جامعة حماة
كلية الصيدلة
السنة الثانية

المحاضرة السادسة في الكيمياء التحليلية الصيدلانية 1

د. شهامة عدي

الكيمياء التحليلية (1) – د. شهامة عدي

معايرات أملاح الحموض الضعيفة أو الأسس الضعيفة

الكيمياء التحليلية
(1) – د. شهامة عدي

معايرة سيانيد الصوديوم بحمض قوي:

الكيمياء التحليلية الحجمية (1) د. شهامة عدي

مثال:

ارسم منحني معايرة 50mL من سيانيد الصوديوم (NaCN) تركيزه 0.1N (0.1M) بمحلول قياسي من حمض كلور الماء تركيزه 0.1N (0.1M) في الحالات الآتية:

١- قبل أي إضافة (قبل بداية المعايرة).

٢- عند إضافة (10, 25, 49.9)mL من حمض كلور الماء.

٣- عند نقطة التكافؤ.

٤- بعد نقطة التكافؤ بـ (0.01, 1.0, 5.0)mL.

مع العلم أن: $K_a = 2.1 \times 10^{-9}$

الحل:

في البداية نقوم بحساب الحجم اللازم من حمض كلور الماء اللازم للوصول إلى نقطة التكافؤ وفق العلاقة الآتية:

$$N_{NaCN}(eq/L).V_{NaCN}(mL) = N_{HCl}(eq/L).V_{HCl}(mL)$$

$$0.1 \times 50 = 0.1 \times V_{HCl} \Longrightarrow V_{HCl} = 50mL$$

نحسب قيم pH المحلول في المراحل الآتية:

١ – قبل بداية المعايرة:

لا يوجد سوى الملح الذي يتمتع بصفات قلوية، وذلك لأنه ناتج عن حمض ضعيف وأساس قوي، فالشرجبة غير فعالة بروتولوتياً، أما الشرسبة فهي فعالة بروتوليتياً وهي أساس مرافق لحمض ضعيف (HCN) فهي قادرة على ضم بروتون وبالتالي تحرير أيونات الهيدروكسيل التي تعطي الصفات القلوية لهذا المحلول.

$$CN^- + H_2O \underset{\leftarrow}{\rightarrow} HCN + OH^-$$

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (1) – د. نهاد قدي

وتكون قيمة pH عائدة لهذا الملح وتعطى بالعلاقة الآتية:

$$pH = 7 + {}^{1}/_{2}\,(pK_a + logC_s)$$

$$pK_a = -logK_a = -\log\left(2.1 \times 10^{-9}\right) = 8.68$$

$$C_s = [NaCN] = 0.1N = 0.1M$$

$$pH = 7 + {}^{1}/_{2}\,(8.68 + log0.1)$$

$$pH = 10.84$$

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (1) - د. سهامة عدي

٢- عند إضافة 10.0mL من HCl:

يبدأ التفاعل الآتي:

$$NaCN + HCl \underset{\leftarrow}{\rightarrow} NaCl + HCN$$

عند إضافة الحمض إلى الملح يتناقص تركيز الملح التي تشكل مع الكمّية غير المتفاعلة من الملح محلولاً واقياً من حمضٍ ضعيف HCN مع ملحه $NaCN$، كما يتشكل ملح كلوريد الصوديوم (ليس له أي تأثير على قيمةً pH المحلول لأنه ناتج عن حمض قوي وأساس قوي).

وبالتالي فإن قيمة pH تعطى بالعلاقة:

$$pH = pK_{a_1} + log\frac{C_s}{C_a}$$

الكيمياء التحليلية الكمية (1) – د. شهامة عدي

يتم حساب تركيز كل من الملح المتبقي والحمض المتشكل في هذه المرحلة كما يأتي:

$$C_s = \frac{(N.V)_{NaCN} - (N.V)_{HCl}}{V_{total}}$$

$$C_s = \frac{(50 \times 0.1) - (10.0 \times 0.1)}{60} = \frac{4}{60} M$$

$$C_a = \frac{(N.V)_{HCl}}{V_{total}}$$

$$C_a = \frac{10.0 \times 0.1}{60} = \frac{1}{60} M$$

$$pH = 8.68 + log \frac{4}{1}$$

$$pH = 9.28$$

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (1) - د. شهامة عدي

عند إضافة 25.0mL من HCl:

