الجمهورية العربية السورية

جامعة حماة

كلية الصيدلة

كيمياء تحليلية صيدلانية1

ANALYTICAL PHARMACEUTICAL

CHEMISTRY 1

السنة الثانية

د. تيسير العزام

Dr.TAYSER ALAZAM

الفهرس

الفهرس	2
مقدمة	7
الفصل الأول : الكيمياء التحليلية	**8**
1-1-التحليل النوعي	8
1-1-1- بعض الاختبارات المستخدمة في التحليل النوعي	8
1- الخصائص الفيزيائية	8
2- اختبار اللهب	9
3- تشكل راسب	9
1-1-2-أمثلة عن الاختبارات الكيفية بالكشف عن بعض المواد	10
أولاً- في علم العقاقير	10
ثانياً- الكشف عن وجود بعض المعادن السامة	11
ثالثاً - الكشف عن بعض المواد العضوية السامة	12
1-2-التحليل الكمي	13
1-3- طرائق التحليل الكمي	13
1-3-1- طرائق التحاليل الكيميائية	13
1-3-2-طرائق التحاليل الفيزيائية الكيميائية	15
1-4- تصنيف الطرائق التحليلية	15
1-5- تطبيقات الكيمياء التحليلية	16
الفصل الثاني: التراكيز والحسابات الستيكومترية	**17**
2-1- مقدمة	17
2-2- واحدات التركيز	17
2-2- 1-التركيز كنسبة مئوية	17
2-2-2- التركيز الغرامي (C)	19
2-2-3- التركيز مقدراً بالمولارية (M)	20
2-2-4- التركيز مقدراً بالنظامية (N)	21
2-2-5- التركيز مقدراً بالمولالية (L)	25
2-2-6- الكسر الجزيئي (Xi)	27
2-2-7- التركيز بأجزاء من الألف وأجزاء من المليون	28
2-2-8- التركيز بطريقة التصالب	29

الفصل الثالث : تحضير المحاليل	**34**
3-1- مقدمة	34
3-2- طريقة أخذ العينات	34
3-2-1- طريقة أخذ العينات الصلبة	35
3-2-2- طريقة أخذ العينات السائلة	36
3-2-3- طريقة أخذ العينات الغازية	36
3-3- المواد القياسية الأولية	36
3-4- المحاليل القياسية	37
3-4-1- المحاليل القياسية الأولية	38
3-4-2-المحاليل القياسية الثانوية	41
3-5- تخفيض تركيز المحاليل	45
3-6- زيادة تركيز المحاليل	45
3-7- بعض التطبيقات على تحضير المحاليل	45
الفصل الرابع: دراسة المحاليل	**51**
4-1- مفهوم المحلول والمحل وآلية الإنحلال	51
4-2-تصنيف المحاليل:	51
4-2-1- حسب طبيعة مكوناتها (المذيب والمذاب)	51
4-2-2- تصنيف المحاليل حسب كمية المادة المذابة:	52
4-2-3- تصنيف المحاليل حسب حجم دقائق المادة المذابة:	52
4-2-4-تصنيف المحاليل حسب ناقليتها للتيار الكهربائي	53
4-3-الانحلالية (الذوبانية)	54
4-3-1-آلية الانحلال:	54
4-3-2-العوامل المؤثرة على الإنحلالية:	55
4-4- جداء الانحلال	56
4-5- العوامل المؤثرة في جداء الانحلال	58
4-6-تطبيقات على جداء الانحلال	59
الفصل الخامس: التفاعلات الكيميائية المستخدمة في التحليل الحجمي وشروطها العامة	**66**
5-1- مقدمة	66
5-2- أنواع التفاعلات الكيميائية	66
5-3-شروط التفاعل الكيميائي التام	68
5-4-الشروط الواجب توافرها في التفاعلات الكيميائية لاستثمارها في التحليل الحجمي	68

الفصل السادس: المحاليل الموقية	**70**
6-1-مفهوم المحلول الموقي	70
6-2- أنواع المحاليل الموقية	70
6-3-سعة المحلول الموقي	71
6-4-آلية عمل المحلول الموقي	71
6-5-حساب قيمة pH المحاليل الموقية	73
6-5-1-حساب قيمة pH المحلول الموقي الحمضي	73
6-5-2-حساب قيمة pH المحلول الموقي الأساسي	74
6-6- بعض التطبيقات على المحاليل الموقية	76
الفصل السابع: معايرات حمض-أساس	**85**
7-1-المفهوم العام للمعايرات الحمضية -الأساسية	85
7-2-المواد القياسية الحمضية الأولية	85
7-3-المواد القياسية الأساسية الأولية	86
7-4- محاليل الحموض والأسس	86
7-4-1-نظريات الحموض والأسس	86
7-4-2- أنماط إجراء المعايرات	88
7-4-3-تصنيف قوة الحموض والأسس	90
7-4-4- حساب قيمة pH المحاليل	91
7-5- الكشف عن نقطة نهاية المعايرة الحمضية	97
7-6- المشعرات الحمضية -الأساسية	99
7-6-1- مجال مشعرات الحمضية -الأساسية	101
7-6-2-العوامل المؤثرة في المعايرات باستخدام المشعرات الحمضية -الأساسية	104
7-7- منحنيات المعايرة الحمضية -الأساسية :	107
7-7-1 معايرة حمض قوي بأساس قوي:	109
7-7-2 - معايرة أساس قوي بحمض قوي:	113
7-7-3 - معايرة حمض ضعيف بأساس قوي:	114
7-7-4- معايرة أساس ضعيف بحمض قوي:	118
7-8- منحنيات الـ PH - مترية المتعددة المراحل	120
1-معايرة حمض الأكساليك بأساس قوي	120
2-معايرة حمض الكبريتي بأساس قوي	121
3- معايرة حمض الفوسفور بأساس قوي	129

7 –9– منحنيات الـ PH–مترية لبعض المزائج	130
1– معايرة مزيج من حمض كلور الماء وحمض الخل	130
2– معايرة مزيج من كربونات الصوديوم و هيدروكسيد الصوديوم	130
7–10– معايرة أملاح الحموض والاسس الضعيفة	132
1 معايرة سيانيد الصوديوم بحمض قوي:	132
2– معايرة كلوريد الأمونيوم بأساس قوي:	136
الفصل الثامن: معايرات الأكسدة والإرجاع	**137**
8–1– مقدمة	137
8–2– تفاعلات الأكسدة والإرجاع	137
8–3– المواد المؤكسدة والمواد المرجعة	138
8–3–1– المواد المؤكسدة	138
8–3–2– المواد المرجعة	140
8–4–علاقة نرنست	141
8–5–الخلايا الكهركيميائية	149
8–6–العوامل المؤثرة على تفاعلات الأكسدة والإرجاع	154
8–7–موازنة معادلات الأكسدة والإرجاع	154
8–8– معايرات الأكسدة والإرجاع وتحديد نقطة نهايتها	155
8–8–1– تحديد نقطة نهاية المعايرة دون استعمال مشعر	155
8–8–2– تحديد نقطة نهاية المعايرة بالكواشف الأيونية النوعية	156
8–8–3– تحديد نقطة نهاية المعايرة بتشكل معقد ملون	156
8–8–4– تحديد نقطة نهاية المعايرة بالامتزاز	156
8–8–5 – تحديد نقطة نهاية المعايرة باستخدام مشعرات الأكسدة والإرجاع	157
8–9– بعض التطبيقات على معايرات الأكسدة والإرجاع	157
8–9–1– معايرة برمنغنات البوتاسيوم بحمض الأكساليك	157
8–9–2– معايرة اليود بثيوسلفات الصوديوم	158
8–9–3– معايرة المسحوق القاصر وماء جافيل	159
8–9–4– معايرة ملح مور بثنائي كرومات البوتاسيوم	160
الفصل التاسع: معايرات الترسيب	**161**
9–1– مقدمة في معايرات الترسيب	161
9–2– طرائق تحديد نقطة نهاية معايرات الترسيب	162
1– طريقة فاجان	162

2- طريقة مور	163
3- طريقة فولهارد	165
9-3- بعض التطبيقات على معايرات الترسيب	168
9-3-1- معايرة الكلوريد في مياه الشرب	168
9-3-2-معايرة نترات الفضة بكلوريد الصوديوم	168
الفصل العاشر: معايرات التعقيد	**172**
10-1- الأسس النظرية لمعايرات التعقيد	172
10-2- التفاعلات المستخدمة في معايرات التعقيد	174
10-2-1-التفاعلات المباشرة	174
10-2-2-التفاعلات غير المباشر	175
10-2-3- تفاعلات الإزاحة	175
10-2-4- تفاعلات المعايرات الحمضية-الأساسية	175
10-3- مشعرات المعايرة بالتعقيد	176
10-4- العوامل المؤثرة على منحنيات معايرات التعقيد	179
10-4-1- تأثير قيمة ثابت تفكك المعقد	179
10-4-2- تأثير تركيز المواد المتفاعلة	179
10-4-3- تأثير قيمة حموضة المحلول	179
10-5- بعض التطبيقات على معايرات التعقيد	179
الفصل الحادي عشر: المبادئ الأساسية في التحليل الوزني	**182**
11-1- مقدمة	182
11-2- القياسات الوزنية	182
11-3- العمليات الضرورية في التحليل الوزني	184

مقدمة

تعد الكيمياء التحليلية (Analytical Chemistry) جزءاً لا يتجزأ من علم الكيمياء بكافة فروعه. وهي تهتم بتحليل المواد المدروسة نوعاً وكماً .

تلعب الكيمياء التحليلية في وقتنا الحاضر دوراً أساسياً في مجالات متعددة كالطب والعلوم والصيدلة والزراعة والجيولوجيا وبقية أنواع العلوم المختلفة .

كما ازدادت أهمية الكيمياء التحليلية بسبب التزايد المستمر في الإنتاج والسعي الدائم الى الوصول لطرق تحليلية تقدم سرعة عالية في التحليل بالإضافة إلى تخفيض التكلفة، لهذا تزداد طرائق التحليل وتتطور يوماً بعد يوم نتيجة الحاجة الماسة لها.

يشتمل هذا الكتاب على المبادئ والأسس الضرورية لطرائق التحليل الحجمية التي يحتاجها المحلل الكيميائي خلال عمله، من معلومات عامة عن الكيمياء التحليلية، التراكيز، تحضير المحاليل، التفاعلات الكيميائية وكيفية استخدامها في التحليل الحجمي، معايرات التعديل، معايرات الأكسدة والإرجاع، معايرات الترسيب ومعايرات التعقيد.

كما تم عرض بعض الأمثلة والتطبيقات الواقعية مما يساعد على تبسيط المواضيع المطروقة ليتم فهمها بشكل جيد.

وكل الشكر والتقدير لمن ساهم في إنجاح هذا المقرر.

الفصل الأول

الكيمياء التحليلية

analytical chemistry

الكيمياء التحليلية علم يدرس نوعية المركبات المجهولة من جهة (تحديد هوية العينة) ويسمى التحليل النوعي أو الكيفي ويدرس كمية (تركيز) المواد المجهولة من جهة أخرى ويسمى التحليل الكمي، ولهذا يمكن تقسيم الكيمياء التحليلية إلى قسمين رئيسين هما التحليل النوعي والتحليل الكمي:

1-1- التحليل النوعي: Qualitative Analysis

يسمح التحليل النوعي بالكشف عن مكونات العينة المدروسة ومحتواها من المركبات والعناصر المختلفة أي تحديد هوية المادة.

1-1-1- بعض الاختبارات المستخدمة في التحليل النوعي:

غالباً ما يتم هذا النوع من التحليل بالاعتماد على لون ما أو تشكل رواسب ما أو من خلال الخصائص الفيزيائية للمادة.

1- الخصائص الفيزيائية: تفيد بعض الخصائص الفيزيائية للمركب أو الشاردة في التعرف عليه. مثلاً نستفيد من اللون في التعرف على بعض الأملاح مثل أملاح النحاس جميعها زرقاء، كما في الشكل رقم (1).

الشكل رقم (1). يوضح استخدام اللون في التحليل النوعي

كما يمكن أن نستفيد من بعض الخصائص الفيزيائية التالية بالكشف عن هوية بعض المواد النقية: درجة الغليان – درجة الانصهار – ناقلية محاليلها للتيار الكهربائي – كثافة المواد.

2- اختبار اللهب: هو طريقة تحليلية تستخدم للكشف عن وجود أيونات معدنية معينة على أساس لون اللهب الناتج فعند تسخين المادة المدروسة فإن الكترونات المادة تكتسب طاقة حرارية وبالتالي تثار وتنتقل من سوية طاقية أدنى إلى سوية طاقية أعلى، وعند عودة الالكترونات المثارة إلى حالة الاستقرار تصدر الطاقة المكتسبة على هيئة ضوء. ويختلف الضوء الصادر حسب الانتقالات في كل أيون كما هو واضح بالشكل رقم (2).

الشكل رقم (2).يوضح ألوان طيف اللهب لبعض المعادن

3- تشكل راسب: يتم التعرف على المركب أوالشاردة المدروسة من خلال تشكيلها مع كاشف نوعي (انتقالي) راسباً له خصائص معينة مثل (لون محدد، شكل بلوري محدد، يذوب بالأوساط الحمضية أو أساسية، يشكل معقدات)، مثال يتم الكشف عن الهالوجينات من خلال ترسيبها باستخدام كاشف نترات الفضة كما يظهر بالشكل رقم (3).

الشكل رقم (3) رواسب الهالوجينات مع نترات الفضة

1-1-2-أمثلة عن الاختبارات الكيفية بالكشف عن بعض المواد:

<u>أولاً- في علم العقاقير:</u> بعد الحصول على الخلاصة النباتية يتم الكشف عن وجود المواد الفعالة الموجودة فيها من خلال إجراء بعض الاختبارات الكيفية نذكر منها:

1- الكشف عن الفلوفونيدات: توضع الخلاصة النباتية في أنبوب الاختبار ويضاف لها كمية من محلول الأمونيا ومحلول حمض الكبريت المركز. ظهور اللون الأصفر ثم اختفائه دليل وجود الفلوفونيدات.

2- الكشف عن الغليكوزيدات: توضع الخلاصة النباتية في أنبوب الاختبار ويضاف لها كمية من محلول حمض الخل الثلجي ونقطة من محلول كلوريد الحديد ثم يضاف حمض الكبريت المركز. تكون حلقة ذو لون بني دليل على وجود الغليكوزيدات.

3- الكشف عن الستروئيدات: توضع الخلاصة النباتية في أنبوب الاختبار ويضاف لها محلول الخلات الصوديوم اللامائية ثم يضاف حمض الكبريت المركز. ظهور اللون الأزرق أو الأخضر ثم اختفاءه دليل على وجود الستروئيدات.

4- الكشف عن التربينات: توضع الخلاصة النباتية في أنبوب الاختبار ويضاف لها الكلوروفورم ثم يضاف حمض الكبريت المركز. تكون طبقة بنية محمرة دليل على وجود التربينات.

ثانياً- الكشف عن وجود بعض المعادن السامة: يتم التحري عن وجود السموم المعدنية في المواد العضوية أو الغذائية ولكي نستطيع الكشف عن هذه المعادن يجب تخريب المواد العضوية وتحرير المعدن منها مثلاً الزرنيخ يشكل مع البروتينات معقدات ثابتة وبالتالي لا نستطيع الكشف عن الزرنيخ إلا بعد تخريبها وتفكك هذه المعقدات. ويتم التخريب عن طريق أكسدة المادة العضوية المدروسة حيث يتم تحرير المركبات غير العضوية من معقداتها مع البروتينات وتتم الأكسدة باستخدام مزيج من حمض الكبريت المركز وحمض الآزوت المركز.

1- الكشف عن الزرنيخ:

أ- تؤخذ الخلاصة المعدنية (السائلة) الناتجة بعد الأكسدة ويضاف إليها بضع قطرات من حمض كلور الماء ثم يضاف كبريت الصوديوم. إن تشكل راسب أصفر من كبريت الزرنيخ AS_2S_3 ذو رائحة مميزة فهو دليل وجود الزرنيخ.

