الفضة القياسي بواسطة محلول قياسي من (ثيوسيانات البوتاسيوم أو ثيوسيانات الأمونيوم).

2 . القياسي الزئبي:

وهذه الطريقة تمثل المعايرات التي يستعمل فيها محلول نترات أو بيركلورات الزئبقي وذلك لأن هذه الأملاح تامة التأين عكس أملاح الزئبقي الأخرى ، ويمكن استخدام محلول الزئبقي القياسي في تقدير الكلوريدات والبروميدات والثيوسيانات التي تكون روابض من كلوريدات وبروميدات وثيوسيانات الزئبقي وهي أملاح ضعيفة التأين ، وعند استعمال هذه طريقة لتقدير كميات قليلة من الكلوريدات في وسط حامضي يستخدم محلول نيتروبروسيد الصوديوم $(\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})$ كدليل لأنه يكون مع أيون الزئبقي ملحاً قليلاً الذوبان في الماء وهذا بدوره يسبب عكارة للمحلول عند نقطة نهاية التفاعل، أما في حالة الثيوسيانات فيستعمل شب الحديديك كدليل ونقطة نهاية التفاعل هي النقطة التي يختفي فيها لون ثيوسيانات الحديديك الأحمر من المحلول كما في المعادلات الآتية:

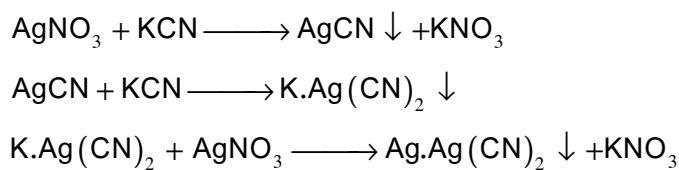


كما تستعمل طريقة القياسي الزئبقي لتقدير اليودات بمعايرتها مع محلول الزئبقي القياسي فيكون أولاً مركب معقد ذاتي وعند نقطة نهاية التفاعل يظهر راسب أحمر هو يوديد الزئبقي الأحمر

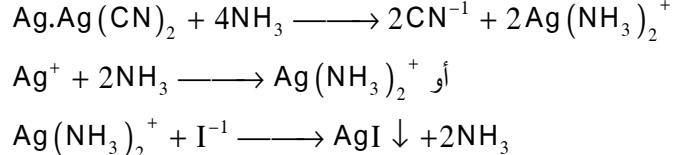


3 . القياسي السيانيدى:

وبهذه الطريقة يمكن تعين محليل السيانيد باستخدام محلول قياسي من نترات الفضة ويطلق على هذه الطريقة طريقة (لبيج) أو طريقة التعكير، وتعتمد هذه الطريقة على ظهور عكاره في المحلول عند نقطة النهاية حيث بعابر محلول السيانيد بمحلول قياسي من نترات الفضة وفي بداية التسخين يتكون راسب أبيض من سيانيد الفضة سرعان ما يذوب بالرج في زيادة من السيانيد ليكون مركب فضو سيانيد البوتاسيوم ، وعند نقطة النهاية حيث ينفذ أيون السانيدي فان إضافة قطرة من نترات الفضة يسبب ظهر عكاره في المحلول عند نقطة النهاية بسبب تكون راسب فضو سيانيد الفضة كما هو موضح في المعادلات الآتية:

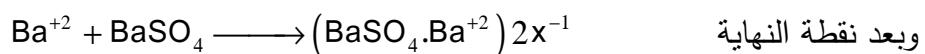
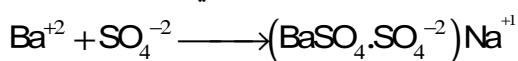


ومن عيوب هذه الطريقة صعوبة تعين نقطة التعكير بالضبط ويمكن التغلب على هذه الصعوبة بإضافة قليل من محلول الامونيا ويوديد البوتاسيوم كدليل حيث يمنع محلول الامونيا ترسب فضو سيانيد الفضة ويتربس بدلا منه يوديد الفضة الأصفر للدلالة على نقطة النهاية كما توضح المعادلات الآتية



4 . معايرات الكبريتات مع كلوريد الباريوم

يمكن تقدر الكبريتات بتسريحها مع ايون الباريوم وذلك باستخدام دليل الامتزاز (الأليزارين الأحمر أو الثورين) عند $pH=3.5$ (وسط حمضي قوى) في خليط من الماء والكحول ، حيث تعطى كبريات الباريوم راسباً شديداً الامتزاز يبقى معلقاً في المحلول ويمكن تمثيل المعايرة قبل نقطة النهاية بالمعادلة التالية:

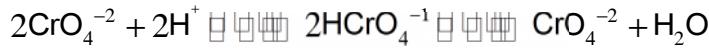


فالدليل يحل محل (x^{-1}) في المعادلة السابقة لأن الدليل يعمل عمل أيون سالب ، بذلك يمكن رؤية نقطة النهاية بسهولة وذلك بمجرد تبدل لون المحلول من الأصفر إلى الوردي ويحدث التغير على سطح الراسب

4.4.1. تحديد نقطة التكافؤ في معايرات الترسيب:

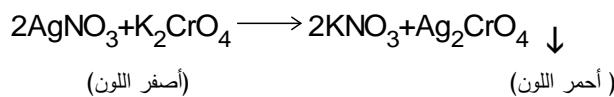
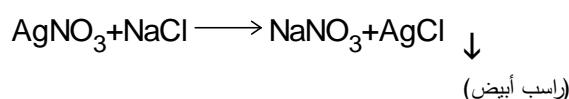
أن تعين نقطة التكافؤ لمعايرة الترسيب هو العامل الحاسم والمهم في هذه المعايرة وهناك عدة طرق لتحديد نقطة التكافؤ (نقطة نهاية التفاعل) فيمكن أن نحدد هذه النقطة باستخدام أدلة اللون أو بالطرق الآلية وذلك عن طريق قياس فرق الجهد ، وتعتبر الطرق الآلية أفضل الطرق بشكل عام للتعرف على نقطة التكافؤ، وتتم هذه الطريقة باستخدام قطب مناسب وجهاز مقياس الجهد أما بالنسبة لأدلة اللون فيستخدم نوعان من الدلائل: النوع الأول دلائل تكون مركبات ملونة مع المعاير عند وجوده في حالة الزيادة ، أما النوع الثاني فيسمى أدلة الأدمساص أو أدلة الامتزاز وهذه الأدلة يحدث لها امتزاز أو ادمساص فجأة على سطح الراسب عند نقطة التكافؤ وذلك بسبب خواص الراسب عند نقطة التكافؤ ويتغير لون الدليل عند الأدمساص 1. النوع الأول: الدلائل التي تتفاعل مع المعاير (المحلول القياسي) وهناك عدد من الأمثلة على هذا النوع من الدليل ويمكن اعتبار طريقة موهر لتقدير الكلوريد مثلاً على هذا النوع حيث يتم معايرة الكلوريد مع محلول قياسي من نترات الفضة وتضاف كرومات البوتاسيوم كدليل.

وتعتبر طريقة موهر مفيدة في تقدير الكلوريد في المحاليل المتعادلة أو القاعدي الضعيف جداً ($pH = 7.5 - 8$) ولا تصلح المعايرة في الوسط الحمضي لأن في الوسط الحمضي يحدث التفاعل التالي



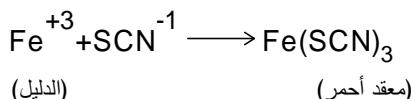
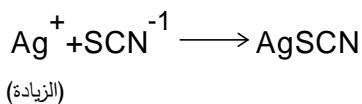
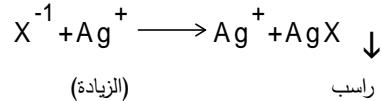
حيث إن (HCrO_4^{-1}) حمض ضعيف لذلك يقلل من تركيز أيون الكرومات مما يؤدي إلى عدم تكوين الراسب الملون ، وتعتمد طريقة موهر على تكوين مركب ملون غير ذائب عند نقطة التكافؤ ، ويكون هذا المركب الملون غير الذائب نتيجة تفاعل أيون الفضة مع دليل كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 عند نقطة النهاية ليكون مركباً غير ذائب ذو لونبني محمر

وتحدث عملياً نقطة النهاية بعد نقطة التكافؤ بقليل وذلك بسبب الزيادة القليلة من أيون الفضة (Ag^+) اللازمة لtrsib كمية كافية من كرومات الفضة (Ag_2CrO_4) من أجل رؤية الراسب الأحمر فوق لون محلول الأصفر وراسب كلوريد الفضة (AgCl) ويمكن تصحيح الأخطاء التجريبية وذلك بعمل تجربة لنمذج لا يحتوى على أيون الكلوريد ويحتوى على الدليل فقط وله نفس حجم العينة وعند الحسابات يتم طرح حجم هذه العملية من حجم معايرة أيون الكلوريد والمعادلات التالية توضح التفاعلات التي تتم في هذه الطريقة.

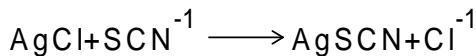


. أما المثال الثاني على هذا النوع من الدلائل فهو طريقة (فولهارد) وهي طريقة غير مباشرة لتقدير الأيونات السالبة (أيون الكلوريد وأيون البروميد وأيون اليوديد) وتعتمد هذه الطريقة على تكوين مترابط ملون ذائب عند نقطة التكافؤ في وسط حمضي (حمض نيتريك مخفف) حيث تتم إضافة زيادة معلومة من محلول نترات الفضة القياسي (AgNO_3) لtrsib أيلون السالب تم تقدر الزيادة من نترات الفضة غير المتفاعلة وذلك

بالمعايرة العكسية (الخلفية) مع محلول قياسي من ثايوسيانات البوتاسيوم(KSCN) أو ثايوسيانات الامونيوم(NH₄SCN) ويتم التعرف على نقطة النهاية (نقطة التكافؤ) بإضافة دليل شب الحديد (كبريتات الحديد) النشادية (Fe₂(SO₄)₃.NH₄SO₄.24H₂O) ويفضل استخدام هذا الملح من أملاح الحديد لضعف تميئه فعند نقطة التكافؤ يكون معدناً أحمر ذائباً مع أول زيادة من المعاير



عند تطبيق طريقة فولهارد لتقدير الأيونات السالبة (البروميد والكلوريد واليوديد) تحدث بعض التداخلات بين الرواسب المكونة للأيونات السالبة والمحلول القياسي المعاير (ثايوسيانات البوتاسيوم أو ثايوسيانات الامونيوم) ، وهذا التداخل يعتمد على ذوبانية الراسب حيث يحدث هذا التداخل عندما تكون ذوبانية الراسب أكبر من ذوبانية الثايوسيانات ، فعند تقدير البروميد واليوديد نجد إن راسب بروميد الفضة ويوديد الفضة أقل ذوبانية من ثايوسيانات البوتاسيوم أو ثايوسيانات الامونيوم وفي هذه الحالة لا يحدث تداخل يؤثر على نقطة التكافؤ بينما عند تقدير أيون الكلوريد نجد أن ذوبانية راسب كلوريد الفضة أكبر من ذوبانية المحلول القياسي المعاير (محلول الثايوسيانات) في هذه الحالة سيحدث تداخل نتيجة تفاعل كلوريد الفضة مع المحلول القياسي المعاير ليعطي نقطة نهاية متداخلة كما هو الحال مع كلوريد الفضة



ولتغلب على هذه المشاكل يتم إجراء الآتي:

1 . إضافة كمية قليلة من النيتروبنزين إلى المحلول مع الرج حيث يعطى النيتروبنزين سطح الراسب ويعمل من التفاعل مع الثايوسيانات.

2 . يمكن ترشيح راسب AgCl قبل إجراء المعايرة

3 . يمكن إضافة نترات البوتاسيوم (KNO₃) كمادة مجمعة للراسب إلى المحلول تم يغلى المحلول لمدة 5 دقائق وبمعايير بعد تبريد مباشرة إذا يمنع وجود نترات البوتاسيوم امتزاز ايونات الفضة مرة أخرى ويساعد الغليان على (تجليط) راسب كلوريد الفضة وإضعاف قابلية التفاعل مع (SCN⁻¹)

2 . النوع الثاني: أدلة الامتصاص أو (أدلة الامتزاز)

وتشتت هذه الطريقة بطريقة فاجان وأدلة الامتزاز هي عبارة عن أصباغ عضوية تمتاز أو تندفع عند نقطة التكافؤ على سطح الراسب فتكسبه لوناً مميزاً وهي نوعان

أ . أدلة امتزاز حمضية مثل الفلورسين والإيسين وتستخدم على صورة أملاح صوديومية

ب - أدلة امتزاز قاعدية مثل الرودامين وتستخدم على صورة أملاح هالوجينية ومن خصائص أدلة الامتزاز أو الأدمساصل اختلاف لول الليل المدمص عن لون الليل غير المدمص، ويعتبر هذا الاختلاف دليلاً لإكمال المعايرة ، ويمكن تفسير ذلك بان الدليل يعطى معقداً ملوناً مع ايون الفضة (Ag^{+1}) ويكون ضعيفاً ليتوجد في المحلول ولكنه يدمص أو يمتر على سطح الراسب (يصبح غير ذائب) وتعتبر قيمة الاس الهيدروجين pH مهمة جداً عندما تكون قيمتها قليلة جداً فسوف يؤدي ذلك إلى تفكك الدليل تفككاً قليلاً وهو عادة ما يكون حمضيأ ضعيفاً لكي يدمص أو يمتر على شكل ايون سالب كما أنه عند قيم معينة من pH لا يحدث ادمساصل أو امتزاز للدليل بقوه كبيرة أو يحل محل الايون السالب المراد تقديره مثل (Cl^{-1}) في الطبقة المدمصه الأولية قبل الوصول إلى نقطة التكافؤ وهذا يعتمد على درجة ادمساصل الايون السالب على الراسب كمثال على ذلك يعطى ايون البروميد (Br^{-1}) راسباً عديم الذوبان مع الفضة (Ag^{+1}) ويدمص بشدة لهذا يجب استخدام دليل شديد الادمساصل معه، ويمكن خفض درجة ادمساصل الدليل بزيادة الحامضية فكلما كان الدليل أقوى حامضية كلما زاد مدى pH التي عندها يحدث الادمساصل ، وبين الجدول (2 . 4 . 4) ، قائمة لبعض دلائل الادمساصل ويمكن أن نستخدم دليل الفلورسين كدليل لأي من الهايليدات عند $pH=7$ ، وذلك لعدم قدرته على إزاحة أي واحداً من هذه الهايليدات عند $pH=7$ ، إن الدليل ثانوي كلوروفلورسين يعمل على إزاحة ايون (Cl^{-1}) عندما $pH=7$ ولكن لا تحدث هذه الإزاحة عند $pH=4$ ، لذلك نجد أن النتائج منخفضة في حالة إجراء المعايرة عندما $pH=7$ ولا يمكن استعمال دليل الايوبيسين في معايرة الكلوريد عند أي pH بسبب ادمنتصاصه بشدة عالية وعند استخدام أدلة الامتزاز يجب أن يكون الدليل المستخدم له شحنة معاكسه لشحنة الايون المستخدم كمعايير (كمحلول قياسي) لهذا فإنه يدمص أو يمتر بعد نقطة التكافؤ مباشرة، ويراعى أن تتم عملية المعايرة ما أمكن بعيداً عن الضوء المباشر نظراً لحساسية هايليدات الفضة الشديدة لضوء.

جدول رقم (2 . 4 . 4) دلائل الادمساصل أو الامتزاز

المحلول	المعايير	الدليل
$pH=(7-8)$	أيون (Ag^{+1}) مع ايون (Cl^{-1})	فلوريسين
$pH=4$	أيون (Ag^{+1}) مع ايون (Cl^{-1})	ثانوي كلوروفلوريسين
$pH=(4-5)$	أيون (Ag^{+1}) مع ايون (SCN^{-1})	بروموكريسول الأخضر
$pH = 2$	أيون (Ag^{+1}) مع $(SCN^{-1}, I^{-1}, Br^{-1})$	أيوسين
وسط حمضي	أيون (Ag^{+1}) مع (Cl^{-1})	المثيل البنفسجي
$HNO_3 \leq (0.3M)$	أيون (Ag^{+1}) مع ايون (Br^{-1})	رادامين جي
$pH = (1.5 - 3.5)$	(Ba^{+2}) مع (SO_4^{-2})	ثورين
$HNO_3 = (0.1M)$ محلول	أيون (Ag^{+2}) مع (Cl^{-1})	بروموفينول الازرق

محلول متعادل $\text{HNO}_3 = (0.02\text{M})$	$(\text{CrO}_4^{2-} \text{ مع } \text{Pb}^{+2})$	اورثوكروم.تى
---	--	--------------

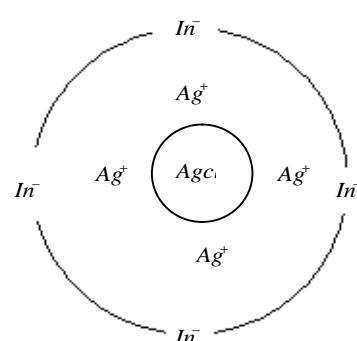
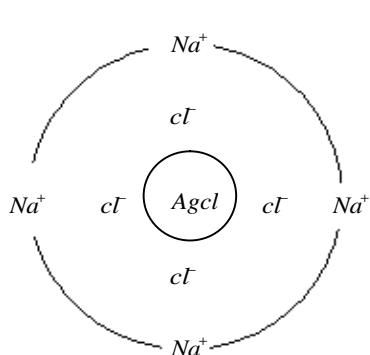
٤.٣. تحديد نقطة التكافؤ عن طريق قياس فرق الجهد:

بالرغم من توفر العديد من الأدلة في معايرات الترسيب للتعرف على نقطة التكافؤ إلا انه ينبع خطأ دائماً في المعايرة نتيجة للإزاحة في نقطة النهاية حيث يتغير الدليل في بعض الأحيان قبل نقطة النهاية أو بعد نقطة النهاية ولهذا تفضل الطرق الآلية المطورة حديثاً لتحديد نقطة النهاية مثل طرق قياس الجهدية وتستخدم هذه الطريقة لتعيين نقطة النهاية (نقطة التكافؤ) لعدد من تفاعلات الترسيب بقياس فرق الجهد حتى لو لم يكن هناك تغيير في عدد التأكسد أثناء المعايرة ، ويتم قياس فرق الجهد باستخدام خلية مكونة من أقطاب أنتقائية للايونات، أو أقطاب أخرى من أقطاب الأدلة بالإضافة إلى قطب مرجع مثل قطب الكالوميل المشبع، لذلك نجد أن جهد الخلية يتغير بإضافة المعاير، وتستخدم في الخلية قطرة ملحية لأكثر الأعمال دقة وذلك لتوصيل الجزء المرجع بالجزء العامل لأن وضع قطب الكالوميل القياسي مباشرة من محلول العينة يؤدي إلى تسرب لكلوريد البوتاسيوم KCl في المحلول ولكن للأغراض الروتينية والتعليمية يمكن أن يغمر قطب الكالوميل القياسي مباشرة في محلول العينة.

٤.٤. ميكانيكية عمل الدليل في معايرات الترسيب:

عند معايرة أو تسخين ايون (Cl^{-1}) مع ايون (Ag^{+1}) نجد أن:

قبل نقطة التكافؤ نجد أن ايون الكلوريد (Cl^{-1}) يوجد في حالة زيادة بذلك يكون ايون الكلوريد هو الطبقة المدمصة الأولية التي تتفافر مع ايون السالب (In^{-}) للدليل أما الطبقة المدمصة الثانية ف تكون الايونات الموجبة كأيون الصوديوم ويكون ايون الفضة (Ag^{+1}) في حالة زيادة بعد نقطة التكافؤ (أول قطرة زيادة من Ag^{+1}) ويصبح سطح الراسب مشحون بشحنات موجبة حيث أن الطبقة المدمصة الأولية تكون ايون Ag^{+1} وسيقوم ذلك بجذب الايونات السالبة للدليل ويدمصها على الطبقة الثانية ، و الشكل (4.4) يوضح ذلك.



الشكل(4.4.1)

4.5.1. منحنيات معايرات الترسيب:

أن منحنيات المعايرة مفيدة جداً لأنها توضح الظروف السائدة عند نقطة التكافؤ أو قرب نقطة التكافؤ كما توضح مقدار الخطأ المتوقع عند استعمال دليل معين ويمكن رسم منحنيات معايرات الترسيب كما رسمت سابقاً منحنيات معايرات التعادل ويتم رسم المنحنى بين علاقة (p_x) مع حجم الكاشف المرسب (المحلول القياسي المعاير) أو حجم المحلول القياسي المضاف و (p_x) ، هي دالة ألايون المراد تقديره ، ويمكن تعريفها بأنها اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الهاليد أو الها洛جين

$$p_x = -\log[x]$$

مثال . ارسم منحني معاير 50 مل من محلول كلوريد البوتاسيوم (0.1N) مع محلول قياسي

من نترات الفضة (0.1N) علماً بأن $K_{sp, \text{AgCl}} = 1.82 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 / \text{L}^2$ عند درجة حرارة 25

1. عند نقطة البداية أي عند إضافة 0 مل من محلول نترات الفضة

$$\text{تركيز الفضة} = 0$$

$$pCl = -\log[Cl^-] = -\log 0.1 = 1$$

2 . عند إضافة 10 مل من محلول نترات الفضة

$$[\alpha^{-1}] = \frac{0.1 \times 50 - 0.1 \times 10}{60} + [Ag^{+1}] \quad \text{تركيز الكلوريد}$$

يهمل تركيز $[Ag^{+1}]$ لأنه صغير جداً بالنسبة لتركيز الكلوريد

$$\therefore [Cl^-] = 6.7 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \quad \text{تركيز الكلوريد}$$

$$\therefore pCl = -\log[Cl^-] = -\log 6.7 \times 10^{-2} = 1.17$$

3 . عند إضافة 35 مل من محلول نترات الفضة

$$[\alpha^{-1}] = \frac{0.1 \times 50 - 0.1 \times 35}{85} + [Ag^{+1}] \quad \text{تركيز الكلوريد في الحجم الكلى}$$

يهمل تركيز $[Ag^{+1}]$ لأنه صغير جداً

$$\therefore [Cl^-] = \frac{1.5}{85} = 0.0176 \text{ mol/L} \quad \text{تركيز الكلوريد في الحجم الكلى}$$

$$\therefore pCl = -\log[Cl^-] = -\log(0.0176) = 1.754$$

4 . عند إضافة 49.95 مل من محلول نترات الفضة

$$[\alpha^{-1}] = \frac{0.1 \times 50 - 0.1 \times 49.95}{99.95} + [Ag^{+1}] \quad \text{تركيز الكلوريد في الحجم الكلى}$$

يهمل تركيز $[Ag^{+1}]$ لأنه صغير جداً بالنسبة لتركيز الكلوريد

$$\therefore [Cl^-] = \frac{0.005}{99.95} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad \text{تركيز الكلوريد في الحجم الكلى}$$

$$\therefore pCl = -\log[Cl^-] = -\log(5 \times 10^{-5}) = 4.301$$

5 . عند نقطة التكافؤ إى عند أضافة 50 مل من محلول نترات الفضة

$$K_{sp} = [Cl^{-1}] \times [Ag^{+1}] \quad \text{حاصل الاذابة} = \text{تركيز الكلوريد} \times \text{تركيز الفضة}$$

$$[Cl^{-1}] = [Ag^{+1}] = K_{sp} \quad \text{عند نقطة التكافؤ نجد إن}$$

$$\therefore [Cl^{-1}] = [Ag^{+1}] = 1.35 \times 10^{-5}$$

$$\therefore [Cl^{-1}] = \sqrt{K_{sp}}$$

$$\therefore [Cl^{-1}] = \sqrt{1.82 \times 10^{-10}} = 1.349 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\therefore pCl = -\log[Cl^{-1}] = -\log(1.349 \times 10^{-5}) = 4.869$$

6 . عند إضافة 55 مل من محلول نترات الفضة

$$[Ag^{+1}] = \frac{0.1 \times 55 - 0.1 \times 50}{105} + [Cl^{-1}] \quad \text{تركيز الفضة في الحجم الكلي}$$

$$\text{يهمل ترکیز الكلورید } [Cl^{-1}] \text{ لأن كل الكلوريد تمت معادلة عند نقطة التكافؤ وتحول إلى كlorید فضة}$$

$$[Ag^{+1}] = \frac{0.5}{105} = 4.761 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\therefore K_{sp} = [Cl^{-1}] \times [Ag^{+1}]$$

$$\therefore [Cl^{-1}] = \frac{K_{sp}}{[Ag^{+1}]}$$

$$[Cl^{-1}] = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{4.761 \times 10^{-3}} = 3.8 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \quad \text{تركيز الكلوريد}$$

$$\therefore pCl = -\log[Cl^{-1}] = -\log(3.8 \times 10^{-8}) = 7.417$$

7 . عند اضافة 70 مل من محلول نترات الفضة

$$[Ag^{+1}] = \frac{0.1 \times 70 - 0.1 \times 50}{120} + [Cl^{-1}] \quad \text{تركيز الفضة في الحجم الكلي}$$

$$\text{يهمل ترکیز الكلورید } [Cl^{-1}] \text{ لانه صغير نظراً لتعادلة عند نقطة التكافؤ}$$

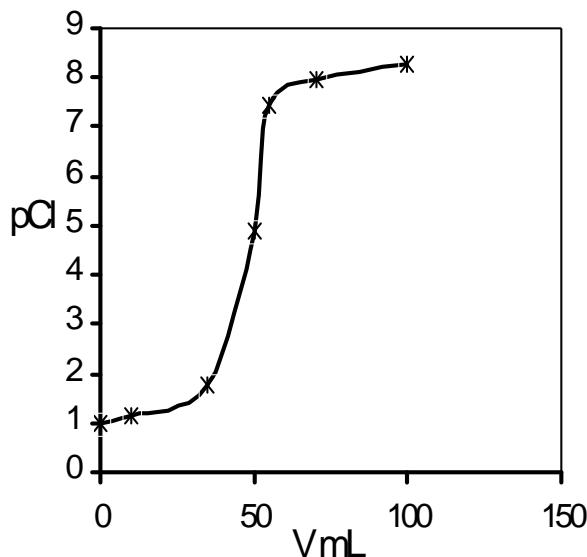
$$[Ag^{+1}] = \frac{2}{120} = 0.0166 \text{ mol/L} \quad \text{تركيز الفضة}$$

$$\therefore [Cl^{-1}] = \frac{K_{sp}}{[Ag^{+1}]} = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{0.0166} = 1.096 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \quad \text{تركيز الكلوريد في المحلول}$$

$$\therefore pCl = -\log[Cl^{-1}] = -\log(1.096 \times 10^{-8}) = 7.960$$

بعد رسم المنحنى من البيانات المتحصل عليها سابقاً والذي يوضحه الشكل (1.4.5) يمكن التنبؤ بنقطة النهاية حيث يكون التغيير في شكل المنحنى بطيئاً في بداية المعايرة إلى أن نصل نقطة التكافؤ أي عند النقطة التي عندها قيمة K_{sp} كالاتي $K_{sp} = [Cl^{-1}] = [Ag^{+1}]$ ، وهي النقطة التي يحدث فيها تغير مفاجئاً في قيمة (pCl) وبعد نقطة التكافؤ يرجع التغيير بطيئاً كما هو اوضح على المنحنى.

(شكل 5.4-1)



4.6.1. تطبيقات عملية على معايرات الترسيب:

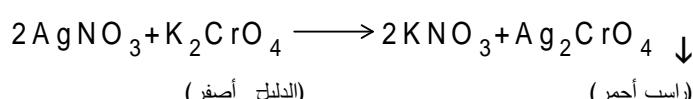
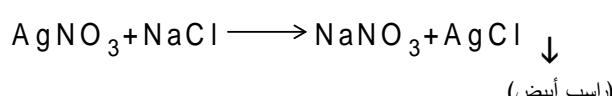
التجربة (1)

معايرة محلول عينة من كلوريد الصوديوم باستخدام محلول قياسي من نترات الفضة (0.1N) وستستخدم في هذه التجربة طريقة موهر في تحديد نقطة نهاية التفاعل (نقطة التكافؤ) وباستخدام كرومات البوتاسيوم كدليل.

. الهدف من التجربة:

تعين عيارية ومolarية والتركيز بالوحدات المختلفة لمحلول عينة من كلوريد الصوديوم.

معادلات التفاعل



. الأدوات والممواد المطلوب

. السحاحة . حامل السحاحة . الدورق المخروطي . (دورق المعايرة) . ماصة حجمية . كأس . ساق زجاجية .

. محلول قياسي من نترات الفضة (0.1N) AgNO_3

. عينة من محلول كلوريد الصوديوم مجهولة التركيز .

. محلول كرومات البوتاسيوم (0.2N) .

ويتم تحضير محلول نترات الفضة بأخذ وزنه من ملح نترات الفضة مقدارها (8.5 جم) من ملح نترات الفضة المجففة عند درجة 120°C لمدة ساعة ونصف ثم يذاب هذا الوزن في دورق قياسي سعة 500 مل ماء خالي

من الايونات ثم ترج جيدا ثم تحفظ في زجاجة بنية اللون أما بالنسبة لمحلول العينة المجهولة من كلوريد الصوديوم فيتم تحضيرها بإذابة وزنها تتراوح من (0.1 .0.25 جم) من ملح كلوريد الصوديوم في حجم مقداره 100 مل ماء خالي من الايونات في دورق مخروطي أو كأس ويتم تحضير الدليل بإذابة (1.941 جم) من ملح كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 في حجم مقداره 100 مل خالي من الايونات.

خطوات التجربة

. نظف أدوات التجربة جيدا بالماء المقطر.