$$C_s = \frac{(N.V)_{NaCN} - (N.V)_{HCl}}{V_{total}}$$

$$C_s = \frac{(50 \times 0.1) - (25.0 \times 0.1)}{75} = \frac{2.5}{75} M$$

$$C_a = \frac{(N.V)_{HCl}}{V_{total}}$$

$$C_a = \frac{25.0 \times 0.1}{75} = \frac{2.5}{75} M$$

$$pH = 8.68 + log \frac{2.5}{2.5}$$

$$pH = 8.68$$

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (1) د. شهامة عدي

عند إضافة 49.9mL من HCl:

$$C_s = \frac{(N.V)_{NaCN} - (N.V)_{HCl}}{V_{total}}$$

$$C_s = \frac{(50 \times 0.1) - (49.9 \times 0.1)}{99.9} = \frac{0.01}{99.9} M$$

$$C_a = \frac{(N.V)_{HCl}}{V_{total}}$$

$$C_a = \frac{49.9 \times 0.1}{99.9} = \frac{4.99}{99.9} M$$

$$pH = 8.68 + log \frac{0.01}{4.99}$$

$$pH = 5.98$$

الكيمياء التحليلية (1) - د. شهامة عدي

٣- عند نقطة التكافؤ : (أي عند إضافة 50mL من HCl)

يتشكل كمية مكافئة من الحمض الضعيف (HCN)، وتعطى قيمة pH محلول حمض ضعيف بالعلاقة الآتية:

$$pH = {}^{1}/_{2}\,(pK_a - logC_a)$$

$$C_a = \frac{(N.V)_{NaCN}}{V_{total}} = \frac{50 \times 0.1}{100} = 0.05M$$

$$pH = {}^{1}/_{2}\,(8.68 - log0.05)$$

$$pH = 4.99$$

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (١) - د. شهامة عدي

٤- بعد نقطة التكافؤ بـ 0. 1mL من HCl (أي عند إضافة 50. 1mL من HCl):

يحتوي المحلول بعد تجاوز نقطة التكافؤ على كمية فائضة من الحمض القوي الذي يفرض خواصه في المزيج وبالتالي:

$$pH = -logC_a$$

$$C_a = \frac{(N.V)_{HCl} - (N.V)_{HCN}}{V_{total}}$$

$$C_a = \frac{(0.1 \times 50.1) - (0.1 \times 50)}{100.1} = 9.99 \times 10^{-5} M$$

أو:

$$C_a = \frac{(N.V)_{HCl}}{V_{total}}$$

$$C_a = \frac{0.1 \times 0.1}{100.1} = 9.99 \times 10^{-5} M$$

$$pH = -\log(9.99 \times 10^{-5})$$

$$pH = 4$$

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (1) – د. شهامة عدي

بعد نقطة التكافؤ بـ 1.0mL من HCl (أي عند إضافة 51.0mL من HCl):

$$C_a = \frac{(N.V)_{HCl} - (N.V)_{HCN}}{V_{total}}$$

$$C_a = \frac{(0.1 \times 51.0) - (0.1 \times 50)}{101.0} = 9.901 \times 10^{-4} M$$

أو:

$$C_a = \frac{(N.V)_{HCl}}{V_{total}}$$

$$C_a = \frac{1.0 \times 0.1}{101.0} = 9.901 \times 10^{-4} M$$

$$pH = -log(9.901 \times 10^{-4})$$

$$pH = 3$$

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (1) - د. شهامة عدي

بعد نقطة التكافؤ بـ 5.0mL من HCl (أي عند إضافة 55.0mL من HCl):

$$C_a = \frac{(N.V)_{HCl} - (N.V)_{HCN}}{V_{total}}$$

$$C_a = \frac{(0.1 \times 55.0) - (0.1 \times 50)}{105.0} = 4.762 \times 10^{-3} M$$

أو:

$$C_a = \frac{(N.V)_{HCl}}{V_{total}}$$

$$C_a = \frac{5.0 \times 0.1}{105.0} = 4.762 \times 10^{-3} M$$

$$pH = -log(4.762 \times 10^{-3})$$

$$pH = 2.322$$

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (1) - د. شهامة عدي

وبما أن نقطة التكافؤ تمتد من $pH = 5.98$ وحتى $pH = 4.00$، لذلك يمكن استخدام مشعر **الميتيل الأحمر** لتحديد نهاية المعايرة حيث أن مجال **pH=(4.4-6.2)**.