ب- الكشف عن الزرنيخ باستخدام طريقة بوغو حيث تؤخذ الخلاصة المعدنية ويضاف إليها كاشف بوغو (يحضر هذا الكاشف من هيبوفوسفيت الصوديوم $NaHPO_2$ مع حمض كلور الماء) ثم يضاف قطرتين من محلول اليود ويوضع أنبوب الاختبار في حمام مائي ساخن لمدة نصف ساعة ظهور عكر أو راسب أسمر دليل وجود الزرنيخ.

2- الكشف عن الزئبق:

تؤخذ الخلاصة المعدنية الناتجة بعد الأكسدة ويضاف إليها بضع قطرات من حمض كلور الماء ثم يضاف كبريت الصوديوم، إن تشكل راسب أسود من كبريت الزئبق .HgS دليل وجود الزئبق

الطريقة الثانية: تؤخذ الخلاصة المعدنية ويضاف إليها بضع قطرات من محلول يود البوتاسيوم يتشكل راسب أحمر من اليود وزئبقات البوتاسيوم K_2HgI_4. ينحل بزيادة من يود البوتاسيوم.

3- الكشف عن الرصاص:

أ - تؤخذ الخلاصة المعدنية الناتجة بعد الأكسدة ويضاف إليها بضع قطرات من حمض كلور الماء ثم يضاف كبريت الصوديوم إن تشكل راسب أصفر من كبريت الرصاص PbS فهو دليل وجود الرصاص.

ب – يضاف للخلاصة المعدنية الحاوية على الرصاص بضع قطرات من يود البوتاسيوم يتشكل راسب أصفر من PbI2. ينحل بزيادة من يود البوتاسيوم.

جـ – يعطي الرصاص بوجود كرومات البوتاسيوم راسب أصفر هو كرومات الرصاص لا ينحل بحمض الخل.

4 – الكشف عن الباريوم:

أ – تؤخذ الخلاصة المعدنية ويضاف إليها بضع قطرات من حمض كلور الماء ثم يضاف كبريت الصوديوم لا يتشكل أي راسب .

ب – تؤخذ الخلاصة المعدنية ويضاف إليها بضع قطرات من حمض الكبريت يتشكل راسب أبيض هو كبريتات الباريوم.

جـ – تؤخذ الخلاصة المعدنية ويضاف إليها بضع قطرات من أوكزالات الصوديوم يتشكل راسب أبيض هو أوكزالات الباريوم.

د – يعطي الباريوم بوجود كرومات البوتاسيوم راسب أصفر هو كرومات الباريوم.

ثالثاً – الكشف عن بعض المواد العضوية السامة:

1– الكشف عن حمض الصفصاف:

يتم الفحص الكيميائي السمي على حمض الصفصاف بشكل رئيسي بالمستحضرات الدوائية والمواد الغذائية.

أ– يتفاعل حمض الصفصاف مع فوق كلور الحديد $Fe(ClO_4)_3$ يعطي لون أزرق بنفسجي.

ب– يتفاعل حمض الصفصاف مع حمض البروم ويشكل عكر أبيض.

2 – الكشف عن الكودئين:

تعود أهمية الكودئين السمية إلى استخدامه الواسع في المجال الطبي ولإمكانية ظهور الإدمان.

أ– يضاف إلى كمية قليلة من الكودئين محلول فوق كلور الحديد فيظهر لون أزرق.

ب – يضاف إلى الكودئين قطرة واحدة من كاشف فرويد (موليبدات الصوديوم مع حمض الكبريت) يظهر لون بني مائل للإخضرار يميل تدريجياً إلى الأزرق.

1-2- التحليل الكمي :Quantitative Analysis:

يسمح التحليل الكمي بمعرفة تراكيز مكونات العينة المدروسة، وهو ما سنركز عليه بدراستنا في هذا الكتاب. عند دراسة تحليل عينة مجهولة غالباً ما يسبق التحليل الكمي التحليل النوعي، نتيجة بعض التداخلات التي قد تحدث أثناء عملية التحليل الكمي. حيث إن تعيين عنصر كمياً في محلّول يحتوي فقط على عنصر وحيد هو أمر سهل نسبياً مقارنة مع عينات تحتوي على عناصر متعددة، ويعتبر التحليل الكمي من المواضيع الهامة و الواسعة الانتشار جداً لذلك على المحلل الكيميائي أن يتوخى الدقة المطلوبة أثناء إجراء التحاليل اللازمة ويجب عليه أن يختار الطريقة المناسبة في التحليل التي تؤدي إلى إعطاء نتائج دقيقة وصحيحة دون تداخل مع مواد أخرى قد توجد مع العينة المدروسة والتي تعيق عملية التحليل، لهذا يجب على الكيميائي دراسة كافة الأسباب واعتماد الطرائق التي تؤدي إلى إمكانية تكرار التجربة لإعطاء قيم متقاربة من بعضها بعضاً وقريبة من القيمة الصحيحة المتوقعة للتحليل لهذا لابد للكيميائي من معرفة طرائق التحليل الكمي .

1-3- طرائق التحليل الكمي :

يمكن تقسيم طرائق التحليل الكمي إلى قسمين أساسيين وهما طرائق تحليل كيميائية وطرائق تحليل فيزيائية كيميائية .

1-3-1- طرائق التحاليل الكيميائية:

تعتمد هذه الطرائق على استخدام تفاعلات كيميائية تشمل المركب المراد تحليله أي تتميز هذه الطرائق بالاعتماد على تفاعلات كيميائية محدودة بحيث يمكن تتبع التفاعل الكيميائي فيها بغية معرفة تركيز المادة المجهولة المراد تحديدها.

ويمكن تقسيم هذا النوع من الطرائق إلى قسمين وهما:

أ-التحليل الكمي الحجمي :

يعتمد هذا النوع من التحليل على قياس الحجوم أثناء التحليل بغية معرفة تركيز المادة المدروسة، ويشمل هذا النوع من التحليل كلا من:

- المعايرات الحمضية – الأساسية (معايرات التعديل) مثل معايرة حمض كلور الماء بمحلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم.

$$NaOH + HCl \rightarrow \quad NaCl + H_2O$$

أو معايرة المواد الدوائية أدرينالين أو كودئين (التي تملك صفة أساسية) معايرة لامائية بحمض فوق الكلور المنحل بحمض الخل.

$$HClO_4 + CH_3COOH \rightarrow \quad CH_3COOH_2^+ + ClO_4^-$$

– معايرات الأكسدة والإرجاع مثل معايرة حمض الاسكوربيك (فيتامين C) ببرمنغنات البوتاسيوم.

– معايرات الترسيب مثل معايرة محلول الكلوريد بمحلول عياري من نترات الفضة حيث يتكون راسب أبيض من كلوريد الفضة.

– ومعايرات التعقيد في هذا النوع من المعايرات يتم تشكيل معقد بإضافة الكاشف إلى المادة المجهولة ومن أشهرها معايرات ال EDTA حيث يشكل معقدات مخلبية مع العديد من العناصر المعدنية خاصة المعادن القلوية. حيث تعتمد جميع الطرائق السابقة على قياس حجم المادة الكاشفة معلومة التركيز اللازمة حتى نقطة نهاية المعايرة والتي تتحدد باستخدام مشعر مناسب، ومن ثم معرفة عدد مكافئات المادة الكاشفة التي يمكن منها معرفة عدد مكافئات المادة المجهولة وبالتالي تركيزها وهذا ما يراد معرفته، والتحليل الكمي الحجمي سوف يتم تناوله في مواضيع هذا الكتاب بشكل مفصل.

ب – التحليل الكمي الوزني :

تعتمد هذه الطريقة في التحليل على تقدير التركيب الكمي للمادة المدروسة عن طريق القياس المباشر للكتلة وزناً حيث يتم قياس الوزن، عندما يرتبط العنصر المدروس من العينة كيميائياً مع عنصر أو مركب كيميائي، بحيث يمكن فصله ووزنه وهو متحد معه، كما ينبغي أن تكون صيغة المركب الناتج محددة بدقة تماماً. ومن وزن المركب الناتج يمكن معرفة التركيز الوزني للعنصر أو المركب الأصلي المدروس حيث تفصل المواد بالكواشف (مرسبات) اللاعضوية والعضوية والترسيب الكهربائي.. فمثلاً يكون مركب كبريتات الباريوم $BaSO_4$ هو الشكل الوزني لأيون الكبريتات $SO4^{-2}$ ويكون مركب بيروفوسفات المغنريوم $Mg_2p_2O_7$ الشكل الوزني للمغنزيوم Mg^{2+}.

مساؤى الطرائق الكيميائية: لا تصلح إلا لتحليل المواد ذات التركيز المرتفع من العنصر المدروس.

1-3-2- طرائق التحاليل الفيزيائية الكيميائية:

إن مبدأ هذه الطرائق لا يعتمد على تفاعل كيميائي ما، وإنما يعتمد على إحدى الخواص الفيزيائية التي تتعلق بتركيز المادة. فمثلاً محلول من البرمنغنات يزداد لونه بشكل طردي مع زيادة التركيز. فإذا قيست شدة لونه بطريقة مناسبة أمكن تعيين تركيزه في محلول ما.

تدعى مثل هذه الطرائق التحليلية بالطرائق الفيزيائية الكيميائية.وهناك طرائق عديدة تندرج تحت هذا النوع من طرائق التحليل نذكر منها التحليل الطيفي، التحليل الكهربائي، التحليل بطريقة مقياس الناقلية والتحليل الكروماتوغرفي وغير ذلك من الطرائق...

1-4- تصنيف الطرائق التحليلية:

يمكن تصنيف الطرائق التحليلية المتبعة وذلك وفقاً لوزن العينة المدروسة أو حجمها كما هو موضح في الجدول رقم (1):

الجدول رقم (1): تصنيف الطرائق التحليلية تبعاً لوزن العينة أو حجمها

اسم طريقة التحليل	وزن العينة (mg)	حجم العينة(µ l)
التحليل الكبير	W >100	V >1000
التحليل نصف الدقيق	W =10-100	V =100-1000
التحليل الدقيق	W=1-10	V =10-100
التحليل فوق الدقيق	W <1	V <10

كما يمكن تسمية العنصر أو المكون الموجود في المركب المدروس وفق وجود نسبته في المركب بعنصر رئيسي أو ثانوي أو بشكل أثر وذلك كما هو موضح في الجدول (2) .

الجدول (2): تسمية المكون وفق نسبته في المركب

اسم المكون	نسبة المكون
رئيسي	>1%
ثانوي	0.1% - 1%
أثر	< 0.1%

1-5- تطبيقات الكيمياء التحليلية:

لقد قدم التحليل الكمي خدمات كثيرة للعلوم في شتى مجالات الحياة كما يقدم التحليل الكمي كل يوم المزيد من المعلومات عن منتجات جديدة في مجالات:

1- الأغذية: مثل تحليل المكونات الأساسية والملوثات الكيميائية بالمواد الغذائية. وأيضاً تحديد نقاوة وصلاحية المواد الغذائية والإضافات المرغوبة لتحسين قوامها.

2- التحليل المخبري :مثل تحليل الدم لتعين تركيز بعض الايونات حيث تساعد هذه التحاليل في تشخيص بعض الأمراض.

3- البيئة: تحديد الملوثات الضارة وأثار نفايات المعامل الصناعية في التربة والهواء والمياه.

4- الأدوية والعقاقير الطبية: مثل تحديد تراكيز المواد الدوائية على اختلاف أنواعها والتحقق من نسب وجودها المذكورة في دساتير الأدوية وهذا ما يعرف بالمراقبة الدوائية.

5- الأرض: مثل تحديد نوعية التربة الموجودة في كوكبنا بما تحتويه من عناصر و مركبات، وفي كشف جميع الثروات الباطنية الموجودة فيه.

الفصل الثاني

التراكيز والحسابات الستيكومترية

Concentrations and Stoichiometric Calculations

2-1- مقدمة:

الأعداد الستيكومترية: تعبر عن نسب المواد الكيميائية المتفاعلة، لذلك عند التعامل مع المعادلات الكيميائية لابد من معرفة النسب المتفاعلة بدقة والتي هي في غاية الأهمية عند إجراء الحسابات الضرورية والانتقال من واحدة تركيز إلى أخرى.

ويعرف التركيز: على أنه كمية العنصر أو المادة الموجودة في حجم أو وزن محدد من العينة المدروسة.

ويعبر عن التركيز بواحدات مختلفة تبعاً لنوع التحليل المدروس أو وفقاً لكمية العنصر الموجود في العينة المدروسة . ولندرس أهم الواحدات المستخدمة في الكيمياء التحليلية .

2-2- واحدات التركيز:

يعبر عن التراكيز بواحدات مختلفة منها النسبة المئوية الحجمية أو الوزنية، المولارية، النظامية، المولالية، الكسر الجزيئي، الجزء من الألف والأجزاء من المليون ..... إلى آخره من واحدات التركيز ولندرس أهم هذه الواحدات

2-2-1- التركيز كنسبة مئوية:

1. التركيز كنسبة مئوية حجمية V%: (وزن / حجم)

وهو يمثل وزن المادة المنحلة في 100 مل من المحلول وغالباً ما يرمز لها بـ V % فالمحلول الذي يحوي على 10 % كنسبة مئوية حجمية من كلوريد الصوديوم يعني أن كل 100مل من المحلول يحتوي على 10 غ من ملح كلوريد الصوديوم.

2. التركيز كنسبة مئوية وزنية W % (وزن / وزن):

هو يمثل وزن المادة المنحلة في 100غ من المحلول. وغالباً ما يرمز لها بـ.W % لذلك العينة التي تحتوي على تركيز من ملح كربونات الصوديوم W % = 3 % كنسبة مئوية وزنية تعني أن كل 100غ من العينة تحتوي على3غ من ملح كربونات الصوديوم.

وغالباً ما يتم الانتقال من النسبة المئوية الوزنية إلى النسبة المئوية الحجمية وبالعكس، لإجراء مثل هذا الانتقال لابد من إدخال مفهوم كثافة المحلول والذي يعبر عن وزن واحدة الحجم كما هو موضح في العلاقة التالية :

$$d = \frac{m}{V}$$

حيث تمثل كل من:

m = وزن المادة المنحلة مقدرة بالغرام

V = حجم المحلول مقدراً بالميلليتر

d = كثافة المحلول مقدراً بواحدة غ / مل

ولتوضيح كيفية الانتقال من النسبة الوزنية إلى النسبة الحجمية علينا ملاحظة المثالين التاليين:

مثال (1):

محلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 10% حجماً وكثافته1.1غ/مل والمطلوب حساب النسبة المئوية الوزنية له.

الحل:

كل100مل من المحلول يحتوي على10غ من هيدروكسيد الصوديوم

كل (100 ×1.1)غ من المحلول يحتوي على10غ من هيدروكسيد الصوديوم

كل 100غ من المحلول يحتوي على Xغ من هيدروكسيد الصوديوم

$$X = W\ \% = 9.09\%$$

مثال (2):

احسب النسبة المئوية الحجمية لمحلول من كلوريد الصوديوم تركيزه 20 % وزناً وكثافته 1.12غ /مل.

الحل :

كل100غ من المحلول يحتوي على20غ من ملح كلوريد الصوديوم

كل $\frac{100}{1.12}$.مل من المحلول يحتوي على 20غ من ملح كلوريد الصوديوم

كل100مل من المحلول يحتوي على Xغ من ملح كلوريد الصوديوم

$$X = V\ \% = 22.4\ \%$$

3-التركيز كنسبة مئوية حجمية / حجمية : (حجم / حجم)

تستخدم هذه الواحدة عند التعامل مع مزيج من الغازات. وهي تمثل عدد الحجوم الموجودة في 100 حجم من الغاز.

فمثلاً مزيج من الغازات يحتوي على 21 % أوكسجيناً كنسبة مئوية حجمية / حجمية، أي يحوي كل 100 حجم من هذا الغاز على 21 حجم من الأوكسجين.