. بواسطة الماصة القياسية خد 50 مل من محلول عينة كلوريد الصوديوم المجهول في الدورق المخروطي.
أضاف إلى الدورق المخروطي 1 مل من دليل كرومات البوتاسيوم او حوالي 10 قطرات بزجاجة الكاشف.
اما لساحة بعد تنظيفها بقليل من محلول نترات الفضة القياسي لإزالة قطرات الماء وتأكد من عدم وجود
فقاعات هواء وامتلاء الجزء ما تحت الصنبور

. ابدأ عملية المعايرة بتقطيع محلول القياسي من الساحة قطرة قطرة مع الرج المستمر واستمر في عملية المعايرة حتى ظهر راسب احمر ثابت لا يختفي بالرج وسجل الحجم المستهلك من الساحة ول يكن (V₁ مل).
كرر عملية المعايرة ثلاثة مرات واحسب متوسط الحجم ول يكن V.

$$V = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

. الحسابات بعد حساب متوسط الحجم يتم حساب عيارية كلوريد الصوديوم من العلاقة التالية:

$$N_1 \times V_{1(\text{AgNO}_3)} = N_2 \times V_{2(\text{NaCl})}$$

(V₁) تمثل متوسط الحجم المحسوب سابقا

$$0.1 \times V_{1(\text{AgNO}_3)} = (N_2 \times 50)_{(\text{NaCl})}$$

$$\therefore N_{2(\text{NaCl})} = \frac{0.1 \times V_1}{50} = \text{Eq/L}$$

ويتم حساب المolarية من العلاقة التالية:
 $M = \frac{N}{n}$

حيث (n) تكافؤ الايون المشترك في الترسيب والايون المشترك في الترسيب أحادي التكافؤ (ايون الكلوريد).
 $M = N$

$$C_{\text{g/l}} = M \times \text{mol/L}$$

$$C_{\text{g/L}} = N \times \text{Eq.Wt}$$

حساب التركيز بالграмм/لتر

$$C_{(\mu\text{mol}/10\text{ml})} = \frac{M \times 10^6}{100} = \mu\text{mol}/10\text{ml}$$

حساب التركيز بالميكرومول/10مل

ملاحظة:

الحجم المستخدم في المعايرة (حجم كلوريد الصوديوم) يترك تحديده مدرب المعمل ولكن كما كان الحجم كبير تكون نقطة التكافؤ أوضح بحيث يكون اللون المتكون واضح جدا وهذا يقلل من خطأ المعايرة.

. التجربة (2)

طريقة فولهارد لتعيين تركيز أيون الكلوريد في محلول عينة ما، بمعاييرتها باستخدام محلول قياسي من نترات الفضة

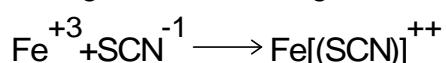
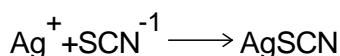
يتم استخدام هذه الطريقة لتقدير أيون الكلوريد في الوسط الحمضي وليس الوسط المتعادلة كما في التجربة السابقة، وهذه الطريقة من المعايرة يطلق عليه أسم المعايرات الخلفية (معايرة غير مباشرة)، وتم هذه الطريقة بإضافة فائض معلوم من محلول القياسي (نترات الفضة) إلى محلول كلوريد الصوديوم وهذا الفائض يقدر حسب حجم العينة من محلول كلوريد الصوديوم المأخوذ في الدورق المخروطي، ثم تقدر الزيادة من نترات الفضة (أي نترات الفضة المتبقية في محلول) بمعاييرتها بواسطة محلول قياسي من ثيوسيانات البوتاسيوم (KSCN) أو ثيوسيانات الامونيوم (NH_4SCN) ويستخدم شب الحديديك كدليل في هذه المعايرة

. الهدف من التجربة:

حساب عيارية ومolarية والتركيز بالوحدات المختلفة لمحلول عينة ما تحتوى كلوريد الصوديوم عملياً.



(الزيادة) (راسب)



(معدن أحمر اللون)

. الأدوات والممواد المطلوبة:

. السحاحة . حامل السحاحة . ماصة قياسية . دورق المعايرة . كأس سعة 400 مل . ساق زجاجية .

- محلول قياسي من نترات الفضة (AgNO_3) 0.1 N يحضر بنفس الطريقة التي حضر بها في التجربة السابقة

. محلول قياسي من ثيوسيانات البوتاسيوم (KSCN) 0.1N في حجم 500 مل ماء خالي من الايونات.

- محلول من كبريتات الحديديك والامونيوم (شب الحديديك) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ وتحضر بإذابة 10 جم من ملح كبريتات الحديديك والامونيوم في 100 مل ماء خالي من الايونات ويضاف إليها من 5 . 10 مل) محلول حمض النيتريك المخفف (6N) حيث يعمل الحمض على منع تميؤ ايونات

الحديد.

· محلول عينة مجهولة من كلوريد الصوديوم تحضر بإذابة وزنه مقدارها 0.25 جم من الملح في 100 مل ماء خالي من الايونات أواى محلول من عينة تحتوى أيون الكلوريد
· محلول حمض النيتريك المخفف (N 6).

خطوات التجربة:

- نظف أدوات التجربة جيدا بالماء المقطر ثم نظف الساحة بقليل من محلول الثايوسيانات القياسي للتخلص من بقايا قطرات الماء المقطر.
- املأ الساحة بمحلول ثايوسيانات البوتاسيوم القياسي مع التأكد من امتلاء الجزء ما تحت الصنبور وعدم وجود فقاعات هواء في الساحة.
- انقل بالماصة 25 مل من محلول كلوريد الصوديوم المجهول التركيز إلى الدورق المخروطي.
- أضف إلى الدورق المخروطي 5 مل من محلول حمض النيتريك المخفف (N 6) لتحميس الوسط ثم أضف إلى محتويات الدورق حوالي 1 جم من نترات البوتاسيوم أو 2 مل من النيتروبنزرين وهذه الإضافات الأخيرة تعمل على تجميع الراسب وعزله حتى لا يؤثر على نقطة التكافؤ.
- أضف إلى دورق المعايرة حجم فائض من نترات الفضة القياسي، ويقدر هذا الفائض بحوالي 40 مل من محلول نترات الفضة ويتم إضافة هذا الفائض على دفعات حوالي 5 مل في كل مرة مع الرج جيداً بعد كل إضافة لمدة 15.10 ثانية حتى يتكون راسب كلوريد الفضة ثم رج الدورق المخروطي بشدة لدقائق ثم اترك محلول يسقري ثم أضف قطرات من نترات الفضة إذا حدث تعكير في محلول لهذا دليل على عدم الوصول إلى نقطة التكافؤ، فيتم أضف كمية أخرى من نترات الفضة حتى يتم التأكد من تكافؤ كل الكلوريد الموجود في العينة.
- أضف الآن إلى الدورق حوالي 2 مل من محلول شب الحديديك (الدليل).
- عاير محلول بتقطيع محلول الثايوسيانات القياسي من الساحة قطرة قطرة حتى الوصول إلى نقطة نهاية التفاعل (نقطة التكافؤ)، أي حتى يتلون محلول باللون البني الأحمر، وسجل حجم الثايوسيانات المستهلك من الساحة ول يكن (V₁ مل).
- كرر الخطوات من (4,7) وخذ متوسط ثلاثة حجوم من الساحة ول يكن متوسط الحجم (V₁ مل).
- الحسابات

حجم نترات الفضة الذي يكافئ كلوريد الصوديوم = حجم الفائض من نترات الفضة - حجم الثايوسيانات

$$V_{(AgNO_3) \equiv Cl^{-}} = V_{2(AgNO_3)} - V_{1(KSCN)}$$

المستهلك من الساحة

نحسب عيارين كلوريد الصوديوم المجهولة بتطبيق المعادلة الآتية:

$$N_1 \times V_{1(NaCl)} = N_2 \times V_{2(AgNO_3)}$$

$$\therefore 0.1 \times V_{1_{(AgNO_3)}} = (N_2 \times 25)_{(NaCl)}$$

$$\therefore N_{2(NaCl)} = \frac{0.1 \times V_1}{25} = eq/L$$

بعد حساب العبارية يمكن حساب التركيزات الأخرى وذلك بتطبيق القوانين الخاصة بكل حساب من الحسابات المطلوبة

. ملاحظة:

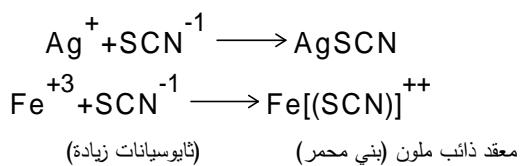
أن الحجم الفائض من نترات الفضة يتم تقديره حسب الخبرة المعملية وذلك عن طريق إضافات حجمية ثابتة من محلول النترات القياسي على دفعات (حوالى 5 مل) مع الرج عقب كل إضافة حتى الوصول إلى ترسيب كل الكلوريد الموجود في محلول العينة ويتم التأكد من ذلك بإضافة قطرات من نترات الفضة على محتويات الدورق بعد أن يستقر الراسب فإذا لم يحدث تعكير يكون هذا هو الجم اللازم إضافته وإذا حدث تعكير يمكن إضافة دفعات أخرى بنفس الطريقة الأولى حتى يكتمل الترسيب وذلك لتقدير أيون الكلوريد بصورة دقيقة وтامة.

. التجربة (3)

تعيين عيارية ومولارية وتركيز محلول عينة مجهرولة من نترات الفضة باستخدام طريقة فورلهارد (الطريقة المباشرة).

. الهدف من التجربة:

تعين عيارية ومولارية والتركيز بالوحدات المختلفة لعينة مجهرولة من نترات الفضة عمليا وذلك بتطبيق طريقة فورلهارد المباشرة باستخدام محلول قياسي من ثايوسيانات البوتاسيوم KSCN معادلات التفاعل



. الأدوات والمواد المطلوبة:

. الساحة . حامل الساحة . الماصة القياسية . الدورق المخروطي . كأس . ساق زجاجية.

. محلول قياسي من ثايوسيانات البوتاسيوم (0.1N) ويتم التحضير بنفس الطريقة التي حضر بها في التجربة الثانية

- محلول عينة مجهرولة من نترات الفضة ونظراً لأن نترات الفضة مادة قياسية غير قياسية أولية حيث أنها غير ثابتة كيميائياً عند تعرضها للضوء لذلك فإنها تحتاج إلى معايرة بواسطة محلول قياسي وخاصة محليل النترات الجاهزة والتي توجد في المعمل فيتم اخذ حجم منها ويغفف بالماء ثم يعاير.

. دليل شب الحديديك ويحضر بنفس طريقة التحضير في التجربة الثانية.

. محلول حمض النيتريك المخفف (6N).

. خطوات التجربة:

- نظف أدوات التجربة جيداً بالماء المقطر ويتم تنظيف الساحة بعد الماء المقطر بقليل من محلول ثايوسيانات البوتاسيوم القياسي للتخلص من بقايا الماء المقطر ثم املاً الساحة بالمحلول القياسي.
خذ بالماصة القياسية 25 مل من محلول نترات الفضة المجهولة التركيز في الدورق المخروطي.
أضف إلى الدورق (2مل) من محلول حمض النيتريك المخفف ثم أضف حوالي 1 مل من دليل شب الحديديك.

. إبداء عملية المعايرة بتقطيع محلول الثايوسيانات على محلول نترات الفضة قطرة قطرة مع الرج واستمر في عملية المعايرة حتى ظهور اللون البني المحمراً حتى الوصول إلى نقطة التكافؤ وسجل الحجم المستهلك من الثايوسيانات البوتاسيوم.

. كرر الخطوات (4,3,2) وخذ متوسط ثلاثة حجوم

. الحسابات يتم تطبيق الحسابات بالمعادلة

$$N_1 \times V_{1(KSCN)} = N_2 \times V_{2(AgNO_3)}$$

$$0.1 \times V_1 = N_2 \times 25$$

$$N_{2(AgNO_3)} = \frac{0.1 \times V_1}{25} = eq/L$$

حيث V_1 هي متوسط الحجم لثايوسيانات البوتاسيوم المستهلك من الساحة

$$\therefore Eq.Wt = Mol.Wt$$

حساب المolarية:

$$\therefore N_{(eq/L)} = M_{(mol/L)}$$

الوزن المكافئ=الوزن الجزيئي ونتيجة لذلك فإن العبارية تساوى المolarية

$$C_{(g/L)} = N \times Eq.Wt = g/L$$

$$C_{(\mu mol/0.1L)} = \frac{M \times 10^6}{10} = \mu mol / 0.1L$$

$$C_{\left(\mu g/\frac{1}{4}L\right)} = \frac{N \times Eq.Wt \times 10^6}{4} = \mu g / \frac{1}{4}L$$

. التجربة (4)

تحليل خليط من محلول كلوريد الصوديوم ومحلول حمض الهيدروكلوريك ويتم تحليل هذا الخليط بطريقتين:

. الطريقة الأولى:

ويتم في هذه الطريقة تبعاً للخطوات الآتية:

- 1 . تتم معايرة حمض الهيدروكلوريك (HCl) فقط باستخدام محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$ ويتم تعين حجم هيدروكسيد الصوديوم المكافئ للحمض.
- 2 . يتم معايرة حجم جديد من الخليط مضاد إليه حجم هيدروكسيد الصوديوم المكافئ للحمض ثم يضاف

قطرات من دليل كرومات البوتاسيوم (K_2CrO_4) ثم تجرى عملية المعايرة بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة (0.1N) بالنسبة لكلوريد الصوديوم في الخليط . الهدف من التجربة:

تقدير عيارية ومولارية لـ دليل كلوريد الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك في الخليط باستخدام محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم ونترات الفضة عملياً . الأدوات والمواد المطلوبة للتجربة:

السحاحة . حامل السحاحة . الدورق المخروطي . كأس سعة 400 مل . ساق زجاجية . الماصة القياسية.

محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم (0.1N)

محلول قياسي من نترات الفضة (0.1N)

دليل كرومات البوتاسيوم ودليل الميثيل البرتقالى او الفينول نفثاليں

محلول خليط مجهول من كلوريد الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك.

خطوات التجربة:

نطف أدوات التجربة جيداً بالماء المقطر حتى تصبح جاهزة للعمل.

نطف السحاحة قبل ملئها بقليل من محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي للتخلص من بقايا الماء المقطر ثم املأ السحاحة مع مراعاة عدم وجود فقاعات هواء وامتلاء الجزء ما تحت الصنبور.

خذ ماصة 25 مل من محلول قطرات دليل الفينول نفثاليں او دليل الميثيل البرتقالى .

عاير محلول الخليط بتقطيع محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي قطرة قطرة مع الرج واستمر في عملية المعايرة حتى الوصول إلى نقطة نهاية التفاعل أي حتى يتحول لون محلول من عديم اللون إلى الأحمر في حالة دليل الفينول نفثاليں او من الأحمر إلى الأصفر في حالة دليل الميثيل البرتقالى وسجل الحجم المستهلك من هيدروكسيد الصوديوم ول يكن (V₁ مل)

كرر الخطوات (4,3) وخذ متوسط ثلاثة حجوم (V₁) الذي يكافئ حمض الهيدروكلوريك.

- خذ 25 مل جديدة من الخليط في دورق المعايرة ثم أضف إلى الدورق حجم هيدروكسيد الصوديوم الذي يكافئ حمض الهيدروكلوريك (V₁) ثم أضف قطرات من دليل كرومات البوتاسيوم.

بعد تنظيف السحاحة من محلول هيدروكسيد الصوديوم جيداً تملأ السحاحة بمحلول نترات الفضة القياسي ويفضل استخدام سحاحة أخرى نظيفة.

. ابدأ عملية المعايرة بتقطيع محلول نترات الفضة القياسي قطرة قطرة حتى الوصول نقطة نهاية التفاعل اي حتى ظهر راسب أحمر ثابت.

- كرر الخطوات (8,7) وخذ متوسط ثلاثة حجوم من محلول نترات الفضة الذى يكافئ كلوريد الصوديوم ول يكن (V₂)

. الحسابات:

يتم حساب كلا من عيارية حمض الهيدروكلوريك وعيارية كلوريد الصوديوم على النحو التالي:
يمكن اعتبار حجم الخليط (25 مل) حجم كلمن كلوريد الصوديوم وحجم حمض حمض الهيدروكلوريك.
أولاًً: عيارية حمض الهيدروكلوريك (N_3)

N_1 عيارية هيدروكسيد الصوديوم القياسي 0.1 عياري.

V_1 حجم هيدروكسيد الصوديوم المستهلك من الساحة

N_2 عيارية حمض الهيدروكلوريك المجهولة في التخليط.

V حجم الخليط (يتمثل هنا حجم الحمض)

$$\therefore N_3 \times V_{(HCl)} = N_1 \times V_{(NaOH)}$$

$$N_3 \times 25 = 0.1 \times V_1$$

$$\therefore N_3 = \frac{0.1 \times V_1}{25} = eq/L$$

ثانياً: عيارية كلوريد الصوديوم (N_4)

N_2 عيارية نترات الفضة القياسي V_2 حجم نترات الفضة القياسي المستهلك من الساحة.

N_4 عيارية كلوريد الصوديوم المجهولة في الخليط (V) حجم الخليط (حجم كلوريد الصوديوم).

ويمكن حساب عيارية كلوريد الصوديوم من العلاقة الآتية:

$$\begin{aligned} \therefore N_4 \times V &= N_2 \times V_2 \\ \therefore N_4 &= \frac{N_2 \cdot V_2 - \left(\frac{N_1 \cdot V_1}{25} \right)}{25} \\ \therefore N_4 &= \frac{N_2 \times V_2 - N_1 \times V_1}{25} = eq/L \end{aligned}$$

بعد تعين العيارية يمكن حساب التركيز بالграмм / لتر وحساب المolarية

$$C g/L = N \times E q.W t$$

4.7.1. أمثلة محلولة:

1. عينة من مياه الشرب حجمها 1.550 لتر تم تبخيرها حتى أصبح حجمها 1.500 لتر ثم تمت معالجتها بمحلول قياسي من نترات الفضة 0.81 مللي/20 مل بتطبيق طريقة موهر فوجد أن الحجم الذي يكافي أيون الكلوريد من نترات الفضة مقداره 24.9 مل احسب الكلوريد في هذه العينة مقدراً بجزء لكل مليون (ppm) الحل

$$\text{حجم العينة} (\text{L}) = \frac{1500}{1000} \times 1.500 = 22.5 \text{ مل}$$

$$\text{عياربة الكلوريد} (N_1) = \text{مجهولة}$$

حجم نترات الفضة الذي يكافي الكلوريد = 24.9 مل
تركيز نترات الفضة = 0.81 مللي مكافى / 20 مل
ويتم حساب عيارية الكلوريد من العلاقة التالية:

$$N_1 \times V_{1(Cl^{-1})} = N_2 \times V_{2(Ag^{+1})}$$

ولكن قبل التطبيق في العلاقة السابقة يجب حساب عيارية نترات الفضة مقدرة بالمكافى / لتر

$$N_{(eq/L)} = \frac{C_{meq}/20ml}{1000} \times 50$$

$$N_{(eq/L)} = \frac{0.81}{1000} \times 50 = 0.0405 eq/L$$

$$N_1 \times V_{1(Cl^{-1})} = N_2 \times V_{2(Ag^{+1})}$$

$$N_1 \times 1500 = 0.0405 \times 24.9$$

$$\therefore N_1 (eq/L) = \frac{0.0405 \times 24.9}{1500} = 0.0006723 eq/L$$

ويتم حساب التركيز بالجزء لكل مليون جزء من العلاقة التالية:

$$C_{(mg/L)} = N_{(eq/L)} \times Eq.Wt_{(g/eq)} \times 10^3$$

$$C_{(mg/L)} = 0.0006723 \times 35.5 \times 10^3 = 23866 ppm$$

2 . عينة تحتوي على كلوريد البوتاسيوم KCl وزنها 1.518 جم اذيبت في حجم مقداره 0.25 لتر ماء مقطر في دورق قياسي تم تمت معالجة 25 مل من هذه العينة بـ 50 مل من محلول نترات الفضة القياسي تركيزه 0.0984 مكافى / لتر وقد لزم لمعايرة الفائض من نترات الفضة 26.7 مل من محلول ثيوسيانات الامونيوم تركيزها 0.108 مكافى / لتر احسب النسبة المئوية لـ KCl في العينة.

الحل

$$\text{عدد مللي مكافئات} = \text{الحجم} \times \text{العياربة} n = V \times N$$

عدد مللى مكافئات الثيوسيانات الامونيوم = $2.884 \times 0.108 \times 26.7 = 2.884$ مكافئ.

عدد مللى مكافئات نترات الفضة الزائدة (المتبقيه) = عدد مللى مكافئات الثيوسيانات

عدد مللى مكافئات نترات الفضة(المتبقيه)= 2.884= 2 مكافئ

عدد مللى مكافئات الفائض من نترات الفضة = $4.92 \times 0.0984 \times 50 = 4.92$ مكافئ

عدد مللى مكافئات نترات الفضة التي تكافى كلوريد البوتاسيوم= 4.92 - 2.884 = 2.036 2.036 مكافئ

عدد مللى مكافئات نترات الفضة = عدد مللى مكافئات كلوريد البوتاسيوم

$$N \times V_{(KCl)} = 2.036_{(AgNO_3)}$$

$$(N \times 25)_{(KCl)} = 2.036_{(AgNO_3)}$$

$$\therefore N_{(KCl)} \equiv \frac{2.036}{25} = 0.08144$$

وزن كلوريد البوتاسيوم النقي في 50مل = العيارية×الحجم×الوزن المكافئ

$$Wt_{(KCl)} = V_{(L)} \times N \times Eq.wt$$

$$Wt_{g(KCl)} = 0.25 \times 0.08144 \times 74.56 = 1.5180g$$

$$\% = \frac{Wt_{(KCl)}}{Wt_{(Sampal)}} \times 100 = \frac{1.5180}{1.518} \times 100 = 100\%$$

3 . عينة ماء حجمها 1ltr تحتوى على كلوريد الصوديوم وكلوريد البوتاسيوم تمت معایرة 50 مل منها بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة تم تحضيرهذا محلول بتخفيف حجم مقداره(50مل) في حجم 100 مل من محلول نترات الفضة المحضر بأذابة 8.5 جم من ملح نترات الفضة النقيه في 50مل ماء خالى من الأيونات وبعد الوصول الي نقطه التكافؤ وجد إن حجم نترات الفضة المستهلك من السحاحة والذي يكافئ الكلوريد مقداره 100 مل احسب تركيز ايون الكلوريد بالوحدات الآتية:

٤ التركيز العياري مكافى/لتر ٢ التركيز بالميكرو مكافى/1مل.

٣ التركيز بالمللى جرام/لتر(ppm) . 4 التركيز بالميكروجرام/10 مل.

علما بان الوزن الجزئي لنترات الفضة = 170 مول/جم.

الحل

يتم حساب عيارية نترات الفضة.

$$\therefore Eq.Wt_{(AgNO_3)} = \frac{MOl.Wt}{1} = \frac{170}{1} = 170g / eq$$

عيارية نترات الفضة يحسب من العلاقة

$$\therefore N_{(AgNO_3)} = \frac{Wt}{Eq.wt} \times \frac{100}{V_{(ml)}} = \frac{8.5}{170} \times \frac{1000}{50} = 1eq/L$$

عيارية نترات الفضة المستخدمة في المعایرة تحسب من العلاقة

$$N_1 \times V_{1(AgNO_3)} \stackrel{\text{قبل التجفيف}}{=} N_2 \times V_{2(AgNO_3)} \stackrel{\text{بعد التجفيف}}{=}$$

$$1 \times 5_{(\text{AgNO}_3)} = N_2 \times 100_{(\text{AgNO}_3)}$$

$$\therefore N_2 = \frac{1 \times 5}{100} = 0.05 \text{ eq/L}$$

1 . عيارية الكلوريد يمكن حسابها من العلاقة:

$$N_1 \times V_{1(\text{Cl}^-)} = N_2 \times V_{2(\text{Ag}^{+1})}$$

$$\therefore N_1 = \frac{0.05 \times 100}{50} = 0.1 \text{ eq/L}$$

2 . التركيز بالميكرومكافئ / مل يحسب من العلاقة:

$$C_{\text{eq}/\text{ml}} = \frac{N_{(\text{eq/L})} \times 10^6}{1000} = \frac{0.1 \times 10^6}{1000} = 100 \mu\text{eq}/\text{ml}$$

3 . التركيز بالمللي جرام/لتر يحسب من العلاقة:

$$\therefore C_{\text{mg}/\text{L}} = N \times \text{Eq.Wt} \times 1000$$

$$\therefore C_{\text{mg}/\text{L}} = 0.1 \times 35.5 \times 1000 = 3550 \text{ mg/L}$$

4 . التركيز بالميكروجرام/10مل

$$C_{\mu\text{g}/10\text{ml}} = \frac{N_{(\text{eq/L})} \times \text{Eq.Wt}_{(\text{g/eq})} \times 10^6}{100}$$

ويتم حساب هذا التركيز من العلاقة التالية:

$$\therefore C_{\mu\text{g}/10\text{ml}} = \frac{0.1 \times 35.5 \times 10^6}{100} = 35500 \mu\text{g}/10\text{ml}$$

4 . نقل محلول حجمه 50مل يحتوى على أيونات الكلوريد بواسطة ماصة قياسية ألى دورق المعايرة ثم تمت معايرته بواسطة باستخدام محلول قياسي من نترات الفضة تركيزه ($5.45 \times 10^{-4} \text{ eq}/5\text{ml}$) فوجد إن الحجم اللازم للوصول ألى نقطة التكافؤ يساوى (0.04784L) أحسب تركيز الكلوريد في محلول بوحدة المللي جم/5مل.

الحل:

يتم تحويل التركيز ألى وحدة العيارية (مكافئ/لتر)

$$\therefore N_{(\text{eq/L})} = C_{(\text{eq}/5\text{ml})} \times 200$$

$$\therefore N_{(\text{eq/L})} = 5.45 \times 10^{-4} \times 200 = 0.1090 \text{ eq/L}$$

حساب عيارية أيون الكلوريد

$$\therefore N_1 \times V_{1(\text{Cl}^-)} = N_2 \times V_{2(\text{AgNO}_3)}$$

$$\therefore N_1 = \frac{N_2 \times V_{2(\text{AgNO}_3)}}{V_{1(\text{Cl}^-)}} = \text{eq/L}$$

$$\therefore N_1 = \frac{0.1090 \times 47.84}{50} = 0.10429 \text{ eq/L}$$

حساب التركيز بالنسبة لأيون الكلوريد

$$\therefore C_{(mg/5ml)} = \frac{N_{eq/L} \times Eq.Wt_{g/eq} \times 10^3}{200} = mg / 5ml$$

أسئلة على الباب الرابع

س1/ عدد الطرق المستخدمة لتعيين نقطة التهاب في معايرات الترسيب ثم اشرح احدى هذه الطرق بالتفصيل .

س2/ قسم معايرات الترسيب تبعاً لنوع العامل المرسب مع توضيح ما يحدث في كل قسم بالمعادلات الكيميائية.

س3/ علل لما يأتي:

1 . يفضل أن يكون محلول الكلوريد متعدلاً أو قلوي ضعيف عند تقديره بطريقة موهر

2 . يفضل إضافة قليل من النيتروبنزين أو إضافة نترات البوتاسيوم إلى محلول العينة الكلوريد عند تقديره بطريقة فولهارد

3 . يتم تطبيق طريقة فولهارد لتعيين الكلوريد في وسط حمضي

4 . يمكن استخدام دليل الفلورسين كدليل لأي من الهايليدات عند $pH = 7$

5 . لا يمكن استعمال دليل ثانوي كلوريد فلورسين كدليل عند تقدير أيون (Cl^{-}) عند $pH = 7$

س4/ تكلم عن ميكانيكية عمل الدليل في معايرات الترسيب .

س5/ عرف ما يأتي:

2 . معايرات القياسي السيانيدية

1. معايرات القياسي الفضي

3 . معايرات القياسي الزئبقي .

س6/ عينة نقية من كلوريد الصوديوم وزنها 0.2265 جم ذوبت في الماء وأضيف إليها ml 60 من محلول نترات الفضة ثم تمت معايرة الزيادة من نترات الفضة بعد ترشيح راسب كلوريد الفضة مع محلول ثايوسيانات البوتاسيوم فوجد حجم الثايوسيانات الذي يكافئ الزيادة من نترات الفضة مقداره 5 مل فإذا علمت أن عيارية ثايوسيانات البوتاسيوم $(0.05N)$ مكافئ/لتر

س7/ أجريت معايرة 50 مل من محلول نترات الزنك $Zn(NO_3)_2$ بإضافة 18.10 مل من محلول معقد سيانيد الحديد البوتاسيوم $[Fe_6(CN)_6]^{13-}$ مكافئ لتر احسب ملجرامات الزنك في كل 1 مل من محلول .

س8/ يمكن تعين أيون الكلوريد في مصل الدم بطريقة فولهارد وبتطبيق هذه الطريقة تمت معالجة (2 مل) من عينة المصل بإضافة 3.525 مل من محلول نترات الفضة 0.111 عياري وتمت معايرة المتبقى باستخدام ثايوسيانات البوتاسيوم 0.09521 عياري فوجد إن حجم الثايوسيانات الذي يعادل المتبقى مقداره 1.802 مل وذلك بأخذ شبة الحديديك كدليل، أحسب ملجرامات أيون الكلوريد (Cl^{-}) في 1 مل.

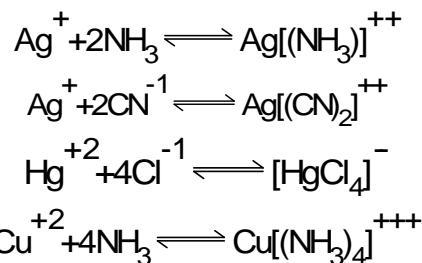
الباب الخامس

معاييرات تكوين المعقدات

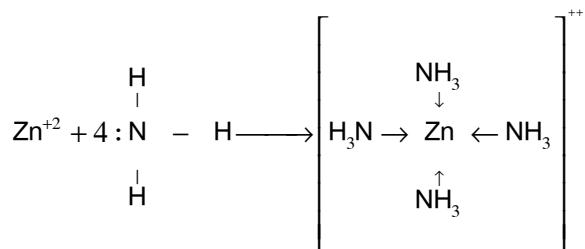
معاييرات تكوين المعقّدات

٥.١.١. فكرة عامة عن تكوين الأيونات المعقّدة:

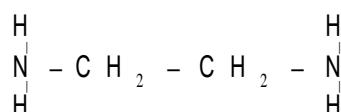
تميل بعض أيونات الفلزات وخاصة الانتقالية منها إلى الارتباط بواحد أو أكثر من الأيونات أو الجزيئات الأخرى مكونة ما يعرف بالأيون المعقّد مثلاً



وتقاس قابلية الأيون الفلزي لتكوين الأيون المعقّد بثابت الأيون أو ثابت التكوين أو ثابت الاستقرار وعادة ما تكون الروابط داخل الأيون المعقّد روابط تناسقية.