الكيمياء التحليلية (1) – د. شهامة عدي

معايرة كلوريد الأمونيوم بأساس قوي:

مثال:

ارسم منحني معايرة 50mL من كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl) تركيزه 0.1N (0.1M) بمحلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1N (0.1M) في الحالات الآتية:

١- قبل أي إضافة (قبل بداية المعايرة).

٢- عند إضافة (10, 25, 49)mL من حمض كلور الماء.

٣- عند نقطة التكافؤ.

٤- بعد نقطة التكافؤ بـ (1.0, 5.0)mL.

مع العلم أن: $K_b = 1.76 \times 10^{-5}$

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (١) - د. شهامة عدي

تفاعلات الأكسدة والإرجاع

الكيمياء التحليلية
د. شهامة عدي

مقدمة

الأكسدة: هي العملية التي يرافقها خسارة الكترونات لإعطاء حالة أكسدة أعلى (أكثر إيجابية).

الإرجاع: هي العملية التي يرافقها ربح الكترونات لإعطاء حالة أكسدة أخفض (أكثر سلبية).

العامل المؤكسد: هو المادة التي تسبب الأكسدة (أي المادة التي تميل إلى كسب الكترونات).

العامل المرجع: هو المادة التي تسبب الإرجاع (أي المادة التي تميل إلى خسارة الكترونات).

عدد الأكسدة: هو الشحنة الظاهرية للذرة.

تفاعلات الأكسدة والإرجاع: هي تفاعلات كيميائية ناتجة عن انتقال الالكترونات بين الذرات أو الجسيمات أثناء التفاعلات فيما بينها من الذرة الأكثر كهرجابية إلى الذرة الأكثر كهرسلبية، وهي تفاعلات تكون عكوسة في الغالب. وتحدث عملية الأكسدة والإرجاع في وقت واحد ويكون مقدار تغير أعداد الأكسدة فيهما متساوياً.

الكيمياء التحليلية الجيلانية (1) ـ د. شهامة عدي

يكتب تفاعل الأكسدة والإرجاع بشكل عام:

$$Red_1 + OX_2 \rightleftharpoons OX_1 + Red_2$$

$$OX_1 + ne^- \rightleftharpoons Red_1$$

$$Red_2 \rightleftharpoons OX_2 + ne^-$$

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (1) د. شهامة عدي

الخلايا الكهركيميائية

الخلايا الغلفانية

هي خلايا كهركيميائية يحدث فيها تفاعل أكسدة وإرجاع تلقائي يؤدي إلى إنتاج طاقة كهربائية.

بمعنى: تحول الطاقة الكيميائية تلقائياً إلى طاقة كهربائية.

مثال: المدخرة الرصاصية ومدخرة المصباح اليدوي.

الخلايا الكهرليتية

هي خلايا كهركيميائية تستخدم الطاقة الكهربائية لإرغام تفاعل غير تلقائي على الحدوث في عكس الاتجاه الموافق لخلية غلفانية، (وذلك بتطبيق كمون خارجي تزيد عنه وتعاكس الكمون التلقائي).

مثال: التحليل الكهربائي للماء.

الكيمياء التحليلية الصيدلانية

في كلا النوعين من الخلايا يُدعى المسرى الذي تحصل عليه الأكسدة الآنود (المصعد)، والمسرى الذي يحصل عليه الإرجاع الكاتود (المهبط).