ولاتستخدم هذه الواحدة في المحاليل أثناء إجراء التحليل الكمي.

2-2-2- التركيز الغرامي (C) :

يُعرف بأنه عدد الغرامات من المادة المنحلّة في ليتر من المحلول، وواحدته الأساسية هي (g/L) ويُحسب التركيز الغرامي (C) للمحلول بتطبيق العلاقة:

$$C\ (g/L) = \frac{m(g)}{V(L)} \quad (1)$$

حيث تُمثِّل m كتلة المادة المنحلّة ويُمثِّل (V) حجم المحلول مقدراً بالليتر.

في حال أعطي الحجم بـ mL يصبح القانون:

$$C\ (g/L) = \frac{m \times 1000}{V(mL)}$$

مثال:1

احسب تركيز محلول حمض كلور الماء مقدراً بالغرام على الليتر إذا علمت أنه تم إذابة 5grمن الحمض في 500mL من الماء المقطر.

الحل:

$$C\ (gr/L) = \frac{m \times 1000}{V(L)}$$

$$C\ (gr/L) = \frac{5 \times 1000}{500} = 10\ gr/L$$

2-2-3- التركيز مقدراً بالمولارية (M):

يُعرف التركيز الجزيئي الحجمي باسم الجزيئية أو المولارية Molarity أو المولية بأنه عدد الجزيئات الغرامية (عدد المولات) من المادة المنحلّة في ليتر من المحلول، لذلك واحدته الأساسية هي المول/ ليتر (mol/L)، ويمكن تعريف المولارية بشكل آخر على أنها تمثل وزن المادة المنحلة في (1) ليتر من المحلول مقسومة على الكتلة الجزيئية للمادة المنحلة وبالتالي :

$$\text{M} = \frac{\text{عدد الجزيئات الغرامية من المادة المنحلة}}{\text{عدد الليترات}} = \frac{\text{وزن المادة المنحلة في (1) ليتر من المحلول}}{\text{الوزن الجزيئي للمادة المنحلة}}$$

ويُحسب التركيز الجزيئي الحجمي من حاصل قسمة كتلة المادة المنحلة (m) مقدرة بالغرام مقسومة على الكتلة الجزيئية M_w (Molecular weight) مقدرة غ/ مل ولو رمزنا إلى وزن المادة المنحلة في (1) ليتر من المحلول بالرمز(C) بالتالي تصبح العلاقة السابقة كما يلي:

$$\text{M}_{(\text{mol/L})} = \frac{\text{m}/\text{M}_\text{w}}{\text{V (L)}} = \frac{C_{(g/l)}}{\text{M}_{w(g/mol)}}$$

حيث تُمثِّل M_w الكتلة الجزيئية للمادة المنحلّة (g/mol) وتمثِّل (m) كتلة المادة المنحلّة بالغرام .

عندما يعطى الحجم بـ mL يصبح القانون:

$$\text{M}_{(\text{mol/L})} = \frac{\text{m} \times 1000}{\text{M}_\text{w} \times \text{V (ml)}}$$

مثال (1): احسب التركيز المولاري لـ 10. 6 gr من كربونات الصوديوم. مع العلم أن:
M_w=106 gr/mol

الحل:

$$\text{M}_{(\text{mol/L})} = \frac{\text{m}}{\text{M}_\text{w} \times \text{V (L)}} = \frac{10.6}{106 \times 1} = 0.1\text{mol/L}$$

مثال(2): احسب وزن ملح كلوريد الصوديوم اللازم لتحضير محلول منه بحجم 100 mL وتركيز مقداره 0.1M. مع العلم أن M_{Cl}=35.5 ,M_{Na}= 23:

الحل:

$$M_{(mol/L)} = \frac{m \times 1000}{M_w \times V\,(mL)}$$

$$m = \frac{M \times Mm \times V}{1000} = \frac{0.1 \times 58.5 \times 100}{1000} = 0.585gr$$

تُوضع الوزنة السابقة في دورق حجمي سعة 100 mL ويتمم الحجم بالماء المقطر حتى الإشارة.

2-2-4- التركيز مقدراً بالنظامية (N) :

تعرف النظامية أو العيارية Normality بأنها عدد المكافئات الغرامية (أو عدد الأوزان المكافئة) من المادة المنحلّة في ليتر من المحلول، لذلك واحدة النظامية الأساسية هي مكافئ غرامي/ ليتر (eq.g /L). كما يمكن تعريف النظامية بشكل آخر على أنها تمثل وزن المادة المنحلة في (1) ليتر من المحلول مقسومة على الوزن المكافئ للمادة المنحلة. وبالتالي يمكن التعبير عن تعريف النظامية بالعلاقة التالية:

$$N = \frac{\text{عدد المكافئات الغرامية للمادة المنحلة}}{\text{عدد الليترات}} = \frac{\text{وزن المادة المنحلة في (1) ليتر من المحلول}}{\text{الوزن المكافئ للمادة المنحلة}}$$

حيث تحسب عدد المكافئات الغرامية للمادة المنحلة من حاصل قسمة كتلة المادة المنحلة على وزنها المكافئ Ew (equivalent weight)

$$N_{(eq/L)} = \frac{m/E_w}{V} = \frac{C_{(g/l)}}{Ew_{(g/eq.g)}}$$

حيث C تمثل وزن المادة المنحلة في (1) ليتر من المحلول مقدرة بالغرام.

لذلك من الملاحظ أنه دائماً عند التحدث عن النظامية يرافقها الوزن المكافئ دائماً، ولهذا السبب يجب معرفة كيفية حساب الوزن المكافئ لمركب ما.

إن طريقة حساب الوزن المكافئ لمركب ما يتم عادة من حاصل قسمة الكتلة الجزيئية Mw على عدد المتبادلات (n) أو عدد الوحدات من المواد المتفاعلة (reacting units) في التفاعل الحاصل:

$$E_{w(g/eq.g)} = \frac{M_{w(g/mol)}}{n_{(eq.g/mol)}}$$

ولندرس كيفية حساب (n) لمادة ما:

1- إذا كانت المادة حمضية :

فإن قيمة n تمثل عدد البروتونات الموجودة في الصيغة الكيميائية فالوزن الجزيئي لحمض كلور الماء ذو الوزن الجزيئي 36.5 غ/ مول هو:

$$\mathrm{E}_{w(g/eq.g)} = \frac{36.5}{1} = 36.5\ g/eq.g$$

والوزن المكافئ لحمض الكبريت ذو الوزن الجزيئي 98 غ / مول هو يمثل وزنه الجزيئي مقسوماً على (2) لأنه يحتوي على وظيفتين حمضيتين:

$$\mathrm{E}w_{(g/eq.g)} = \frac{98}{2} = 49\ g/eq.g$$

وبالتالي الوزن المكافئ لمادة حمضية هي تمثل الوزن الجزيئي مقسوماً على عدد البروتونات المتواجدة في هذا الحمض والتي تدخل في التفاعل فقط .

$$\boldsymbol{H_3PO_4 + 3NaOH \rightleftarrows Na_3PO_4 + 3H_2O}\quad \mathrm{E} = \frac{M}{3} = \frac{98}{3} = 32.67\ g/eq.g$$

أما في التفاعل الآتي:

$$\boldsymbol{H_3PO_4 + NaOH \rightleftarrows NaH_2PO_4 + H_2O}\quad \mathrm{E} = \frac{M}{1} = 98\ \mathrm{g/eq.g}$$

فإن حمض الفوسفور يشترك بهيدروجين واحد فقط (n=1) وبالتالي يكون مكافئه الغرامي في هذا التفاعلً مساوياً لكتلته الجزيئية، أي 98 g/eq g.

2- إذا كانت المادة قاعدية:

فالوزن المكافئ لها يحسب بالعلاقة $\mathrm{Ew}_{(\mathrm{g/eq}.g)} = \frac{\mathrm{Mw}_{(\mathrm{g/mol})}}{\mathrm{n}_{(\mathrm{eq.g/mol})}}$

حيث يمثل n عدد أيونات الهيدروكسيل وبالتالي الوزن المكافئ لهيدروكسيد الصوديوم يكون مساوياً إلى وزنه الجزيئي مقسوماً على واحد . بينما الوزن المكافئ لهيدروكسيد الكالسيوم يساوي إلى وزن الجزيئيي مقسوماً على(2).

3- إذا كانت المادة تخضع لعملية الأكسدة والإرجاع:

فإن الوزن المكافئ لمادة ما تخضع لعملية الأكسدة أو الإرجاع تمثل كتلتها الجزيئية مقسومة على التغير في رقم الأكسدة.

فمثلاً برمنغنات البوتاسيوم في الوسط الحمضي تتحول كما يلي :

$$Mn\boldsymbol{O}_4^- + 8\boldsymbol{H}^+ + 5\boldsymbol{e}^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4\boldsymbol{H_2O}$$

لذلك فإن الوزن المكافئ لبرمنغنات البوتاسيوم يساوي إلى وزنها الجزيئيي مقسوماً على خمسة:

$$Ew_{(g/eq.g)} = \frac{158.03}{5} = 31.61\ g/eq.g$$

4- الوزن المكافئ لملح ما :

تحسب الأوزان المكافئة للأملاح المنحلة بالماء وذلك بتقسيم أوزانها الجزيئية على عدد ذرات المعدن مضروباً بتكافئه :

$$Ew = \frac{\text{الوزن الجزيئي للملح}}{\text{عدد ذرات المعدن} \times \text{تكافؤه}}$$

فالوزن الجزيئي لملح كربونات الصوديوم ذو الوزن الجزيئي 106غ/مول يحسب كما يلي:

$$Ew = \frac{106}{2\times1} = 53\ g/eq.g$$

وتفيد عدد المتبادلات n في المساهمة عند الانتقال من واحدة المولارية إلى النظامية أو بالعكس كما هو موضح فيما يلي :

$$N = \frac{\text{وزن المادة المنحلة في (1) ليتر}}{\text{الوزن المكافئ}}$$

$$N = \frac{C_{(g/l)}}{Ew_{(g/eq.g)}} = \frac{C_{(g/l)}}{Mw/n}$$

$$N = n\frac{C}{Mw}$$

وبما أن الجزيئية (المولارية) تساوي : $M = \frac{C}{Mw}$

وبالتالي تصبح العلاقة : $N = n.M$

أي بمعرفة عدد المتبادلات يمكن الانتقال مابين النظامية والمولية.

مثال(1): احسب النظامية لمحلول يحوي 10 gr من حمض الكبريت في 250 mL.

الحل:

$$N\left(\frac{eq}{L}\right) = \frac{m \times 1000}{Ew \times V\,(mL)} = \frac{10 \times 1000}{\frac{98}{2} \times 250} = 0.8163\ N$$

مثال(2) : احسب عدد الغرامات في 500 mL من محلول كبريتات الصوديوم تركيزه 0.1N

الحل:

$$N(eq/L) = \frac{m \times 1000}{E_w \times V\,(mL)}$$

$$m = \frac{N \times E_q \times V(ml)}{1000} = \frac{0.1 \times \frac{142}{2} \times 500}{1000} = 3.55gr$$

كما تفيد النظامية في اشتقاق قانون المعايرة العام الذي هو يعتبر أساس أي معايرة حجمية،

ويمكن اشتقاقه كما يلي:

من المعروف أنه وفي أي تفاعل كيميائي يحصل بين مادتين يكون محققاً فيه دائما :

عدد مكافئات المادة (1) = عدد مكافئات المادة (2)

ومن تعريف النظامية يمكن حساب عدد المكافئات

$$N = \frac{\text{عدد المكافئات}}{V}$$

عدد المكافئات = NV وبتعويض هذه القيمة في المساواة السابقة نجد :

$$N_1.V_1 = N_2.V_2$$

وهو يعرف بقانون المعايرة العام، حيث يستخدم أثناء المعايرة الحجمية لذلك يسمى

بقانون المعايرة الحجمية (أو قانون مور) . كما يستخدم أيضاً أثناء تمديد المحاليل.

2-2-5- التركيز مقدراً بالمولالية (L) :

تسمى المولالية (L) Molality أيضاً بالتركيز الجزيئي الوزني وهي تمثل عدد الجزيئات الغرامية الموجودة في كيلوغرام واحد من المذيب. أو وزن المادة المنحلة في واحد كيلو غرام من المادة المذيبة مقسومة على الوزن الجزيئي :

$$L = \frac{\text{عدد الجزيئات الغرامية}}{W} = \frac{\acute{C}_{\left(\frac{g}{Kg}\right)}}{Ew_{\left(\frac{g}{eq}.g\right)}}$$

حيث تمثل C' وزن المادة مقدرة بالغرام المنحلة في كيلو غرام واحد من المذيب

W تمثل وزن المذيب مقدراً بالكيلوغرام

لذلك واحدة المولالية هي مول / كغ (mol / Kg)

مثال1 :

احسب التركيز مقدراً بالمولالية (التركيز الجزيئي الوزني) لمحلول من كلوريد الصوديوم تركيزه 2% وزناً

الحل :

إن تركيز محلول كلوريد الصوديوم 2% وزناً يعني أن:

كل 100غ من المحلول يحتوي على2غ من ملح كلوريد الصوديوم

أي كل98غ من المذيب يذوب فيها 2غ من ملح كلوريد الصوديوم

وكل 1000غ من المذيب يذوب فيها C'غ من ملح كلوريد الصوديوم

$$C' = \frac{1000 \times 2}{98} = 20.41\ g$$

وبالتالي إن التركيز الجزيئي الوزني (المولالية) تحسب كما يلي :

$$L = \frac{C'}{Mw} = \frac{20.41}{58.5} = 0.349\ \ mol/Kg$$

حيث الوزن الجزيئي لملح كلوريد الصوديوم 58.5غ/مول

مثال 2:

محلول من كلوريد الصوديوم تركيزه الجزيئي الوزني (2L) وكثافته 1.08غ/مل والمطلوب حساب المولارية لهذا المحلول:

الحل :

$$L = \frac{C'}{Mw} \Rightarrow C' = L.Mw$$

$$C' = 2 \times 58.5 = 117\ g$$

إن وزن المحلول هو مجموع وزني المذيب والمذاب معاً وبالتالي وزن المحلول (m) يساوي:

$$m = 1000+117 = 1117\ g$$

وبالتالي يمكن حساب حجم هذا المحلول بتطبيق قانون الكثافة :

$$d = \frac{m}{V}$$

$$V = \frac{m}{d} = \frac{1117}{1.08} = 1034.4\ ml$$

إن كل1034.4مل يمثل محلول يحوي117غ من ملح كلوريد الصوديوم

بالتالي كل 1000 مل يمثل محلول C غ من ملح كلوريد الصوديوم

$$C = \frac{1000 \times 117}{1034.4} \Rightarrow C = 113.12\ g/L$$

وبالتالي يكون التركيز الجزيئي الحجمي (المولارية) للمحلول :

$$M = \frac{C}{M_W} = \frac{113.12}{58.8} = 1.93\ mol/L$$

مثال 3:

احسب التركيز الجزيئي الوزني لمحلول من حمض كلور الماء تركيز2M وكثافته 1.1 غ/مل.