وبهذا الشكل تكون الأيون المعقّد يعتمد على وجود ذرة أو أكثر تحتوى على زوج الكترونات يمكن أن تقدمه إلى أيون الفلز لتكوين الرابطة التناسقية ويطلق عليها (الذرة المانحة) مثل ذرة النيتروجين في المثال السابق وقد يحتوى الجزيئي أو الأيون القابل للارتباط بأيون الفلز أو ذرتين مانحتين أو أكثر من ذلك، مثل الأيثيلين ثائي الأمين ومثل هذه الجزيئات أو الأيونات التي يرتبط فيها الجزيئي بالكاتيون الفلزي من رابطة تناسقية ينشأ عنها تكوين أيونات معقّدة على درجة عالية من الثبات ويطلق على الأيون الفلزي الداخل في تكوين المعقّد في التفاعل بالأيون المركزي وتسمى المجموعات التي ترتبط بهذا الأيون المركزي (المتصلات) أو (المرتبطات) ، وتسمى أيضاً مجموعات التناسق وهذه المتصلات أو مجموعات التناسق تزداد بزيادة الذرات المانحة في الجزيئي أو الأيون وتسمى المتصلات إلى ترتبط مع الأيون المركزي بموضع واحد (المتصلات أحادي التسنين) والغالبية العظمى من هذه المتصلات تكون غير عضوية ومن الأمثلة عليها ذكر (NH_3 & H_2O)، والهاليدات (كلور - فلور - يود - بروم) ، أما إذا احتوت المتصلة الواحدة على اثنين أو أكثر من مواضع الارتباط أو التناسق فتدعى المتصلات متعددة التسنين وغالباً ما تكون هذه المتصلات جزيئات أو أيونات عضوية مثل الأثيرين ثائي الأمين



ويؤدي تعدد مواضع التناقض في المتصلة الواحدة إلى تكون الحلقات ويدعى هذا النوع من المركبات التناقضية بالكلابات.

5. 2. 1. ثابت الاستقرار:

أن فهم مبدأ تكوين المعدنات وتفككها يسهل إمكانية الحساب والتنبؤ بأفضل الظروف العملية لإجراء طرق التحليل التي تعتقد وتفككها من المبادئ الأساسية للاتزان وهذا فعند تكوين المعدن (ML_2^{+n}) يمكن كتابة خطوات الاتزان والتعابير التي تعطى ثابت التكوين لكل خطوة منها على النحو التالي:

$$M^{+n} + L \rightleftharpoons ML^{+n} \dots\dots Ks_1 = \frac{[ML^{+n}]}{[M^{+n}][L]}$$

$$ML^{+n} + L \rightleftharpoons ML_2^{+n} \dots\dots Ks_2 = \frac{[ML_2^{+n}]}{[ML^{+n}][L]}$$

حيث تشير كل من Ks_1 , Ks_2 إلى ثابتي الاستقرار (وهذان الثابتان هما تعبر عن آخر الثابت التكوين الذي يستخدم له في العادة الرمز (K_F) للخطوتين الأولى والثانية على التوالي).

وعند جمع خطوتين الاتزان السابقتين في خطوة واحدة فان هذه الخطوة تعبر عن ثابت

$$M^{+n} + 2L \rightleftharpoons ML_2^{+n} \dots\dots Ks = \frac{[ML_2^{+n}]}{[M^{+n}][L]^2}$$

هذا ويمكن استخدام ثوابت عدم الاستقرار (Ki) والذي يعبر عن ثوابت التفكك الذي يرمز له (Kd) كبدائل الثوابت الاستقرار وقيم هذه الثوابت هي معكوس ثوابت الاستقرار.

$$ML^{+n} \rightleftharpoons M^{+n} + L \dots\dots Ki = \frac{1}{Ks_1}$$

. العوامل التي تؤثر في استقرارية المعدنات:

يتعلق معظم هذه العوامل بكل من المتصلات أو المرتبطات والأيونات الفلزية.

1 . قاعدية المتصلات يمكن ربط استقرارية بعض المعدنات التي تحتوى على مواضع قاعدية مع قدرة المتصلات أو المرتبطات لاستقبال البروتون ، ووجود الموضع الأكثر قاعدية يعني معدنات أكثر ثباتا

2 . عدد حلقات كلبة الفلز لكل مرتبطة أن زيادة عدد حلقات الكلبة بين كل متصلة والأيون الفلزي تؤدي إلى زيادة استقرار المعدن ويعرف ذلك (تأثير الكلبة)

3 . حجم حلقة الكلبة إذا كانت حلقة الكلبة خماسية أو سداسية يؤدي ذلك بشكل عام إلى أكثر المعدنات استقراراً كذلك فإن المتصلات أو المرتبطات التي تكون الكلبات ستكون أكثر ثباتاً من تلك التي تكون معدنات بسيطة.

4 . طبيعة المتصلات أو المرتبطات إن نوع الرابطة التي تتكون بين المتصلة والأيون الفلزي الأيون المركزي ستؤثر على الاستقرار.

5 . طبيعة الأيون الفلزي (الأيون المركزي) يؤثر الأيون الفلزي على نوع الارتباط بين الذرة

المتصلة المانحة والاليون الفلزي فعلى زادت قابلية الرابطة لتكوين رابطة الكتروستاتيكية كلما كان المعقد أكثر استقرار

5.3.1. تفاعلات تكوين المعقّدات:

أن تفاعلات تكوين المعقّدات من تكوين المعقّدات من التفاعلات المعقّدة وصعوبة التتبع كمياً لذلك سوف توضح حركية هذه التفاعلات بصورة مختصر هنا ، أن قيمة ثابت الاستقرار للمعقد لا تؤدي بكمية وصول التفاعل إلى حالة الاتزان أو الزمن اللازم للوصول إلى حالة الاتزان هذا أو من الممكن أن تتضمن تفاعلات تكوين المعقّدات مجموعة من الخطوات المعقّدة وعليه فإن الزمن اللازم لحدوث مثل هذه التفاعلات ستتفاوت على مدى واسع فمثلاً التفاعل



يتم فعلياً حال خلط المحاليل بينما يكون التفاعل بطيئاً جداً.



والفرق بين التفاعلين في سرعة التفاعل يرجع إلى أن المعقد $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ يوصف بأنه معقد غير مستقر أي معقد نشط بينما يوصف المعقد الآخر $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ بأنه معقد غير فعال أي خامل، فالمعنى الغير مستقر سريع التفاعل وهو الذي يخضع للتفاعل عند خلطة مع التفاعلات، على افتراض أن ظروف التجربة هي الظروف الحالية أما المعقد الغير فعال فهو الذي يشتراك في التفاعلات التي تكون بطيئة جداً لدرجة لا يمكن القياس عنها أو تلك التفاعلات التي تتم على سرعات بطيئة ولكن يمكن قياسها بالطرق المألوفة بافتراض إجرائها عند الظروف العادية ، وهنا يجب الإشارة إلى عدم الخلط بين المصطلحين غير فعال وغير مستقر مع المقصود باستقرار المعقد إذا لا يوجد علاقة بين ثابت الاستقرار لتكوين المعقد وبين تسميات المعقّدات كمعقّدات غير مستقرة أو غير فعالة وهذه المصطلحات لها علاقة بحركية وسرعة تفاعلات تكوين المعقّدات.

5.4.1. معايرات تكوين المعقّدات:

تعتبر معايرات تكوين المعقّدات من أقدم الطرق الحجمية ومنها معايرات اليود مع الزئبقون (الزئبق الثنائي) الذي اكتشف سنة 1834 الذي يمثله التفاعل التالي:



تشمل تفاعلات تكوين المعقّدات التفاعلات التي تتضمن أيونات أو جزيئات متعدلة لا تتقاض في المحلول ويجب أن تكون المعقّدات المتكونة دائبة ولها استقرارية غالباً كما في حالة معقّدات الفلزات التي تتكون مع أيتلين الثنائي أمين رباعي حمض الخليك الذي يرمز له بالرمز (EDTA) بالإضافة إلى المعايرات التي تتضمن نترات الزئبيك وسيانيد الفضة وغيرها ويمكن استخدام العديد من المتصلات أو المرتبطات كمواد معايرة في التحليل الكمي ويتحقق تركيب هذه المعقّدات مع الحسابات الكيميائية وذلك عند إضافة المادة المعايرة إلى محلول العينة المدروسة ، تشكل الأساليب التقنية المنبقة في إجراء هذه المعايرة في المعمل نماذج من طرق

5.4.2. شروط معايير تكوين المعقدات:

- 2 . أن يكون المعقد المكون مستقرا.
- 3 . عدم تداخل المواد الناتجة من التفاعل في عملية المعايرة.
- 4 . أن تكون لتكوين المعقد قليلة.
- 5 . توفر دليل مناسب لتحديد أو تميز نقطة نهاية التفاعل.

5.4.3. المبادئ الأساسية لمعايير تكوين المعقدات:

- 1 . اختيار محلول معاير مناسب يتمتع بخاصيات تمكنه من تكوين كلابات.
- 2 . اختيار أفضل الظروف المناسبة التي يمكن أن تؤثر في المعايرة مثل ضبط (pH) في أثناء المعايرة وجود متصلات أو مرتبطات منافسة.
- 3 . اختيار طريقة مناسبة للكشف عن نقطة نهاية التفاعل أن المعايرات المعقدات بالمقارنة مع طرق المعايرات الأخرى مزايا ومساوئ وبما أن ناتج التفاعل (تكوين المعقد) يكون مادة غير متفككة لذا فإنه لا يعاني من أخطاء الترسيب المعقد يتاسب فقط مع أيونات فلزية محددة وهذا يعطى المعقد ميزة توفر قدر كبيراً من الانتقائية.

أما حسابات الكميات لهذه التفاعلات ليست دائمًا محددة كما هو الحال في معايرات الأكسدة والاختزال والتعادل والترسيب فإذا كان عامل تكوين المعقد المعاير مركب عضوي فيجب الأخذ بعين الاعتبار مدى ذائبته المركب العضوي ، ويمكن تصنيف معايير تكوين المعقدات تبعاً لطبيعة المتصلات إلى الآتي:

- 1 . معايرات التي تستخدم فيها متصلات أحادية التسنن.
- 2 . معايرات التي تستخدم فيها متصلات متعددة التسنن.

تكون معظم المتصلات أحادية التسنن سلسلة من المعقدات وذلك على خطوات بحيث تتضمن كل خطوة ثابت يكون خاص بها ، وتكون قيم هذه الثوابت صغيرة ومتقاربة جداً من بعضها البعض لذلك فإن تفاعل المعايرة لا يتضمن حسابات كمية محددة بوضوح حيث أنه لا يتكون معقد واحد يتحقق مع حسابات الكميات فإن نقطة التكافؤ لا تلاحظ بسهولة وهذه تعتبر مشكلة من مشكلات استخدام المتصلات أحادية التسنن في معايرات تكوين المعقدات بالإضافة إلى ذلك فهناك كالعديد من عوامل تكوين المعقدات أحادية التسنن سرعة تكوينها للمعقد بطيئة جداً لذلك لا تعتبر مفيدة في طرق القياس الحجمية ، أما بالنسبة للمتصلات متعددة التسنن فهي تكون معقدات أكثر استقراراً من المتصلات أحادية التسنن إلا أن استخدامها كمعاييرات ظل محدوداً نسبياً وذلك للأسباب الآتية:

- 1 . تفاعلاتها في معظم الحالات سريعة إلا أن هذه السرعة لا تزال غير ملائمة لأساليب المعايرة المباشرة .
- 2 . لا يزال المعقد يتكون بشكل تدريجي حتى يكتمل تناقص الأيون الفلزي وعموماً فإن الفرق في الاستقرار بين الخطوات تكون في هذه الحالات أكبر منها في حالة المتصلات أحادية التسنن ولكن لا يزال هناك صعوبة في تحديد نسبة مولية مضبوطة للتفاعل كما هو متوقع ، وفي أوسط الأربعينيات تم اقتراح أحماض

امينية متعددة الكربوكيل ومركبات متعدد الأمين تستخدم كمعاييرات مفيدة وان أكثر هذه الكواشف استخداما في التحليل الكمي الحجمي هو ايثلين ثائي أمين رباعي حمض الخليك الذي يرمز له بالرمز EDTA وقد تعددت استخدامات EDTA في التحاليل الكيميائية حيث انه يستخدم في تعين أو تقدير معظم الايونات الفلزية وكذلك الكثير من الايونات وذلك عن طريق المعايرة المباشرة أو المعايرة الغير مباشرة،اما الأسباب التي جعلت EDTA شائع الاستعمال تتمثل في الآتي:

- 1 . يكون EDTA مع الايونات الفلزية معقدات مستقرة وذائبة وتتفق مع الحسابات والنسبة المولية بمكوناتها . EDTA (1:1) أيون فلز .
- 2 . يمكن أن تتحقق درجة عالية من الانتقائية في معقدات EDTA مع الايونات الفلزية بسبب الفروق بين ثابت الاستقرار لهذه المعقدات وسهولة ضبطها بالتحكم في قيم (pH) المحلول ويمكن تقسيم الايونات الفلزية الى ثلاثة مجموعات تبعاً لثابت تكوينها الجدول (1.5.4) يبين هذه المجموعات

جدول (1.5.4) تصنيف الايونات الفلزية التي تغير بواسطة EDTA طبقاً لقيم لوغاريتيم ثابت استقرارها

المجموعة الأولى							
8.63	Sr^{+2}	8.69	Mg^{+2}				
7.67	Ba^{+2}	10.70	Ca^{+2}				
المجموعة الثالثة III				المجموعة الثانية II			
24.95	In^{+3}	21.8	Hg^{+2}	16.51	Zn^{+2}	13.58	Mn^{+2}
23.1	Sc^{+3}	23	Bi^{+2}	17.3	TiO^{+2}	14.33	Fe^{+2}
22	Sn^{+2}	36	Co^{+3}	12.70	V^{+2}	18.79	Cu^{+2}
17.7	Ti^{+3}	23	Cr^{+3}	فلزات أرضية نادرة			
23.2	Tn^{+4}	25.1	Fe^{+3}	18.3	Pd^{+2}	18.77	Vd^{+2}
25.9	V^{+3}	20.27	Gd^{+3}	18.56	Nf^{+2}	16.21	Cd^{+2}
.	.	.	.	16.59	Cd^{+2}	16.13	Af^{+3}

وعومما فان فلزات المجموعة الأولى تتم معايرتها في محاليل قاعدية عند (pH 8) من (11) والمجموعة الثانية تغير في محاليل حامضية الى قاعدية ضعيفة عند (pH 4) من (7) المجموعة الثالثة III تغير في محاليل حامضية قوية عند (pH 4) وتعتمد قيم (pH) الحقيقة للمعايرة على نوع الايون الفلزي ،علاوة على ما ذكر ، يمكن معايرة فلزات المجموعة الثالثة III في وجود فلزات المجموعة الثانية II أو فلزات المجموعة الأولى وذلك عند قيم (pH) منخفضة أما فلزات الثانية فيمكن أن تغير طبقاً لمدى (pH) اللازم

لمعاييراتها في وجود فلزات المجموعة الثانية || ولكن ليس بوجود فلزات المجموعة الثالث ||| ومن هنا نستنتج بان المعايرة في مدى (pH) من 4-7 ستعطى مجموعة ما يحتوى عليه محلول من فلزات المجموعة || والمجموعة الثالثة |||، فإذا جرت المعايرة عند قيم (pH) أعلى من السابق (8-11) فان فلزات المجموعة الثالثة ستغير معا بذلك نجد أن فلزات المجموعة الأولى | لا يمكن إن تغير بوجود فلزات المجموعة الثانية || أو فلزات المجموعة الثالثة ||| ، عن طريق التحكم بقيم (pH) للمحلول، ولقد افترض أن الايونات الفلزية تبقى موجودة في محلول عند قيم (pH) المقترنة ولكن من الناحية العلمية تتميأً معظم الايونات الفلزية عند قيم (pH) محدد إلا إذا عدل ظروف التجربة لمنع تميأ الايونات الفلزية.

3 . أن محل EDTA ثانوي الصوديوم يعد مادة قياسية أولية لأنه يذوب في الماء بينما EDTA و أحادى الصوديوم لا يذوبان في الماء ويستخدم أوانى بلاستيكية لحفظ محلائل EDTA خوفا من تفاعل محلول EDTA ثانوي الصوديوم مع الزجاج .

4 . سهولة الكشف عن نقطة التكافؤ في معايرات المعقدات فيمكن تميزها بالعين المجردة عند استخدام الأدلة أو يمكن تعينها بالطرق الإلية.

5 . جميع معقدات الفلزات مع EDTA ذوبة في الماء ويكون معظمها سهولة.

6 . يمكن استخدام هذه المعايرات لتعيين أو تقدير الفلزات بتركيز يتراوح مداه من نصف الميكروي إلى الميكروي.

ويمكن تمثيل تفاعل EDTA ثانوي الصوديوم مع الايون الفلزي وتعبير ثابت التكون للمعقد الناتج كما يأتي



$$\therefore K_s = \frac{[MY]^{n-4} [H^+]^2}{[H_2Y^{-2}] [M^{+n}]}$$

وبما أن هذا التفاعل وبالتالي المعايرة سيكون حساسا جدا (pH) فان جميع المعايرات التي تستخدم فيها EDTA كمادة معايرة يجب أن تتضمن محلولا منظما بسعة تنظيم كافية وذلك لتنظيم تركيز أيون الهيدروجين التي تنتج أثناء المعايرة وهذا سيؤثر على المعايرة أيضا كل من تميأ الايون الفلزي وتتساقه مع متصلات أو مرتبطات أخرى في محلول، وتكون تركيز محلائل EDTA المستخدمة كمحلائل معايرة (محلائل قياسية) في المدى 0.01 مولاري إلى 0.1 مولاري وهذا يتضح من خلال الخبرة المعملية والتطبيقات العملية.

4.4. طرق معايرات تكوين المعقدات باستخدام EDTA محلول قياسي:

تشمل هذه الطرق الآتى:

2 . المعايرة غير المباشرة

1 . المعايرة المباشرة

3 . المعايرة بالإزاحة

1. المعايرة المباشرة وتشمل هذه الطريقة تقطيط محلول EDTA القياسي مباشرة من السحاحة على محلول الايونات الفلزية المراد تحليلها في وجود دليل مناسب وتستمر إضافة محلول EDTA حتى يتغير لون محلول أي حتى الوصول الى نقطة النهاية (نقطة التكافؤ) وتسخدم هذه الطريقة في تقدير الايونات

الفلزية مثل الكالسيوم والماغنيسيوم والباريوم والخاصين والزنك

2 . المعايرة غير المباشرة (المعايرة الخلفية أو الرجعية)

نظراً لوجود بعض الأيونات الفلزية التي تتفاعل مع EDTA ببطء مما يؤدي إلى صعوبة في معايرتها بالطريقة المباشرة كما في حالة أيون الألومنيوم (Al^{+3}) مع EDTA.

وكذلك في حالة عدم وجود دليل مناسب للمعايرة بالطريقة المباشرة ، يتم تطبيق المعايرة غير المباشرة وتنتمي المعايرة غير المباشرة بإضافة فائض (زيادة) من محلول EDTA القياسي حيث تتفاعل كمية منه مع الأيون الفلزي المراد تقديره وتكون المعقد ، وتبقي كمية فائضة زيادة غير متفاعلة من محلول EDTA القياسي ، يتم معايرتها مع محلول قياسي لأيون فلز آخر متوفراً له دليل مناسب وتفاعلها مع EDTA سريع مثل أيون الكالسيوم والماغنيسيوم والخاصين

3 . المعايرة بالإزاحة

يستخدم هذا النوع من المعايرة في حالة عدم وجود دليل مناسب لتقدير أيون فلز معين حيث تعتمد هذه المعايرة على الاختلاف بين قيم ثابت استقرار EDTA المتكونة وتنتمي هذه الطريقة بإضافة أيون معقد مثل (ZnY^{-2} & MgY^{-2}) إلى محلول أيون الفلز المراد وتقديره حيث أن لهذا الأيون المعقد قابلية تكوين أيون معقد مع EDTA وله استقرارية أعلى من الأيون المعقد المتكون نتيجة تفاعل EDTA مع أيون $(\text{Zn}^{+2}, \text{Mg}^{+2})$



أيون الماغنيسيوم + معقد أيون الفلز في محلول + معقد أيون الماغنيسيوم وتجري معايرة أيون Mg^{+2} المتحرر مع محلول EDTA القياسي باستخدام الدليل المناسب الذي يكون مكافئاً لتركيز أيون الفلز المراد تقدرته M^{+2} .
انقائية معايرات EDTA.

يتميز EDTA بتكوين أيونات معقدة مع عدد كبيرة من أيونات الفلزات ولكن توجد بعض الصعوبات عندما يتطلب الأمر تعين أيون فلز بوجود أيونات الفلزات الأخرى لذلك يستخدم بعض الطرق لرفع انتقائية EDTA ومن أهم هذه الطرق:

1 . طرق الفصل أو العزل

ويتم ذلك عن طريق الترسيب أو الاستخلاص بالمذيبات أو التبادل الأيوني
2 . التحكم في قيم الأس الميدروجيني (التحكم بالحموضية)

فمثلاً عند معايرة أيون النikel Ni^{+2} مع EDTA في محلول الامونيا له ($\text{pH} = 10$) يحدث تفاعل لـأيونات فلزات أخرى مثل أيونات الباريوم وأيون الاسترنشيوم وأيون الكالسيوم وأيون الماغنيسيوم مع EDTA عند هذه الظروف ولكن عند تغيير قيمة ($\text{pH} = 5$) من ($\text{pH} = 10$) إلى ($\text{pH} = 5$) أي تغيير الوسط من الوسط القاعدي إلى الوسط الحمضي وذلك بإضافة محلول منظم حيث تصبح قيمة ثابت الاستقرار Ni - EDTA المعقد أكبر منها في الوسط القاعدي ، وكذلك تكون أكبر بكثير من ثابت استقرار معقدات (Mg-EDTA , Sr-EDTA)

EDTA, Ca-EDTA, Ba-EDTA وبهذه الطريقة يصبح معايرة ايون N^{+2} مع سهلة ولا يحدث تداخل للأيونات الأخرى إن وجدت في المحلول .

3 . أستعمال عوامل الحجب

إن فكرة أستخدام عوامل الحجب في معايرات تكوين المعدقات تتيح مجال واسع لاستخدام هذه المعايرات في تقدير العديد من الأيونات الفلزية في مخاليطها، حيث يمكن إضافة عوامل الحجب التي تعمل بدورها على تكوين معقد مع بعض الأيونات وحجبها عن وسط التفاعل ، ويمكن إزالة هذه العوامل بإضافة محليل مواد كيميائية(مثل ألاسيتون و الفورمالدهيد الذي يعمل على إزالة دور أيون السيانيد عند أستخدامه كعامل حجب) حيث تعمل هذه المواد على إزالة عوامل الحجب وتلغي دورها، وذلك بتكسير روابط المعقد بين عامل الحجب وأليون الفلزي ، فمثلاً عند معايرة أيون المنجنيز في وجود ايونات فلزات أخرى مثل ليون الكوبالت وأيون الزئبق وأيون الزنكوليون النحاس وأيون النيكل لايمكن تطبيق الطريقة السابقة لرفع انتقائية معايرة EDTA لذلك يتم استخدام مادة لها قابلية التفاعل مع هذه الأيونات فيما عدا ايون المنجنيز لتكوين معدقات مستقرة تمنع تفاعلاها مع EDTA مثل إضافة ايون السيانيد CN^{-1} ، حيث تتكون ايونات معقد مستقرة مع السيانيد وبهذا تصبح معايرة أيون المنجنيز مع EDTA ممكناً من دون حدوث تداخلات مع الأيونات الأخرى إن وجدت وكذلك يتم إضافة طرطرات الصوديوم لمنع ترسيب هيدروكسيد المنجنيز Mn(OH)_2 ، وتتم إضافة حمض الاسكوربيك لمنع تأكسد المنجنيز الثنائي Mn^{+2} إلى المنجنيز الرباعي MnO_2 .

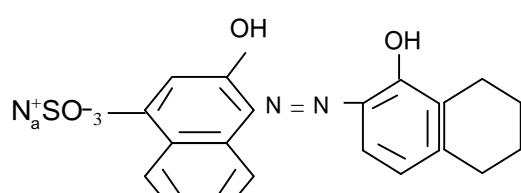
5 . 4 . تحديد نقطة النهاية في معايرات تكوين المعدقات:

ويتم تحديد نقطة نهاية التفاعل في معايرات تكوين المعدقات بطرق بصرية أو طرق الية ، ويتم الكشف عن نقطة النهاية بالطرق البصرية باستخدام دلائل بصرية وذلك بتغير في قيم (pH) أو تغير في اللون أو تغيير في حالة المادة المعايرة ، إما عند استخدام الطرق الآلية للكشف عن نقطة نهاية التفاعل فقياس التغيير الحاصل في احد الخواص الكهروكيميائية مثل (التغيير في الجهد أو التغيير في التيار أو التغيير في المقاومة) والطريقة الآلية الأكثر استعمالاً للكشف عن نقطة النهاية في معايرات تكوين المعدقات هي الطريقة الجهدية أي عن طريق قياس التغيير في فرق الجهد.

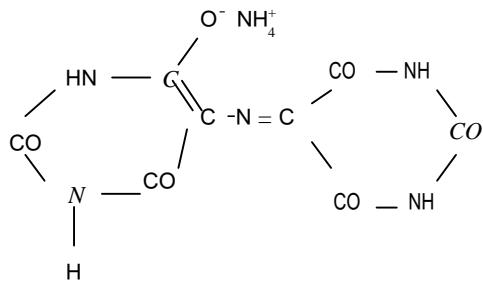
أولاً الكشف عن نقطة نهاية التفاعل بصرياً
دلائل الأيون الفلزي

وهذه الدلائل هي عبارة عن مواد عضوية معقد التركيب الكيميائي لها قابلية التفاعل مع ايونات فلزات العناصر لتكون معدقات كلامبية ملونة ومختلفة التركيب في مدى معين PM ويكون المعقد غالباً بلون شديد يمكن أن تراه العين في مدى تركيز مقداره 10^{-6} إلى 10^{-7} مولاري ومن هذه أدلة:

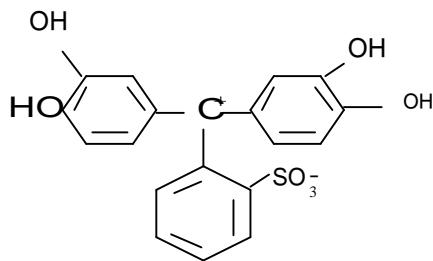
٤ اريوكروم بلاك تي (Eriochrome blackT)



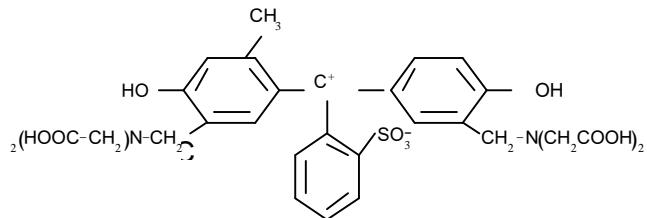
2 الميروكسيد (Murxide)



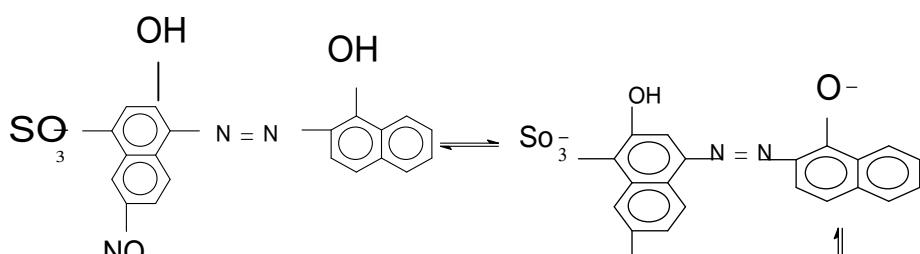
3 بايروكتيكول البنفسجي (Pyrocatechol violet)



4 زيلنيول البرتقالي (Xylenol Orange)



ويتوفر في الوقت الحاضر لكل أيون فلزي عدد من الدلائل التي يمكن استخدامها عند تقديره ويختار الدليل المناسب في الغالب على أساس سهولة رؤية التغير في اللون وتحمل دلائل الايون الفلزي البصرية كدلائل الحامض- القاعدة فهي لها القدرة على تغيير لونها بتغيير قيم (pH) للمحلول ويعتبر دليل الايروكروم بلاك تى ، الذي يرمز له بالرمز EBT أكثر الدلائل البصرية استعمالا في معايرات تكوين المعقدات فهو يكون معقدات حمراء مع أكثر من أربعة وعشرين أيونا فلزيا مختلفا وهو مفيد جداً في معايرات تقدير عسر الماء ($\text{Mg}^{+2} - \text{Ca}^{+2}$) ، والجدول (4-2) يبين بعض التطبيقات على استخدام دليل EBT كدليل في معايرات EDTA ويمكن توضيح عمل هذا الدليل بالمعادلة التالية:

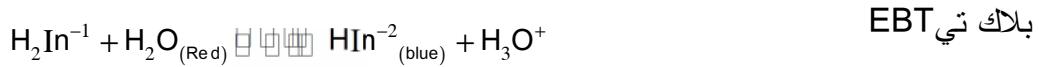


الجدول (2.5.4) يبين تطبيقات على استخدام EBT كدليل معايرات EDTA

ظروف التجربة	الفلز
$10 = \text{pH}$	الماغنسيوم . الرصاص . الخارصين . الكاديوم . المنجنيز . الكالسيوم
وجود اثار قليلة من $10 = \text{pH}$ الماغنسيوم	الفلزات الارضية النادرة
يستخدم الماغنسيوم للمعايرة $10 = \text{pH}$ العكسة	الومنيوم . الحديديك . الكوبالت . النikel . النحاس . الفضة . الزئبق الثنائي . الجاليوم . الفلزات الارضية النادرة

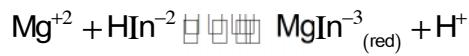
ويظهر دليل EBT من المعادلات السابقة انه عندما تكون pH للمحلول اقل من 6.3 يكون لون محلول EBT احمر ويصبح لون محلوله ازرق عندما تكون pH للمحلول في المدى من (6.3-11.5) ويصبح برتقالي عندما تصل pH للمحلول الى 11.5 واكبر من ذلك.