الكيمياء التحليلية
د. شهامة عدي

لندرس تفاعل الأكسدة والإرجاع الآتي:

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

إذا مزج محلول يحوي Fe^{2+} مع محلول يحوي Ce^{4+} تميل الشوارد إلى تبادل الالكترونات.

لنفرض أن كلاً من Fe^{2+} و Ce^{4+} موجودة في وعائين مستقلين موصولين بجسر ملحي، لا يحدث أي تفاعل في هذه الحالة لأن المحلولين لا يتماسان.

(الجسر الملحي يسمح للشُحن بالانتقال عبر المحلول ولكنه يمنع امتزاج المحلولين).

لنضع سلكاً من البلاتين الخامل في كل محلول ثم نصل السلكين فيتشكل لدينا خلية غلفانية، ويدل مقياس ميكروأمبير موصول بالدارة على التسلسل فيشير إلى مرور التيار

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (1) د. شهام عدي

- يتأكسد Fe^{2+} على سلك البلاتين (الآنود):

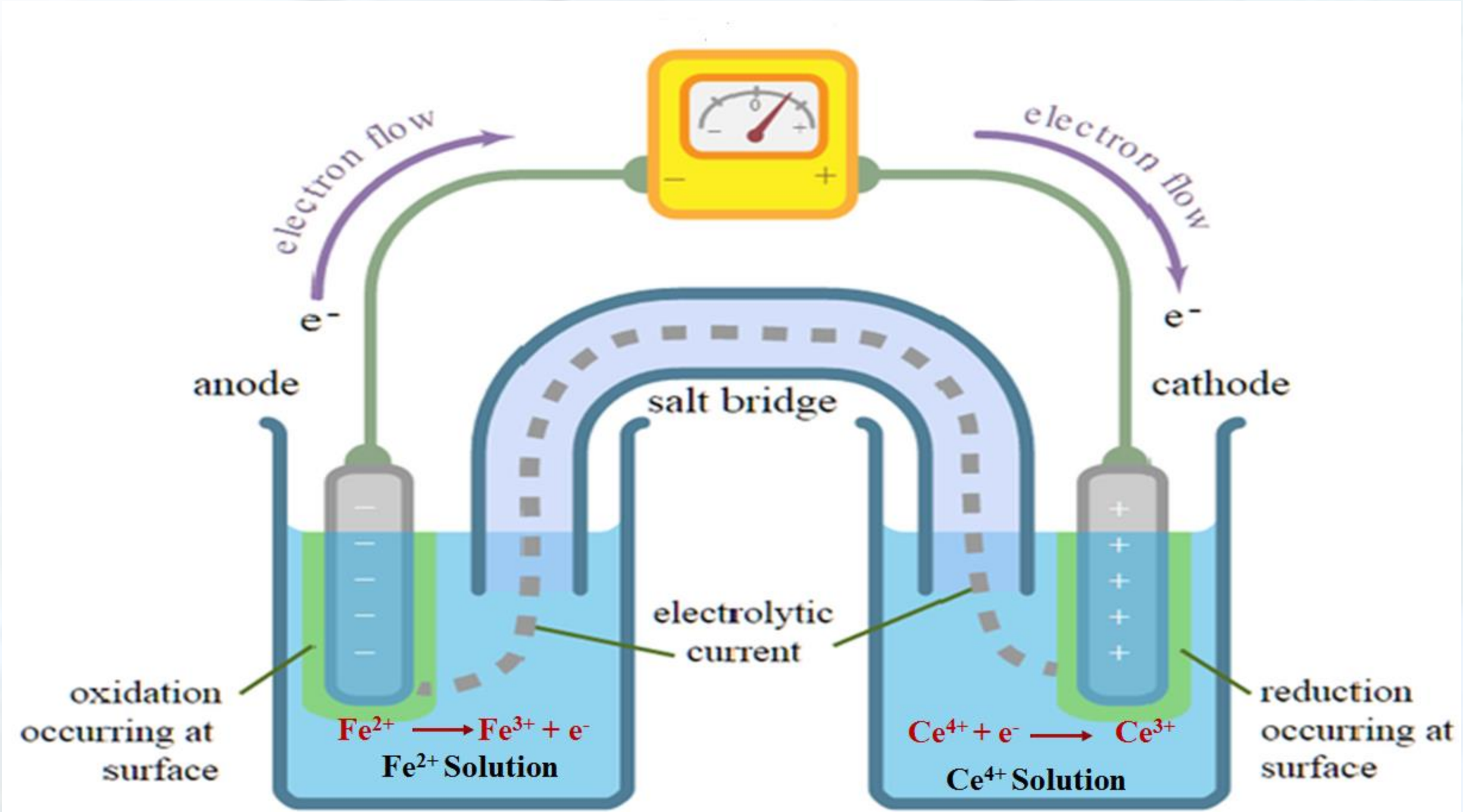
$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$$