الحل :

بتطبيق قانون الكثافة يمكن حساب وزن ليتر من المحول الحمضي :

$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow m = d.v = 1.1 \times 1000 = 1100\ g$$

ويمكن حساب وزن حمض كلور الماء الموجود في ليتر من المحلول كما يلي:

$$M = \frac{C}{M_W} \Rightarrow C = M.Mw = 2 \times 36.5 = 73\ g/L$$

وبالتالي فإن وزن المحل (المذيب) يساوي :

$$1100 - 73 = 1027\ g$$

أي يمكن كتابة :

كل1027غ من المذيب مضاف لها 73غ من حمض كلور الماء
كل 1000غ من المذيب مضاف لها C´غ من حمض كلور الماء

$$C' = \frac{1000 \times 73}{1027} = 36.03\ g$$

$$L = \frac{C'}{Mw}\ \frac{36.03}{36.5} = 0.987\ \text{mol/kg}$$

2-2-6- الكسر الجزيئي (الكسر المولي):

يُمثل الكسر الجزيئي ($\boldsymbol{Xi}$) لأحد مكوّ نات المحلول حاصل قسمة عدد جزيئاته الغرامية $\boldsymbol{ni}$ على مجموع أعداد الجزيئات الغرامية لمختلف مكوناته (مادة منحلة ومحل) $\cdot \sum_{i=1}^{n} ni$

ويعطى بالعلاقة الآتية:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{n} n_i}$$

فلو كان لدينا محلول يحتوي على مكون واحد فإن الكسر الجزيئي للمادة المنحلة يعطى بالعلاقة التالية:

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2}$$

حيث يمثل كل من

x_1: الكسر الجزيئي للمادة المنحلة n_1: عدد الجزيئات الغرامية للمادة المنحلة . n_2: عدد الجزيئات الغرامية للمحل .
كما يعطى الكسر الجزيئي للمحل بالعلاقة التالية :

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2}$$

حيث يمثل x_2 الكسر الجزيئي للمحل .

والكسر الجزيئي عبارة عن عدد ليس له واحدة. وإن مجموع الكسور الجزيئية لمكونات المحلول يجب أن يساوي دائماً الواحد، أي:

$$\sum_{i=1}^{n} Xi = 1$$

مثال: احسب الكسور الجزيئية لكافة مكونات محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 15% كنسبة مئوية وزنية.

الحل:

من تعريف النسبة المئوية الوزنية والتي تمثل وزن المادة المنحلة في 100 غ من المحلول. يمكن حساب وزن هيدروكسيد الصوديوم ووزن الماء.

حيث أن كل 100 غ من المحلول يحتوي على 15 غ من هيدروكسيد الصوديوم و85 غ من الماء. وبالتالي يمكن حساب عدد الجزيئات الغرامية لكل من هيدروكسيد الصوديوم والماء.

$$n = \frac{\text{وزن المادة}}{\text{وزنها الجزيئي}} = \frac{m(g)}{Mw\ (g/mol)}$$

$$n_{NaOH} = \frac{15}{40} = 0.375 \text{ mol}$$

$$n_{H2O} = \frac{85}{18} = 4.722 \text{ mol}$$

أما الكسور الجزئية لمكونات المحلول تحسب كما يلي:

$$x_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{n_{NaOH}+n_{H2O}}$$

$$x_{NaOH} = \frac{0.375}{0.375+4.72} = 0.074 \ , \quad x_{H2O} = \frac{4.722}{0.375+4.72} = 0.926$$

ومن الملاحظ أن مجموع الكسور الجزيئية يجب أن تساوي الواحد في أي محلول ما.

$$x_{NaOH} + x_{H2O} = 0.074 + 0.926 = 1$$

2 -2-7- التركيز بأجزاء من الألف وأجزاء من المليون :

- التركيز بأجزاء من الألف ppt: Parts per thousand

هو التركيز في الميلي غرام لكل غرام أي يعبر عن وجود جزء وزني واحد في كل ألف جزء وزني من المادة (مغ / غ).

- التركيز بالأجزاء من المليون ppm: parts per million

هو التركيز في الميلي غرام لكل كيلو غرام أي (مغ/كغ) أي يعبر عن وجود جزء وزني واحد في كل مليون جزء وزني من المادة٠

فعنما يقال عن تركيز الذهب في سبيكة ما ppt 5 يعني أن السبيكة تحتوي على خمسة أجزاء من الذهب في كل ألف جزء وزني في السبيكة .

وعندما يقال إن تركيز أيونات الكالسيوم في مياه الشرب هو ppm 120 يعني أن تركيز أيونات الكالسيوم 120 ملغ في واحد كيلو غرام من الماء. وبما أن كثافة الماء النقي تساوي الواحد. بالتالي يقال إن تركيز أيون الكالسيوم في مياه الشرب هو 120 ملغ / ليتر . أي بتقريب أولي تصبح واحدة الـ ppm تمثل وزن المادة المنحلة مقدرة بالميلي غرام في ليتر واحد من المحلول أي واحدتها مغ/ليتر وبالتالي يمكن أن نكتب:

$$ppm = mg \mid L = \mu g \mid mL$$

مثال:

محلول من NaOH تركيزه $0.01N$ فإن تركيزه بوحدة ppm يحسب كما يأتي:

$$C\ (g/L) = N(eq/L) \times Ew\ (g/eq)$$

$$C\ (g/L) = 0.01(eq/L) \times 40(g/eq) = 0.4\ g/L$$

$$ppm = 0.4\ g/L \times 1000 = 400\ mg/L = 400mg/kg$$

وتستخدم وحدتا القياس ppt وppm عند التعبير عن تراكيز المواد المنخفضة في المحاليل .

2-2-8-التركيز بطريقة التصالب :

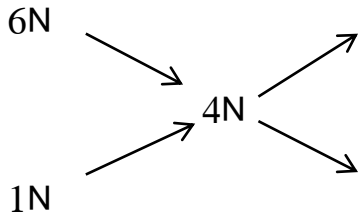
هناك طريقة تطبق لتحضير محلول ما، وذلك عندما يوجد محلولان بتراكيز مختلفة ويراد تحضير محلول جديد تركيزه يقع بينهما. تطبق في هذه الحالة طريقة التصالب في حساب الحجوم الواجب أخذها من المحلولين لتحضير المحلول الجديد ولنأخذ المثال التالي الذي يوضح مبدأ هذه الطريقة.

مثال :

حضر محلولاً من ملح كلوريد الصوديوم تركيز 4N من مزيج محلولين لملح كلوريد الصوديوم تركيز الأول 6N والثاني تركيزه 1N

الحل : لحل هذه المسألة نتبع طريقة التصالب وذلك كما يلي :

نضع تراكيز المحاليل الموجودة على الجهة اليسرى فوق بعضها بعضاً، وهما 6N و 1N ونصع بينهما وعلى اليمين المحلول المراد تحضيره 4N ويتم الوصل بشكل تصالبي بين هذه المقادير كما يلي:

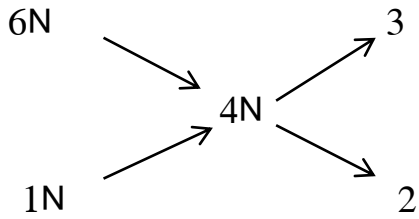


ثم نقوم بعملية الطرح بشكل تصالبي (التركيز الكبير مطروحاً من التركيز الصغير) لكي تكون القيمة موجبة دائماً، أي أن :

$$6 - 4 = 2$$

$$4 - 1 = 3$$

ويتم وضح نتائج الطرح باتجاه الأسهم أي بالشكل التالي :



أي أن الحجم المأخوذ من المحلول ذي التركيز6N هو3 أجزاء بينما الحجم المأخوذ من المحلول ذي التركيز 1N هو جزئين . تمزج هذه الأجزاء مع بعضها فيتم تحضير محلول من ملح كلوريد الصوديوم تركيزه4N أي نسبة المحلول الأول (6N) إلى المحلول الثاني (1N) في المزيج هي نسبة 3 إلى2 على الترتيب.

لذلك عند تحضير محلول من ملح كلوريد الصوديوم تركيزه 4N وحجمه 1000 مل يتم من خلال طريقة التصالب السابقة حساب الأجزاء ومن ثم يتم حساب الحجوم، حيث

يحسب مقدار الجزء الواحد الواجب أخذه بتقسيم الحجم الكلي المراد تحضيره على عدد الأجزاء الكلية كما يلي:

1000/5=200ml

بالتالي الحجم الواجب أخذه مرن المحلول الأول ذي التركيز6N هو يمثل حجم الجزء الواحد مضروباً بعدد الأجزاء الواجب أخذها منه وبالتالي هو مساو:

200 x 3 = 600 ml

أما الحجم الواجب أخذه من المحلول الثاني ذي التركيز 1Nهو :

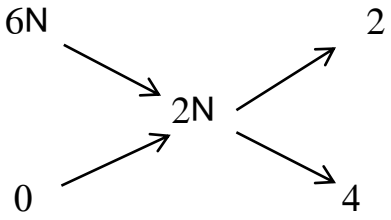
200 x 2 = 400 ml

مثال :

محلول من حمض الآزوت تركيزه 6N والمطوب تحضير محلول منه تركيزه 2N وحجمه 600 مل.

الحل :

يمكن تطبيق قاعدة التصالب في تحضير محلول هذا الحمض على اعتبار أن تركيز الحمض في الماء المقطر مساوياً للصفر



بالتالي لتحضير حجم معين من حمض الآزوت ذي التركيز2N نأخذ 2 جزء (2 حجم) من الحمض ذي التركيز6N ويمزج مع أربعة أجزاء (4 حجوم) من الماء فيتم تحضير المحلول المطلوب .

أي أن مجموع الأجزاء هي ستة أجزاء بالتالي مقدار الجزء الواحد هو: 600/6 = 100 ml

والحجم المطلوب أخذه من المحلول الحمضي الأول هو : 100 ×2 = 200 ml

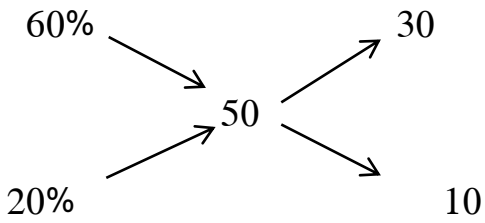
أما حجم الحمض الواجب أخذه من الماء المقطر هو : 100 × 4 = 400 ml

أي لتحضير محلول تركيزه 2N وحجمه 600 مل يتم أخذ 200 مل من محلول الحمض ذي التركيز6N ويوضع فوقه 400 مل من الماء المقطر ويمزج بشكل جيد فيكون قد تم تحضير المحلول المطلوب.

مثال :

حضر محلولاً من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 50 % حجماً من مزيج محلولين تركيز أحدهما 60 % والآخر 20%

الحل: بتطبيق قاعدة التصالب نجد :



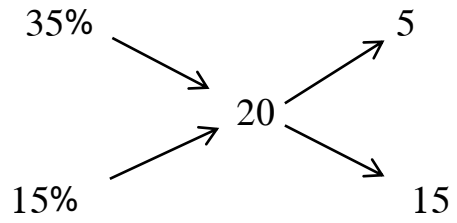
لذلك يتم مزج 30 مل من المحلول الأول (تركيزه 60 %) مع 10 مل من المحلول الثاني (تركيزه 20%) يكون قد تم تحضير المحلول المطلوب.

مثال :

احسب الوزنين الواجب أخذهما من محلولين لحمض كلور الماء الأول تركيزه 35% وزناً والثاني تركيزه 15% وزناً لتحضير محلول من حمض كلور الماء تركيزه 20% وزناً ووزنه 1كغ.

الحل :

يتم الحل باستخدام طريقة التصالب :



أي يتم أخذ من المحلول الأول ذي التركيز35% وزنه قدرها 5غ وتمزج مع 15غ من المحلول الثاني ذي التركيز15% فيكون قد تم تحضير محلول وزنه 20غ.

ولتحضير محلول وزنه 1غ نتبع كما يلي :

إن مجموع الأجزاء الواجب أخذها هي عشرون جزءاً: 20=15+5

بالتالي نسبة الجزء الواحد هي :

$$1000/20=50\ g$$

بالتالي الوزن المأخوذ من المحلول الأول ذي التركيز 35% هو : $50 \times 5 = 250\ g$

والكمية المأخوذة من المحلول الثاني ذي التركيز15% هي : $50 \times 15 = 750\ g$

لهذا عند تحضير محلول وزنه 1Kg من المحلول المطلوب يمزج 250غ من المحلول الأول ذي التركيز 35% مع 750غ من المحلول الثاني ذي التركيز15% فيكون قد تم المطلوب.

الفصل الثالث

تحضير المحاليل

Preparation of Solutions

3-1- مقدمة:

منَ المهم جداً قبل البدء في أي عملية تحليل أن يتم تحضير المحاليل اللازمة لإجراء عملية تحضير المحاليل بشكل صحيح حيث تتم أحياناً عملية تحضير المحاليل بالشكل غير المطلوب لعدم انتباه المحلل إلى رطوبة المادة المراد وزنها أو أن الماء المراد المستخدم غير مقطر أو أن طريقة الوزن قد تكون غير دقيقة.لذلك لابد أثناء تحضير هذه المحاليل من الانتباه إلى نوعية المادة المأخوذة والى المحل المستخدم والى الشوائب التي قد توجد بشكل غير مرغوب فيه أثناء عملية التحليل والتي تؤدي أحياناً إلى فشل عملية التحليل بشكل كامل رغم أن طريقة التحليل المستخدمة تكون قد نفذت بشكل صحيح، كل ذلك يجعل من موضوع تحضير المحاليل موضوعاً مهماً.

3-2- طريقة أخذ العينات :

تعد طريقة أخذ العينات خطوة هامة من خطوات التحليل، فعندما تكون العينة المأخوذة لا تمثل المادة المراد تحليلها فإن نتيجة التحليل ستكون حتماً خاطئة، ولهذا يجب الانتباه عند أخذ العينة للتحليل إلى كونها تمثل بشكل فعلي المادة كلها، أي أن تركيب العينة المأخوذة يجب أن يمثل تماماً عدد مكونات العينة الأصلية. كما أن المتطلبات الإحصائية تتطلب إعطاء جميع مكونات العينة فرصة متساوية لوجودها في العينة المدروسة، ويتم ذلك بأن تؤخذ كميات من كل قسم من العينة الأصلية، ثم تجمع هذه الكميات وتمزج ويعاد أخذ العينة مرة أخرى حتى نحصل على عينة مناسبة

أما لو تم أخذ عينة عشوائية فهذا يؤدي أحياناً إلى حدوث أخطاء كبيرة وإلى إعطاء نتائج تحليلية لا تمثل الواقع الأصلي للعينة المدروسة . لهذا توجد عدة طرائق لأخذ العينات إذا كانت صلبة أو سائلة أو غازية.

3-2-1- طريقة أخذ العينات الصلبة :

إن طريقة أخذ العينات الصلبة هي أكثر صعوبة من غيرها نتيجة عدم إمكانية خلطها مثل العينات السائلة أو الغازية. كما لا تحدث فيها عملية الانتشار التي تؤدي إلى عملية المزج.

وغالباً ما يتطلب التحليل الحجمي أخذ كمية قليلة جداً من المادة الصلبة المدروسة مقدارها لا يتجاوز 1غ تقريباً، في الوقت الذي ينتج غالباً في المصنع مئات أو آلاف الأطنان من هذه المادة. فكيف نأخذ من آلاف الأطنان غراماً من المادة المراد تحليلها ونحن على يقين تام من أن تركيب العينة المأخوذة لا يختلف عن التركيب الوسطي للكمية الكلية. للحصول على عينة صغيرة تمثل في تركيبها أعلى نسبة تشابه مع الكمية الكلية نتبع الخطوات التالية عند اختيار العينة.

1 - التحضير الأولي للعينة:

يتم التحضير الأولي للعينة بحيث تؤخذ عينات من أماكن مختلفة من الكمية الكلية بحيث تمثل أغلبية مناطق هذه الكمية. من ثم تخلط هذه العينات مع.بعضها بعضاً وبذلك نحصل على كمية كبيرة من العينة لذلك لابد من تخفيض كميتها.

2- تخفيض الكمية:

لتخفيض الكمية المحصول عليها من التحضير الأولي للعينة تستخدم عادة طريقة الأرباع لهذا الغرض بحيث تجمع العينة المأخوذة في كومة غير مرتفعة ومستطيلة الشكل ثم تقسم قطرياً إلى أربعة أقسام، يطرح جانباً القسمان المتقابلان ويجمع القسمان المتبقيان في كومة مستطيلة الشكل مرة آخرى، ثم تقسم من جديد إلى أربعة أقسام يطرح جانباً القسمان المتقابلان ويجمع القسمان المتبقيان من جديد وهكذا تكرر العملية عدة مرات إلى أن تنخفض كمية العينة إلى الكمية المطلوبة.