ويمكن كتابة خطوات الاتزان التي تحدث في محلول الذي يحتوى على (Mg^{+2}) بوجود دليل الايروكروم



ويتم تقسيم ما يحدث عمليا كالآتي:

يظهر دليل EBT عند $\text{pH} = 10$ على صورة HIn^{-2} ازرق اللون وذلك عند استخدام محلول منظم والمحلول المنظم المناسب لهذه المعايرة هو $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ (pH له تراوح ما بين 9.6 الى 10) فعند معايرة فلز Mg^{+2} مع EDTA يضاف قليلا من دليل EBT الى محلول الفلز قبل بداية المعايرة فيكون أيون معقد أحمر وردي بذلك يتلون محلول باللون الأحمر



فبعد إجراء المعايرة لهذا المحلول مع محلول EDTA فيتفاعل EDTA عندئذ مع جميع أيونات Mg^{+2} الحرة الموجودة في المحلول (أي Mg^{+2} غير المتمدة مع الدليل) تبعاً للمعادلة الآتية:



ملاحظة (HY⁻³) هي الصيغة الأيونية السائدة لـ EDTA عند $pH = 10 - 6$

وذلك لأنّ الأيون المعقد MgY^{-2} هو أكثر استقرار من الأيون المعقد $MgIn^-$ لذلك فهو يتكون أولاً وبعد ذلك يتم إزاحة Mg^{+2} ليكون معقد $MgIn^-$ عند هذه النقطة يحدث تغيير في لون المحلول من الأحمر

إلى اللون الأزرق مما يدل على الوصول إلى نقطة النهاية وذلك بتحرر الدليل HIn^{-2}



وعند إجراء التجارب العملية يجب ضبط ظروف التجربة بعناية فائقة حتى يعمل الدليل بطريقة صحيحة ومناسبة ، لأن إذا نقصت قيمة pH إلى أقل من 10 فإن معقد $MgIn^-$ يصبح أقل استقرار ، ولا يتكون هذا المعقد إلا بوجود كمية فائضة من أيون فلز Mg^{+2} وإذا كان ثابت استقرار معقد فلز- الدليل ($MgIn^-$) كبير جداً فان نقطة النهاية تظهر متأخرة في حين انه إذا لم يكن للمعقد درجة استقرار كافية فان نقطة النهاية ستظهر مبكراً، عموماً فان استقرار معقد (الفلز . الدليل) يجب أن يكون أقل من استقرار (معقد الفلز . EDTA) .

()

ثانياً . الكشف عن نقطة نهاية التفاعل بطريقة آلية :

تحديد نقطة نهاية التفاعل عن طريق قياس فرق الجهد يتم استخدام طريقة القياس الجهوية للكشف عن نقطة النهاية في معايرات الفلزات مع EDTA وحيث انه لا يوجد تغير في حالة التأكسد والاختزال أثناء المعايرة فيجب إضافة زوج أكسدة واختزال إلى محلول العينة ويستخدم قطب كاشف مناسب أو قطب انتقائي للايونات وذلك ليتم الكشف عن نقطة النهاية بطريقة قياس فرق الجهد ومن الممكن في بعض الحالات معايرة الأيون الفلزي مع معايرة تكوين المعقدات مثل EDTA وذلك باستخدام قطب كاشف يتكون من الفلز المراد تقديره

ويعين الجهد على القطب الكاشف بواسطة نصف التفاعل التالي



وبالتالي فان الجهد على هذا القطب يعين بالمعادلة التالية

$$E = E_{(M^{+n}, M)}^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{[M^{+n}]}$$

وبما أن تركيز الأيون الفلزي يتناقض أثناء المعايرة فان على القطب الكاشف سيتغير تبعاً لذلك وعن الوصول إلى نقطة التكافؤ فان قيمة pM تتغير بشكل مفاجئ مما يؤدي إلى تغير مفاجئ في الجهد أيضاً ويستخدم عادة قطب الكالوميل المشبع لإكمال الخلية (قطب مرجع).

5.4.6. منحنيات معايرات تكوين المعقدات:

أن الطرق المستخدمة في اشتقاق منحى معايرات تكوين المعقدات لا تختلف من حيث المبدأ عن تلك التي

تستخدم في معايرات الترسيب والتعادل ، ولكن يجب الأخذ في عين الاعتبار وجود أكثر من ثابت اتزان مما جعل الحسابات أكثر تفصيلاً عنها في معايرات الترسيب والتعادل ، ويتم رسم المنحنيات في معايرات تكوين المعقادات بين قيم pM وحجم محلول EDTA القياسي المعايير (pM عبارة عن علاقة تغير سالب لتركيز الأيون الفلزي) ، يعبر عنه بالمعادلة التالية:

$$pM = -\log [M]$$

وتمثل قيم pM على المحور الصادي وحجم EDTA على المحور السيني ويمكن توضيح كيفية الحصول على منحنى معايرات تكوين المعقادات بدراسة المثال التالي :

1 - تمت معايرة 50 مل من محلول فلز Mg^{+2} ذي تركيز 0.1M مع محلول EDTA ذي تركيز M إذا علمت أن ثابت استقرار معدن $Mg-EDTA$ يساوى 5×10^8 والشكل (4) يوضح منحنى هذه المعايرة (معايرة أيون المغنيسيوم مع محلول قياسي من EDTA) الخطوات : يمكن التعبير عن التفاعل بالمعادلة الآتية



$$K_s = \frac{[MgY^{-2}]}{[Mg^{+2}][Y^{-4}]}$$

1 . يتم حساب قيمة pMg عند إضافة صفر مل من محلول EDTA

$$pMg = -\log [Mg^{+2}]$$

$$\therefore pMg = -\log(0.1) = 1$$

2 . حساب قيمة pMg بعد إضافة 10 مل من محلول EDTA

ملاي مولات Mg^{+2} قبل إضافة EDTA

$$mmol_{(Mg^{+2})} = M \times V = 0.1 \times 50 = 5 mmol_{(Mg^{+2})}$$

ملاي مولات Mg^{+2} بعد إضافة 10 مل من EDTA

$$mmol_{(Mg^{+2})} = M \times V = 0.1 \times 10 = 1 mmol_{(Mg^{+2})}$$

ملاي مولات Mg^{+2} المتبقية في محلول دون تفاعل مع EDTA

$$mmol_{(Mg^{+2})} = 5 - 1 = 4 mmol_{(Mg^{+2})}$$

بعد إضافة 10 مل من EDTA أصبح حجم محلول الكل 60 مل

ملاي مولات Mg^{+2} المتبقية في محلول الكل تساوى

$$mmol_{(Mg^{+2})} \frac{4}{60} = 0.0666 mmol_{(Mg^{+2})}$$

بذلك يمكن حساب pMg بعد إضافة 10 مل من EDTA

$$\therefore pMg = -\log(0.0666) = 1.176$$

3 . حساب pMg عند إضافة 25 مل من محلول EDTA

ملاي مولات Mg^{+2} قبل إضافة EDTA

$$\text{mmol}_{(\text{Mg}^{+2})} = M \times V = 0.1 \times 50 = 5 \text{ mmol}_{(\text{Mg}^{+2})}$$

ملاي مولات Mg^{+2} بعد إضافة 25 مل من EDTA

$$\text{mmol}_{(\text{Mg}^{+2})} = M \times V = 0.1 \times 25 = 2.5 \text{ mmol}_{(\text{Mg}^{+2})}$$

ملاي مولات Mg^{+2} المتبقية في المحلول الكلي (75 مل)

$$\text{mmol}_{(\text{Mg}^{+2})} = \frac{2.5}{75} = 0.0333 \text{ mmol}$$

$$\therefore \text{pMg} = -\log [\text{Mg}^{+2}] = -\log(0.0333) = 1.477$$

4 . حساب pMg عند إضافة 35 مل من محلول EDTA

ملاي مولات Mg^{+2} قبل إضافة EDTA

$$\text{mmol}_{(\text{Mg}^{+2})} = M \times V = 0.1 \times 50 = 5 \text{ mmol}_{(\text{Mg}^{+2})}$$

ملاي مولات (Mg^{+2}) عند إضافة 35 مل من EDTA

$$\text{mmol}_{(\text{Mg}^{+2})} = M \times V = 0.1 \times 35 = 3.5 \text{ mmol}_{(\text{Mg}^{+2})}$$

ملاي مولات (Mg^{+2}) المتبقية في المحلول الكلي (85 مل)

$$\text{mmol}_{(\text{Mg}^{+2})} = \frac{1.5}{85} = 0.0176 \text{ mmol}$$

$$\therefore \text{pMg} = -\log(0.0176) = 1.754$$

5 . حساب pMg عند نقطة التكافؤ

عند إضافة 50 مل من محلول EDTA إلى محلول Mg^{+2} عند نقطة التكافؤ نجد أن تركيز Mg^{+2} يكافي

تركيز Y^{-4} (EDTA) ونفرض أن هذا التركيز $= X$ ملاي مول

$$[\text{Mg}^{+2}] = [\text{Y}^{-4}] = [\text{EDTA}] = X$$

ويمكن حساب ملاي مولات معقد (MgY^{-2}) المتكون

$$[\text{MgY}^{-2}] = \frac{0.1 \times 50}{100} - X$$

نظرالآن ثابت أستقرار تكوين المعقد كبيرة تهمل قيمة (X) بعد تكوين المعقد لأنها صغيرة جداً، بذلك يمكن

حساب عدد ملاي مولات Y^{-2} من المعادلة السابقة

$$[\text{MgY}^{-2}] = \frac{0.1 \times 50}{100} = 0.05 \text{ mmol}$$

ثابت الاتزان للمعقد MgY^{-2}

$$K_s_{(\text{MgY}^{-2})} = \frac{[\text{MgY}^{-2}]}{[\text{Mg}^{+2}][\text{Y}^{-4}]}$$

نعرض في المعادلة السابقة لحساب عدد ملاي مولات Mg^{+2} (أي X)

$$\begin{aligned}\therefore 5 \times 10^8 &= \frac{0.05}{X \times X} \\ \therefore X^2 &= \frac{0.05}{5 \times 10^8} = 1 \times 10^{-10} \\ \therefore X &= \sqrt{1 \times 10^{-10}} = 1 \times 10^{-5} \text{ mmol} \\ \therefore X &= [Mg^{+2}] = 1 \times 10^{-5} \text{ mmol} \\ \therefore pMg &= -\log[Mg^{+2}] = -\log(1 \times 10^{-5}) = 5\end{aligned}$$

6 . حساب pMg بعد نقطة التكافؤ :

عند إضافة 60 مل من محلول EDTA ، يمكن حساب عدد مللى مولات Y^{-4} المضافة، كما يمكن حساب عدد مللى مولات Mg^{+2} الموجود ومن خلال ذلك نجد أن عدد مللى مولات Y^{-4} الباقية في محلول تساوى عدد مللى مولات Y^{-4} المضافة سالب عدد مللى مولات Mg^{+2} الموجودة في محلول .

$$mmol_{(Y^{-4})} = M \times V = 0.1 \times 60 = 6 \text{ mmol} \quad \text{عدد مللى مولات } Y^{-4} \text{ المضافة}$$

$$mmol_{(Mg^{+2})} = M \times V = 0.1 \times 50 = 5 \text{ mmol} \quad \text{عدد مللى مولات } Mg^{+2} \text{ الموجودة}$$

$$mmol_{(Y^{-4})} = 6 - 5 = 1 \text{ mmol} \quad \text{عدد مللى مولات } Y^{-4} \text{ الباقية في الحجم الكلى (110 مل)}$$

عملياً نجد أن عدد مللى مولات المعقد (MgY^{-2}) في الحجم الكلى (110 مل) يساوى $\frac{5}{110} X$ (الناتجة من تفكك المعقد)

$$\text{عدد مللى مولات } Y^{-4} \text{ في الحجم الكلى (110) للمحلول يساوى } \frac{1}{110} - X \quad (\text{الناتج من تفكك المعقد })$$

وبما أن قيمة ثابت الاستقرار للمعقد عالية فان قيمة X قليلة جداً لذلك يمكن إهمالها وبذلك تصبح قيم عدد مللى مولات (MgY^{-2}) و (Y^{-4}) في الحجم الكلى للمحلول (110 مل) تساوى $\left(\frac{5}{110}\right)$ على الترتيب، وبتعويض في معادلة ثابت الالتزان للمعقد

$$\begin{aligned}Ks_{(MgY^{-2})} &= \frac{[MgY^{-2}]}{[Mg^{+2}][Y^{-4}]} \\ \therefore 5 \times 10^8 &= \frac{\left[\frac{5}{10}\right]}{[Mg^{+2}]\left[\frac{1}{10}\right]} \\ \therefore [Mg^{+2}] &= \frac{5}{5 \times 10^8} = 1 \times 10^{-8} \\ \therefore pMg &= -\log[1 \times 10^{-8}] = -\log(1 \times 10^{-8}) = 8\end{aligned}$$

7 . حساب pMg عند إضافة 100 مل من محلول EDTA

$$\text{ملاي مولات } Y^{-4} \text{ المضافة} \\ \text{mmol}_{(Y^{-4})} = 0.1 \times 100 = 10 \text{ mmol}$$

$$\text{ملاي مولات } Mg^{+2} \text{ الموجودة في البداية} \\ \text{mmol}_{(Mg^{+2})} = 0.1 \times 50 = 5 \text{ mmol}$$

$$\text{ملاي مولات } Y^{-4} \text{ الباقيه في محلول الكلي (150 مل)} \\ \text{mmol}_{(Y^{-4})} = 10 - 5 = 5 \text{ mmol}$$

$$\text{ملاي مولات المعقد } (Y^{-4}Mg^{+2}) \text{ في محلول الكلي يساوى } X + \frac{5}{150} \text{ (الناتجه من تفكك المعقد)}$$

$$\text{ملاي مولات } (Y^{-4}) \text{ في محلول الكلي يساوى } X + \frac{5}{150} \text{ (الناتجه من تفكك المعقد)}$$

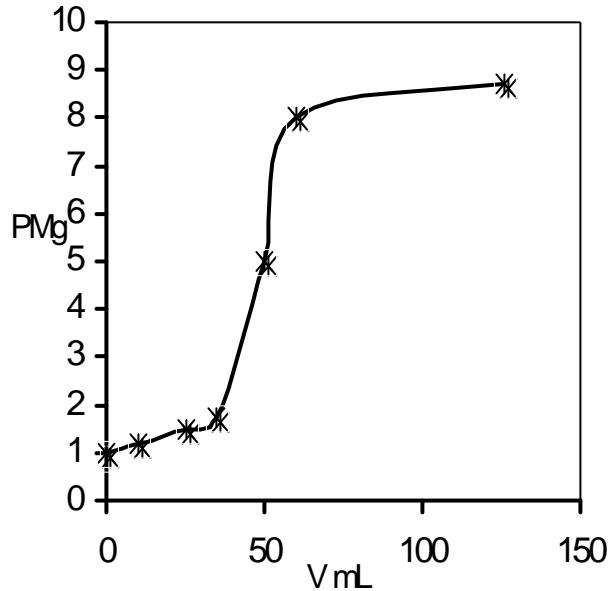
$$\therefore K_s = \frac{[MgY]}{[Mg^{+2}][Y^{-4}]}$$

$$\therefore 5 \times 10^8 = \frac{\left[\frac{5}{150} \right]}{[Mg^{+2}]\left[\frac{5}{150} \right]}$$

$$\therefore [Mg^{+2}] = \frac{1}{5 \times 10^8} = 2 \times 10^{-9}$$

$$\therefore pMg = -\log [2 \times 10^{-9}] = -\log (2 \times 10^{-9}) = 8.698$$

(6.5 1)



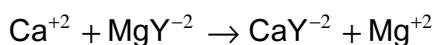
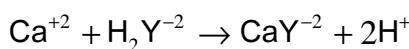
5.5.1. تطبيقات عملية على معايرات تكوين المعقدات:

التجربة (1)

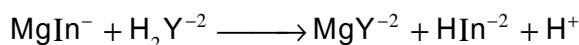
أ . تقدیر عسر الماء الكلی ب . تقدیر تركیز الكالسیوم والماغنیسیوم فی میاه الشرب
يرجع أسباب عسر الماء الطبيعیة إلی التراکمات الطبيعیة للأملاح التي تنوب من التربة والتراکیب الجیولوجیة
أو بالتلؤتات المباشرة وتوجد کاتیونات الكالسیوم والماغنیسیوم على هیئة ملح
کربونات (CaCO_3 & MgCO_3)، حيث يقدر عسر الماء بحساب تركیز کربونات الكالسیوم، بوحدات
(ملجم/لتر) mg /L أوجزء لكل مليون جزء (ppm)
. الهدف من التجربة

تقدير العسر الكلي للماء عن طريق معايرات تكوين المعقدات باستخدام محلول قیاسي من EDTA تركیزه
 $0.01\text{M}(\text{Na}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ في وجود الأیروکروم بلاک تی کدلیل.
. معادلات التفاعل للمعايرة (أ)

1. أثاء المعايرة



2 . عند نقطة النهاية



(ازرق) (عدیم اللون) (احمر)

حيث EBT دلیل HIn^{-2} & EDTA محلول ()

الادوات والمواد المطلوبة للتجربة (أ ، ب)

. محلول EDTA ثانی الصودیوم ثانی الماء تركیزه 0.01M ويحضر هذا المحلول کالآتی، يتم تجفیف عینة من ملح EDTA ثانی الصودیوم ثانی الماء لمدة ساعتين على درجة حرارة 80 في فزن تجفیف، ثم تبرد هذه العینة في مجفف ثم يتم وزن وزنه مقدارها 3.723 جم من العینة ثم تذوب في الماء الخالی من الايونات في دورق قیاسي سعة 1000 مل ثم يکمل الحجم بالماء الخالی من الايونات حتى العلامہ ثم رج المحلول للتجلانس، ويتم حفظ المحلول بعد تحضیره في اوعیة من البولی ایثیلن لأن محلول EDTA له القدرة على التفاعل مع الكاتیونات الثنائیة الداخلة في تركیب الزجاج

. محلول منظم (pH = 10) هو عبارة عن $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_3$ ، ويحضر بإذابة 64 جم من ملح کلورید الامونیوم في الماء الخالی من الايونات ثم يضاف إليه 57 مل من محلول الامونیا المركز في دورق قیاسي سعة واحد لتر ويکمل الحجم حتى العلامہ ويرج المحلول جيدا للتجلانس ويتم تخزینه في قینیة مصنوعة من البولی ایثیلن.

دلیل الایروکروم بلاک تی (EBT)

يمكن استخدام هذا الدلیل على صورة محلول او علی هیئة ملح ، ويتم تحضیره عندما يكون على صورة

محلول بإذابة 200 ملجم من الملح الصلب للدليل EBT في 15 مل من ثلاثي ايثانول أمين و 5 مل من الكحول الايثيلي النقي .

أما تحضيره في صورة ملح صلب يتم بطحن 1 جم من الدليل EBT مع 200 جم من ملح الطعام NaCl ويتم الاحتفاظ به في قنية محكمة حتى لا يتلف بالرطوبة وعندما يستخدم الدليل على هيئة محلول فانه يكون صالح فقط الى عدة أيام لأنه غير ثابت عند معاملة جزء من محلول Mg-EDTA مع محلول المنظم $\text{pH} = 10$ دليل الميروكسيد .

ويحضر هذا الدليل بطحن 0.4 جم من دليل الميروكسيد مع 100 جم من ملح الطعام NaCl ويتم الخلط جيدا ويتم حفظ الدليل في أوعية محكمة لأن رطوبة الهواء تساعد في تلف الدليل وهذا الدليل يتغير لونه من اللون الوردي القرنفي إلى اللون الأرجواني عند انتهاء المعايرة أي عند نقطة النهاية - محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه (1M) ويحضر هذا محلول بإذابة 4 جم من ملح NaOH في كمية من الماء المقطر المغلي مسبقا في دورق قياسي سعة 1 لتر ويكمم الحجم حتى العلامة ويرج محلول جيدا للتجانس

. مقياس pH ميتر (جهاز pH ميتر)

- محلول 0.005 مولارى من (Mg-EDTA) ويحضر هذا محلول بإضافة كميات متكافئة من كلوريد الماغنسيوم (0.01M) EDTA ، MgCl_2 0.01M ويتم استخدام هذا محلول في حالة العينات التي لا تحتوى أيون ماغنسيوم حيث يتم إضافة حوالي 1 مل من محلول Mg-EDTA للعينة المدرosa .

. السحاحة الدورق المخروطي . كأس سعة 250 مل . ساق زجاجية . حامل السحاحة . ماصة قياسية

. خطوات التجربة (أ)

. نظف أدوات التجربة جيدا بالماء المقطر ثم بالماء الخالي من الأيونات

- بعد تنظيف السحاحة بالماء يتم تنظيفها بقليل من محلول EDTA القياسي المستخدم في التجربة وذلك للتخلص من بقايا الماء ثم إملاء السحاحة بمحلول EDTA القياسي 0.01M مع التأكد من عدم وجود فقاعات هواء وامتناع الجزء ما تحت الصنبور

- خذ 50 مل من عينة الماء بواسطة الماصة القياسية في دورق المعايرة (دورق مخروطي) ثم أضف إلى الدورق (2مل) من محلول المنظم ، و 1 مل من معقد Mg-EDTA (ولا يضاف هذا محلول المعقد إلا في حالة التأكد من عدم احتواء العينة على أيون الماغنسيوم) ثم يضاف الدليل EBT حوالي خمس قطرات إذا كان الدليل على صورة محلول أو ملعقة صغيرة إذا كان الدليل في صورة ملح

مع ملاحظة عدم إضافة الدليل بكميات كبيرة للمحاليل المخففة كذلك يجب أن تتم إضافة محلول المنظم قبل إضافة الدليل هذا بدوره يمنع تفاعل أيونات الحديد القليلة مع الدليل حيث يدل التغيير في اللون عند نقطة النهاية (نقطة التكافؤ) من الأحمر إلى البنفسجي بدلا من الأزرق وجود كميات كبيرة من الحديد في العينة

في هذه الحالة يمكن إزالة التداخلات بإضافة عدد قليل من بلورات سيانيد البوتاسيوم KCN بعد إضافة المحلول المنظم مباشرة ، ويتم إضافة واحد جرام من $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ بعد الانتهاء من المعايرة مباشرة للتخلص من المادة السامة المتبقية المتكونة نتيجة لإضافة سيانيد البوتاسيوم حيث تعمل كبريتات الحديد المائية على تحويل (HCN) المادة المتبقية السامة إلى معقد $Fe(CN)_6^{4-}$ وفي حالة احتواء العينة على النحاس فيتم إضافة قليلا من بلورات هيدروكلوريك أمين الهيدروكلوريك الذي يعمل على اختزال النحاس الثنائي Cu^{+2} إلى نحاس أحادي Cu^+ وبذلك يمنع تأثير التداخل ترج محتويات الدورق جيدا

إبداء معايرة العينة بتنقيط محلول EDTA القياسي قطرة قطرة مع الرج المستمر واستمر في عملية المعايرة حتى الوصول إلى نقطة النهاية (حتى يتغير لون محلول من الأحمر إلى اللون الأزرق) سجل الحجم المستهلك من EDTA من الساحة

- كرر عملية المعايرة ثلاثة مرات ثم خذ متوسط الحجم المستهلك من الساحة من EDTA القياسي ليكن (V_1)
الحسابات:

يقدر عسر الماء الكلي على هيئة كربونات كالسيوم $CaCO_3$ ويتم حسابها كالتالي:

$$1\text{ mmol}_{(EDTA)} \equiv 1\text{ mmol}_{(Ca^{+2})}$$

$$M_1 \times V_{1(EDTA)} = M_2 \times V_{2(Ca^{+2})}$$

$$0.01 \times V_1 = M_2 \times 50$$

$$\therefore M_{2(Ca^{+2})} = \frac{0.01 \times V_1}{50} = mol/L$$

$$C_{mg}/L_{(Ca^{+2})} = M \times MolWt_{(CaCO_3)} \times 10^3 = mg/L$$

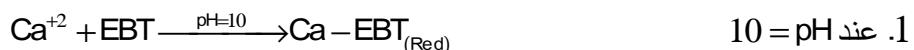
خطوات التجربة (ب)

ب . تقدير تركيز كل من الكالسيوم والماغنيسيوم مياه الشرب بالوحدات المول / لتر والمولى جرام / لتر ، والمولى جرام / 20 مل ، والميكروجرام / 1 مل ، والميكرومول / 100 مل

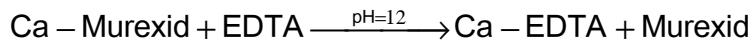
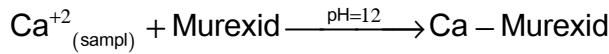
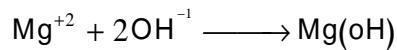
يتم إجراء هذه التجربة عملياً على خطوتين متتاليتين حيث يتم في الخطوة الأولى حساب حجم EDTA القياسي الذي يكافئ كل من الكالسيوم والماغنيسيوم بـ لـ ستخدام دليل الإيروكروم بلاك تـ (EBT) عند ($10 = pH$)

والخطوة الثانية يتم فيها حساب حجم EDTA القياسي الذي يكافئ الكالسيوم فقط وتحتم هذه الخطوة عند $pH = 12$ حيث يتم إضافة هيدروكسيد الصوديوم 1 مول / لتر لتعديل قيمة pH ، ويستخدم دليل الميروكسيد في هذه المعايرة للوصول إلى نقطة التكافؤ

معادلات التفاعل:



2. عند $\text{pH} = 12$



. خطوات التجربة:

- . ظف أدوات التجربة جيدا بالماء المقطر ثم بالماء الحالي من الايونات.
- إملاء السحاحة بمحلول EDTA القياسي تركيزه 0.01M مع التأكيد من عدم وجود فقاعات هواء وامتلاء الجزء ما تحت الصنبور حتى لا يحدث خطاء في قراءة الحجم.
- بالماصة القياسية خذ 100 مل من عينة مياه الشرب في دورق المعايرة ثم أضف الى الدورق 2 مل من المحلول المنظم ($\text{pH} = 10$) ثم أضف حوالي تصف جرام من دليل الايروكروم بلاك تى رج الدورق جيدا حتى يذوب الدليل ولاحظ ماذا يحدث للمحلول في الدورق؟
- إبداء عملية المعايرة بتقطيع محلول EDTA القياسي قطرة قطرة مع الرج واستمر في عملية المعايرة حتى الوصول الى نقطة النهاية (أي حتى يتتحول لون المحلول من الأحمر الوردي الى الأزرق) وسجل الحجم المستهلك من السحاحة ول يكن (V₁مل)
- . كرر التجربة ثلاثة مرات وخذ متوسط الحجم المستهلك ول يكن (V₁ml) وهذا الحجم يمثل حجم EDTA الذي يكافئ الكالسيوم والماغنيسيوم
- . نظف دورق المعايرة جيدا بالماء الحالي من الايونات ثم بواسطة الماصة القياسية خذ 100 مل من عينة مياه الشرب في الدورق المخروطي ثم أضف الى الدورق (2مل من محلول NaOH تركيزه 1مول/لتر) أضف الى الدورق حوالي 1/2 جم من دليل الميروكسيد ورج الدورق جيدا
- إبداء في عملية المعايرة بتقطيع محلول EDTA القياسي قطرة قطرة مع الرج المستمر واستمر في عملية المعايرة حتى الوصول الى نقطة النهاية أي حتى يتتحول لون المحلول من الأحمر الوردي الى الأرجواني وسجل الحجم المستهلك من السحاحة ول يكن V₂ مل
- . كرر التجربة ثلاثة مرات وخذ متوسط الحجم ول يكن (V₂ml) ويمثل هذا الحجم حجم EDTA الذي يكافئ الكالسيوم فقط.

. الحسابات:

حساب تركيز الكالسيوم بما أن متوسط حجم EDTA الذي يكافئ الكالسيوم فقط هو (V₂ml) عليه يتم حساب تركيز الكالسيوم من العلاقة التالية:

$$M_1 \times V_{1(\text{Ca}^{+2})} = M_2 \times V_{2(\text{EDTA})}$$

$$M_1 \times 100 = 0.01 \times V_2$$

$$\therefore M_1 = \frac{0.01 \times V_2}{100} = \text{mol/L}$$

حساب تركيز الماغنيسيوم:

٧ مل تمثل حجم EDTA المستهلك خلال المعايرة الذي يكافئ الكالسيوم والماغنيسيوم
 ٧ مل تمثل حجم EDTA الذي يكافئ الماغنيسيوم فقط ويتم الحصول عليه كالتالي:
 الحجم الذي يكافئ Mg^{+2} = الحجم الذي يكافئ Ca^{+2}, Mg^{+2} - الحجم الذي يكافئ Ca^{+2} فقط
 حساب تركيز الكالسيوم:

$$\therefore V_3 = V_1 - V_2 = ml$$

$$\therefore M_1 \times V_{(Mg)} = M_3 \times V_{(EDTA)}$$

$$M_1 \times 100 = 0.01 \times V_3$$

$$\therefore M_1 = \frac{0.01 \times V_3}{100} = \text{mol/L}$$

بعد حساب مolarية الكالسيوم والماغنيسيوم يمكن حساب التركيز بالنسبة للكالسيوم والماغنيسيوم بالوحدات الأخرى .