تتدفق الالكترونات المتحررة عبر السلك إلى الوعاء الآخر الذي يجري فيه إرجاع Ce^{4+} (الكاتود).

$$Ce^{4+} + e^- \longrightarrow Ce^{3+}$$

- تحدث هذه العمليات بسبب ميل تلك الشوارد إلى تبادل الالكترونات، وتكون النتيجة هي التفاعل المدروس الذي يحدث عند وضع Fe^{2+} وCe^{4+} معاً في وعاء واحد.
- إن سلكا البلاتين يمكن اعتبارهما بمثابة مسريين. يتخذ كل منهما كموناً كهربائياً يُحدد بميل الشوارد إلى منح أو كسب الكترونات، ويُدعى هذا الكمون بكمون المسرى.

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (1) - د. شهلة عدي


electron flow
electron flow
e-
e-
anode
cathode
salt bridge
electrolytic current
oxidation occurring at surface
reduction occurring at surface
Fe2+ → Fe3+ + e-
Fe2+ Solution
Ce4+ + e- → Ce3+
Ce4+ Solution

– عند وصل مقياس الكمون بين المسريين فإنه يشير إلى الفرق في الكمونين بين المسريين. كلما كان فرق الكمون أكبر كلما كان الميل أقوى من أجل التفاعل بين Fe^{2+} و Ce^{4+} .

- يمكن استخدام القوة المحركة الكهربائية (فرق الكمون) للتفاعل الكيميائي وذلك لإنجاز عمل مثل إضاءة مصباح إنارة أو تدوير محرك.

– تسمى المعادلتان: نصفي التفاعل

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$$

$$Ce^{4+} + e^- \longrightarrow Ce^{3+}$$

الكيمياء التحليلية السنة أولى (1) د. شهامة عدي

- لا يمكن لنصف تفاعل أن يحدث وحده. بل يجب أن يكون هناك مانح للالكترونات (عامل مرجع Fe^{2+}) ومستقبل للالكترونات (عامل مؤكسد Ce^{4+}).
- يولد كل تفاعل نصفي كموناً محدداً وهذا الكمون يؤخذ بوساطة المسرى الخامل المغموس في المحلول.
- إذا تمكنا من قياس كمونات جميع التفاعلات النصفية عندئذ نستطيع أن نحدد مسبقاً أي العاملين المؤكسد والمرجع سيتفاعل.
- لا توجد طريقة لقياس كمونات المساري المستقلة، لكن يتم قياس الفرق بين كموني المسريين.

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (1) د. سهامة عدي

- لا يمكن لنصف تفاعل أن يحدث وحده. بل يجب أن يكون هناك مانح للالكترونات (عامل مرجع Fe^{2+}) ومستقبل للالكترونات (عامل مؤكسد Ce^{4+}).
- يولد كل تفاعل نصفي كموناً محدداً وهذا الكمون يؤخذ بوساطة المسرى الخامل المغموس في المحلول.
- إذا تمكنا من قياس كمونات جميع التفاعلات النصفية عندئذ نستطيع أن نحدد مسبقاً أي العاملين المؤكسد والمرجع سيتفاعل.
- لا توجد طريقة لقياس كمونات المساري المستقلة، لكن يتم قياس الفرق بين كموني المسريين.