3- طحن العينة:

تطحن العينة المأخوذة حسب الحاجة مع التحريك حتى يصبح تجانس بين جميع جزيئات المادة الصلبة بعد ذلك تحفظ العينة في عبوة يكتب عليها اسم المادة وتاريخ تحضيرها إلى ما هناك من عنونة أخرى يمكن أن تميز بها هذه العينة عن غيرها من العينات الأخرى.

4- تجفيف العينة :

يكون للمساحيق الناتجة عن طحن العينة سطح نوعي كبير وهذا ما يؤدي إلى امتصاص الرطوبة بشكل أكبر، لذلك يجب التخلص من الرطوبة قبل وزن العينة.

لتجفيف العينة يتم وضعها في فرن درجة حرارته أعلى من $105\ ^0C$ ولمدة ساعة على الأقل، وبعد ذلك تنقل إلى مجفف يحوي مادة مجففة مثل كلوريد البوتاسيوم وتترك العينة في المجفف حتى تبرد، من ثم يتم تحضير المادة لعملية الوزن.

3-2-2-طريقة أخذ العينات السائلة:

عندما تكون العينة الأصلية سائلة ومتجانسة كيميائياً في هذه الحالة يمكن أخذ الكمية المطلوبة حجماً أو وزناً وذلك بعد مزج العينة الكلية الأصلية بشكل جيد.

أما إذا كانت العينة الأصلية بشكل سائل مستحلب أو معلق فهناك صعوبة في أخذ العينة المطلوبة. وبشكل عام في هذه الحالة يجب المزج القوي للعينة الأصلية، من ثم تؤخذ العينة من أماكن مختلفة وهذه العينات يمكن أن تحلل بشكل منفصل أو مجتمعة، بحيث تصبح مركبة تمثل العينة الأصلية.

3-2-3- طريقة أخذ العينات الغازية:

إن مزج العينات الغازية سهل جداً حيث انتشار الغاز العشوائي في الحيز يعطيه إمكانية المزج السهل له. لذلك عند أخذ العينة الغازية المطلوبة بواسطة محقنة أو إبرة حقن (مخصصة لأخذ الغازات وهي تحتوي على صمام يمكن إغلاقه بعد أخذ الحجم اللازم من العينة الغازية) يجب الانتباه إلى الجهاز الذي سوف يحقن الغاز فيه من إبرة الحقن بأنه خال من التسرب والا فنتائج التحليل ستكون خاطئة.

3-3- المواد القياسية الأولية:

من المعروف أنه ليست جميع المركبات الموجودة في مخبر ما يمكن اعتبارها مواد قياسية أولية لذلك هناك متطلبات يجب أن تحققها المواد القياسية الأولية وهي:

1-يجب أن تتوفر المادة القياسية الأولية في حالة نقية تحليلياً

2- يجب أن يكون لها وزن مكافئ مرتفع للتقليل من تأثير أخطاء وزن كميات صغيرة أثناء تحضير محاليل منخفضة التركيز.

3- يجب أن لا يطرأ عليها أي تغيير أو تبديل مع الزمن إذا كانت محكمة الإغلاق.

4- يجب أن تكون سهلة الانحلال في الشروط التي تجري فيها عملية التحليل فيمكن عندئذ إجراء المعايرة فوراً وعلى البارد.

5-.يجب ألا يحصل على أي ناتج أثناء المعايرة قادر على التداخل

6- يجب أن تكون المادة القياسية الأولية عديمة اللون قبل المعايرة وبعدها حتى لا يحصل تداخل من لونها مع تغير لون المشعر.

كما يفضل أن تكون المادة القياسية الأولية صلبة . لهذا لا تحقق كافة المواد المقبولة كمواد أولية جميع المتطلبات السابقة دوماً، لذلك يجب التنويه إلى أن المواد التي تحقق هذه المتطلبات كلها يمكن اعتبارها مواد قياسية مثالية.

3-4- المحاليل القياسية:

تعرف المحاليل القياسية على أنها محاليل تكون تراكيزها معلومة. أي بتعبير آخر المحلول القياسي هو محلول معلوم التركيز.

وتدعى العملية التي يتم بواسطتها تعيين تركيز المحلول القياسي بعملية التقييس، حيث لا يكون تقييس المحلول في العديد من الحالات أمراً ضرورياً بسبب توفر مواد تدعى المواد القياسية الأولية. حيث هي مواد نقية تحليلياً يحضر منها محلول قياسي بإذابة كمية موزونة بدقة في كمية من المحل المناسب ومن ثم يكمل المحلول بالمحل إلى الحجم المحدد.

وبصورة عامة لتحضير المحلول القياسي. يتم وزن المادة القياسية على زجاجة ساعة، من ثم تنقل إلى قمع ترشيح موضوع على عنق الدورق الحجمي، وبمساعدة كمية من المذيب تشطف زجاجة الساعة مع القمع بحيث تصبح جميع بقايا المادة الموزونة في الدورق الحجمي ويغسل الجدار الداخلي لعنق الدورق الحجمي أيضاً، من ثم يحرك المزيج بخضه مرات عديدة حتى يتم انحلال المادة الصلبة من ثم تضاف كمية المحل اللازمة حتى الحجم المطلوب.

يتم الحصول على وزن المادة بالفرق ما بين وزن زجاجة الوزن قبل نقل هذه المادة إلى الحوجلة المدرجة وبعده تتبع هذه الطريقة في حالة وزن المواد الماصة للرطوبة والتي لا تكون عادة مواد قياسية أولية. هذا وهناك الكثير من المركبات التي لا تنحل إلا بصعوبة ويكون التسخين عندئذ ضرورياً للحصول على الانحلال. فيجب في هذه الحالة أن توضع المادة في بيشر ويضاف إليها المذيب، ويتم الاستعانة بالتسخين حتى تمام الانحلال وينتظر بعد ذلك إلى

أن يبرد المحلول تماماً ثم ينقل بصورة كمية إلى الحوجلة أو الدورق الحجمي حتى يضبط الحجم إلى علامة التدريج.

إذا كان انحلال المركب مترافقاً بانتشار حرارة أو امتصاصها، يفضل عندئذ إجراء التمديد جزئياً في وعاء آخر في البداية حتى تصبح درجة حرارته مساوية لدرجة حرارة الغرفة من ثم ينقل إلى الدورق الحجمي المناسب ويكمل بالمحل إلى الحجم المطلوب.

3-4-1-المحاليل القياسية الأولية:

المحلول القياسي الأولي هو المحلول المحضر من مادة قياسية أولية بتركيز معلوم. وهذا المحلول ليس بحاجة إلى تقييس (ضبط تركيزه) لأنه بالأصل محضر من مادة تتمتع بمواصفات المادة القياسية الأولية التي تمت دراستها في الفقرة 3-3 من هذا الفصل.

ومن المواد القياسية الأولية الهامة التي سوف يتم استخدامها في التحليل الحجمي بكثرة هي كربونات الصوديوم Na_2CO_3، كلوريد الصوديوم NaCl، أوكسالات الصوديوم $Na_2C_2O_4$، مض الأوكساليك $H_2C_2O_4$ وهناك مواد أخرى عديدة تتمتع بمواصفات المواد القياسية الأولية.

ولنأخذ بعض الأمثلة التي توضح طريقة تحضير بعض هذه المحاليل القياسية الأولية.

مثال (1):

حضر محلولاً قياسياً أولياً من كربونات الصوديوم تركيزه 0.1M وحجمه 500 مل ومحلولاً آخر تركيزه 0.2 N حجمه 200مل.

الحل :

قبل البدء بعملية الوزن، يجب اختيار مادة كربونات الصوديوم التي تتمتع بنقاوة عالية أكثر من 99%. من ثم تجفف هذه المادة في فرن درجة حرارته أعلى من $105\ ^0C$ ولمدة لاتقل عن الساعة، بعد ذلك توضع المادة في مجفف زجاجي حتى تبرد تماماً ويتم أخذ الوزنة اللازمة لتحضير المحلول المطلوب.

أ - تحضير محلول تركيزه 0.1M وحجمه 500 مل:

لحساب الوزن اللازم من كربونات الصوديوم لتحضير المحلول يتم الاستعانة بتعريف المولارية التي تمت دراستها سابقاً:

$$M = \frac{\text{عدد الجزيئات الغرامية}}{V} = \frac{m/M_w}{V}$$

بالتالي يمكن حساب الكمية الواجب أخذها من كربونات الصوديوم

$$m = M.V.Mw \ (1)$$

حيث تمثل m: وزن كربونات الصوديوم الواجب أخذها

M: المولارية المراد تحضيرها

V: حجم المحلول المطلوب تحضيره مقدراً بالليتر

Mw: الكتلة الجزيئية لكربونات الصوديوم وهي تساوي 106غ/مول

$$m = 0.1 \times (500/1000) \times 106 = 5.3 \ g$$

إذاً لتحضير محلول من كربونات الصوديوم تركيزه 0.1M وحجمه500مل يتم أخذ5.3غ من كربونات الصوديوم وتحل في كمية قليلة من الماء ثم يكمل الحجم كمياً في دورق حجمي إلى 500 مل بالماء المقطر.

ملاحظة: تفيد العلاقة رقم (1) في حساب كمية المادة المراد وزنها لتحضير أي محلول من مادة صلبة علم حجمه ومولاريته.

ب– تحضير محلول تركيزه 0.2N وحجمه 200 مل:

لحساب الوزن اللازم من كربونات الصوديوم لتحضير هذا المحلول يتم الاستعانة بتعريف النظامية التي درست سابقاً:

$$N = \frac{\text{عدد المكافئات الغرامية}}{V} = \frac{m/E_w}{V}$$

بالتالي يمكن حساب الكمية الواجب أخذها من كربونات الصوديوم بالعلاقة التالية

$$m = N.V.Ew \ (2)$$

حيث Ew: الوزن المكافئ لكربونات الصوديوم وهو يساوي إلى:

$$Ew = \frac{\text{Mw}}{\text{عدد ذرات المعدن} \times \text{تكافؤه}} = \frac{106}{2} = 53 \text{ g/eq.g}$$

وبتعويض القيم في العلاقة السابقة نجد :

$$m = 0.2 \times (200/1000) \times 53 = 2.12 \text{ g}$$

وبالتالي لتحضير محلول من كربونات الصوديوم تركيزه 0,2N وحجمه200مل بأخذ 2,12 غ من كربونات الصوديوم وتذوب في كمية قليلة من الماء المقطر ثم يكمل الحجم كمياً في دورق حجمي (بالون معاير) بالماء المقطر إلى200 مل.

ملاحظة: تفيد العلاقة رقم (2) في حساب كمية المادة المراد وزنها لتحضير أي محلول من المواد الصلبة علم حجمه ونظاميته.

مثال (2):

حضر محلولاً من أوكسالات الصوديوم تركيزه 0,1M وحجمه 1ليتر ومحلولاً آخر منه بتركيز قدره 0.1N وحجمه 500مل وذلك للمعايرة بطريقة الأكسدة والإرجاع في وسط حمضي.

أ- تحضير المحلول الأول ذي التركيز 0.1M وحجمه 1 ليتر.

لحساب كمية أوكسالات الصوديوم الواجب وزنها نطبق العلاقة رقم (1) علماً أن صيغة أوكسالات الصوديوم هي $Na_2C_2O_4$ ووزنها الجزيئي هو134غ /مول.

$$m = M.V.Mw = 0.1 \times 1 \times 134 = 13.4 \text{ g}$$

إذاً لتحضير هذا المحلول يتم وزن 13.4غ من أوكسالات الصوديوم التي تحل بكمية قليلة من الماء المقطر ثم ننقل كمياً إلى دورق حجمي سعة 1 ليتر وتكمل بالماء المقطر حتى التدريجة المناسبة .

ب-تحضير محلول آخر من أوكسالات الصوديوم بتركيز0.1N وحجمه 500 مل.

لتحضير هذا المحلول يتم الاستعانة بالعلاقة رقم (2) نجد :

$$m = N.V.Ew$$

يجب أن نعرف الوزن المكافئ لأوكسالات الصوديوم حتى يتم تحضير هذا المحلول والذي يحسب كما يلي:

$$Ew = (Mw/n) = 134 / 2 = 67\ g/eq.g$$

حيث عدد الالكترونات المتبادلة هي 2 الكترون :

$$C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2CO_2+2e^-$$

$$m = 0.1 \times (500/1000) \times 67 = 3.35\ g$$

وهكذا لتحضير هذا المحلول يتم أخذ 3.35غ من أوكسالات الصوديوم وتحل بكمية قليلة من الماء المقطر ثم يكمل الحجم كمياً في دورق حجمي سعته 500 مل حتى التدريجة بالماء المقطر.

3-4-2- المحاليل القياسية الثانوية :

المحلول القياسي الثانوي هو محلول معلوم التركيز تم تقييسه (ضبط تركيزه) بمحلول قياسي أولي. حيث لا يمكن تحضير محلول قياسي أولي من هذا المحلول بسبب عدم توفر شروط المادة القياسية الأولية له.

وفي الكيمياء التحليلية غالباً ما يلجأ إلى تقييس المحاليل كل فترة من الزمن خوفاً من تغيير تراكيزها وبخاصة المحاليل التي يحتمل أن تكون غير ثابتة مع الزمن .

مثال :

زجاجة من حمض كلور الماء وجدت في المخبر كتب عليها تركيز الحمض 35% وزناً وكثافته 1.17غ / مل والمطلوب تحضير محلول من هذا الحمض تركيزه 1M وحجمه 100 مل ومحلول آخر تركيزه 0.1N وحجمه 500 مل.

الحل :

لتحضير المحاليل المطلوبة يجب معرفة تركيز الحمض الأصلي مقدراً بالمولارية.M

من تعريف النسبة المئوية الوزنية يمكن كتابة مايلي :

كل100غ من المحلول تحوي على35غ من حمض كلور الماء النقي وبالتالي يمكن تحويل وزن الـ 100غ من المحلول إلى حجم بتطبيق قانون الكثافة $d = (m/V)$

حيث d:كثافة المحلول .

V: حجم المحلول مقدراً بالميليلتر

$$V= m/d = 100/1.17 \text{ ml}$$

أي بما أن كل100غ من المحلول يحتوي على35غ من حمض كلور الماء النقي .

بالتالي كل(100/1.17)مل من المحلول يحتوي على35غ من حمض كلور الماء النقي .

أي أن كل 1000 مل من المحلول يحتوي على C غ من حمض كلور الماء النقي.

$$C = 35 \times 1000 \times 1.17 /100 = 409.5 \text{ g/L}$$

وبالتالي تركيز الحمض الأصلي هو:

$$M = C / Mw = 409.5 / 36.5 = 11.2 \text{ mol / L}$$

ولتحضير محلول من حمض كلور الماء تركزه 1M وحجمه 100 مل نطبق قانون التمديد العام: $M_1V_1= M_2V_2$

حيث : الدليل (1) يمثل الحمض الأصلي

الدليل (2) يمثل الحمض المراد تحضيره:

$$11.2 \times V_1= 1 \times 100$$

$$V_1 = 8.9 \text{ ml}$$

أي لتحضير هذا المحلول يجب قياس 8.9 مل من حمض كلور الماء الموجود في الزجاجة الأصلية ويوضع في دورق حجمي سعته 100 مل ثم يكمل بالماء المقطر حتى الحجم.

أما لتحضير محلول من حمض كلور الماء تركيزه 0.1N وحجمه 500 مل يجب بداية معرفة تركيز الحمض الأصلي مقدراً بالنظامية:

$$N=C / Ew$$

وبما أن حمض كلور الماء أحادي الوظيفة بالتالي الوزن المكافئ له :

$$Ew = Mw / 1 = 36.5 /1 = 36.5\ g/eq.g$$

$$N= 409.5/36.5 = 11.2\ eq.g/L$$

ومن ثم نطبق قانون التمديد العام :

$$N_1V_{1=}\ N_2V_2$$

حيث : الدليل (1) يمثل الحمض الأصلي

والدليل (2) يمثل الحمض المراد تحضيره:

$$11.2 \times V_1= 0.1 \times 500$$

$$V_1 = 4.46\ ml$$

أي لتحضير هذا المحلول يجب أخذ حجم من محلول الحمض الأصلي قدره 4.46 مل مقاساً بدقة ويوضع بدقة في دورق حجمي ثم يكمل الحجم بالماء المقطر حتى 500مل .