التركيز بوحدة (ppm)

$$C_{mg/L} = M \times \text{Mol.Wt} \times 1000 = ppm$$

التركيز بالمللى جرام/20مل

$$C_{mg/20mL} = \frac{M \times \text{Mol.Wt} \times 1000}{50}$$

التركيز بالميكروجرام/1مل

$$C_{\mu g/1ml} = \frac{M \times \text{Mol.Wt} \times 10^6}{1000}$$

التركيز بالميكروجرام/100 مل

$$C_{\mu g/100ml} = \frac{M \times \text{Mol.Wt} \times 10^6}{10}$$

ملاحظة:

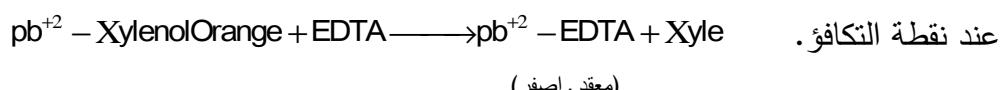
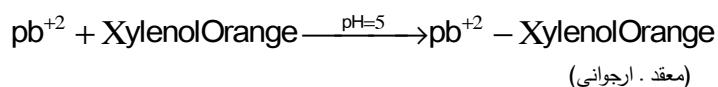
- أن التطبيق العملي لهذه التجارب دائماً يحتاج إلى الدقة والتأكد من حيث التطبيق وكذلك ضبط ظروف التجربة خاصة قيم pH، لذلك يجب أن يتتوفر في المعمل (جهاز pH ميتر) وذلك لأن قيم pH مهمة لتطبيق هذه التجارب عملياً وتلعب دوراً أساسياً في تحديد نقطة التكافؤ وتحفيز لون الدليل أثناء المعايرة.

- . يجب أن تتم المعايرة بسرعة بعد إضافة محلول NaOH لأن قيمة pH لمحلول العينة عالية.
- . يجب إن تكون كمية الدليل المضافة قليلة مأكمل ذلك
- . يتم تنظيف الأدوات وتحضير المحاليل القياسية بالماء الخالي من الأيونات
- . يجب أن تكون المحاليل القياسية المستخدمة حديث التحضير

التجربة (2)

تقدير الرصاص (pb^{+2}) في محلول عينة ما عن طريق معايرات تكوين المعقدات . الهدف من التجربة:

تعين تركيز الرصاص في عينة ما عن طريق المعايرة بواسطة محلول قياسي EDTA تركيزه 0.01 M . معادلات التفاعل:



الأدوات والمواد المطلوبة:

- محلول منظم $\text{pH}=5$ هو عبارة عن ملح خلات الصوديوم مع حمض الخليك و pH هذا محلول المنظم تتراوح ما بين 3.74 . 5.74

- محلول قياسي من EDTA ويحضر بنفس الطريقة التي حضر بها في التجربة الأولى . محلول دليل الزايلينون البرتقالي .

ويحضر بأذبة 0.1 جم من الدليل في 100 مل من 50 مل كحول أبنثيلي ويكون هذا محلول ثابتًا لعدة شهور . جهاز قياس pH ميت للتأكد دائمًا من قيمة pH للمحاليل .

ال أدوات الزجاجية الخاصة بالتجربة وهي نفس الأدوات في التجربة السابقة . خطوات التجربة:

- بعد تنظيف أدوات التجربة جيدا بالماء الخالي من الأيونات يتم أخذ 50 مل بالماصة القياسية من محلول العينة التي تحتوى الرصاص في دورق المعايرة (دورق مخروطي)

اماً الساحة بمحلول 0.1 M القياسي EDTA

- أضف إلى الدورق المخروطي 5 مل من محلول المنظم $\text{pH}=5$ ميت للمحلول ثم أضف 4 قطرات من الدليل ورج محلول جيدا ولاحظ اللون المتكون

- إبداء عملية المعايرة بتقطيع محلول EDTA من الساحة قطرة قطرة مع الرج واستمر في عملية المعايرة حتى يتغير لون محلول من الأرجواني إلى الأصفر وسجل الحجم المستهلك من EDTA من الساحة ول يكن 7 مل

كرر التجربة ثلاثة مرات ثم خذ متوسط الحجم L ول يكن 7

. الحسابات:

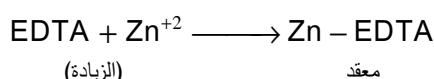
$$\begin{aligned} 1 \text{ mol}_{(\text{EDTA})} &\equiv 1 \text{ mol}_{(\text{Pb}^{+2})} \dots \\ M_1 \times V_{1(\text{EDTA})} &= M_2 \times V_{2(\text{Pb}^{+2})} \\ 0.01 \times V_1 &= M_2 \times 50 \\ \therefore M_{2(\text{Pb}^{+2})} &= \frac{0.01 \times V_1}{50} = \text{mol/L} \\ \text{ومنها يمكن حساب تركيز الرصاص في العينة بوحدة الملجرام / لتر (ppm)} \\ C_{\text{mg/L}} &= M \times \text{Mol.Wt} \times 10^3 \end{aligned}$$

التجربة (3)

تقدير الألومنيوم (Al^{+3}) بطريقة المعايرات الخلفية (العكسية) باستخدام محلول قياسي من EDTA (0.01M).
هناك العديد من أيونات الفلوات المختلفة التي يصعب معايرتها مباشرة مع عامل التعقيد (EDTA) وذلك لعدة أسباب لإجراe المعايرة أو قد يكون بسبب التداخلات مع أيونات فلات أخرى أو عدم توفر دليل مناسب للكشف عن نقطة النهاية في مثل هذه الحالات يتم تطبيق المعايرة الغير مباشرة (العكسية) والتي تتم بإضافة فائض (حجم زيادة) من محلول القياسي EDTA (عامل التعقيد) إلى محلول العينة ثم تجرى عملية معايرة عكسية لمحلول EDTA الزائد في محلول العينة بواسطة محلول قياسي لأيون فلزي آخر لا يعاني صعوبات في تكوين معقد مع EDTA وله دليل مناسب للكشف عن نقطة النهاية وفي الغالب يتم استخدام فلز الزنك أو فلز الماغنيسيوم

. الهدف من التجربة:

تعيين تركيز أيون الألومنيوم (Al^{+3}) في محلول عينة ما بوحدة المول/لترو الوحدات الأخرى، عن طريق المعايرة باستخدام محلول قياسي 0.01M من EDTA



. الأدوات والمواد المطلوبة للتجربة:

. محلول قياسي من 0.01M EDTA مول/لتر

. محلول كبريتات الزنك 0.01M مول/لتر

. دليل الأieroکروم بلاک تی

. محلول الامونيا (NH_3)

. السحاحة . حامل السحاحة . ماصة قياسية سعة 50 او 25 مل . دورق مخروطي سعة 250 مل . سخان

كهربائي . جهاز pH ميتر

. خطوات التجربة

. نظف أدوات التجربة بالماء الخالي من الأيونات

. خذ بواسطة الماصة 25 مل من محلول العينة التي تحتوى على الألومنيوم

. املأ السحاحة بمحلول كبريتات الزنك القياسي $0.01M$ واضبطها وتأكد من عدم وجود فقاعات هواء وامتلاء الجزء ما تحت الصنبور ويتم ضبطها على التدريج صفر .

- أضف إلى الدورق المخروطي زيادة من محلول EDTA القياسي $0.01M$ (7x مل) ومقدار هذا الحجم 50 مل

. اضبط قيمة pH للمحلول بين 7=pH إلى 8=pH وذلك بإضافة قطرات من محلول الامونيا تم قس بواسطة جهاز pH ميتر .

. سخن محلول على سخان كهربائي لمدة 5 دقائق ثم إترك محلول يبرد في درجة حرارة المعمل

. بعد التأكيد من قيمة pH ، أضف إلى محلول حوالي $\frac{1}{2}$ جم من دليل اirokrom بلاك تي ورج محلول جيدا ولاحظ لون محلول (ازرق) .

- إبداء عملية المعايرة بتقطيع محلول كبريتات الزنك القياسية ($0.01M$) من السحاحة قطرة قطرة مع الرج المستمر واستمر في عملية المعايرة حتى الوصول إلى نقطة النهاية (أي حتى يتتحول لون محلول من الأزرق إلى الأحمر) ، وسجل الحجم المستهلك من السحاحة ول يكن (V₁ مل) .

. اعد التجربة ثلاثة مرات ثم خذ متوسط حجم كبريتات الزنك المستهلك من السحاحة ول يكن (V₂ مل) .
الحسابات: من خلال معادلات التفاعل نجد أن:

$$\therefore 2\text{mol} (\text{Al}^{+3}) \equiv 3\text{mol} (\text{EDTA})$$

$$\therefore 3(M_1 \times V_2)_{(\text{Al}^{+3})} = 2(M_2 \times V_2)_{(\text{EDTA})}$$

ويتم حساب حجم EDTA الذي يكافئ الألومنيوم Al^{+3} (V₂ مل) كالتالي:

حجم EDTA الذي يكافئ Al^{+3} = حجم الفائض من EDTA (Sالب) حجم كبريتات الزنك التي تكافئ الزيادة من EDTA الغير متفاعلة مع الألومنيوم

$$V_2_{(\text{EDTA} \equiv \text{Al}^{+3})} = V_{X(\text{EDTA})} - V_{1(\text{Zn} \equiv \text{EDTA})}$$

$$V_2 = V_X - V_1 = ml$$

$$\therefore 2(0.01 \times V_2)_{\text{EDTA}} = 3(M_2 \times 25)_{\text{Al}^{+3}}$$

$$\therefore M_2_{(\text{Al}^{+3})} = \frac{2(0.01 \times V_1)_{\text{EDTA}}}{3 \times 25} = \text{mol/L}$$

التركيز بالميكرومول/1مل:

$$C_{(\mu\text{mol}/1\text{ml})} = \frac{M \times 10^6}{1000} \mu\text{mol}/1\text{ml}$$

التركيز بالمللي جرام / لتر:

$$C_{(\text{mg/L})} = M \times \text{Mol.Wt} \times 1000 = \text{ppm(mg/L)}$$

(4) التجربة

تقدير مولارية وتركيز كلاً من الرصاص pb والزنك Zn في محلول خليط مجهول باستخدام محلول قياسي من (0.01M)EDTA

الأدوات والمواد المطلوبة للتجربة:

. محلول قياسي من 0.01M EDTA مول/لتر

. دليل الأيروكروم بلاك تي

. محلول منظم pH=10

. ملح طرطرات البوتاسيوم

. محلول 0.1M سيانيد البوتاسيوم (مادة سامة)

. محلول خليط مجهول يحتوي على الرصاص والزنك

- الساحة . حامل الساحة . ماصة قياسية سعة 50 أو 25 مل . دورق مخروطي سعة 250 مل .

جهاز pH ميتر

خطوات التجربة:

. خذ 25 مل من محلول الخليط المجهول في دورق المعايرة

. اضاف إلى الدورق حوالي 1جم من ملح طرطرات البوتاسيوم و 2 مل من محلول سيانيد البوتاسيوم
ويضاف هذا محلول بواسطة ساحة او ماصة آلية

. يضاف إلى الدورق 5 مل محلول منظم pH=10 وكمية قليلة من دليل الأيروكروم بلاك تي

. أملأ الساحة بمحلول EDTA القياسي 0.01M

- أبد عملية المعايرة فترة قطرة حتى يتتحول لون محلول الي اللون ألازرق وسجل الحجم المستهلك ولتكن V₁

- يتم أعادة نفس الخطوات السابقة على إن يتم أخذ نفس الحجم من محلول الخليط المجهول 25 مل وتنتمي
أضافة نفس الاضافات السابقة ماعدا سيانيد البوتاسيوم لايتم إضافته وتجرى عملية المعايرة حتى يتغير لون

المحلول إلى اللون ألازرق وسجل الحجم المستهلك ول يكن V₂

الحسابات:

V₁ ثمثل حجم EDTA الذي يكافئ أيون الرصاص فقط

V₂ ثمثل حجم EDTA الذي يكافئ أيون الرصاص وأيون الزنك

حساب مولارية وتركيز الرصاص:

$$\therefore M_1 \times V_{1(\text{EDTA})} = M_2 \times V_{2(\text{pb}^{+2})} \therefore 0.01 \times V_1 = M_2 \times 25$$

$$\therefore M_{2(\text{pb}^{+2})} = \frac{0.01 \times V_1}{25} = \text{mol/L}$$

$$C_{\text{mg/L}} = M \times \text{Mol.Wt} \times 1000$$

حساب مolarية وتركيز الزنك:

$$V_{\text{EDTA}} \equiv Zn = V_2 - V_1 \dots$$

$$\therefore M_1 \times (V_2 - V_1)_{(\text{EDTA})} = M_2 \times V_{2(\text{Zn}^{+2})} \dots \therefore 0.01 \times (V_2 - V_1)_{(\text{EDTA})} = M_2 \times 25$$

$$\therefore M_{2(\text{Zn}^{+2})} = \frac{0.01 \times (V_2 - V_1)}{25} = \text{mol/L}$$

$$C_{\text{mg/L}} = M \times \text{Mol.Wt} \times 1000$$

التجربة(5)

تقدير مolarية وتركيز كلاً من الكالسيوم Ca والزنك Zn في محلول خليط مجهول باستخدام محلول قياسي من (0.01M)EDTA

الأدوات والمواد المطلوبة للتجربة:

. محلول قياسي من 0.01M EDTA مول/لتر

. دليل الأيروكروم بلاك تي

. محلول منظم pH=10

. محلول هيدروكسيد الصوديوم 1M

. دليل الميروكسيد

. محلول 0.1M سيانيد البوتاسيوم (مادة سامة)

. محلول خليط مجهول يحتوي على الكالسيوم والزنك

. خطوات التجربة:

. أملأ الساحة بمحلول EDTA القياسي

. بواسطة الماصة القياسية خذ 25 مل من محلول خليط المجهول في الدورق المخروطي

. أضف إلى الدورق 5 مل من محلول المنظم وقليلًا من دليل الأيروكروم بلاك تي

. أبد عملية المعايرة قطرة قطرة مع الرج حتى يتغير لون محلول إلى اللون الأزرق وسجل الحجم المستهلك

وليكن V_1

. نظف الدورق المخروطي ثم خذ فيه 25 مل من محلول خليط المجهول

. أضف إلى الدورق 2 مل من سيانيد البوتاسيوم ويضاف هذا محلول بواسطة ساحة او ماصة آلية

. يضاف إلى الدورق 2 مل من هيدروكسيد الصوديوم وقليلًا من دليل الميروكسيد

. عاير محلول قطرة قطرة مع الرج حتى يتغير لون محلول إلى اللون الأزرق سجل الحجموليكن V_2

الحسابات:

$V_1 \equiv \text{Ca}^{+2} + \text{Zn}^{+2} \dots \dots \dots$ تمثل حجم EDTA الذي يكافئ أيون الكالسيوم والزنك V_1

$V_2 \equiv Ca^{+2}$ أيون الكالسيوم فقط V_2 تمثل حجم EDTA الذي يكافئ

حساب مolarية وتركيز الكالسيوم:

$$\therefore M_1 \times V_{1(Ca^{+2})} = M_2 \times V_{2(EDTA)} \dots \therefore M_1 \times 25 = 0.01 \times V_2$$

$$\therefore M_{1(Ca^{+2})} = \frac{0.01 \times V_2}{25} = mol/L$$

$$C_{mg/L} = M \times Mol.Wt \times 1000$$

حساب مolarية وتركيز الزنك:

حجم EDTA الذي يكافئ الزنك فقط

$$\therefore M_1 \times V_{1(Zn^{+2})} = M_2 \times V_1 - V_{2(EDTA)} \dots \therefore M_1 \times 25 = 0.01 \times (V_1 - V_2)$$

$$\therefore M_{1(Zn^{+2})} = \frac{0.01 \times (V_1 - V_2)}{25} = mol/L$$

$$C_{mg/L} = M \times Mol.Wt \times 1000$$

5.6.1. أمثلة محلولة:

1. في أحد المعايير الغير مباشرة لتقدير تركيز أيون Ca^{+2} في محلول عينة مجهولة تمت معالجة 25 مل من محلول العينة باستخدام محلول قياسي من EDTA (0.01M) علمًاً بأن حجم الزيادة من EDTA (50 مل)

وبعد نهاية المعايرة تحصلنا على النتائج التالية:

حجم محلول كبريتات الماغنيسيوم (0.01M) الذي يكافئ الزيادة من EDTA

القراءة الأولى = 31.8 مل

القراءة الثالثة = 31.7 مل

حسب تركيز أيونات الكالسيوم (Ca^{+2}) بالوحدات

ب . ميكرومول/1مل

أ . مول/ لتر

د . مللي جرام / 0.01 لتر

ج . مللي جرام/1000 مل

الحل

حساب حجم EDTA (0.01M) الذي يكافئ أيونات Ca^{+2} في العينة يساوى حجم الفائض من EDTA سالب

متوسط حجم كبريتات الماغيسيوم التي تكافئ الزيادة من EDTA

$$V_{\text{EDTA}} = 50 - \left(\frac{31.8 + 32.0 + 31.7}{3} \right)$$

$$\therefore V_{\text{EDTA}} = 50 - 31.83 = 18.17 \text{ ml}$$

أ . نعرض في العلاقة التالية

$$M_1 \times V_{1(\text{Ca}^{+2})} = M_2 \times V_{2(\text{EDTA})}$$

$$\therefore M_1 \times 25 = 0.01 \times 18.17$$

$$\therefore M_1 = \frac{0.01 \times 18.17}{25} = 7.268 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

ب . حساب التركيز بالميكرومول/1 مل

$$C \mu\text{mol}/1\text{ml} = \frac{7.268 \times 10^{-3} \times 10^6}{10^3} = 7.268 \mu\text{mol}/1\text{ml}$$

ج . حساب التركيز بالمللي جرام/1000 مل

$$C \text{ mg}/1000 \text{ ml} = M \times \text{Mol.Wt} \times 1000$$

$$C = 7.268 \times 10^{-3} \times 40 \times 10^3 = 290.72 \text{ mg}/1000 \text{ ml}$$

د . حساب التركيز بالمللي جرام/0.01 لتر

$$\therefore C \text{ mg}/0.01 \text{ L} = \frac{M \times \text{Mol.Wt} \times 10^3}{100}$$

$$\therefore C \text{ mg}/0.01 \text{ L} = \frac{7.268 \times 10^{-3} \times 40 \times 10^3}{100} = 2.9072 \text{ mg}/0.01 \text{ L}$$

2 . أجريت معايرة لمحلول عينة ماء غير نقية حجمها 100 مل باستخدام معايرات تكوين المعايرات باستخدام

محلول قياسي من EDTA تركيزه 74.4 مللي جرام / 0.01 لتر وقد لزم للوصول إلى نقطة التكافؤ حجم

من EDTA مقداره 65 مل عن عينة الماء بوحدة mg/l (ppm) من كربونات الصوديوم.

إذا علمت إن الوزن الجزيئي لـ CaCO_3 = 100 جم/مول

الوزن الجزيئي لـ EDTA = 372 جم/مول

الحل

يتم حساب مولارية عسر الماء في صورة CaCO_3 بتطبيق المعادلة الآتية:

$$M_1 \times V_{1(\text{EDTA})} = M_2 \times V_{2(\text{CaCO}_3)}$$

أولاً/ يتم حساب مolarية EDTA كالتالي:

$$\therefore C_{EDTA} = 74.4 \text{ mg} / 0.01 \text{ L} = 74.4 \text{ mg} / 10 \text{ ml}$$

$$\therefore M_{EDTA} = \frac{C}{\text{Mol.Wt}} = \frac{74.4 \text{ mg} / 10 \text{ ml}}{372} = 0.2 \text{ mmol} / 10 \text{ ml}$$

$$\therefore M_{EDTA} = \frac{0.2 \text{ mmol} / 10 \text{ ml} \times 100}{1000} = 0.02 \text{ mol} / \text{L}$$

$$\therefore M_1 \times V_{1(EDTA)} = M_2 \times V_{2(CaCO_3)}$$

$$0.02 \times 65 = M_2 \times 100$$

$$\therefore M_{2(CaCO_3)} = \frac{0.02 \times 65}{100} = 0.013 \text{ mol} / \text{L}$$

$$C \text{ mg/L} = 0.013 \times 372 \times 10^3 = 4836 \text{ ppm}$$

3 . محلول عينة يحتوى على ايونات الكالسيوم وايونات الماغنيسيوم حل 25 مل من هذه العينة عن طريق معايرات تكوين المعقدات فقد تمت هذه المعايرة على خطوتين الخطوة الأولى تمت معايرة 25 مل من العينة مع محلول قياسي من EDTA تركيزه M 0.05 مول / لتر في وجود دليل EBT عند pH=10 ولقد تغير لون المحلول من أحمر الي بنفسجي بعد إضافة 30 مل من المحلول القياسي EDTA، الخطوة الثانية أخذت 25 مل أخرى من العينة وحللت عن طريق معايراتها بمحلول EDTA القياسي باستخدام دليل الميروكسيد عند pH=12 بإضافة NaOH 2 مولارى ولقد تغير لون المحلول من البنفسجي إلى الأحمر وذلك بعد إضافة

21 مل من محلول EDTA القياسي 0.05 مول / لتر

أحسب تركيز ايون الكالسيوم بوحدة mg/1ml

أحسب تركيز ايون الماغنيسيوم بوحدة mg/1ml

الحل :

حساب تركيز ايون الكالسيوم (Ca⁺²)

الخطوة الثانية من التجربة تمثل حجم EDTA الذي يكافئ ايون الكالسيوم فقط

$$\therefore M_1 \times V_{1(EDTA)} = M_2 \times V_{2(Ca^{+2})}$$

$$\therefore 0.05 \times 21_{(EDTA)} = M_2 \times 25_{(Ca^{+2})}$$

$$\therefore M_{2(Ca^{+2})} = \frac{0.05 \times 21}{25} = 0.042 \text{ mol} / \text{L}$$

$$C_{(mg/1ml)} = \frac{0.042 \times 40 \times 1000}{1000} = 1.68 \text{ mg} / 1 \text{ ml}$$

حساب تركيز ايون الماغنيسيوم Mg⁺² الخطوة الأولى من التجربة تمثل حجم EDTA الذي يكافئ الكالسيوم والماغنيسيوم الحجم الذي يكافئ الماغنيسيوم فقط = الحجم في الخطوة الأولى - الحجم في الخطوة الثانية

$$V_{EDTA} = 30 - 21 = 9 \text{ ml}$$

$$\begin{aligned}\therefore M_1 \times V_{1(\text{EDTA})} &= M_2 \times V_{2(\text{Mg}^{+2})} \\ \therefore 0.05 \times 9 &= M_2 \times 25 \\ \therefore M_2 &= \frac{0.05 \times 9}{25} = 0.018 \text{ mol/L} \\ C_{(\text{mg}/1\text{ml})} &= \frac{0.018 \times 24 \times 1000}{1000} = 0.432 \text{ mg}/1\text{ml}\end{aligned}$$

أسئلة على الباب الخامس

س1. عرف الآتي:

- 1. معايرات تكوين المعقدات
- 2 . الايون المركزي
- 3 . المرتبطات أو المتصلات
- 4 . دليل الايون الفلزى

س2 . تكلم باختصار عن ثابت الاستقرار ثم وضح أهم العوامل المؤثر في ثابت الاستقرار ؟

س3 . اذكر شروط معايرات تكوين المعقدات وما هي المبادئ الأساسية لهذه المعايرة ؟

س4 . صف معايرات تكوين المعقدات مع الشرح ؟

س5 . يعتبر مركب EDTA محلول معايرة شائع الاستعمال في معايرات تكوين المعقدات في تعبير

معظم ايونات الفلزات وضح ذلك .

س6 .وضح نظرية عمل دليل الايروكروم بلاك تي في معايرات المعقادات ولماذا لاستخدام دليل الفينول نفتالين والميثيل البرتقالى في هذه المعايرة؟

س7. تكلم عن طرق معايرات المعقادات مع الشرح.

س8 . تكلم مع الشرح عن نقطة النهاية في تفاعلات تكوين المعقادات ثم اذكر أهم الدلائل المستخدم لتحديد نقطة النهاية ؟

س9 .بمعادلة كيميائية وضح عملية الاتزان لدليل EBT في تقدير عسر الماء؟

س10 . أجريت معايرة 25 مل من محلول فلز Ca^{+2} تركيزه 0.2M مع محلول EDTA

تركيزه 0.2M فإذا علمت أن ثابت الاستقرار للمعدن Ca-EDTA يساوى $10^{10} \times 5$ من خلال هذه المعايرة وضح شكل منحنى هذه المعايرة عند الإضافات التالية (عند إضافة 0 مل ، 5 ، 10 ، 25 ، 30 ، 35 ، 40 مل من محلول EDTA)

س11 . عينة من الزنك تحتوى على أكسيد الزنك ZnO & كبريتات الزنك ZnSO_4 وزنها 6.50 جم أذيبت تم خففت الى حجم 250 مل تمت معايرة حجم مقداره 50 مل من محلول العينة بعد تعديل قيمة pH فوجد أن حجم EDTA القياسي (0.049مول/لتر) الذي يكافئ حجم العينة يساوى 15.44 مل احسب النسبة المئوية للزنك في العينة

س12 . عينة من كبريتات الألومنيوم وزنها 0.373 جرام ذوبت بالماء المقطر ثم أكمل الحجم إلى 500 مل في دورق قياسي ثم حل 25 مل من هذه العينة عن طريق معايرتها مع محلول قياسي من EDTA تركيزه 0.02M مول/لتر وذلك بإضافة زيادة من محلول القياسي مقدارها 50 مل إلى محلول العينة وبعد نهاية عملية التحليل وجدان 21 مل من محلول كبريتات الماغنيسيوم (MgSO_4) مول/لتر تكافئ الفائض من EDTA (أي الجزء الغير متفاعل من EDTA المضاف للعينة)

1 . احسب التركيز بالميكرومول/1مل لاللومنيوم 2 . احسب النسبة المئوية لاللومنيوم في العينة

الباب السادس

التحليل الكمي الوزني

التحليل الكمي الوزني Gravmetric Analysis

6. 1. 1. تعريف التحليل الكمي الوزني:

يعتبر التحليل الكمي الوزني أحد وسائل التقدير الكمي لكمية العناصر أو المجموعة الذرية للمركبات الموجودة في عينة ما، ويعتمد التحليل الكمي الوزني على فصل أو عزل العناصر أو المجموعة الذرية (الشقوق الحمضية) المراد تقديرها أو أحد مركباته معلومة التركيب من عينة موزونة بدقة ، ويتم ذلك طبيعياً أو كيميائياً وتفضل الطريقة الكيميائية للفصل لأن عادة ما تحتوي العينة على عدة مواد وهذه المواد تعتبر شوائب فبللارق الكيميائية يمكن التخلص منها وتعتبر طريقة الترسيب من أفضل الطرق المتتبعة لفصل أو عزل مكونات العينة حيث يعامل محلول العينة الذي يحوي وزنة معلومة من العينة بكمية زائدة من المحلول المرسيب المناسب حتى تمام عملية الترسيب من ثم يرشح الراسب ويغسل ويجفف ويرمد وعن طريق حساب % في العينة ، يمكن حساب كمية العنصر أو المجموعة الذرية أو المركب في العينة.

6. 1. 2. عيوب التحليل الكمي الوزني

. تلوث الراسب:

يتم تلوث الراسب أثناء عملية التحليل الوزني بسبب ترسيب مواد غريبة مع الراسب المطلوب تحليله ويحدث ذلك عندما يتساوى تقريباً ثابت حاصل ذوبانية رواسب المواد الغريبة مع ثابت حاصل ذوبانية الراسب المطلوب تحليله؛ يحدث التلوث بسبب وجود الشوائب في الرواسب نتيجة للتربيب المشترك والترسيب المشترك يعد مشكلة من المشاكل المعقدة في التحليل الكمي الوزني.

. التبعثر:

أن عملية التبعثر هي عكس عملية التهضم وهي العملية التي تتكسر فيها الجسيمات الكبيرة للراسب التي تكون سهلة الترشيح إلى جسيمات صغيرة صعبة الترشيح وتحدث هذه العملية في الرواسب الغروية عند غسل الراسب بالماء العادي أو بمحلول الكتروليتي غير مناسب .

. الامتزاز:

إن ظاهرة الامتزاز هي إحدى المشاكل التي تسبب حدوث تلوث على سطح بلورات الراسب ويحدث ذلك في الغالب عند إضافة وفرة من أيونات مشتركة في المحلول خلال وبعد الترسيب لتحسين ذوبانية الراسب المطلوب تحليله حيث تجتمع هذه الأيونات على سطح جسيمات أو بلورات الراسب وت تكون عند طبقة من الأيونات الممتازة على الراسب وهذه الأيونات لها نفس الشحنة يطلق عليها الطبقة الممتازة الأولية أما الأيونات التي تحمل شحنة مخالفة فتتجذب نحو الأيونات الموجودة في الطبقة الممتازة الأولية وتشكل طبقة أخرى تسمى الطبقة الممتازة الثانوية، وبذلك تسبب هاتين الطبقتين حدوث تلوث في الراسب .