التحاليل الصيدلانية (1) د. شهاب عدي

- اصطلح العلماء على إعطاء كمون نصف التفاعل الآتي:

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$$

القيمة **0.00V** وذلك عند الضغط **1atm** ودرجة الحرارة **25°C** و**$[H^+]=1M$**، **pH=0**. ويُدعى هذا المسرى بالمسرى الهيدروجيني القياسي

Standard Hydrogen Electrode (SHE)

- تم قياس فروق الكمون بين التفاعل النصفي هذا والتفاعلات النصفية الأخرى (E°)، ومن ثم رتبت تبعاً لتسلسل تناقصها.

الكيمياء التحليلية النظرية (1) د. ابتهاج عدي

- إن أقوى المؤكسدات هي التي تتميز بقيمة E° كبيرة، وبالعكس فإن أقوى المرجعات هي التي تتميز بقيمة E° صغيرة.
- تُعطى الكمونات من أجل التفاعل النصفي المسجل عند الإرجاع، لذلك فهي تمثل كمونات إرجاع.
- يزداد كمون الإرجاع بسبب الميل للإرجاع (إرجاع الشكل المؤكسد في التفاعل النصفي)

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (1) - د. شهامة عدي

مثال:

$$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+} \qquad E^\circ = +0.15$$

تمثل القيمة E° فرق الكمون بين هذا التفاعل النصفي ومسرى الهيدروجين القياسي في الخلية الغلفانية، وتدل قيمة الكمون على أن الثنائية Sn^{4+}/Sn^{2+} تملك كمون إرجاع أكبر من كمون إرجاع SHE، وأن Sn^{4+} له ميل للإرجاع أقوى من ميل H^+.

- بشكل عام كلما كان كمون إرجاع الثنائية كبيراً كلما كان الشكل المؤكسد فيها مؤكسداً قوياً، والشكل المرجع مرجعاً ضعيفاً.
- وبالعكس كلما كان كمون إرجاع الثنائية صغيراً كلما كان الشكل المرجع فيها مرجعاً قوياً والشكل المؤكسد مؤكسداً ضعيفاً.

تمثل الخلية الغلفانية عادة بصيغة معينة، بحيث يكون النصف المؤكسد على الطرف الأيسر (الآنود أو المصعد)، والنصف المرجع عل الطرف الأيمن (الكاتود أو المهبط).

فمثلاً تمثل الخلية المؤلفة من نصفي التفاعل:

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$$

$$Ce^{4+} + e^- \longrightarrow Ce^{3+}$$

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

بالشكل الآتي:

$$Pt \,/\, Fe^{2+} \,/\, Fe^{3+} \,//\, Ce^{4+} \,/\, Ce^{3+} \,/\, Pt$$

// تشير إلى الجسر الملحي

/ تشير إلى وجود تماس بين المحلولين

الكيمياء التحليلية الصيدلانية (1) - د. شهامة عدي

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{cathode} - E^{\circ}_{anode} = E^{\circ}_{+} - E^{\circ}_{-}$$

E_+: كمون المسرى الأكثر إيجابية (كمون المهبط).

E_-: كمون المسرى الأكثر سلبية (كمون المصعد).

- وهكذا فإن الأجسام المؤكسدة ذات الكمون المرتفع تكون قادرة على أكسدة جميع الأجسام المرجعة ذات الكمون الأخفض.

فشوارد $S_2O_8^{2-}$ لها القدرة على الأكسدة أكبر من MnO_4^- ومن $Cr_2O_7^{2-}$ ومن NO_3^- ومن Sn^{4+}.

- وبالعكس فإن الأجسام المرجعة ذات الكمون المنخفض تكون قادرة على إرجاع جميع الأجسام المؤكسدة ذات الكمون الأعلى.

فالزنك مثلاً جسم مرجع أقوى من الرصاص والنحاس والفضة وبالتالي يزيحها من أملاحها.

- وهكذا فإن أقوى المؤكسدات هي التي تتميز بقيمة E° كبيرة وتوجد في أعلى يسار الجدول الدوري، وأقوى المرجعات هي التي تتميز بقيمة E° صغيرة وتوجد في أسفل يمين الجدول الدوري.

الكيمياء التحليلية الكهربائية (1) – د. شيماء عدي