من الجدير بالذكر أن محلول حمض كلور الماء لا يمكن تحضير محلول قياسي أولي منه، لأن محاليله المركزة غير ثابتة مع الزمن، لذلك ينصح دائماً عند تحضير محاليل من حمض كلور الماء أن تقيس بواسطة محلول قياسي أولي من كربونات الصوديوم، وبالتالي تصحح تراكيز محاليل حمض كلور الماء المحضرة، في هذه الحالة تسمى الحموض المحضرة محاليل قياسية ثانوية.

مثال(2) :

محلول من حمض الكبريت المركز تركيزه 97% وزناً وكثافته1.81 غ/ مل والمطلوب تحضير محلول منه حجمه 400 مل وتركيزه 0.2M ومحلول آخر حجمه500 مل وتركيزه 0.3N

الحل :

1- تحضير المحلول ذي التركيز 0.2M وحجمه 400 مل :

كل 100غ من المحلول يحتوي على 97غ من حمض الكبريت النقي.

بالتالي كل (100/1.81) مل من المحلول يحتوي على 97 غ من حمض الكبريت النقي.

أي أن كل 1000 مل من المحلول يحتوي على C غ من حمض الكبريت النقي.

$$C= 1755.7\ g/L$$

وبالتالي تركيز الحمض الأصلي هو

$$M = C / Mw = 1755.7/ 98 = 17.9\ mol / L$$

وبتطبيق قانون التمديد العام:

$$M_1V_1= M_2\ V_2$$

حيث:الدليل (1) يمثل الحمض الأصلي.

الدليل (2) يمثل الحمض المراد تحضيره .

$$17.9\times V_1 = 0.2 \times 400$$

$$V_1 = 4.47\ ml$$

أي يتم أخذ حجم قدره 4.47 مل من حمض الكبريت الأصلي ويمدد ببطء بالماء المقطر (لأن حمض الكبريت ينشر حرارة عالية عند تمديده بالماء) ثم يترك حتى يبرد ويكمل الحجم بالماء المقطر حتى الحجم المطلوب.

2-تحضير المحلول ذي التركيز 0.3N وحجمه 500مل:

من العلاقة التي تربط بين المولارية والنظامية نستطيع أن نحسب عيارية حمض الكبريت الأصلي :

$$N = n.M$$

$$N = 2 \times 17.9 = 35.8\ eq.g/L$$

ثم يطبق قانون التمديد العام:

$$N_1.\ V_1 = N_2.\ V_2$$

$$35.8 \times V_1 = 0.3\ X\ 500$$

$$V_1 = 4.19\ ml$$

أي يتم أخذ حجماً قدره 4.19 مل من حمض الكبريت الأصلي ويمدد ببطء بالماء المقطر، ويترك المحلول ليبرد ثم ينقل إلى دورق حجمي سعة 500 مل ويكمل الحجم بالماء المقطر حتى التدريجة .

3-5- تخفيض تركيز المحاليل:

يمكن تخفيض تركيز المحاليل بإحدى الطريقتين :

1- من خلال التمديد

2- أو بإضافة محلول أقل تركيزاً من المحلول الأساسي ومزجه معه.

3-6- زيادة تركيز المحاليل:

يمكن زيادة تركيز المحاليل بإحدى الطريقتين:

1- من خلال إضافة محلول ذو تركيز أعلى من المحلول الأساسي ومزجه مع المحلول الأساسي.

2- أو بإضافة كمية صلبة ونقية من المادة المنحلة للمحلول الأساسي.

3-7- بعض التطبيقات على تحضير المحاليل :

مثال1:

كم غراماً من هيدروكسيد الصوديوم يلزم لتحضير محلول تركيزه 20 % وزناً ووزنه 1 كيلوغراماً.

الحل:

إن الكتلة الجزيئية لهيدروكسيد هي 40غ / مول:

ومن تعريف النسبة المئوية الوزنية نستطيع أن نكتب:

كل 100غ من المحلول يحتوي على 20غ من هيدروكسيد الصوديوم

أي كل 1000غ من المحلول يحتوي على200غ من هيدروكسيد الصوديوم.

أي لتحضير هذا المحلول يتم أخذ 200غ من مادة هيدروكسيد الصوديوم من ثم يتم تكملة الوزن إلى 1000غ بالماء المقطر أي تتم إضافة 800 غ من الماء.

من الجدير بالذكر أن محلول هيدروكسيد الصوديوم هو محلول غير قياسيي لأن مادة هيدروكسيد الصوديوم إن لم تحفظ بشكل جيد فهي شرهة لامتصاص الرطوبة وغاز ثاني أكسيد الكربون بالتالي قد يتحول قسم منها من جراء ذلك إلى بيكربونات الصوديوم أو كربونات الصوديوم. لذلك ينصح دائماً بأن تكون عبوات هيدروكسيد الصوديوم مغلقة تماماً لهذا السبب دائماً ينصح بتقييس محاليل هيدروكسيد الصوديوم المحضرة بمحلول مادة قياسية أولية مثل محلول من حمض الحماض.

مثال 2:

أذيبت وزنة مقدارها 20 غ من كلوريد الصوديوم النقي في100مل من الماء المقطر ومن ثم أكمل الحجم إلى500مل والمطلوب حساب جزيئية هذا المحلول ونظاميته :

الحل :

من تعريف الجزيئية نجد أن:

$$M = \frac{\text{عدد الجزيئات الغرامية}}{\text{الحجم مقدراً بالليتر}}$$

وبما أن عدد الجزيئات الغرامية= $\frac{\text{الوزن}(m)}{\text{الوزن الجزيئي}\ (\mathrm{Mw})}$

أي بالتالي M تعطى بالعلاقة التالية :

$$M = \frac{\frac{m}{Mw}}{V}$$

يتم تعويض القيم بالعلاقة السابقة، علماً أن الوزن الجزيئي لكلوريد الصوديوم هو58.5 غ / مول وحجم المحلول هو500 مل أي 0.5 ليتر

$$M = \frac{\frac{20}{58.5}}{0.5} = 0.7\ mol/L$$

وبما أن العلاقة بين النظامية والجزيئية هي :N= n.M

وبما أن1 = n لكلوريد الصوديوم بالتالي :

$$N = 1 \times 0.7 = 0.7 \text{ eq.g/L}$$

وكذلك يمكن حل المسألة بطريقة أخرى اعتماداً على التعريف الآخر للجزيئية وهو:

$$M = \frac{\text{وزن المادة المنحلة في}(1)\text{ ليتر}}{\text{الكتلة الجزيئية}} = \frac{C}{Mw}$$

بما أن كل500 مل من المحلول يحتوي على 20غ من ملح كلوريد الصوديوم

بالتالي كل 1000 مل من المحلول يحتوي على C غ من ملح كلوريد الصوديوم

$$C = 40 \text{ g / L}$$

وبالتعويض في العلاقة السابقة نجد :

$$M = \frac{40}{58.5} = 0.7 \text{ mol/L}$$

وبالتالي النظامية:

$$N = n .M = 1 \times 0.7 = 0.7 \text{ eq. g / L}$$

من الملاحظ أن الطريقتين تعطيان النتائج نفسها وبالتالي يمكن تطبيق أي منهما أثناء حل بعض المسائل وتحضير المحاليل.

مثال 3:

محلول من كربونات الصوديوم جزيئيته (2M) وحجمه (1) ليتر احسب كم غراماً من كربونات الصوديوم النقية الموجودة فيه.

الحل:

إن الوزن الجزيئيي لكربونات الصوديوم يساوي 106غ / مول وبما أن : $M = \frac{C_{(g/l)}}{Mw_{(g/mol)}}$

$$C = M.Mw = 2 \times 106 = 212 \text{ g / L}$$

مثال4:

حضر محلولاً من برمنغنات البوتاسيوم تركيزه 0.1N وحجمه 500 مل بغية استخدامه في معايرة الماء الأكسجيني في وسط حمضي.

الحل:

لتحضير محلول برمنغنات البوتاسيوم نستخدم العلاقة التالية :

$$m = N \cdot V \cdot E_w$$

ومن المعلوم أن الكتلة الجزيئية لبرمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ هي158 غ / مول

بالتالي يحسب الوزن المكافئ للبرمنغنات في الوسط الحمضي نتيجة اكتسابها خمسة الكترونات بأنه يساوي الكتلة الجزيئية مقسومة على خمسة ومن ملاحظة المعادلة:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

نجد أن رقم الأكسدة للمنغنيز في أيون البرمنغنات هو (7+) وقد تغير نتيجة التفاعل إلى المنغنيز الثنائي أي إلى رقم الأكسدة (2+) أي اكتسبت أيون المنغنيز خمسة الكترونات وبالتالي الوزن المكافئ لبرمنغنات البوتاسيوم في هذا التفاعل يمثل كتلته الجزيئية مقسومة على خمسة وبالتعويض في العلاقة السابقة نجد :

$$m = \frac{500}{1000} \times \frac{158}{5} = 1.58 \text{ g}$$

بالتالي يتم وزن 1.58غ من برمنغنات البوتاسيوم وتذوب في كمية قليلة من الماء المقطر ثم تنقل إلى دورق حجمي سعة 500 مل وتكمل بالماء المقطر حتى العلامة فيكون قد تم تحضير المحلول المطلوب.

من المفيد أثناء تحضير هذا المحلول أن يحتفظ به بعيداً عن الضوء وأن يكون محكم الإغلاق لأن الأكسدة الهوائية قد تشكل راسباً من ثاني أكسيد المنغنيز.

كما أن المحلول المحضر ينصح بتقييسه لأن كمون أكسدة مادة البرمنغنات عال، ولهذا قد تؤكسد أي شوائب عضوية موجودة في المحلول وبالتالي تركيز محاليلها سوف يختلف، لذلك غالباً ما يتم تقييس محاليل البرمنغنات باستخدام محاليل قياسية من الأكسالات. مثل محلول قياسي من حمض الأكساليك أو أكسالات الصوديوم .

مثال 5:

حضر محلولاً من ملح كلوريد الصوديوم تركيزه 100 ppm أي 100 جزء من المليون.

الحل:

من تعريف التركيز مقدراً بالجزء من المليون الذي يعبر عن التركيز مقدراً بواحدة مغ/ ليتر أي أن التركيز المطلوب هو:

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

لذلك يتم وزن 100 ملغ من كلوريد الصوديوم وتذوب في كمية قليلة من الماء المقطر ثم يكمل الحجم بالماء المقطر حتى 1000مل.

يلاحظ هنا إذا كانت دقة الميزان المستخدم غير حساس لهذه الكمية غالباً ما يتم تحضير المحلول بتركيز أعلى من ذلك من ثم يمدد المحلول إلى التركيز المطلوب.

لنفترض أن الميزان الموجود في المخبر دقته لا تسمح بأخذ وزنة مقدارها 100ملغ لذلك يتم وزن 1غ من المادة المطلوبة وتذوب في كمية قليلة من الماء ثم تنقل إلى دورق حجمي سعة 100 مل وتكمل بالماء إلى الحجم.

وبالتالي المحلول المحضر وليكن رقم (1) تركيزه هو

$$C_1 = 1\ g / 100\ ml = 1000\ mg / 100\ ml$$

من ثم نأخذ 10 مل من المحلول الأول ويمدد إلى 100 مل بالماء المقطر بالتالي يكون قد تم تحضير محلول تركيزه أقل بعشر مرات. وهو يمثل المحلول رقم (2) أي تركيزه

$$C_2 = 100\ mg / 100\ ml$$

أو يمكن حسابه من قانون التمديد:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

حيث: الدليل (1) للمحلول الأول

الدليل (2) لمحلول الثاني

$$100 \times 10 = C_2 \times 1000$$

$$C_2 = 100\ mg / 100\ ml$$

ومن ثم نأخذ 10مل من المحلول رقم (2) ويمدد إلى 100 مل بالماء المقطر بالتالي قد تم تحضير محلول تركيزه أقل بعشر مرات. وهو يمثل المحلول رقم (3) أي تركيزه

$$C_3 = 10\ mg / 100\ ml$$

وهو يكافئ $= 100\ mg / 1000\ ml$

أو يمكن حساب التركيز من قانون التمديد:

$$C_2\ V_2 = C_3\ V_3$$

حيث: الدليل (2) للمحلول الثاني

الدليل (3) للمحلول الثالث

$$100 \times 10 = C_3 \times 100$$

$$C_3 = 10\ mg / 100\ ml$$

وهو يكافئ تركيز المحلول المطلوب

$$C_3 = 100\ mg / 1000\ ml$$

وبهذا الشكل غالباً ما يتم تحضير محاليل بتراكيز أخفض عن طريق تحضير محاليل ذات تراكيز عالية بداية ومن ثم يتم تمديد المحلول الأم إلى محاليل تمتلك تراكيز أخفض منه وبذلك يتم التقليل من أخطاء الوزن عندما تكون حساسية الميزان لا تقع ضمن مجال وزن العينة المدروسة.

مثال 6

ما هو الحجم اللازم اضافته من محلول لحمض كلور الماء تركيزه 1M لمحلول آخر منه حجمه 10 مل وتركيزه 9M لتحضير محلول من هذا الحمض تركيزه.5M

مثال7:

حضر محلولاً من كربونات الصوديوم تركيزه 5300 ppm وحجمه 2 ليتراً من خلال إضافة كمية من كربونات الصوديوم الصلبة النقية لمحلول تركيزه 0.08N، أي المطلوب كم غراماً يجب أن يضاف من هذا الملح لتحضير هذا المحلول.

الفصل الرابع

دراسة المحاليل

study of Solutions

4-1- مفهوم المحلول والمحل وآلية الإنحلال

من المعروف أن المادة تتواجد في الطبيعة على ثلاث حالات هي الحالة الغازية، الحالة السائلة، الحالة الصلبة.

من الصعب أن تتواجد المواد في الطبيعة بشكل نقي وإنما توجد بشكل مزائج، وهذه المزائج إما أن تكون متجانسة: أي تتألف من طور واحد ولا يوجد حدود بين أقسامها مثال على ذلك: محاليل الأملاح الذوابة والحموض والأسس ومحلول السكر في الماء

وإما أن تكون غير متجانسة: أي تتألف من عدة أطوار وتوجد حدود فاصلة بين أقسامها.

المحلول: هو مزيج متجانس مكون من مادتين أو أكثر لا يحدث بينهما تفاعل كيميائي. تسمى المادة التي تتواجد بنسبة أكبر في المحلول بالمحل أو المذيب والمادة الأقل نسبة بالمذاب أو المادة المذابة (المادة المنحلة).

4-2-تصنيف المحاليل:

4-2-1- حسب طبيعة مكوناتها (المذيب والمذاب)

محلول غاز– صلب: والطور الناتج صلب، مثال: انحلال الغازات مثل الهيدروجين والأكسجين في المعادن.

محلول سائل – سائل: والطور الناتج سائل، مثال:محلول كحول مع الماء، والبنزن مع التولوين.

محلول صلب–سائل: والطور الناتج سائل، مثال:محلول الملح NaCl مثلاً في الماء.

محلول غاز– سائل: والطور الناتج سائل، مثال:محلول الهواء والغازات الأخرى في الماء.

محلول غاز–غاز: والطور الناتج غازي، مثال: الهواء مؤلف من الآزوت والأكسجين والأرغون

4-2-2- تصنيف المحاليل حسب كمية المادة المذابة:

- المحلول غير المشبع :وهو المحلول الذي لديه القدرة على إذابة كميات إضافية من المادة المنحلة عند درجة حرارة ثابتة.

- المحلول المشبع: هو المحلول الذي يحتوي على أكبر كمية من المادة المنحلة عند درجة حرارة ثابتة ولم يعد المحلول قادراً على حل كميات إضافية من هذه المادة.