6. 2. ميكانيكية الترسيب:

أن الراسب المستعمل في التحليل الوزني يتكون بعمليتين ، حيث تتكون جسيمات أودقائق صغيرة جداً في العملية الأولى تسمى النوى وتنمو هذه النوى بالعملية الثانية لتكوين جسيمات أكبر ولا يمكن ملاحظة هذه النوى إلا بعد فترة زمنية تسمى فترة ظهور الراسب وهي الفترة الواقعة بين إضافة المرسب وظهور الراسب وتخالف هذه الفترة باختلاف الرواسب وتتراوح هذه الفترة إلى أجزاء من الثانية ككلوريد الفضة وإلى عدة دقائق كبريتات الباريوم ، ويعتمد نمو النوى التي تكوين الراسب على ذوبانية الراسب وعلى ظروف الترسيب ، فعندما تكون الذوبانية مناسبة (غير قليلة) يتكون عدد قليل من النوى، ويستهلك بعد ذلك معظم العامل المرسب في نمو هذه النوى بذلك يتشكل الراسب في صورة بلورات نقية وملائمة للترشيح ، أما عندما تكون ذوبانية الراسب قليلة جداً، يتكون عدد كبير من النوى مما يؤدي إلى تكون الراسب بتراكم هذه النوى ، وبذلك بعد الراسب المكون راسباً بلورياً ناعماً أو راسب غير بلوري

6. 2. شروط الترسيب الكمي:

- في الحقيقة ليست هناك ظروف مثالية تتناسب جميع عمليات الترسيب ولكن عموماً ينبغي مراعاة بعض الشروط الآتية:- ينبع أن يتم الترسيب من المحاليل المخففة، فهذا يبطئ تكون الراسب كما يعرقل من الترسيب المشترك لأيونات أخرى في محلول مما يؤدي للحصول على راسب أكثر نقاوة.
- . يتم الترسيب من المحاليل الساخنة لأن التسخين يقلل من عملية تشكيل الراسب إذ يقلل من درجة فوق التسبّع للمحلول مما يؤدي للحصول على بلورات من الراسب أكبر حجماً ويقلل من الميول للغروية.
- . يجب مزج محلول عن طريق الرج الثابت مما يساعد على نمو بلورات الراسب لتصبح مناسبة للترشيح.
- . يجب أن يضاف محلول المرسّب يبطئ (قطرة قطرة) مع التقليل المستمر وهذه بدوره يؤدي إلى نمو بلورات الراسب ويقلل من درجة فوق التسبّع ويقلل من عملية ادمصاص الراسب المتكون لأيونات الراسب.
- يتيح إتاحة فرصة كافية للرواسب لكي تتهضم، وتهضم الراسب يعني ترك الراسب في محلوله لفترة من (24) ساعة تقريباً في درجة حرارة الغرفة أعلى على الأقل (6 ساعات) في حمام مائي، وعملية التهضم تؤدي إلى تحول البلورات الدقيقة إلى بلورات أكبر مما يساعد في عملية الترشيح ، وكذلك التقليل إلى حد كبير من التلوث بالترسيب أو المشترك ، والتهضم بمعنى آخر هو ابقاء الراسب ب kontakt مع محلول الأصلي فترة من الزمن
- . يتم غسل الرواسب بواسطة محاليل الكتروليتية مخففة مناسبة ، والماء النقي في بعض الحالات يكون غير مرغوب فيه وسيأتي ذكر ذلك في عملية الغسيل.
- . للتأكد من اكتمال الترسيب نضيف بضع قطرات من المرسّب إلى محلول العينة الذي يحتوي الراسب وعدم حدوث أي تغير في محلول العينة أي (لا يتغير محلول العينة) يدل على اكتمال عملية الترسيب
- . يراعى أحياناً أن يتم الترسيب عند مدى مناسب من الرقم الهيدروجيني pH

6. 2. 3. خواص الراسب المناسب:

- . يجب أن تكون قابلية ذوبان الراسب قليلة بدرجة كبيرة بحيث تكون كمية المادة التي تذوب منه لا تؤثر على نتائج التحليل
- . يجب أن تكون بلورات أو جسيمات الراسب ذات حجم كبير ومناسب حتى نتمكن من ترشيحه
- . يجب أن لا يؤثر الراسب بعملية الغسيل وعليه يفضل أن يكون الراسب على هيئة بلورات أو جسيمات مكتملة النمو حتى يسهل غسلها ومساحة سطحها أقل ما يمكن حتى يقل ادمصاصها للشوائب
- . يجب أن تكون نسبة الشوائب في الراسب قليلة أو تكون شوائب قابلة للمعالجة البسيطة لخلص منها
- . يجب أن يكون الراسب ذو تركيب كيميائي معروف أو إمكانية تحويله بسهولة إلى مركب معروف تركيبه الكيميائي لأن الراسب هو الأساس في حساب النسبة المئوية للمكونات المواد المراد تقديرها في العينة
- . يجب أن يبقى الراسب مستقراً وثبتاً عند درجة حرارة التجفيف .

. حبأً أن تكون الصورة النهائية للراسب سهلة الوزن ولا تتأثر بالهواء الجوي (لا تمتصل بخار الماء و لا تتفاعل مع مكونات الهواء الجوي)

6. 3. 1. بعض العوامل التي تؤثر في عملية الترسيب:

1. درجة الحرارة

أن قيمة حاصل الإذابة تختلف باختلاف درجات الحرارة وعليه فإن ذوبانية الرواسب تتأثر باختلاف درجات الحرارة تبعاً لطبيعة الراسب فبعض الرواسب تذوب عند رفع درجة الحرارة إلى 100°C مثل كلوريد الرصاص كما يزداد ذوبان راسب كلوريد الفضة وكبريتات الباريوم عند درجة الحرارة 100°C مقارنة مع ذوبان هذه الرواسب عند درجة حرارة أقل من ذلك.

2. قيم ألاس الهيدروجيني (pH)

يعتبر ألاس الهيدروجيني من أهم العوامل التي تؤثر في عملية الترسيب، حيث يلعب ألاس الهيدروجيني دور كبير في قيم حاصل الأذابة للرواسب فرواسب هيدروكسيدات الفلزات تحتاج إلى وسط ترسيب لها قيم (pH) عالية حتى يكتمل ترسيب هذه الرواسب

3. الأيون المشترك

حيث يعرف الأيون المشترك بأنه أحد الأيونات التي تدخل في تركيب الراسب وقد وجد أن قابلية ذوبان الرواسب تقل بزيادة تركيز الأيون المشترك فمثلاً يتاسب ذوبان راسب يودات الباريوم تناضلاً عكسياً مع زيادة تركيز يودات البوتاسيوم (الأيون المشترك هو أيون اليودات)

4. المواد الالكترولية

يؤدي وجود المواد الالكترولية بتركيز عالي في وسط الترسيب إلى زيادة ذوبان الرواسب المكونة فمثلاً يزداد ذوبان راسب كبريتات الباريوم في وجود نترات البوتاسيوم بتركيز 0.02 مولاري.

6. 4. خطوات التحليل الكمي الوزني:

- الوزن الدقيق للعينة المطلوب تحليلها مع مراعاة تجفيف العينة بالتسخين في فرن التجفيف عند درجة حرارة 110°C وإذا كانت العينة تتأثر، عند هذه الدرجة يتم التجفيف في درجة حرارة الغرفة . إذابة العينة بعد وزنها بالمذيب المناسب لذوبانها .

. التخلص من المواد التي يمكن أن تؤدي إلى تداخل في التحليل بطريقة فصل مناسبة.

. ضبط ألاس الهيدروجيني pH لمحلول العينة حسب طريقة الترسيب .

. إضافة المرسيب على العينة.

. الترشيح (فصل الراسب عن المحلول).

. غسل الراسب.

. تجفيف أو حرق الراسب حسب طريقة الترسيب الملائمة من تم وزن الراسب.

. غسل الرواسب:

نظراً لأنه لا يمكن تجنب ادماصاص الشوائب على سطح الراسب تماماً ، ولأن معظم هذه الشوائب تكون

عادة غير متطايرة في درجات الحرارة التي تسخن عندها الرواسب فيما بعد إذاً فإنه من الضروري غسل الرواسب، لإزالة مثل هذه الشوائب ما أمكن كما يعمل سائل الغسيل على التقليل من ذوبانية الرواسب أو يعمل على منع الرواسب من التحول إلى الحالة الغروية غير المرغوب فيها

. الشروط الواجب توافرها في سائل الغسيل

. لا يتفاعل مع الراسب أو يذيبه أو يساهم جزئياً في تحوله إلى راسب غروي أو تؤثر بقاياه على الراسب عند تسخينه.

. أن يكون له القدرة على إذابة معظم الشوائب الأخرى في المحلول بسهولة.

. أن يكون سهل التطوير عند درجة الحرارة التي يجفف عندها الراسب.

. إذا كان الراسب قابلاً للتميؤ فإنه ينبغي لسائل الغسيل أن يقلل من درجة التميؤ.

وبشكل عام لا ينبغي استعمال الماء النقي كسائل غسل ما لم تكن على ثقة بأنه يذيب جزء من الراسب أو يسبب في تحول بعض الرواسب إلى الحالة الغروية.

واختيار سائل الغسيل يعتمد على خواص الراسب ويمكن أن نقسم محلاليل الغسيل إلى ثلاثة أنواع

. محلول يمنع حدوث تكون راسب غروي ينفذ خلال مسامات ورقة الترشيح كمحلول نترات الأمونيوم حيث يستعمل لغسل راسب هيدروكسيد الحديديك.

. محلول يخفض من ذوبانية الراسب مثل الكحولات

. محلول يمنع حدوث التحلل المائي لأملاح الحوامض والقواعد الضعيفة.

عملية الترشيح

تتم عملية الترشيح في التحليل الكمي الوزني لفصل الراسب عن المحلول الأصلي بواسطة أوراق الترشيح أو باستخدام بوائق الترشيح.

بعض أنواع أوراق الترشيج

في التحليل الكمي الوزني تستعمل أوراق ترشيج خاصة وهي التي يكون محتواها من الرماد قليل جداً حتى لا يؤثر على وزن الراسب بعد عملية التجفيف أو الترميد أو الحرق ويطلق عليها (أوراق الترشيج عديمة الرماد)

(Ashless filters) ومن أشهر هذه الأنواع الأوراق المعروفة باسم (واتمان) (WhatMan) والأخرى المعروفة باسم (شليتشيرند شول) (Schleicherand Schull) وتختلف مسامية أوراق الترشيج حتى تصلح لمختلف أنواع الرواسب

أوراق ترشيج دقيقة المسام

ويتم استعمالها للرواسب الدقيقة جداً (مثل السيليكا) وسرعة الترشيج فيها بطيئة إلى حد كبير ولهذا يقل استعمالها في العمل التحليلي اليومي وأوراق (واتمان) من هذا النوع هي التي تحمل الأرقام (42,542) أما شليشير وشيل (589) فرقم الأزرق أو الأحمر

متوسطة المسام

وستعمل للرواسب التي حجوم بلوراتها أو جسيماتها متوسطة أو صغيرة مثل (كبريتات الباريوم) وسرعة الترشيح في هذا النوع متوسطة مما يجعلها الأكثر استعمالاً لمعظم أنواع الرواسب (عدا الجيلاتينية) وأوراق واتمان من هذا النوع هي التي تحمل الأرقام (40 ، 540) أما شليشر وشيل فرقم (589) الشريط الأبيض . كبيرة المسام

وستعمل هذه الأوراق للرواسب ذات البلورات الكبيرة الجلاتينية مثل $_{3}(OH)Fe(OH)$ أو البلورات الكبيرة مثل فوسفات الأمونيوم والماغنيسيوم والسرعة كبيرة نسبياً في هذا النوع، وأوراق (هاتمان) من هذا النوع هي التي لها الأرقام (41 ، 54) أما شليشرشيل فرقم (589) الشريط الأسود . بوائق الترشيح:

وهي بوائق تستعمل في عملية ترشيح الرواسب وتصنع من الزجاج أو الخزف وهي أسرع من أوراق الترشيح وتجري فيها ترشيح معظم الرواسب البلورية والغروية أما الجلاتينية فلا يفضل ترشيحها عموماً خال البوائق لأنها تتلتصق بدرجة كبيرة بالقاع المسامي للبوتقة ويجري استخدام البوتقة المعروفة ببوتقة جوش GoochCrucible وهي تحتوي على طبقة من الاسيسitos المنقي ويمكن تحضيرها آنباً ويفضل الآن استعمال بوائق الترشيح التي تحتوي شريحة رقيقة مسامية دائمة أهمها:

Sintered Glass Crucible . البوتقة الزجاجية

تصنع عادة من الزجاج المقاوم للحرارة Pyrex) ويحل محلها قرص مسامي زجاجي وتختلف في درجة المسامية . ولها فمنها الدقيقة (F) والمتوسطة (M) والخشنة (C) وتحتمل درجة حرارة تصل إلى 200 ° م ، ولها فهي تستعمل للرواسب التي تحتاج تجفيف وليس ترميد أو تحميص . بويقة البورسلين:

تصنع من الخزف الصيني غير أنه يوجد داخلها (رقية بورسيلينية مسامية) وهي تصنع بشكل واسع وبدرجات مسامية متفاوتة وهي شائعة الاستعمال في درجات الحرارة المرتفعة نسبياً (أي أعلى من 250 ° C) مع مراعاة التسخين التدريجي ، ويتم تنظيف البوتقة عادة بمحلول منظف معين (حمض البنزويك) ولا ينبغي تنظيفها بالقلويات المركزة لأنها تتأثر بالقلوي

وعندما يتم تحضير الوسط المرشح المناسب (ورقة ترشيح أو البوتقة) فإننا نباشر عملية سكب السائل الرائق الموجود فرق الرابس خلال المرشح بحيث يجري ملاصقاً لساقي زجاجية ملامسة بحافة الكأس ، ويتم غسل الكأس بواسطة سائل الغسيل المناسب (20 - 50 مل) حتى يتم نقل الرابس بالكامل دون أن يتبقى أي شيء في الكأس ويتم تكرار عملية غسل الكأس عدة مرات حتى يصبح الرابس كله على المرشح وبعد أن يصبح كل الرابس على المرشح يتم غسله بواسطة سائل الغسيل على دفعات صغيرة حيث تتوزع المواد الغير مرغوب فيها المتبقية في الرابس في أرجاء سائل الغسيل المضاف وتتفصل معه.

لا يتم إضافة دفعات من سائل الغسيل أخرى إلا بعد أن تترشح دفعات السائل المضاف بالكامل للحصول على عملية غسيل ناجحة.

. عملية تسخين الراسب(تجفيف وترميم أو تحميص)

بعد عملية ترشيح الراسب وغسله ينبغي أن يسخن ويبرد ويوزن، ويتم التسخين لعدة أغراض منها:
إزالة الماء من الراسب.

إنّ إتاحة الفرصة لتطاير محلول الغسيل وأي شوائب أخرى قابلة للتطاير

في بعض الحالات فإن التسخين يؤدي إلى تحويل الراسب إلى مركب آخر أكثر ثباتاً وملائمة لعملية الوزن فمثلاً راسب أكسالات الكالسيوم CaC_2O_4 يمكن تحويله إما إلى كربونات كالسيوم أو أكسيد كالسيوم حتى يتم وزنه.

وبشكل عام ليس هناك حد حراري دقيق وفاصل بين التجفيف والتحميص ولكننا نصطلاح على القول (تجفيف) عند التسخين لدرجات أقل من 250°C مثل تجفيف كلوريد الفضة AgCl عند 130°C أو تحميص أو ترميم عند التسخين إلى أعلى من 250°C مثل تحميص راسب (فوسفات الأمونيوم والماغنيسيوم)

$(\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ عند حوالي 900°C فيتحلل معطياً بيروفوسفات الماغنيسيوم $(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)$.

وعملية التحميص أو الترميم تجري على الرواسب التي ترشح من خلال ورقة الترشيح وتتم عملية الترميم باستخدام بوائق من البليوروسلين ، ويجري تحميصها أولاً إلى وزن ثابت عند نفس درجة الحرارة التي يحمص عنها الراسب ، في هذا الوقت تكون ورقة الترشيح المحتوية على الراسب موضوعة في المجفف ثم تقوم بعد ذلك بنقل ورقة الترشيح من المجفف إلى البوتجة بعد وزنها ، ويتم نقل الورقة من طرفها السميكة ذو الثلث طبقات مع الحذر الشديد خشية تمزقها ونقوم بطيتها بحيث تحتوي الراسب تماماً وتوضع في البوتجة ، عند وضعها في البوتجة يتم نقلها إلى الفرن وتبدأ عملية الترميم برفع الحرارة تدريجياً وعند تمام طرد الرطوبة بزيادة الحرارة تدريجياً تبدأ عملية تفحم الورقة ، مع مراعاة ألا تلتهب الورقة، لذلك يجب عند وضع البوتجة وبها ورقة الترشيح التي تحتوي الراسب لا يسمح بفتح الفرن أبداً لأي سبب حتى تتأكد من احتراق كل الكربون ويستدل على ذلك بتوقف تصاعد الأبخرة من الفرن وبذلك يتم التفحم .

6. 5. 1. العمليات الحسابات في التحليل الكمي الوزني:

توجد بعض الرواسب التي يمكن وزنها بالدقة المطلوبة مثلاً كلوريد الفضة AgCl واستكمال الحسابات غير أن هذا ليس بالضروري فكثير ما تكون الصيغة الوزنية مخالفة لصيغة الترسيب ، فمثلاً الماغنيسيوم يتم ترسيبه على هيئة فوسفات الأمونيوم والماغنيسيوم $(\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ غير أن الصيغة الوزنية بعد التحميص تكون هي بيروفوسفات الماغنيسيوم $(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)$

ويلزم هنا لتبسيط الحسابات إيجاد وزن العنصر (أو الأيون أو الشق) المطلوب تقديره في الصيغة الوزنية النهائية . وهذا الوزن يساوي النسبة بين الوزن الذي للعنصر أو الوزن الجزيئي للشق أو الأيون والوزن الجزيئي المصبحة الوزنية النهائية (الصيغة الوزنية للراسب) مع مراعاة عدد ذرات العنصر أو الشق أو الأيون المراد تقديره في البسط والمقام وتعرف هذه النسبة بالعامل الوزني أو العامل الكيميائي، والجدول (6.1-1) يوضح حساب العامل الوزني لبعض العناصر والمركبات الكيميائية

$$\text{العامل الوزني} = \frac{\text{وزن الجزيء (أو الذري) للمادة المطلوب تكبيرها}}{\text{وزن الجزيء لل المادة المترسبة}}$$

وزن العنصر أو الشق أو الأيون = وزن الراسب × العامل الوزني

$$\text{النسبة المئوية} = \frac{\text{وزن الراسب} \times \text{عامل الوزني}}{\text{وزن العينة}} \times 100$$

$$\text{النسبة المئوية} = \frac{\text{وزن العنصر أو الشق أو الأيون}}{\text{وزن العينة}} \times 100$$

الجدول (1.6.5) يوضح كيفية حساب العامل الوزني لبعض المواد الكيميائية

العامل الوزني	الصيغة الوزنية النهائية (الصيغة الوزنية للراسب)	المادة المراد تقديرها (العنصر أو الشق أو الأيون)	العامل الوزني	الصيغة الوزنية النهائية (الصيغة الوزنية للراسب)	المادة المراد تقديرها (العنصر أو الشق أو الأيون)
$\frac{K}{KCl_4} =$	KCl ₄	K البوتاسيوم	$\frac{Cl}{AgCl} =$	AgCl	كلوريد Cl ⁻¹
$\frac{2 \times K_3PO_4}{3K_2PtCl_6} =$	K ₂ PtCl ₆	فوسفات البوتاسيوم	$\frac{SO_4}{BaSO_4} =$	BaSO ₄	الكرياتات SO ₄ ⁻²
$\frac{2I}{Hg_3(IO_6)_2} =$	Hg ₅ (IO ₆) ₂	(I) اليود	$\frac{2 \times Fe}{Fe_2O_3} =$	Fe ₂ O ₃	الحديد Fe
$\frac{2 \times Fe_3O_4}{3 \times Fe_2O_3} =$	Fe ₂ O ₃	أكسيد الحديد المغناطيسي Fe ₃ O ₄	$\frac{2 \times P}{Mg_2P_2O_7} =$	Mg ₂ P ₂ O ₇	الفوسفور P ⁺³

. أمثلة محلولة:

مثال (1) أحسب عدد جرامات الكلوريد الموجود في 0.204 جم من راسب كلوريد الفضة (AgCl)
الحل :

عدد الجرامات (وزن الكلوريد) = العامل الوزني × وزن الراسب.

$$\text{العامل الوزني للكلوريد (Cl)} = \frac{35.5}{143.34} = \frac{Cl^-}{AgCl} = 0.2476 \text{ جم}$$

$$\therefore \text{عدد الجرامات} = 0.204 \times 0.2476 = 0.0505 \text{ جم}$$

مثال 2. عينة من الفحم وزنها (2جم) تمت معالجتها كيميائياً بعوامل الترسيب المناسبة فتكون راسب من كرياتات الباريوم وزنه 0.084 جم أحسب النسبة المئوية للكبريت (S) في هذه العينة ؟
الحل :

$$\text{العامل الوزني للكبريت} = \frac{32}{233.426} = \frac{S}{BaSO_4} = 0.1370 \text{ جم}$$

وزن الكبريت (S) = المعامل الوزني × وزن الراسب

$$\therefore \text{وزن الكبريت (S)} = 0.084 \times 0.1370 = 0.0115 \text{ جم}$$

$$\% = \frac{Wt_{(s)}}{Wt_{(\text{Sample})}} \times 100$$

$$\therefore \% = \frac{0.0115}{2} \times 100 = 0.575 \%$$

مثال (3) أحسب النسبة المئوية للحديد في أحد خاماته الطبيعية التي تحوي على (Fe_3O_4) فإذا علمت أن وزن العينة من هذا الخام تزن (0.2824 جم) وعند معاملتها بطريقة الترسيب تعطي راسبًا على هيئة Fe_2O_3 وزنه (0.0917 جم) وكذلك أحسب النسبة المئوية له (Fe_3O_4) في عينة الخام

الحل :

أولاً. بالنسبة إلى Fe

$$\text{العامل الوزني } = \frac{2 \times 55.8}{159.6} = \frac{2 \times Fe}{Fe_2O_3}$$

$$\text{وزن } (Fe) = 0.0917 \times 0.6988 = 0.0640 \text{ جم}$$

$$\therefore \% (Fe) = \frac{0.0640}{0.2824} \times 100 = 22.66\%$$

ثانياً . بالنسبة إلى (Fe_3O_4)

$$\text{العامل الوزني } = \frac{2(231.4)}{3(159.6)} = \frac{2(Fe_3O_4)}{3Fe_2O_3}$$

$$\therefore \text{وزن } (Fe_3O_4) = 0.0917 \times 0.9665 = 0.0886 \text{ جم}$$

$$\therefore \% (Fe_3O_4) = \frac{0.0886}{0.2824} \times 100 = 31.37\%$$

مثال (4) سبيكة من الألومنيوم وزنها 0.3288 جرام تمت معالجتها كيميائياً بالعوامل الترسيب للأزمة وحصلنا منها على راسب من أكسيد الألومنيوم وزنه 0.1124 جرام أحسب النسبة المئوية للألومنيوم في هذه السبيكة ؟

الحل :

$$\text{العامل الوزني } (Al) = \frac{2 \times 27}{102} = \frac{2 \times Al}{Al_2O_3}$$

$$\therefore \text{وزن الألومنيوم } (Al) = 0.1124 \times 0.5294 = 0.0595 \text{ جم}$$

$$\therefore \% (Al) = \frac{0.0595}{0.3288} \times 100 = 18.096\%$$

(5) مثال

عينة غير نقية من الفوسفات (PO_4^{3-}) يزن (0.2711 جم) ورسبت الفوسفات على هيئة $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ فكان وزن الراسب (1.1682 جم) أحسب النسبة المئوية للفوسفور (P) و خامس أكسيد الفوسفور (P_2O_5) في العينة ؟

الحل :

أولاً. يتم حساب العامل الوزني لكلا من (P و P_2O_5)

$$\text{العامل الوزني لـ (P)} = \frac{30.97}{1876.25} \text{ جم}$$

$$\text{العامل الوزني لـ (}\text{P}_2\text{O}_5\text{)} = \frac{141.94}{2(1876.25)} = \frac{\text{P}_2\text{O}_5}{2(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3}$$

$$\therefore \text{وزن أيون (P) الفوسفور} = 1.168 \times 0.0165 \text{ جم}$$

$$\therefore \%(\text{P}) = \frac{0.01927}{0.2711} \times 100 = 7.1088\%$$

$$\therefore \text{وزن خامس أكسيد الفوسفور (}\text{P}_2\text{O}_5\text{)} = 1.168 \times 0.0378 \text{ جم}$$

$$\therefore \%(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{0.04415}{0.2711} \times 100 = 16.285\%$$

6. 6. 1. تطبيقات على التحليل الكمي الوزني:

أن تقنية التحليل الكمي الوزني هي من أكثر التقنيات اتساعاً في تطبيقات الكيمياء التحليلية ، فلقد تم تطوير طرق التقدير لجميع الأيونات السالبة والموجبة اللاعضوية والجسيمات المتعادلة مثل الماء وثاني أكسيد الكبريت وثاني أكسيد الكربون واليود وكذلك يمكن تقدير الكثير من المواد العضوية مثل سكر اللاكتوز في منتجات الحليب. يمكن تصنيف طرق التحليل الكمي الوزني على أساس أنواع العوامل المرتبطة على النحو التالي :

أ. عوامل الترسيب اللاعضوية:

إن هذه العوامل تؤدي إلى تكون أملاح ضعيفة الذوبان أو أكاسيد مائية بحيث إن الراسب المتكون يمكن وزنه أما على هيئة ملح مثل AgCl أو على هيئة أكسيد مثل Fe_2O_3 والجدول (2 . 6 . 6) يوضح بعض عوامل الترسيب اللاعضوية ، وفي الجدول (3 . 6 . 6) سوف نوضح معظم المرسبات الغيرعضوية لمعظم العناصر والراسب المتكون والصيغة الوزنية ومحلول الغسيل ودرجة الحرارة اللازمة لتجفيف أو ترميم الراسب

الجدول (2.6) عوامل الترسب اللاعضوية

الصيغة الكيميائية الوزنية للراسب	العامل المرسب	الأيون المطلوب تقديره
Fe_2O_3	الأمونيا	Fe^{+2}
HgS	كبريتيد الأمونيوم	Hg^{+2}
BaSO_4	حمض الكبريتات	Ba^{+2}
AgCl	نترات الفضة	Cl^{-1}
BaSO_4	كلوريد الباريوم	SO_4^{2-}
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	كلوريد الماغنيسيوم	PO_4^{3-}

الجدول (3.6) المرسبات الغيرعضوية لمعظم العناصر والراسب الم تكون ودرجة الحرارة اللازمة لتجفيفه والصيغة الوزنية

الصورة الوزنية للراسب	درجة حرارة اللازمة لتجفيف	محلول الغسيل	الراسب الم تكون	المرسيب	العنصر أو الأيون
AgCl	$150^\circ - 130^\circ$	مخفف HNO_3	AgCl	HCl	Ag
Al_2O_3	1200°	NH_4CL	$\text{Al}(\text{OH})_3$	NH_3	Al
BaSO_4	800°	مقطر H_2O	BaSO_4	H_2SO_4	Ba
-	$110^\circ - 100^\circ$	مقطر H_2O	BiOCl	KCl	Bi
$\text{AgBr}, \text{AgCl}, \text{AgI}$	110°	مخفف HNO_3	$\text{AgBr}, \text{AgCl}, \text{AgI}$	AgNO_3	$\text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$
CaO	950°	مقطر H_2O	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \text{ H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4$	Ca
CsptCl_6	100°	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CsptCl_6	H_2PtCl_6	Cs
PbClF	130°	مخفف HNO_3	PbCLF	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - \text{HCl}$	F
Fe_2O_3	1000°	مخفف HNO_3	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	NH_3	Fe
HgS	أقل من 100°	مخفف H_2O	Hg S	H_2S	Hg
K_2PtCl_6	أقل من 270°	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	K_2PtCl_6	H_2PtCl_6	K
KCLO_4	أقل من 650°	خلات الايثيل	KCLO_4	HClO_4	K
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1050°	NH_4NO_3	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NH_4HPO_4	Mg

$\text{NaZn}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]_3$	120°C	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{NaZn}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]_3$	$\text{NaZn}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]_3$	Na
MgP_2O_7	1050°C	NH_4NO_3	$\text{Mg NH}_4 \text{PO}_4$	$\text{MgSO}_4^-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	P
BaSO_4	800°C	مقطر H_2O	BaSO_4	BaCl_2	S
SnO_2	1100°C	مقطر H_2O	$\text{H}_2\text{O} \times \text{Sn O}_2$	HNO_3	Sn
PbSO_4	600°C	مقطر H_2O	PbSO_4	H_2SO_4	Pb
Rb_2ptCL_6	100°C	ALCohol	Rb_2ptCL_6	H_2ptCL_6	Rb
$\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1000°C	$\text{NH}_4 \text{NO}_3$	MH PO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	العناصر الانتقالية
$\text{MO}_2\text{ORM}_2\text{O}_3$	1000°C	مقطر H_2O	$\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \dots \text{M}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Zr-Hf Th-Sc

1. دونالد. ج. بيتريزيك وكلايد و فرانك

ب . عوامل الاختزال:

هذه العوامل لها القدرة على تحول المادة المراد تقديرها إلى شكلها العنصري حيث توزن على هذه الهيئة والجدول (4 . 6 . 6) يوضح بعض الأمثلة لذلك:

جدول (4 . 6 . 6) بعض عوامل الاختزال

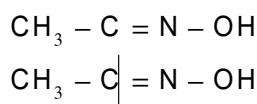
عوامل الاختزال	المادة المراد تقديرها
SO_2	Se ، Au
$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{NOH}$	Te
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Au
H_2	Re ، Ir
HCOOH	Pt
Ti Cl_2	Rh
Sn Cl_2	Hg
اختزال الالكتروني	Co & Ni & Zn & Ag & Sn & Sb & & Cd & Re & Bi In

ج . عوامل الترسيب العضوية:

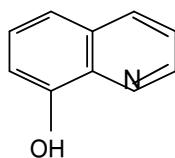
وجد أن الكثير من المركبات العضوية (مركبات تحتوي على كربون) مفيدة في ترسيب الأيونات اللاعضوية

وأن الكواشف الترسيبية العضوية هي نوعٌ من مركبات معقدة محدودة الذوبان في الماء . حيث تشكل هذه العوامل أو الكواشف مع الأيونات اللاعضوية مركبات غير أيونية تكون ذائبة في المذيبات العضوية، لذلك يمكن استعمالها لفصل الأيونات الفلزية عن بعضها بواسطة طرق الاستخلاص بالمذيب . وتعد هذه العوامل عوامل لتكوين معقدات ومن هذه العوامل العضوية:

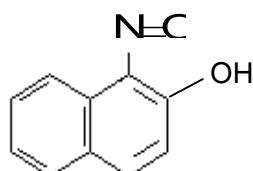
1 . ثائي مثيل جلايكسيم يعمل على ترسيب النيكل



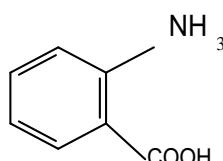
2 . هيدروكسي كوينولين، يستخدم لترسيب الماغنسيوم



3 . نتروزو 2 - نفلول، يستخدم لترسيب الكوبالت



4 . حمض الانترلنิก، ويستخدم لترسيب النحاس



د . عوامل تكوين الأملاح:

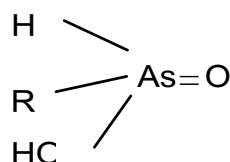
وهي عوامل كيميائية يمكنها تكوين روابس بلورية أيونية قليلة الذوبان في الماء بحيث تكون رابطة ايونية بين عامل الترسيب والمجموعة المترسبة مثل

1 . (بورون رباعي فنيل الصوديوم) الذى يستخدم لترسيب البوتاسيوم الأمونيوم.

2 . (بنزوين) الذى يستخدم لترسيب الكبريتات على هيئة

3 . (حامض أرسونية معوضة) حيث R تمثل فنيل أو بروبيل

وتكون هذه العوامل روابس شبيهة الأملاح مع بعض أيونات الفلزات مثل ($\text{Th}^{+4}, \text{Ti}^{+4}, \text{Zr}^{+4}, \text{Sn}^{+4}$)



. مزايا طرق الترسيب باستخدام عوامل الترسيب العضوية:

1 - تكون المرسبات العضوية انتقالية أو يمكن جعلها انتقالية عن طريق حجب المحلول أو تثبيت H^- المحلول

2 . تجفيف الرواسب بسهولة عند درجة حرارة أقل بقليل من 100°C وهناك بعض السواد .

3 - تكون الرواسب في الغالب غير أيونية في طبيعتها ولا تمتلك الشوائب بشدة والترسيب المشترك نتيجة الامتصاص قليلاً ما يسبب أخطاء وذلك لإمكانية غسل وتنظيف الرواسب بسهولة .

4 . تعطي الكميات القليلة من الأيونات المترسبة كميات كبيرة من الراسب ، وبؤدي هذا إلى تقليل الأخطاء النسبية التي يمكن أن تحدث خلال الوزن والتجفيف ونقل الراسب .

5 . تذوب الرواسب المحضرة باستخدام المرسبات العضوية في المذيبات العضوية .

. عيوب العامل الترسيب العضوية:

1 . تكون الرواسب لزجة دائماً لذلك تلتصق بشدة على جدران الأوعية الزجاجية وبذلك يصبح من الصعوبة نقلها من وعاء إلى آخر

2 . نسبة الشوائب في عوامل الترسيب العضوية عالية بعض الشئ ، ولا يمكن تحضير معظم هذه العوامل مثاليّاً ، كما تكون تتقىتها غير كاملة ، مما يؤدي إلى حدوث تفاعلات جانبية في بعض الأحيان .

3 - أن عوامل الترسيب العضوية نادراً ما تكون ذائبة في الماء غالباً ما تكون قليلة الذوبان في محلول الترسيب

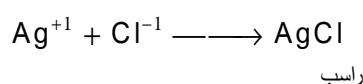
4 . أن الزيادة القليلة من الكاشف يمكن أن تسبب تلوث الراسب

6. 7. 1. تطبيقات عملية على التحليل الكمي الوزني:

(تجربة 1)

تقدير الكلوريد على هيئة كلوريد فضة:

يتم إذابة وزنة معلومة من العينة التي تحتوى أيونات الكلوريد في الماء ثم يضاف إلى محلول العينة المحمض بحمض HNO_3 المخفف زيادة من محلول نترات الفضة (العامل المرسّب) ، فيكون راسب من كلوريد الفضة كما هو موضح في معادلة التفاعل التالية



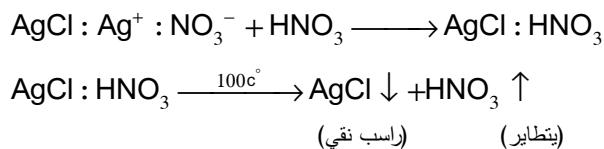
. الهدف من التجربة:

تعين كمية أيون الكلوريد في محلول عينة ما وذلك عن طريق حساب النسبة المئوية لأيون الكلوريد باستخدام محلول قياسي من نترات الفضة كمرسّب ويستحسن قبل إجراء التجربة العملية مراعاة الآتي:

1. ينبغي تحميض محلول العينة فيحمض نيتريك مخفف فهو يعمل على منع ترسّب بعض أملاح الفضة الأخرى غير المرغوب فيها ككاربونات الفضة AgCO_3 وفوسفات الفضة Ag_3PO_4 وهي أملاح تتربّس بدرجة كبيرة في الوسط المتعادل ، كما يعمل الحمض على تقليل ذوبانية راسب كلوريد الفضة ، وكذلك يعمل

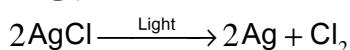
الحمض على الحصول على راسب من كلوريد الفضة AgCl ذو صفات مناسبة يمكن ترشيحه بسهولة.

2. يتربس كلوريد الفضة في البداية في حالة غروية ولذا فإن التسخين والتقطيب أو التحريك يساعدان على تخثر الراسب والحصول على جسيمات أكبر حجماً وهي المناسبة لعملية الترشيح .
3. لا يستعمل الماء النقي في عملية الغسيل بالنسبة لكلوريد الفضة حيث أنه يعمل على تحويل الراسب إلى راسب غروي ويمر جزء منه من خلال المرشح لذلك يفضل استعمال حمض النيترิก HNO_3 المخفف (1:1) لغسيل الراسب إذ بالإضافة إلى تقليل ذوبانية راسب AgCl فإن الحمض المخفف يحل محل نترات الفضة المدمصة على سطح الراسب وعند تجفيف الراسب يتطاير حمض النيتريك ويتبقى راسب كلوريد الفضة النقي .



4. يفضل استعمال البوثقة الزجاجية في الترشيح استعمال ذات المسام المتوسطة (M) أو الدقيقة (F) وإذا كانت البوثقة الزجاجية لديك مرقمة فتستعمل بوثقة الترشيح رقم (3) ، وليس هناك ما يدعو لاستخدام بوثقة البورسلين أو أوراق الترشيح فالحرارة اللازمة لتجفيف لن تتعدي 150°C ، كما أنه لا يجوز تحميص AgCl في ورقة الترشح إذ يتم اختزال أيونات الفضة بسهولة إلى فضة.

5. من المعروف أن كلوريد الفضة حساس للضوء حيث يتحلل إلى فضة وكلوريد حسب التفاعل الآتي



ويزداد معدل التحلل بالتعرض إلى ضوء الشمس المباشر، لذا يرجى اعلى أن تتم عملية الترسيب في ضوء خافت ما أمكن . وكذلك عند ترك الراسب يتهدّم لفترة زمنية فيجب وضعه في مكان مظلم .

الأدوات والمواد المطلوبة للتجربة:

عينة من ملح كلوريد الصوديوم غير نقية أو كلوريد البوتاسيوم غير النقية .

. حمض HNO_3 مخفف (1:1)

. محلول نترات الفضة N 0.1N

حمض HNO_3 تركيزه 0.015N (محلول غسيل)

خطوات التجربة:

- يتم تجفيف العينة عند درجة الحرارة $110^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$ في فرن التجفيف لمدة تتراوح من $\frac{1}{2}$ 2 ساعة.
- بعد تجفيف العينة زن بدقة وزنة من الملح الجاف على أن يكون الوزن من (0.2 . 0.3 جم) ، أوما يحتوي على 0.1 جم من ملح كلوريد الصوديوم أو البوتاسيوم ، في قارب وزن نظيف أو قنية وزن نظيفة.
- أنقل الملح الموزون إلى كأس سعة 150 مل،مزود بقضيب زجاجي ثم أضف إليه حوالي 150 مل ماء خالي من الأيونات وذوب الملح بالتحريك تم أضف إلى الكأس حوالي 1مل حمض HNO_3 المخفف (1:1)، على أن تتم هذه العملية في ضوء خافت أو مكان مظلم.

. يتم حساب حجم المرسوب من نترات الفضة اللازم إضافته للعينة لترسيب كل أيونات الكلوريد في العينة ويتم حساب هذا لحجم حسب وزن العينة كالتالي:

نفرض إن وزن العينة (0.2 جم)

فإن عدد مللي مكافئات العينة $(\text{NaCl}) = \text{عدد مللي مكافئات المرسوب}_{\text{AgNO}_3}$

$$\text{عدد مكافئات } (\text{NaCl}) = \frac{\text{الوزن بالجرام}}{\text{الوزن المكافئ الجرامي}}$$

عدد مللي مكافئات $\text{AgNO}_3 = \text{الحجم بالمل} \times \text{العياربة}$

$$\therefore \frac{W t_{\text{sample(Cl}^{-1})}}{E q. W t_{\text{sample(Cl}^{-1})}} = N \times V_{(\text{AgNO}_3)}$$

$$\therefore \frac{0.2}{\left(\frac{58.5}{1000} \right)} = 0.1 \times V_{(\text{AgNO}_3)}$$

$$\therefore V ml = 0.1 \times \frac{0.1}{0.0585} = 34.18 ml$$

. يتم إضافة هذا الحجم من نترات الفضة ببطء من التحريك المستمر لمحلول العينة البارد ، تم بعد ذلك يتم إضافة زيادة من حجم المرسوب تتراوح ما بين 5.10 مل تقريرًا للتأكد من عملية إتمام الترسيب . سخن الكأس بسرعة إلى قرب درجة الغليان مع استمرار التحريك لكي يتجمع الراسب في قاع الكأس ويبعد السائل فوق الراسب رائقاً.

. بعد الكأس عن الحرارة و اترك الراسب يستقر ، تم تأكيد من تمام الترسيب وذلك بإضافة قطرات من محلول AgNO_3 فإذا ظهر تعكير (سحابة من الراسب في محلول الرائق) يتم إضافة 5% أخرى من المرسوب AgNO_3 من التحريك تم ذع الراسب يستقر ، تم أجري اختبار نهاية الترسيب مرة أخرى حتى تتأكد من تمام الترسيب.

غطِ الكأس بزجاجة ساعة وضعه في مكان مظلم حتى يبرد ويحدث تهضم ونمو للراسب لمدة ساعة على الأقل أو ساعتين.

. خلال هذه الفترة حضر بوتقة الترشيح الزجاجية بتنظيفها وتجفيفها في الفرن عند درجة حرارة 130°C ثم تبرد في مجفف، ثم توزن تم نكرر التسخين والتبريد والوزن حتى نحصل على وزنة ثابت للبوتقة.

- تتم عملية الترشيح ويتجمع الراسب المتكون من AgCl في بوتقة الترشيح ويتم نقل بقايا الراسب بغسل الكأس بمحلول الغسيل (حمض HNO_3 0.015N) عدة مرات حتى يتم نقل الراسب بالكامل.

- يتم غسل الراسب من 2 - 3 مرات بواسطة حمض النيتريک المخفف (0.015N) هو في بوتقة الترشيج وذلك بإضافة دفعات صغيرة من الحمض حتى تزال كل آثار المرسوب من AgNO_3 .

ويتم التأكيد من ذلك بجمع 5ml من راشح الغسيل في أنبوبة اختبار وفحصه بإضافة قطرتين من حمض 0.1HCl عياري ، فإن لم يظهر راسب محسوس (يعني ظهور تعكير في الراشح) يكتفى بالغسيل .

. انقل البوثقة إلى فرن التجفيف وجفف عند درجة حرارة من 130°C لمناولة ساعة واحدة ثم برد في مجفف ثم زن البوثقة بدقة وسجل الوزن ، ثم أعد التسخين والتبريد في المجفف ، اعد عملية الوزن بدقة حتى ثبات الوزن .
الحسابات:

$$\text{العامل الوزني للكلوريد} = \frac{35.5}{143.337} \frac{\text{Cl}^{-1}}{\text{AgCl}} \text{ جم} = 0.2476$$

وزن أيون الكلوريد = وزن راسب AgCl \times العامل الوزني .

وزن الراسب = وزن البوثقة بها الراسب سالب وزن البوثقة فارغة

بما أن وزن أيون (Cl^{-1}) = وزن الراسب $\times 0.2476$

بذلك يمكن حساب النسبة المئوية للكلوريد (Cl^{-1})

$$\% = \frac{Wt_{(\text{Cl}^{-1})}}{Wt_{(\text{sample})}} \times 100$$

$$\% = \frac{Wt_{(\text{Cl}^{-1})}}{0.2} \times 100$$

تجربة (2)

تقدير الكبريتات (SO_4^{2-}) على هيئة كبريتات باريوم BaSO_4 تعتمد طريقة التقدير على الإضافة البطيئة لمحلول كلوريد الباريوم المخفف (العامل المرسب) إلى محلول الكبريتات الساخن (محلول العينة) والمحمض بحامض الهيدروكلوريك المخفف 0.05N ، ويتم تحميص محلول العينة للأسباب الآتية:

1- لمنع ترسيب أملاح الباريوم الأخرى كالكرومات والكرتونات والفوسفات لأنها أملاح تترب في الوسط المتعادل بدرجة كبيرة

2. الوسط الحمضي يساهم في الحصول على دقائق كبيرة من الراسب مناسبة لعملية الترشيح

3. الوسط الحمضي يساهم في الحصول على دقائق من الراسب أكثر نقاوة
الهدف من التجربة:

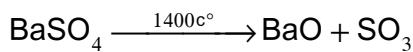
تعيين النسبة المئوية لأيون الكبريتات في محلول عينة تحتوي على الكبريتات ، حيث تستعمل هذه التجربة في تعيين تركيز أيون الكبريتات في التربة والمياه
ملحوظات يجب الإلمام بها قبل إجراء التجربة

يراعي أن يكون محلول العينة ساخن أي تجرى عملية الترسيب قريباً من درجة الغليان لمحلول العينة . لأن التسخين بدوره يقلل من درجة فوق التتبُّع النسبية وبالتالي يساعد في الحصول على الراسب الأفضل للترشيح

- يجب ترك الراسب لكي يتهدّم لفترة لأن كبريتات الباريوم تترب بشكل جسيمات صغيرة، وفترة التهدّم ت العمل على تحول هذه الجسيمات إلى بلورات كبيرة و المناسبة للترشيح

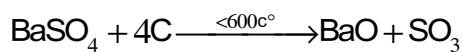
يستخدم الماء المقطر الدافئ في عملية غسيل الراسب

. لا ينبغي تحميص كبريتات الباريوم إلى درجات حرارة مرتفعة جداً إذ أنها تحلّ عند 1400°C



لذلك عى أن يكون التحميص النهائي عند $600\text{ }^\circ\text{C}$

يسهل اخزال BaSO_4 كبريتات الباريوم بواسطة كربون ورقة الترشيح في درجة حرارة أعلى من $600\text{ }^\circ\text{C}$.



لذا تستخدم بوائق البورسلين في الترشيح أو أوراق في ترشيح عديمة الرماد (Ashless) مع مراعاة التسخين التدريجي دون السماح لورقة الترشيج بالاشتعال، إذ يجب أن تتفحم وتحترق دون التهاب ويمكن إجراء عملية التفكك لكبريتيد الباريوم المتكون الغير مرغوب فيه وذلك بتبريد الراسب بعد الحرق ثم إضافة بعض قطرات من حمض الكبريتات المخفف (10:1) ثم إعادة التسخين بلطف حتى يتم طرد الحمض الزائد في التفاعل على هيئة أبخرة



. الأدوات والممواد المطلوبة للتجربة:

. ملح كبريتات البوتاسيوم أو الصوديوم

. حمض الهيدروكلوريك المركز

. محلول كلوريد الباريوم (العامل المرسب) (%10)

. حمض كبريتيك مخفف (10:1)

. محلول نترات الفضة المخفف

. خطوات التجربة:

- يتم تجفيف العينة المحتوية على الكبريتات لمدة ساعة عند $110\text{ }^\circ\text{C}$ ثم زن بدقة حوالي 0.3 جم من العينة

(كبريتات بوتاسيوم أو كبريتات صوديوم) في كأس سعة 400 مل مزود بقضيب زجاجي وزجاجة ساعة

. يتم إضافة 1 مل من حمض الهيدروكلوريك المركز ثم تخفف محتويات الكأس بحوالي 200 مل ماء مقطر .

ثم تسخن محتويات الكأس حتى قرب درجة الغليان.

. يتم حساب الحجم اللازم لإتمام عملية الترسيب من العامل المرسب كلوريد الباريوم 10%

إذا افترضنا أن العينة هي Na_2SO_4 النقية

تركيز العامل المرسب كلوريد الباريوم 0.2M أو (10%)

إذا عدد ملي مولات Na_2SO_4 = عدد ملي مولات كلوريد الباريوم

$$\therefore M \times V_{(\text{BaCl}_2)} = \frac{W t_{(\text{NaSO}_4)}}{\text{Mol. W t}_{(\text{NaSO}_4)}}$$

$$\therefore 0.2 \times V_{(\text{BaCl})} = \frac{0.3}{\left(\frac{142.048}{1000} \right)}$$

$$\therefore V \text{ml} = \frac{0.3}{0.2 \times 0.142048} = 10.55 \text{ml}$$

- يتم إضافة الحجم المحسوب من المرسب (كلوريد الباريوم) إلى محلول العينة الساخن ببطئ مع التقليب المستمر، وتضاف زيادة من المرسب حوالي 10% بالإضافة للحجم السابق وذلك لضمان ترسيب كل أيونات الكبريتات في العينة

. يتم تغطية الكأس بزجاجة ساعة ثم نسخن بهدوء ولمدة نصف ساعة وثم يترك الراسب جانباً يستقر، ثم يتم فحص السائل الرائق لمعرفة اكتمال الترسيب ويتم ذلك بإضافة بعض قطرات من محلول كلوريد الباريوم فإذا تكون راسب أو ظهر تعكير في محلول ، يتم إضافة زيادة من كلوريد الباريوم ببطء إلى محلول الراسب وهذه الزيادة حوالي (5مل من BaCl_2) ، دع الراسب يستقر كالسابق ثم افحص مرة ثانية وأعد هذه العملية حتى يتم التأكد من اكتمال الترسيب.

. بعد التأكيد من اكتمال الترسيب يترك الراسب لينهض لمدة يوم كامل وذلك من أجل الحصول على راسب دفائقه كبيرة الحجم وسهولة الترشيح .

- يتم ترشيح الراسب خلال ورقة الترشيح عديمة الرماد من نوع هوتمان رقم (4 أو 40) حيث يتم سكب محلول الرائق أولاً خلال ورقة الترشيح ، ويتم فحص الراشح بإضافة قطرات من BaCl_2 ، للتأكد مرة أخرى من اكتمال عملية الترسيب اغسل الراسب في الكأس بالماء المقطر الدافئ مع التقلب ثلاثة مرات ثم يتم نقل الراسب إلى ورقة الترشيح ، ويتم استعمال القصيبي الزجاجي لإزاحة كل الراسب من الكأس والبقايا الملتصقة بجدار الكأس

- قم بغسل الراسب وهو على ورقة الترشيح بدفعات من الماء المقطر الدافئ ودع كل دفعه تمر من خلال ورقة الترشيح قبل إضافة الدفعه الأخرى وعدد مرات الغسيل تتراوح ما بين (3 . 5مرات)

. يتم اختبار جودة الغسيل وذلك بإضافة قطرات من AgNO_3 إلى قليل من الراشح المتحصل عليه بعد عملية الغسيل فإذا لم يحدث تعكير اعتبر الراسب نظيفاً

قم بطلي ورقة الترشيح بحيث تحتوي الراسب وامسح بها داخل القمع إذا كان هناك راسب على حافات القمع تكون قد زحف أثناء عملية الترشيح .

. تنقل ورقة الترشيح إلى بوتقة الحرق أو الترميد بدقة ، والتي تكون قد سبق تسخينها إلى درجة الاحمرار، من ثم تبريدها في مجفف ثم وزنها بدقة .

. قم بترميد ورقة الترشيح أولاً ببطء (تدريجياً) في فرن الترميد مع مراعاة عدم أشتعال الورقة ، وبعد أن ينتهي إحتراق الكربون أرفع درجة الحرارة حتى (800°C) درجة الحرارة اللازمة لترميد كبريتات الباريوم حتى نحصل على رماد أبيض وفترة الترميد تستغرق حوالي ساعة تقريباً

. بعد الحصول على الرماد (كبريتات الباريوم) برد البوتقة في مجفف، ثم زن البوتقة وبها الرماد، وأعد عملية الوزن عدة مرات حتى الحصول على وزن ثابت .

. الحسابات:

وزن الراسب=وزن البوتقة وبها الراسب سالب وزن البوتقة فارغة

$$\text{العامل الوزني لـ } (\text{SO}_4^{2-}) = \frac{96}{233.36} = \frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Da SO}_4}$$

وزن أيون (SO_4^{2-}) = العامل الوزني × وزن الراسب = 0.41138×0.41138

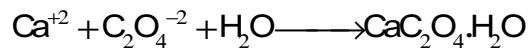
$$\therefore \% \text{SO}_4^{2-} = \frac{\text{Wt}_{(\text{SO}_4^{2-})}}{\text{Wt}_{(\text{sample})}} \times 100$$

تجربة (3)

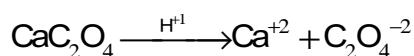
تقدير الكالسيوم على هيئة أكزالات الكالسيوم:

يرسب الكالسيوم على هيئة أكزالات الكالسيوم عند معاملة محلول العينة الساخن المحمض بحمض الهيدروكلوريك بواسطة عامل الترسيب (أكزالات الكالسيوم أو حمض الأكزاليك)

ويعادل محلول الناتج مع هيدروكسيد الأمونيوم



قابلية ذوبان $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6.7ملجم/لتر) في الماء عند درجة حرارة 25°C وتبليغ الذوبانية (14.0ملجم/لتر) عند درجة حرارة 95°C ، أما عند استخدام محليل متعادلة وتحتوي على أكزالات الأمونيوم فقابلية الذوبان تكون أقل بكثير من قابلية الذوبان السابقة ، ولهذا السبب يستخدم محلول مخفف من محل أكزالات الأمونيوم (0.1%) كمحلول غسيل لراسب أكزالات الكالسيوم في التقدير الكمي الوزني للكالسيوم فإذا حدث وزاد تركيز أيون الهيدروجين في المحلول فإنه يؤدي إلى زيادة قابلية ذوبان راسب أكزالات الكالسيوم نتيجة لزوال أيون الأكزالات من المحلول بسبب تحوله إلى أيون (البالي أكزالات HC_2O_4^-) وإلى حمض أكزاليك ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ، عندما يكون الوسط حمضي عالي



وقد يعامل راسب أكزالات الكالسيوم قبل الوزن بإحدى الطرق التالية:

1. تجفيف أكزالات الكالسيوم $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ عند درجة حرارة 110°C وزنه بهذه الصورة

إلا أن هذه الطريقة غير مفضلة

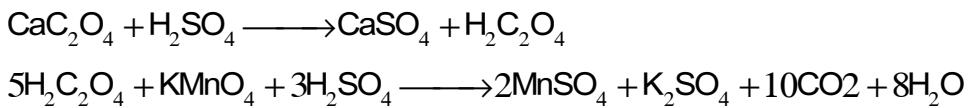
2. يتم حرق راسب أكزالات الكالسيوم عند درجة حرارة $500^{\circ}\text{C} - 520^{\circ}\text{C}$ أواقل من ذلك بقليل

حيث تتحول الأكزالات إلى كربونات الكالسيوم

3. معاملة راسب أكزالات الكالسيوم بواسطة حمض الكبريتيك H_2SO_4 ثم يتم وزن كبريتات الكالسيوم الناتجة من التفاعل بعد طرد كمية الحمض ($H_2C_2O_4$) الزائد

$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + H_2C_2O_4$$

4. يتم معاملة الراسب من أكزالات الكالسيوم بواسطة حمض (H_2SO_4) الكبريتيك ثم معایرة حمض الأكزالات الناتج مع محلول قياسي من برمجانات البوتاسيوم



5. حرق الراسب أو تسخينه عند درجة حرارة يمكن تحويله إلى أكسيد كالسيوم (CaO)، وهذه الطريقة أكثر الطرق استخداماً

. الأدوات والمعدات المطلوبة للتجربة:

. ملح كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$)

. حمض هيدروكلوريك 1:1

. دليل الميثيل البرتقالي .

. محلول أكزالات الأمونيوم (العامل المرسّب) تركيزه (4%) أو (0.04M)

. محلول أكزالات الأمونيوم (0.1%) محلول الغسيل .

. محلول مخفف من نترات الفضة .

. محلول الأمونيا (1:1)

. خطوات التجربة:

. زن بدقة 0.4 جم من ملح العينة كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ المجففة عند درجة حرارة 110°C لـ 130°C لمدة ساعة ، ثم انقل هذه الوزنة إلى دورق صغير وأضف اليه (10مل) من الماء المقطر و(5مل) من حمض HCl (1:1)

. رج الخليط جيداً حتى يذوب الملح ، ثم سخن محلول بلطف إلى أن يغلي لمدة من 3.5 دقائق وذلك لطرد غاز CO_2

. انقل محتويات الدورق كمياً إلى كأس حجمه (400مل) مزود بقضيب زجاجي ثم خفف محتويات الكأس إلى (200مل) بالماء المقطر

. أضف إلى الكأس قطرات من دليل الميثيل البرتقالي ثم سخن محلول حتى درجة الغليان

. يتم حساب حجم المرسّب $[NH_4]_2C_2O_4 \cdot H_2O$] اللازم لترسيب كل الكالسيوم في العينة .

عدد ملي مولات المرسّب $[NH_4]_2C_2O_4 \cdot H_2O$] = عدد ملي مولات $(CaCO_3)$ العينة

$$\therefore M \times V_{((NH_4)_2CO_4 \cdot H_2O)} = \frac{W t_{(CaCO_3)}}{Molar W t_{(CaCO_3)}}$$

$$\therefore 0.04 \times V_{((NH_4)_2CO_4 \cdot H_2O)} = \frac{0.4}{\left(\frac{100}{1000}\right)}$$

$$\therefore V ml = \frac{0.4}{0.04 \times 0.1} = 100 ml$$

يتم إضافة هذا الحجم وهو ساخن إلى محلول العينة الساخن ببطء مع التقليل ، ثم يضاف محلول الأمونيا المخف (1:1) إلى الكأس على شكل قطرات حتى يصبح محلول متعادلاً أي (يتغير لون محلول من الأحمر إلى الأصفر)

دع الخليط يركد لمدة ساعة على الأقل فوق لهب ضعيف دون أن يغلي ، وبعد أن يستقر الراسب في قاع الكأس تماماً أفحص محلول الرائق فوق الراسب للتأكد من تمام عملية الترسيب بإضافة قطرات من المرسب (محلول أكزالات الأمونيوم)

صب السائل الرائق خلال بودقة الترشيح الموزونة سابقاً بدقة ثم أنقل الراسب إلى البوقة ويتم نقل الدقائق الملتصقة بالكأس بمساعدة الساق الزجاجية أو القصيبة الزجاجية

اغسل الراسب خمس مرات على الأقل بمحلول بارد ومخف جداً من أكزالات الامونيوم (0.1%) ، وللتتأكد من زوال أيون الكلور يتم فحص الراشح المتحصل عليه من عملية الغسيل بإضافة قطرات من فترات الفضة المخف فإذا لم يحدث تعكير تكون عملية الغسيل ناجحة

. الحسابات:

يتم وزن الراسب النهائي المتحصل عليه على ثلاثة هيئات:

1. الوزن على هيئة أوكزالات الكالسيوم:

في هذه الحالة يتم تجفيف البوقة مع الراسب في فرن تجفيف عند درجة حرارة تتراوح ما بين (100°C - 115°C) لمدة ساعة واحدة ثم تبريد البوقة في مجفف ثم توزن بدقة ويتم إعادة التسخين والتبريد حتى الحصول على وزن ثابت ، مع ملاحظة عدم تعرض البوقة إلى الهواء أثناء الوزن وذلك لميل الأكزالات الكالسيوم الشديد إلى امتصاص الرطوبة

$$\text{العامل الوزني في حالة أكزالات الكالسيوم} = \frac{\text{Ca}}{\text{CaCO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{40}{146}$$

$$\text{وزن أيون الكالسيوم (Ca}^{+2}) = \text{وزن الراسب} \times 0.2739$$

$$\% (\text{Ca}^{+2}) = \frac{W t_{(\text{Ca}^{+2})}}{W t_{(\text{sample})}} \times 100 = \frac{W t_{(\text{Ca}^{+2})}}{0.4} \times 100$$

2. الوزن على هيئة كربونات كالسيوم:

يتم نقل البوتجة مع الراسب إلى فرن الترميد ويتم حرقها عند درجة حرارة $(25 \pm 500)^\circ\text{C}$ لمدة ساعتين ثم تبرد في مجفف ثم توزن بدقة.

$$\text{العامل الوزني في حالة كربونات الكالسيوم} = \frac{\frac{40}{100}}{\text{CaCO}_3} = 0.4 \text{ جم}$$

$$\text{وزن أيون الكالسيوم } (\text{Ca}^{+2}) = \text{وزن الراسب} \times 0.4$$

$$\therefore \%(\text{Ca}^{+2}) = \frac{\text{Wt}_{(\text{Ca}^{+2})}}{\text{Wt}_{(\text{sample})}} \times 100 = \frac{\text{Wt}_{(\text{Ca}^{+2})}}{0.4} \times 100$$

3. الوزن على هيئة أكسيد الكالسيوم:

يتم نقل البوتجة مع الراسب إلى فرن الترميد ويتم ترميد أو تحميض الراسب عند درجة حرارة $(1200)^\circ\text{C}$ لمدة ساعة ثم انقل البوتجة إلى مجفف يحتوي على حمض كبريتيك (H_2SO_4) مركز أو قطبان من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) لمدة دقيقة فقط ثم زتها بدقة.

$$\text{العامل الوزني في حالة أكسيد الكالسيوم} = \frac{\frac{40}{56}}{\text{CaO}} = 0.7142 \text{ جم}$$

$$\text{وزن أيون الكالسيوم } (\text{Ca}^{+2}) = \text{وزن الراسب} \times 0.7142$$

$$\therefore \%(\text{Ca}^{+2}) = \frac{\text{Wt}_{(\text{Ca}^{+2})}}{\text{Wt}_{(\text{sample})}} \times 100 = \frac{\text{Wt}_{(\text{Ca}^{+2})}}{0.4} \times 100$$

تجربة (4) :

تقدير الحديد على هيئة أكسيد الحديديك:

يمكن تقدير الحديد بترسيبيه على هيئة أكسيد الحديديك المتميّز $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O})$ وبعد الترسيب والترشيح والغسل يتم حرق الراسب عند درجة حرارة معينة فيتحول الراسب إلى أكسيد الحديديك اللامائي (Fe_2O_3) وهي الصورة النهائية التي يقدر الحديد على أساسها، إن الراسب المتكون من $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O})$ جيلاتيني يحتوي على عدد لا محدود من جزيئات الماء وهذا الراسب قليل الذوبان في الماء ويعتبرهذا الراسب من رواسب التحليل الكمي الوزني التي لها قابلية ذوبان قليلة ، ونظراً لما لأيون الحديديك من خاصية تكون معقدة مع عدد من المواد مثل حمض السيتريك . وحمض الترتريك . ومع بعض الأيونات مثل(الفلوريد ، الأكريلات ، السيانيد ، الفوسفات) ، لذلك فإن وجود أي من هذه المواد سيمعن ترسيب أيون الحديديك جزئياً أو كلياً على هيئة أكسيد متميّز، إن عملية تكوين المعقد مع الحديد تعتبر من عيوب طريقة ترسيب الحديد على هيئة أكسيد الحديديك و لا يتم ترسيب الحديد على هيئة أكسيد متميّز بصورة كاملة ما لم تكون جميع أيونات الحديد في محلول العينة على صورة حديديك ، أما إذا كان هناك جزء من أيونات الحديدوز فالخطوة الأولى في عملية الترسيب أكسدة أيونات الحديدوز إلى أيونات الحديديك وذلك بإضافة (ماء البروم أو

إضافة حمض النيتريك) ثم تبدأ عملية الترسيب.