- المحلول فوق المشبع: هو المحلول الذي يحتوي على كمية من المادة المنحلة أكبر من حد الإشباع عند درجة حرارة ثابتة.

4-2-3- تصنيف المحاليل حسب حجم دقائق المادة المذابة:

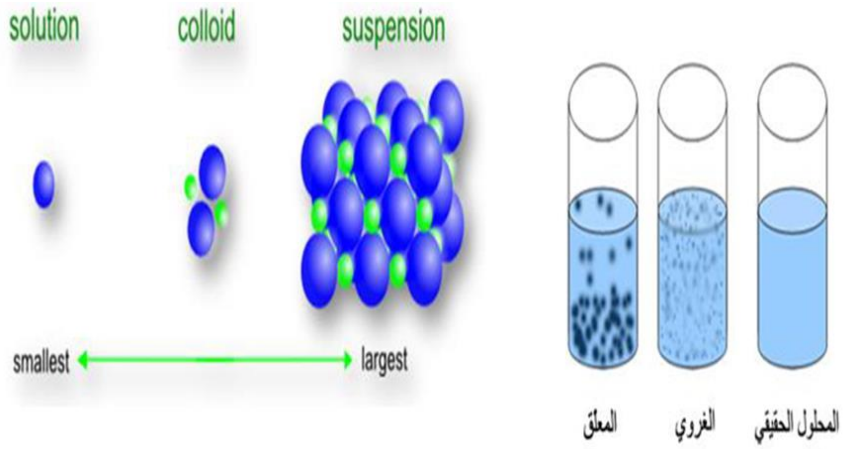
1- المحلول الحقيقي: هي محاليل متجانسة مكونة من مادتين أو أكثر في طور واحد وتكون الذرات أو الأيونات أو الجزيئات منحلة بشكل كامل. وهذه المحاليل تمر من خلال ورقة الترشيح وبصورة تامة وتكون محاليل شفافة مثل محلول السكر أو ملح الطعام في الماء والهواء الجوي ولا يمكن رؤية دقائق المذاب بالعين المجردة ولا تترسب بعد فترة من الزمن ويتراوح قطر الجسيم حوالي $10A^{\circ}$.

2- المحاليل المعلقة: هي محاليل غير متجانسة والتي لا تمر دقائق المذاب فيها من ورقة الترشيح ويسهل رؤية دقائق المذاب العالقة فيها وتترسب اذا ما تركت فترة من الزمن بفعل الجاذبية الأرضية قطر دقائقها أكبر من $1000A^{\circ}$. وتكون محاليل غير شفافة أي معكرة مثل محلول الرمل في الماء.

3- المحاليل الغروية: وهي محاليل غير متجانسة لا يمكن أن تمر دقائق المذاب فيها من ورقة الترشيح ولا تترسب اذا ترك المحلول راكدا ما لم يضاف اليها مواد كيميائية تتسبب في ترسيبها ولا يمكن رؤية دقائق المذاب فيها مثل النشاء في الماء، الحليب، الدم وتكون نصف شفافة وقطر دقائقها تكون بين $10-1000A^{\circ}$

يطلق على الجسيمات المنتشرة في المحلول الغروي بالطور المنتشر. والسائل المذيب يدعى وسط الانتشار.

لاحظ الشكل رقم (4) الذي يوضح تصنيف المحاليل حسب حجم دقائق المادة المنحلة



الشكل رقم (4)

تصنيف المحاليل حسب حجم دقائق المادة المنحلة

. يمكن للمادة الواحدة تكوين محاليل حقيقية أو غروية حسب الشروط المطبقة.

مثلاً: NaCl يشكل محلولاً حقيقياً عند إذابته في الماء، أما في البنزن فيشكل محلولاً غروياً

4-2-4-تصنيف المحاليل حسب ناقليتها للتيار الكهربائي

1- المركبات الكهرليتية: هي المركبات التي تتشرد (تتأين) في محاليلها إلى شوارد موجبة وأخرى سالبة وتكون ناقلة للتيار الكهربائي. ويشمل هذا النوع محاليل الأملاح والحموض والأسس في الماء.

تقسم المركبات الكهرليتية إلى قسمين:

أ- مركبات كهرليتية قوية: تكون كاملة التشرد في محاليلها وبالتالي فهي جيدة النقل للتيار الكهربائي ومن الكهرليتات القوية نذكر الحموض القوية والأسس القوية وبعض الأملاح كاملة الانحلال والتشرد.

ب- الكهرليتات الضعيفة: تكون ضعيفة التشرد في محاليلها المائية وناقليتها للتيار الكهربائي تكون ضعيفة جداً. ومن الكهرليتات الضعيفة نذكر الحموض والأسس الضعيفة والأملاح الضعيفة الانحلال حيث تتشرد مثل هذه الكهرليتات بشكل متوازن.

2- المركبات اللاكهرليتية:

فهي المركبات التي لا تتأين في محاليلها إلى أيونات ولا تنقل التيار الكهربائي. ويشمل هذا النوع محاليل بعض المركبات العضوية (غير المتأينة) في الماء مثل السكر واليوريا.

4-3-الانحلالية (الذوبانية): هي كمية المادة المنحلة اللازمة للحصول على محلول مشبع في كمية معينة من المحل.

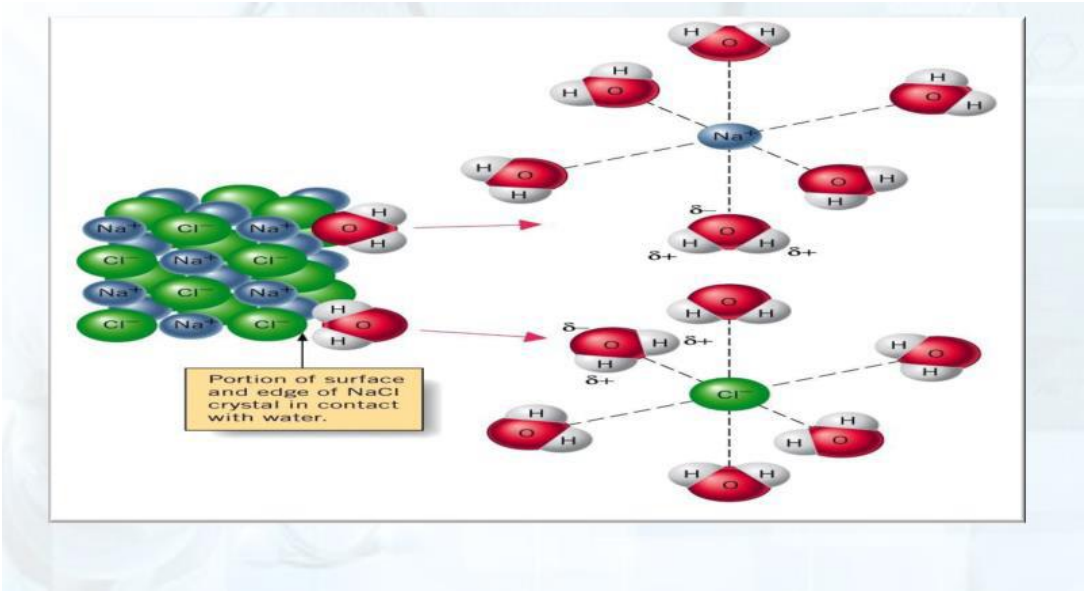
4-3-1-آلية الانحلال:

1-انحلال كيميائي: هنا يحدث تغير في طبيعة المواد (أي يحدث تفاعل بين المادة المنحلة والمحل) مثل انحلال معدن في حمض قوي.

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$$

2- انحلال فيزيائي: وهو الذي لا يرافقه تغير في طبيعة المادة المنحلة عند انحلالها في المحل ويمكن استرداد المادة المنحلة بتبخير المذيب مثل ذوبان ملح كلوريد الصوديوم في الماء.

مثال: عند إضافة بلورات كلوريد الصوديوم إلى الماء فإن جزيئات الماء القطبية تتجه نحو بلورة NaCl الشاردية بحيث يتجه الطرف الموجب في الماء نحو شاردة Cl^- في حين يتجه الطرف السالب باتجاه شاردة Na^+. إن قوى التجاذب بين كل من شوارد الكلور والصوديوم من جهة وجزيئات الماء من جهة أخرى قوية بشكل كاف لجذب هذه الشوارد من موضعها في البلورة.كما يوضح ذلك في الشكل رقم (5).



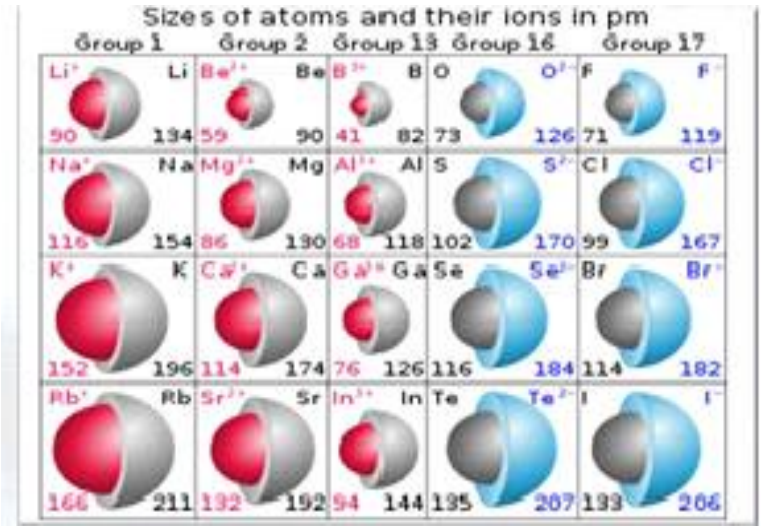
الشكل رقم (5).

انحلال كلوريد الصوديوم في الماء

4-3-2-العوامل المؤثرة على الإنحلالية:

1- حجم الشوارد المنحلّة

إن ازدياد حجم الشوارد المنحلّة يزيد من الانحلالية بصورة عامة، لأن قوى الارتباط بين الشوارد تتناقص بازدياد حجم هذه الشوارد، وذلك بسبب ازدياد نصف قطرها الشاردي. فمثلاً انحلالية KCl أكبر بكثير من انحلالية NaCl. لأن حجم K^+ أكبر بكثير من حجم Na^+. أي نصف القطر الشاردي للبوتاسيوم أكبر من نصف القطر الشاردي للصوديوم.لاحظ الشكل رقم (6) يوضح ازدياد الانحلالية بازدياد حجم الشاردة المنحلة.



الشكل رقم (6)

ازدياد الانحلالية بازدياد حجم الشاردة المنحلة

من الشكل السابق نلاحظ أن انحلالية أملاح مجموعة المعادن القلوية تزداد بالانتقال من

$$Rb^+, K^+, Na^+, Li^+$$

مثال:

$$LiCl < NaCl < KCl < RbCl$$

وأيضاً بالنسبة لمجموعة الهالوجينات تزداد انحلالية بالانتقال من F^-, Cl^-, Br^-, I^-

مثال:

$$NaF < NaCl < NaBr < NaI$$

2- شحنة الشوارد المنحلّة

إن ازدياد شحنة الشاردة المنحلّة يؤدي إلى إضعاف الانحلالية بسبب ازدياد قوة الارتباط بين الشوارد بازدياد الشحنة لهذه الشوارد فمثلاً $CaCl_2$ أكثر انحلالاً من$CaSO_4$ و NaOH أكثر انحلالاً من $Ca(OH)_2$.

3- طبيعة المُحل والمادة المنحلّة:

إن لطبيعة المُحِل أهمية كبيرة جداً في التأثير على الانحلالية فالمركبات الشاردية والقطبية تميل إلى الإنحلال في المُحلات القطبية. فالمركبات الشاردية مثل NaCl و$NaNO_3$ تنحل بسهولة وبكميات كبيرة في مُحل قطبي مثل الماء. إلا أن هناك مركبات شاردية ضعيفة الانحلال في الماء لأن الرابطة الشاردية فيها تكون قوية جداً، لا تُجدي قطبية الماء في إضعافها ولا تكفي الطاقة الناتجة عن الإماهة لتحطيمها.

أما المركَّبات اللاقطبية فتنحل بشكل كبير في المُحلات اللاقطبية، فمركب لاقطبي مثل رابع كلوريد الكربون لا ينحل في الماء. ولكن رابع كلوريد الكربون ينحل في البنزن مثلاً وهما يمتزجان بأية نسبة.

4- تأثير درجة الحرارة:

إن لدرجة الحرارة تأثير كبير في الانحلالية، حيث تزداد الكمية المنحلة من المادة بازدياد درجة الحرارة بالنسبة للتفاعلات التي يرافقها امتصاص للحرارة، وتنقص بازدياد درجة الحرارة في العمليات التي يرافقها انتشار للحرارة.

4-4- جداء الانحلال:

عند وضع ملح قليل الانحلال في الماء تحدث حالة توازن بين أيونات هذا الملح في المحلول المشبع والملح الصلب الموجود بكمية فائضة في المحلول، وتبين المعادلة التالية حالة التوازن بين ملح كلوريد الفضة وأيوناته المنحلة في المحلول.

$$AgCl \quad \rightleftharpoons \quad Ag^+ + Cl^-$$

ويعطى ثابت التوازن في هذه الحالة للمعادلة السابقة بالعلاقة التالية:

$$K = \frac{[Ag^+].[Cl^-]}{[AgCl_{(s)}]}$$

وبما أن ملح كلوريد الفضة مادة صلبة ويوجد بكمية فائضة في المحلول فإن تركيزه في حالة قياسية أي أن قيمته ثابتة. وبالتالي يمكن إدخاله مع ثابت التوازن K.

أي تصبح العلاقة السابقة بالشكل التالي:

$$K.[AgCl_{(s)}] = [Ag^{+}].[Cl^{-}]$$

والثابت الجديد الناتج يدعى ثابت جداء الانحلال constant of solubility product ويرمز له بالرمز Ksp أي أن:

$$K_{SP} = [Ag^{+}].[Cl^{-}]$$

وبصورة عامة إذا كان لدينا ملح قليل انحلال صيغته العامة MxXm موجود بتماس مع محلوله المشبع فإن التوازن بين الملح الصلب وأيوناته يعطى بالمعادلة التالية :

$$MxXm \quad \Longleftrightarrow \quad xM^{m+} + m\,X^{x-}$$

أما ثابت جداء الانحلال لهذا الملح فيعطى بالعلاقة التالية:

$$K_{SP} = [M^{m+}]^{x}.[X^{x-}]^{m}$$

وبصورة عامة إذا كان لدينا ملح قليل الانحلال بتماس مع محلوله المشبع فإن حاصل جداء تراكيز أيوناته المنحلة (المكونة للملح) مرفوعة إلى عدد مولاتها يجب أن يبقى ثابتاً عند درجة حرارة معينة. ويعطي الجدول رقم (3) قيم جداء الانحلال لبعض الأملاح القليلة الانحلال في الدرجة $20\ C^{\circ}$ وبصورة عامة يمكن القول إنه :

إذا كان $[M^{m+}]^{X}.[X^{X-}]^{m} < K_{sp}$ فسوف يترسب الملح.

وعندما يكون $K_{sp} > [M^{m+}]^{x}.[X^{x-}]^{m}$ لن يترسب الملح.

أما إذا كان $K_{sp} = [M^{m+}]^{x}.[X^{x-}]^{m}$ فسوف نحصل على محلول مشبع.