. الهدف من التجربة:

تقدير كمية الحديد الكلي في محلول عينة ما أو في أحدى خاماته بطريقة الترسيب على هيئه أكسيد الحديديك باستخدام محلول المونيا المخفف كعامل ترسيب أدوات والممواد المطلوبة للتجربة:

- . عينة تحتوي على الحديد كبريتات الحديدوز والأمونيوم ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
[$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$] (شب الحديد)
- . حمض الهيدروكلوريك المخفف (1:1)
- . حمض النيتريك المركز
- . محلول سيانيد البوتاسيوم الحديديك
- . محلول الأمونيا المخفف (1:1) (المحلول المرسب)
محلول نترات الأمونيوم (%) 1

. خطوات التجربة:

- يستعمل في هذه التجربة ملح مور أو شب الحديد فعند استخدام ملح مور يجب أن يتم تأكيد الحديدوز إلى حديديك بواسطة حمض النيتريك المركز.
- زن بدقة حوالي 0.65 جم من ملح مور وانقله إلى كأس سعة 400 مل مزود بقسيب زجاجي وزجاجة ساعة بغطاء ذوب هذه الوزنة في 50 مل ماء مقطر + 10 مل حمض هيدروكلوريك مخفف (1:1).
- سخن محلول حتى درجة الغليان ثم أضاف من 1.2 مل حمض HNO_3 مركز قطرة قطرة واستمر في عملية الغليان للمحلول حتى يصبح لون محلول أصفر رائقاً، ثم تأكد من اكتمال تأكيد الحديدوز إلى حديديك، ويتم ذلك بسحب قطرة من محلول ثم يضاف إليها 1 مل ماء مقطر في أنبوبة اختبار، ويتم سحب قطرة من محلول الموجودة في أنبوبة الاختبار ويتم إرجاع الباقى إلى محتويات الكأس، أما بالنسبة لقطرة المتبقية يضاف إليها قطرات من محلول سيانيد الأمونيوم والحدديك، فإذا ظهر لون أزرق باهت هذا دليل على وجود أيون حديدوز بذلك يتم إضافة كمية أكبر من حمض HNO_3 المركز فإذا لم يظهر لون أزرق هذا يعني أن كل الحديدوز تأكيد إلى حديديك.

- خفف محتويات الكأس بالماء المقطر إلى حوالي 200 مل ثم سخن محلول حتى درجة الغليان .
- يتم إضافة محلول الأمونيا المخفف (1:1) النقي ، وتنتمي الإضافة ببطء مع التحريك المستمر حتى تحصل زيادة خفيفة من الأمونيا ويمكن معرفتها من رائحة الأمونيا المنبعثة من محلول الكأس، ثم أغلي محتويات الكأس لمدة دقيقة واحدة

. أترك الراسب يستقر في قاع الكأس ويصبح محلول فوق الراسب رائق وعديم اللون وخالي من أي تعكير، علماً بأن وجود (اللون الأصفر يدل على عدم اكتمال الترسيب) بعد أن يستقر الراسب يتم سكب محلول الرائق خلال ورقة الترشيح عديمة الرماد ويتبقى الراسب في الكأس، ثم إضافة 100 مل من محلول نترات الأمونيوم المخفف (1%) الساخن إلى الكأس المحتوي على الراسب

. رج الكأس جيداً ثم دع الراسب يستقر ثم أسكب محلول خلال ورقة الترشيح وأعد هذه العملية من 3 - 4 مرات لكي يتم غسيل الراسب (بهذه الطريقة تتم عملية الغسيل).

. يتم نقل الراسب خلال ورقة الترشيح ويجب جمع أي دقائق من الراسب إذا كانت ملتصقة بالكأس أو ملتصقة بالقضيب الزجاجي ويتم تنظيف بقایا الكأس والقضيب الزجاجي بواسطة الماء المقطر الساخن.

. يتم غسل الراسب وهو على ورقة الترشيح عدة مرات بواسطة محلول الغسيل (محلول نترات الأمونيوم المخفف) حتى تزول آثار أيونات الكلور ويتم التأكد من ذلك بأستخدام محلول نترات الفضة التي تضاف إلى راشح الغسيل فإذا لم يحدث تعكير تكون عملية الغسيل جيدة وناجحة.

. يتم تجهيز جفنة الحرق المصنوعة من الخزف وذلك بحرقها حتى درجة الأحمرار ولمدة ربع ساعة ثم تبرد في مجفف لمدة نصف ساعة ثم توزن بدقة ويسجل وزنها.

. يتم نقل ورقة الترشيح إلى الجفنة بدقة ويتم تجفيفها بصورة تدريجية حتى الجفاف التام ثم يتم ترميدها عند درجة حرارة حوالي 600°C حتى التفحم مع ملاحظة (عدم اشتعال ورقة الترشيح)، وكذلك يجب حرق الكربون الناتج على أقل درجة حرارة في وجود وفرة من الهواء الطلق وذلك لمنع اخترال أوكسيد الحديديك، بعد عملية الترميد يتم تبريد الجفنة في مجفف لمدة نصف ساعة ثم زن الجفنة بدقة وأعد عملية الحرق والتبريد والوزن حتى الحصول على وزن ثابت.

الحسابات:

$$\text{العامل الوزني} = \frac{2(55.9)}{159.8} = \frac{2 \times (\text{Fe})}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0.6996 \text{ جم}$$

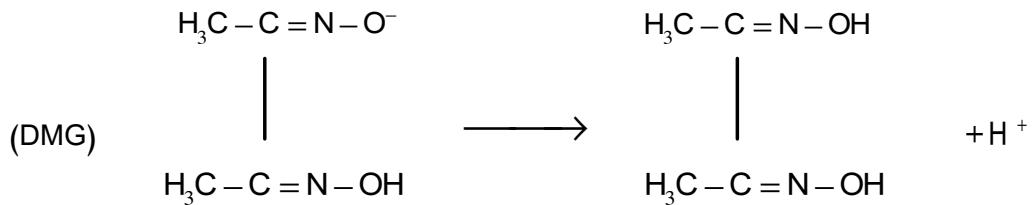
$$\text{وزن أيون الحديد (Fe)} = \text{وزن الراسب} \times 0.6996$$

$$\%(\text{Fe}) = \frac{\text{Wt}_{(\text{Fe})}}{\text{Wt}_{(\text{sample})}} \times 100 = \frac{\text{Wt}_{(\text{Fe})}}{0.65} \times 100$$

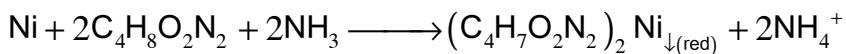
تجربة (5)

تقدير النيكل على هيئة معقد ثنائي مثيل جلايوكسيم (DMG) يعتبر ثنائي مثيل جلايوكسيم من أقدم المرسيبات العضوية المعروفة ومع ذلك فهو لا يزال من احسنها لأنه حمض عضوي ضعيف قليل الذوبان في الماء فيعطي أيوناً واحداً من الهيدروجين عند تأينه.

$$(\text{CH}_3\text{C}=\text{NOH})_2$$



ويذوب هذا المرسب كذلك في الكحول لذا يستخدم محلول الكحولي بصورة خاصة لترسيب كل من النيكل والبلاديوم (Ni & Pd) كمياً فالنيكل يتربس كمياً في محلاليل قاعدية بهيدروكسيد الأمونيوم بينما يتربس البلاديوم في محلاليل حامضية تحتوي على 5% من حمض HCl أن عملية ترسب النيكل تتم عندما يتحدد النيكل مع جزئين من ثنائي جلايكسيم ويتحرر أيونين من الهيدروجين ليتعادلان مع الزيادة من هيدروكسيد الأمونيوم ، ويكون راسب أحمر من معقد النيكل مع ثنائي مثيل جلايكسيم قليل الذوبان في الماء، ويمكن تجفيفه عند درجة حرارة (120°C)



. الأدوات والممواد المطلوبة للتجربة:

. عينة تحتوي على النيكل (كبريتات النيكل)

. تحمض هيدروكلوريك مخفف (1:1)

. محلول ثنائي مثيل جلايكسيم في الكحول

. محلول الأمونيا المخفف

. خطوات التجربة:

. زن بدقة 0.3 جم من كبريتات النيكل الأمونيوم النقي وأنقلها كمياً إلى كأس حجمه 400 مل يحتوي قضيب زجاجي وزجاجة ساعة كغطاء ، وذوب هذه الوزنة في قليل من الماء المقطر ثم أضف إليه 5مل من حمض الهيدروكلوريك (1:1) ، وأكمل الحجم بالماء المقطر إلى 200 مل .

. سخن محلول إلى حوالي (70°C) ثم أضف زيادة من محلول المرسب ثنائي مثيل جلايكسيم (حوالي 35.35 مل) ، ثم أضف قطرات من محلول الأمونيا المخفف مع التحريك المستمر إلى أن يتم الترسيب ، وتبقى زيادة طفيفة من الأمونيا يتم الاستدلال عليها من رائحة المونيا المنبعثة من محلول .

. دع الراسب يركد في الكأس فوق حمام بخاري لمدة نصف ساعة ثم أفحص محلول للتأكد من إكمال الترسيب ويتم ذلك بعد أن يخفف الراسب الأحمر، يؤخذ 1 مل من محلول المرسب بالماصة ثم أدخل نهاية الماصة إلى محلول خلال الراسب ثم دع محلول يخرج من الماصة فإذا تكون راسب جديد خلال محلول يتم إضافة (5مل من المرسب) ، مع الحذر الشديد من دخول جزء

- من الراسب خلال الماخصة وعند سحب الماخصة يتم غسل من علق بها من الراسب داخل الكأس .
 يترك الراسب يستقر لمدة ساعة ويرد المحلول في نفس الوقت وينبغي أن يكون المحلول رائق
 وعديم اللون ، الأوجب الكشف عن اكتمال الترسيب مرة أخرى .
- يتم ترشيح المحلول البارد خلال جفنة كوج أوجفنة زجاج مسامي (هي المفضلة) مسخنة مسبقا
 عند درجة حرارة تتراوح ما بين (110°C - 120°C) لمدة دقيقة ومبردة في مجفف وموزونة بدقة
 يتم غسل الراسب بواسطة الماء المقطر البارد إلى أن تزول أيونات الكلور تماماً (ويتم التأكد من
 ذلك بفحص الراشح بمحلول نترات الفضة)
 تجفف البوثقة أو الجفنة عند درجة حرارة (110°C - 120°C) في فرن تجفيف لمدة
 45 دقيقة ثم تبرد في مجفف ثم توزن بدقة ويتم تكرار التسخين والتبريد والوزن
 حتى الحصول على وزن ثابت

الحسابات:

$$\text{العامل الوزني للنيكل (Ni)} = \frac{58.71}{288.71} = 0.2033 \text{ جم}$$

$$\text{وزن أيون (Ni) النikel} = \text{وزن الراسب}_2 \times \text{Ni (DMG)}$$

$$\%(\text{Ni}) = \frac{\text{Wt}_{(\text{Ni})}}{\text{Wt}_{(\text{sample})}} \times 100 = \frac{\text{Wt}_{(\text{Ni})}}{0.3} \times 100$$

أسئلة على باب السادس

س1/عرف الاتي:

- 1 . التحليل الكمي الوزني
- 2 . التهضم
- 3 . الامتاز
- 4 . التبخر

س2/ تكلم عن الاتي:

- 1 . ميكانيكية الترسيب
- 2 . غسيل الرواسب
- 3 . تجفيف الرواسب
- 4 . الترشيح

س3/ما هي الشروط الواجب مراعاتها عند تقدير ايون الكلوريد في صورة كلوريد فضة في التحليل الكمي الوزني

س4/ عدد طرق التحليل الكمي الوزني مع شرح احدى هذه الطرق بالتفصيل.

س5/ علل لما ياتي:

1 . لا يتم تحميص كبريتات الباريوم الى درجات الحرارة العالية عند تقدير الكبريتات على صورة كبريتات الباريوم

2 . تجراً عملية ترسيب الكبريتات من الماحاليل الساخنة

3 . يستخدم محلول اكزالات الامونيوم (1%) ك محلول غسيل لراسب اكزالات الكالسيوم

4 . يتم اضافة ماء البروم او حمض النيتريك الى محلول العينة عند ترسيب الحديد على هيئة اكسيد الحديديك

5 .يفضل ان تتم عملية ترسيب ايون الكلورايد عندما يرسب على هيئة كلوريد فضة في مكان مظلم

6 .لا يستعمل الماء النقي في غسيل راسب كلوريد الفضة
س/ وزنة مقدارها 5.95 جم من خليط يحتوي على $\text{AlCl}_3 \& \text{FeCl}_3$ تمت معالجتها كيميائياً بطريقة الترسيب فتم تحول هذه الكلوريدات في الخليط إلى أكسيد مائية وجفف بالحرق على هيئة Fe_2O_3 و Al_2O_3 فكان وزن خليط الأكسيد 2.62 جم أحسب النسبة المئوية لكل من الحديد Fe و Al الألومنيوم ؟

س/ تمت اذابة عينة من خامات الخارصين تزن 1.000 جم وتم ترسيب الخارصين على هيئة فوسفات وزن على هيئة $(\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7)$ وكان وزن $(\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7)$ هو 0.6611 جم أحسب النسبة المئوية للخارصين في العينة ؟

س/ أديبت عينة من الحديد تزن 0.2010 جرام وبعد تأكسد الحديد الثنائي في النموذج إلى حديد ثلاثي رسب الحديد الثلاثي في العينة على هيئة هيدروكسيد الحديديك $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ورشح الراسب وإحرق في درجة حرارة 1000°C فتحول إلى Fe_2O_3 وتم وزنه فوجد وزنه 0.1106 جم أحسب النسبة المئوية للحديد في العينة.

س/ إذا كان العامل الوزني لتحليل معين يساوي 0.3427 جم في الحالتين التاليتين:
كل 0.01 جم من الراسب = 1% من المادة المطلوب تحليلها.
النسبة المئوية تساوي ضعف وزن الراسب.
فما هو وزن العينة في كل حالة من الحالات السابقة ؟

س/ كم ملتر من محلول كلوريد الباريوم (يحتوي على $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 90 جم في واحد لتر) يجب إضافته لترسيب الكبريتات (SO_4^{2-}) على هيئة كبريتات باريوم BaSO_4 من محلول عينة تحتوي على 10 جم من $(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ كبريتات الصوديوم المائية

س/ عند تحليل عينة من الفلدسبار الذي يزن 0.5 جم وجد أن وزن خليط كلوريدات الصوديوم والبوتاسيوم يساوي 0.118 جم وعند معامله هذه العينة بمحلول نترات الفضة يعطي 0.2451 جم من كلوريد الفضة أحسب النسبة المئوية لكلا من $(\text{K}_2\text{O} \& \text{Na}_2\text{O})$

س/ أحسب النسبة المئوية للفلور (F) في عينة من فلوريد ذائب وزنه 1.205 جرام إذا أعطى راسباً من فلوريد الكالسيوم وزنه 0.4953 جم

س/ لديك عينة غير نقية من ملح مور أشرح الخطوات التي تتبعها لتعيين النسبة المئوية للحديد في هذا الملح

الملاحقات

ثوابت التفكك لبعض الأحماض عند (25 ° م)

$(pK_a = -\log K_a)$ قيمة	K_a ثابت التفكك	الرمز الكيميائي	اسم الحمض	ت
4.76	$K = 1.75 \times 10^{-5}$	CH_3COOH	حمض الخليلك	1
6.4	$K_1 = 4.3 \times 10^{-7}$	H_2CO_3	حمض الكربونيك	2
10.3	$K_2 = 4.8 \times 10^{-11}$			
2.1	$K_1 = 7.5 \times 10^{-3}$	H_3PO_4	حمض الفوسفوريك	3
7.2	$K_2 = 6.2 \times 10^{-6}$			
12.3	$K_3 = 4.8 \times 10^{-13}$			
2.0	$K_1 = 1.0 \times 10^{-2}$	H_4Y	حمض اثنين ثنائي امين رباعي حمض	4
2.7	$K_2 = 2.16 \times 10^{-3}$		الخليلك EDTA	
6.2	$K_3 = 5.8 \times 10^{-7}$			
10.3	$K_4 = 4.6 \times 10^{-11}$			
3.17	$K = 6.75 \times 10^{-4}$	HF	حمض الهيدروفلوريك	5
أقل من صفر	أكبر من 10	$\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4^-$ HNO_3, HBr	حمض (الهيدروكلوريك – الكبريتيك – النيتريك الهيدروبروميك)	6

ثوابث التفكك لبعض القواعد عند (25 ° م)

النوع	اسم القاعدة	الرمز الكيميائي	ثوابث التفكك K_a	قيمة $(pK_b = -\log K_b)$
الامونيا	NH_3	$K = 1.78 \times 10^{-5}$	$K_b = 4.74$	
هيدروكسيل امين	NH_2OH	$K = 9.1 \times 10^{-9}$	$K_b = 8.04$	
ميثاتلي امين	CH_3NH_2	$K = 4.4 \times 10^{-4}$	$K_b = 3.35$	
إيثايل امين	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$K = 4.6 \times 10^{-4}$	$K_b = 3.33$	
هيدروكسيد المنجنيز	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$K = 1.6 \times 10^{-13}$	$K_b = 12.79$	
هيدروكسيد الالومنيوم	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$K = 1.6 \times 10^{-33}$	$K_b = 32.79$	
هيدروكسيد الحديديك	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$K = 1 \times 10^{-36}$	$K_b = 36$	
اليوريا	NH_2CONH_2	$K = 1.4 \times 10^{-14}$	$K_b = 13.85$	
هيدروكسيد البوتاسيوم	KOH		أقل من صفر	
هيدروكسيد الصوديوم	NaOH		أكبر من 10	
هيدروكسيد الباريوم	$\text{Ba}(\text{OH})_2$			11

حضير محليل قياسية لبعض المواد الكيميائية الشائعة للاستخدام في التحليل الكمي الحجمي

المادة	الرمز الكيميائي	الوزن الجزيئي	تحضير 1 مولارى من المادة في لتر	تحضير 0.1 مولارى من المادة في 1 لتر
كربونات صوديوم	Na_2CO_3	106	يتم ادابة 106 جم من المادة في الماء مقطرة تم اكمال الحجم الى 1 لتر حتى العلامه	يتم ادابة 106 جم من المادة في 1000 مل مقطر
بيكربونات صوديوم	NaHCO_3	84	يتم ادابة 84 جرام من المادة في الماء المقطر تم اكمال الحجم الى 1 لتر حتى العلامه	يتم ادابة 8.4 جم من الماء في 1000 ماء مقطر
هيدروكسيد صوديوم	NaOH	40	يتم ادابة 40 جرام من المادة في الماء مقطرة تم اكمال الحجم الى 1 لتر حتى العلامه	يتم ادابة 106 جم من المادة في 1000 مل مقطر
كلوريد صوديوم	NaCl	58.5	يتم ادابة 84 جرام من المادة في الماء المقطر تم اكمال الحجم الى 1 لتر حتى العلامه	يتم ادابة 4.0 جم من الماء في 1000 ماء مقطر
كلوريد بوتاسيوم	KCl	74.56	يتم ادابة 74.56 جرام من المادة في الماء مقطرة تم اكمال الحجم الى 1 لتر حتى العلامه	يتم ادابة 5.85 جم من المادة في 1000 مل مقطر
هيدروكسيد بوتاسيوم	KOH	56.1	يتم ادابة 56.1 جرام من المادة في الماء المقطر تم اكمال الحجم الى 1 لتر حتى العلامه	يتم ادابة 55.61 جم من الماء في 1000 ماء مقطر
كرومات البوتاسيوم	KCrO_4	194.20	يتم ادابة 194.2 جرام من المادة في الماء مقطرة تم اكمال الحجم الى 1 لتر حتى العلامه	يتم ادابة 1.942 جم من المادة في 1000 مل مقطر
تاني كرومات البوتاسيوم	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	294.19	يتم ادابة 294.19 جرام من المادة في الماء المقطر تم اكمال الحجم الى 1 لتر حتى العلامه	يتم ادابة 2.9419 جم من الماء في 1000 ماء مقطر
نترات الفضة	AgNO_3	169.87	يتم ادابة 169.87 جرام من المادة في الماء مقطرة	يتم ادابة 6.987 جم من

المادة في 1000 مل مقطر	تم اكمال الحجم الى 1 لتر حتى العلامه			
يتم ادابه 1.5804 جم من الماء في 1000 ماء مقطر	يتم ادابه 158.04 جرام من المادة في الماء المقطر تم اكمال الحجم الى 1لتر حتى العلامه	158.04	KMnO ₄	برمنجانات البوتاسيوم
يتم ادابه 106 جم من المادة في 1000 مل مقطر	يتم ادابه 106 جرام من المادة في الماء مقطرة تم اكمال الحجم الى 1 لتر حتى العلامه	166.01	KI	بوديد البوتاسيوم
يتم ادابه 2.14 جم من الماء في 1000 ماء مقطر	يتم ادابه 214 جرام من المادة في الماء المقطر تم اكمال الحجم الى 1لتر حتى العلامه	214	KIO ₃	بودات البوتاسيوم
يتم ادابه 1.2607 جم من المادة في 1000 مل مقطر	يتم ادابه 126.07 جرام من المادة في الماء مقطرة تم اكمال الحجم الى 1 لتر حتى العلامه	126.07	H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	حمض الاكريليك

بعض الخواص الكيميائية والفيزيائية للاحماض والقواعد المركزية لاحماض والقواعد المركزة والمطلوب لتحضير 1مولاري في حجم 1لتر

اسم الحمض أو القاعدة المركزة	الرمز الكيميائي	الوزن الجزيئي g/mol	المولارية (M)	العياريه (N)	الكثافة (d)	النسبة المئويه %	الحجم المطلوب لتحضير محلول M في 1 لتر
حمض الخليك	CH ₃ COOH	60.05	17.4	17.4	1.06	99.7	575مل في 1000 ماء مقطر
حمض الهيدروكلوريك	HCl	36.5	11.63	11.63	1.18	36	83.3مل في 1000 ماء مقطر
حمض النيتريك	HNO ₃	63	16	16	1.41	70.0	62.5مل في 1000 ماء مقطر
حمض الكبريتيك	H ₂ SO ₄	98.08	18	36	1.84	96	55.5مل في 1000 ماء مقطر
حمض الفوسفوريك	H ₃ PO ₄	98.00	14.7	44	1.69	98.00	68.02مل في 1000 ماء مقطر
هيدروكسيد الامونيوم	NH ₄ OH	35.05	7.4	7.4	0.90	29.0	135مل في 1000 ماء مقطر

بعض التحويلات لوحدات التركيز المولاري

$1\text{mol/L} \times 10^3 \times 2 = \text{mmol/2L}$	$1\text{mol/L} \times 10^3 = \text{mmol/L}$
$\frac{1\text{mol/L} \times 10^3}{4} = \text{mmol/0.25L}$	$\frac{1\text{mol/L} \times 10^3}{2} = \text{mmol/0.5L}$
$\frac{1\text{mol/L} \times 10^3}{20} = \text{mmol/0.05L}$	$\frac{1\text{mol/L} \times 10^3}{10} = \text{mmol/0.1L}$
$\frac{1\text{mol/L} \times 10^3}{50} = \text{mmol/0.02L}$	$\frac{1\text{mol/L} \times 10^3}{40} = \text{mmol/0.025L}$
$\frac{1\text{mol/L} \times 10^3}{200} = \text{mmol/0.005L}$	$\frac{1\text{mol/L} \times 10^3}{100} = \text{mmol/0.01L}$
$\frac{1\text{mol/L} \times 10^3}{2000} = \text{mmol/0.0005L}$	$\frac{1\text{mol/L} \times 10^3}{1000} = \text{mmol/0.001L}$
$\text{g/L} \times 10^3 = \text{mg/L....(ppm)}$	$\text{mg/L} \times 10^3 = \mu\text{g/L}$
$\frac{\mu\text{g/L}}{1000} = \mu\text{g/1ml....(ppm)}$	$\mu\text{g/L} \times 10^3 = \text{ng/L}$

بعض الوحدات الأخرى التي يعبر بها عن التركيز

$\text{ppt} =$	$\text{g/kg} = \text{mg/g} =$	$\text{g/L} = \text{mg/ml} =$	ml/L
$\text{ppm} =$	$\text{mg/kg} = \mu\text{g/g} =$	$\text{mg/L} = \mu\text{g/ml} =$	$\mu\text{l/L}$
$\text{ppb} =$	$\mu\text{g/kg} = \text{ng/g} =$	$\mu\text{g/L} = \text{ng/ml} =$	nL/L

بعض التحويلات لوحدات الحجم

$1\mu\text{L} = 1 \times 10^{-6}\text{L}$	$1\text{L} = 1000\text{ml}$	$0.5\text{L} = 500\text{ml}$
$1\mu\text{L} = 1 \times 10^{-3}\text{ml}$	$1\text{L} = 1000\text{cm}^3$	$0.25\text{L} = 250\text{ml}$
$1\mu\text{L} = 1 \times 10^{-5}\text{dL}$	$1\text{L} = 10^6\mu\text{L}$	$0.1\text{L} = 100\text{ml}$
$1\text{ml} = 1 \times 10^{-2}\text{dL}$	$1\text{L} = 10\text{dL}$	$0.05\text{L} = 50\text{ml}$
$1\text{ml} = 1 \times 10^{-3}\mu\text{L}$	$1\text{ml} = 10^3\mu\text{L}$	$0.025\text{L} = 25\text{ml}$
$1\text{cm}^3 = 1\text{ml}$	$1\text{dL} = 100\text{ml}$	$0.01\text{L} = 20\text{ml}$
$1\text{dcm}^3 = 1\text{L}$	$1\text{dL} = 10^5\mu\text{L}$	$0.001\text{L} = 10\text{ml}$
-	-	$0.005\text{L} = 5\text{ml}$

المراجع

المراجع العربية:

1. نزار فؤاد جاد الله وعقاب العزام وعبدالمجيد الشاعر وعرسان المنسي (1994م): الكيمياء التحليلية (عملي) دار المستقبل للنشر والتوزيع . الأردن.

2. جيمس برادي وجبار دهيو مستون: الكيمياء العامة. المبادئ والبنية(الجزء الاول) . ترجمة. سلستان عيسى سعسع ومأمون عيسى طبي (1990م). مركز الكتب الأردني . الأردن.

3 . سمير مصطفى المدنى (1993م): أساسيات الكيمياء العامة. النشر العلمي والمطبع . جامعة الملك سعود . المملكة العربية السعودية.

4 . دونالد. ح. بيترزيك وكلايد وفرانك: الكيمياء التحليلية . ترجمة. عبدالمطلب جابر وسليمان سعسع (1984م) نشرات مجمع اللغة العربية الأردني . الأردن

5 . مويد قاسم العجاجي وثابت سعيد الغبشه: اسس الكيمياء التحليلية (الطبعة الاولى) مديرية دار الكتب للطباعة والنشر. جامعة الموصل . العراق

6 . قاسم كامل محمد وعبدالسلام علي ميهوب (1988م): الكيمياء المعملية. الدار العربية للكتاب .

7. أحمد فوزي يوسف (1993): أجهزة وطرق تحليل التربة والمياه. النشر العلمي والمطبع . جامعة الملك سعود . المملكة العربية السعودية.

8 . جمال محفوض وعصام القلق (الطبعة الاولى) : الكيمياء التحليلية. جامعة دمشق . سوريا

- 9 . سمير مصطفى المدنى (1993م): أساسيات الكيمياء العامة. النشر العلمي والمطبع .
جامعة الملك سعود . المملكة العربية السعودية
- 10 . محمد يمن سمرة و خليل محمود طبيل (1998م): مبادئ الكيمياء التحليلية. منشورات
جامعة عمر المختار . البيضاء . ليبية
- 11 . سعد الدين زيان و محمود زيد و محمد طلعت شفيق (الطبعة الأولى): الكيمياء التحليلية.
دار المطبوعات الجديدة . الاسكندرية . مصر
- 12 . عبد العزيز رمضان (1976م): مبادئ الكيمياء التحليلية . منشورات جامعة حلب .
حلب . سوريا
- 13 . فريديريك لونجو: الكيمياء العامة . ترجمة . مروان كمال وعادل جرار وبحبي الزwoo
وسليمان سعسع وعدنان أبوصالح(1981م): مجمع اللغة العربية الأردني . الأردن

المراجع الأجنبية:

- 1-Keenan.Kleinfelter.Wood (1980):General College Chemistry (Sixth Edition)
- 2-Gary D.Christian (1977):Analytical Chemistry (2nd Edition)
- 3-W.H.freeman and Company (1970):The freeman library of laboratory
separates in chmeistry..printed in the united states Americ
- 4-D.D.perrin;W.L.F.Armarego and Dawn.R.perrin (1980):Purification
of laboratory chemicals (2ad Edition)..printed in Great Britain by
A.wheaton &Co.ltd.Exeter
- 5-Richarde.Wainerdi,P.E.phD (1970):Analytical chemistry in space
(First dition)..Printed in Great britain by watmoughs limited,Idle,
bradford;and london
- 6-F.W.Fifield and D.Kealey (1983):Analytical chemistry (2nd Edition)..printed
in Great Britain by ball and bain ltd.Glasgow

7-Gar.D.Christian (1980):Analytical chemistry (3nd Edition)..printed in the
United States America

تم بعون الله وحمده