الجدول (3): قيم جداء الانحلال لبعض الأملاح القليلة الانحلال

الملح	جداء الانحلال	الملح	جداء الانحلال
Ag_2S	1.10^{-51}	$Fe(OH)_2$	1.10^{-38}
$Al(OH)_3$	1.10^{-33}	FeS	1.10^{-22}
$BaCO_3$	1.10^{-9}	HgS	1.10^{-54}
Bi_2S_3	1.10^{-72}	PbS	1.10^{-28}
CaF_2	1.10^{-11}	$SnCO_3$	1.10^{-9}
$CaCO_3$	1.10^{-9}	ZnS	1.10^{-23}

4-5-العوامل المؤثرة في جداء الانحلال:

هناك عدة عوامل تؤثر في جداء الانحلال وهي درجة الحرارة، التركيز، الأيون المشترك وتأثير المحل

1- تأثير درجة الحرارة:

تؤثر درجة الحرارة تأثيراً كبيراً في ثابت جداء الانحلال حيث، أن ازدياد درجة الحرارة يؤدي إلى ازدياد الطاقة الحركية، وهذا يؤدي إلى ازدياد انحلال الملح وهذا يعني ازدياد ثابت جداء الانحلال. كما أن انخفاض درجة الحرارة للمحلول تؤدي إلى ترسيب الملح وبالتالي ينقص تركيز أيونات الملح المنحلة مما يؤدي ذلك إلى نقصان ثابت جداء الانحلال وبالتالي يمكن القول إن عند كل درجة حرارة يوجد ثابت جداء انحلال تختلف قيمته باختلاف درجة الحرارة.

2- تأثير الضغط :

بما أن الدراسة تتم على المحاليل . والمحاليل غير قابلة للضغط أو تأثيرات الضغط مهملة عليها، لذلك تأثير الضغط هنا ضعيف جداً. وبالتالي يمكن اعتبار تأثيره مهملاً.

3-تأثير التركيز:

لا تؤثر تغيرات التركيز في ثابت جداء الانحلال حيث أن كل تغير في التركيز له حالة توازن جديدة . أي أن ثابت جداء الانحلال لا يتغير.

4- تأثير الأيون المشترك:

تؤثر إضافة كمية من الأيون المشترك (الذي يشترك مع أحد مكونات الملح بإحدى أيوناته) بشكل ملموس في جداء انحلال الأملاح في محاليلها.

فإذا أضيف إلى محلول كبريتات الباريوم الموجودة في حالة التوازن مع أيوناتها كمية من أيون الكبريتات، كأن نضيف إلى المحلول كمية من حمض الكبريت مثلاً، فيلاحظ أن التوازن الموجود في التفاعل التالي سوف ينزاح نحو اليسار، وستسعى الجملة للاقتراب من

حالة توازن جديدة وذلك حسب مبدأ لوشاتولييه ، بحيث يسير التوازن باتجاه ترسيب كبريتات الباريوم:

$$BaSO_4 \rightleftharpoons SO_4^{-2}+Ba^{+2}$$

إن انزياح التوازن السابق نتيجة إضافة الأيون المشترك وهي الكبريتات يستمر في الانزياح نحو اليسار إلى أن يحقق تركيز الأيونات في المحلول شروط التوازن الجديدة

$$K_{sp} = [SO_4^{-2}].[Ba^{2+}]$$

أي أنه عندما توجد زيادة من أيونات في المحلول يصبح عدد المولات المنحلة من كبريتات الباريوم أقل منه فيما لو كان هذا الملح منحلاً في الماء النقي . وهذا يعني أن إضافة الأيون المشترك (SO_4^{2-}) تؤدي إلى نقصان انحلالية الملح . لتوضيح تأثير الأيون المشترك في جداء الانحلال حسابياً لاحظ الأمثلة الموجودة في الفقرة (4-4) القادمة والتي تتناول بعض التطبيقات على جداء الانحلال.

5-تأثير المحل:

يؤثر المحل على انحلالية الأملاح. فمثلاً إذا كان لدينا مادة معينة تنحل في الماء، فإن إنحلالها يتناقص إذا استخدم بدلاً من الماء محل آخر ثابت عزله الكهربائي أصغر من الماء. فمثلاً انحلال ملح كلوريد الصوديوم في الماء أكبر من انحلاله في الكحول الإيتيلي (ثابت العزل الكهربائي للماء أكبر من ثابت العزل الكهربائي للكحول الإيتيلي) لذلك عندما يضاف الكحول الإيتيلي إلى محلول مائي يحوي كلوريد الصوديوم يؤدي ذلك إلى انخفاض انحلالية ملح كلوريد الصوديوم في المحلول الجديد مقارنة مع انحلاليته في الماء النقي.

4-6- تطبيقات على جداء الانحلال

مثال(1)

محلول من كبريتات الباريوم حجمه 1 ليتر ،موجود في حالة توازن مع أيوناته ،أضيف إليه 0.1 مولاً من أيونات الكبريتات مع افتراض أن الحجم بقي ثابتاً من جراء الإضافة ، وقيمة ثابت جداء انحلال كبريتات الباريوم تساوي إلى 1.5×10^{-9} والمطلوب ما يلي:

1- حساب انحلالية ملح كبريتات الباريوم قبل الإضافة

2- حساب انحلالية ملح كبريتات الباريوم بعد الإضافة

الحل:

إن معادلة تأين ملح كبريتات الباريوم هي:

$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{-2}$$

1- حساب انحلال ملح كبريتات الباريوم قبل الإضافة

تكتب علاقة ثابت جداء الانحلال ملح كبريتات الباريوم بالشكل التالي :

$$K_{sp} = [Ba^{2+}].[SO_4^{-2}]$$

ولنفرض تركيز كل من شاردتي الباريوم والكبريتات في المحلول المائي هي S وبالتعويض في العلاقة السابقة نجد :

$$1.5\times10^{-9} = S.S = S^2$$

$$S = \sqrt{1.5 \times 10^{-9}} = 3.9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

أي أن $[Ba^{2+}] = [SO_4^{-2}] = 3.9 \times 10^{-5}$ mol/L

2-حساب انحلالية ملح كبريتات الباريوم بعد الإضافة:

في هذه الحالة يكون تركيز كل من أيونات الباريوم والكبريتات مساوياً:

$$[Ba^{2+}] = s$$

$$[SO_4^{-2}] = (S+0.1)$$

وبالتعويض في علاقة ثابت جداء الانحلال نجد

$$Ksp = S. \times (S + 0.1) = 1.5\times10^{-9}$$

وبإهمال قيمة S من الحد (S+0.1) لأن قيمتها قليلة جداً مقارنة مع القيمة 0.1، بالتالي تصبح العلاقة السابقة بالشكل:

$$S \times 0.1 = 1.5\times10^{-9}$$

وبالتالي نجد أن انحلالية ملح كبريتات الأمونيوم بوجود الأيون المشترك قد انخفض من القيمة 3.9×10^{-5} إلى القيمة 1.5×10^{-8} أي انخفض بقيمة تقارب1000 مرة.

وبالتالي يمكن أن يشار هنا إلى نتيجة عملية تنبثق عن حقيقة انخفاض انحلالية ملح كبريتات الباريوم بإضافة الأيون المشترك ، وهي أنه إذا كان من الضروري ترسيب أيونات الباريوم ترسيباً كاملاً في المحلول على شكل كبريتات الباريوم، فيكفي لتحقيق هذا الغرض أن نضيف إلى المحلول زيادة من أيون الكبريتات.

مثال(2):

في تجربة ما وجد أن قيمة انحلال كربونات الفضة في محلول له يساوي 3.17×10^{-2} غ/ليتر عند درجة الحرة $20\ ^{\circ}C$ والمطلوب حساب جداء انحلال ملح كربونات الفضة.

الحل:

يجب في البداية تحويل تركيز كربونات الفضة من غ/ليتر إلى مول / ليتر:

$$M= \frac{\text{وزن المادة المنحلة في 1 ليتر}}{Mw}$$

إن الكتلة الجزيئية لكربونات الفضة تساوي إلى 267غ / مول

$$M= 0.0317 / 267 = 1.15 \times 10^{-4}\ mol/L$$

وبكتابة معادلة الانحلال:

$$Ag_2CO_3 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CO_3^{2-}$$

نلاحظ من المعادلة السابقة أن تركيز أيون الفضة يساوي ضعف تركيز أيون الكربونات . أي أن كل مول من كربونات الفضة يتفكك إلى شاردتين من الفضة وأيون من الكربونات.

وبالتالي فإن 1.15×10^{-4} مول / ليتر من كربونات الفضة تعطي:

$$[Ag^+]= 2\ (1.15\times10^{-4})\ mol/L$$

$$[CO_3^{2-}] = 1.15\times10^{-4}\ mol/L$$

وبكتابة علاقة جداء الانحلال لملح كربونات الفضة:

$$K_{SP} = [Ag^{+}]^2.[\ CO_3^{2-}]$$

وبتبديل قيم التراكيز نجد:

$$K_{SP} = [2\times1.15\times10^{-4}]^2.[\ 1.15\times10^{-4}]$$

$$Ksp = 6.08\times10^{-12}$$

مثال (3):

هل يتشكل راسب من ملح كلوريد الفضة عند إضافة 100مل من محلول نترات الفضة ذي التركيز 0.01M إلى 100مل من محلول كلوريد الصوديوم ذي التركيز 0.01M علماً أن ثابت جداء الانحلال لملح كلوريد الفضة يساوي1×10^{-10}.

الحل:

إن كلاً من نترات الفضة وكلوريد الصوديوم يتأينان في محلولهما بشكل كامل وفق المعادلتين التاليتين

$$AgNO_3 \longrightarrow Ag^{+} + NO_3^{-}$$

$$NaCl \longrightarrow Na^{+} + Cl^{-}$$

عند إضافة 100 مل من محلول نترات الفضة إلى 100 مل من محلول كلوريد الصوديوم فإن تركيز كل من شاردتي الكلوريد والفضة سينقص إلى النصف، أي تركيز كل منهما يصبح مساوياً:

$$[Ag^{+}] = [Cl^{-}] = 0.01/2 = 0.005\ mol\ /L$$

وبما أن ملح كلوريد الفضة ملح قليل الانحلال نطبق علاقة ثابت جداء الانحلال:

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl^{-}$$

$$K_{SP} = [Ag^{+}].[Cl^{-}] = 1\times10^{-10}$$

ولنحسب الجداء الأيوني لكل من أيونات الفضة والكلوريد في المحلول

$$[Ag^+].[Cl^-] = 0.005 \times 0.005 = 2.5 \times 10^{-5}$$

وبمقارنة قيمة جداء تراكيز الأيونات هذه مع قيمة جداء الانحلال لملح كلوريد الفضة الذي يساوي 1×10^{-10} نجد أن القيمة الأولى أكبر من الثانية أي:

$$K_{SP} < [Ag^+].[Cl^-]$$

بالتالي سوف يتشكل راسب من AgCl في هذا المحلول.

مثال(4):

محلول من ملح كلوريد الفضة، ثابت جداء الانحلال له يساوي 1.8×10^{-10} والمطلوب حساب انحلال هذا الملح في كل من الحالات التالية:

1- في الماء المقطر

2- في محلول من كلوريد الصوديوم 1×10^{-4} M

3- في محلول من كلوريد البوتاسيوم تركيزه 0.1 M

الحل:

1- حساب مقدار الانحلال في الماء المقطر

$$AgCl_{(S)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

لنفرض أن انحلال كلوريد الفضة في الماء S بالتالي

$$K_{sp}=[Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

$$Ksp = S.S = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$S = [Ag^+] = [Cl^-] = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol /L}$$

2- في محلول من كلوريد الصوديوم تركيزه 1×10^{-4} M

هنا الأيون المشترك هو أيون الكلوريد وتصبح بالتالي تراكيز الأيونات هي:

$$[Ag^+] = S$$

$$[Cl^-] = 0.0001 + S$$

$$Ksp = [Ag^+].[Cl^-]$$

$$Ksp = S.(0.0001 + S) = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$S = 1.75 \times 10^{-6}\ mol / L$$

3– في محلول من كلوريد البوتاسيوم تركيزه 0.1 M:

أيضاً هنا الأيون المشترك هو أيون الكلوريد، وبالتالي تصبح التراكيز كما يلي:

$$Ksp = [Ag^+].[Cl^-]$$

$$Ksp = S.(0.1 + S) = 1.8 \times 10^{-10}$$

وبإهمال القيمة S من الحد $(0.1 + S)$ نتيجة صغرها مقارنة مع القيمة 0.1 ،بالتالي تصبح القيمة السابقة

$$S \times 0.1 = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$S = 1.8 \times 10^{-9}$$

يظهر في هذا المثال تأثير الأيون المشترك واضحاً عند مقارنة الانحلال من خلال الحالات السابقة حيث يلاحظ بأن الانحلالية تقل كلما ازداد تركيزالأيون المشترك .

مثال (5):

احسب مقدار انحلال هيدروكسيد المغنزيوم في الماء النقي وفي محلول من نترات المغنزيوم تركيزه 0.02 M، علماً أن ثابت جداء انحلال هيدروكسيد المغنزيوم $Mg(OH)_2$ يساوي 1.8×10^{-11}

الحل:

1 –انحلالية هيدروكسيد المغنزيوم في الماء النقي:

$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$$

ولنفرض أن انحلال هيدروكسيد المغنزيوم في الماء النقي هو S

بالتالي يكون تركيز الأيونات في المحلول هي

$$[OH^-] = 2S$$

$$[Mg^{2+}]= S$$

$$Ksp = [Mg^{2+}].[OH^-]^2 = 1.8\times10^{-11}$$

$$S.(2S)^2 = 1.8 \times 10^{-11}$$

$$4S^3 = 1.8 \times 10^{-11}$$

$$S =\sqrt{1.8 \times 10^{-11}} = 1.65\times10^{-4} \text{ mol/L}$$

2- انحلالية هيدروكسيد المغنيزيوم في محلول من نترات المغنيزيوم تركيزه 0.02 M:

بما أن ملح نترات المنغنيزيوم تام التأين أي:

$$Mg(NO_3)_2 \longrightarrow Mg^{2+} + 2NO_3^-$$

بالتالي تركيز أيون المغنيزيو م الناتجة عن التأين السابق تساوي تركيز ملح نترات المغنيزيو م وتساوي إلى 0.02 M ولنفرض أن انحلالية $Mg(OH)_2$ في المحلول كما يلي:

$$Mg(OH)_2 \Longleftrightarrow Mg^{2+} + 2OH^-$$

$$[OH^-] = 2x$$

$$[Mg^{2+}]= x+0.02$$

$$Ksp = [Mg^{2+}] . [OH^-]^2 = 1.8 \times 10^{-11}$$

$$(x+0.02).(2x)^2 = 1.8 \times 10^{-11}$$

ولكن قيمة X صغير جداً بالمقارنة مع 0.02 في الحد (x+0.02) لذلك يمكن إهمالها وبالتالي تصبح علاقة جداء الانحلال على الشكل:

$$(0.02).(2x)^2= 1.8 \times 10^{-11}$$

$$0.08. x^2= 1.8 \times 10^{-11}$$

$$x=\sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-11}}{0.08}} =1.5\times10^{-5} \text{ mol / L}$$

وبمقارنة انحلال $Mg(OH)_2$ في الماء النقي مع انحلالية في المحلول من نترات المغنيزيوم تركيزه 0.02 M نجد أن هذه الانحلالية قد تناقصت تقريباً 11 مرة.

الفصل الخامس

التفاعلات الكيميائية المستخدمة في التحليل الحجمي وشروطها العامة

Chemical reactions which are used in volumetric analysis and its general conditions

5-1- مقدمة:

لكتابة أي تفاعل ما يجب أن يتم معرفة صيغ المواد الداخلة في التفاعل الكيميائي والمواد الناتجة عنه، فإذا توفر ذلك يصبح بالإمكان كتابة المعادلة الكيميائية .ولكي تتم موازنة المعادلة الكيميائية يجب أن تتفاعل المواد بنسب متكافئة، فإذا عرفت هذه النسب تصبح عملية موازنة المعادلة مسألة سهلة.لكن تكمن الصعوبة الرئيسة في ذلك أي في كيفية تعيين عدد المكافئات التي تمثلها الصيغة الجزيئية للمواد المتفاعلة ، ويتم تعيين ذلك بمعرفة نوعية التفاعل الجاري وكيف تتم آليته.

5-2- أنواع التفاعلات الكيميائية

يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية المستخدمة في التحليل الحجمي إلى أربعة أنواع رئيسية وهي:

1- تفاعلات الحمضية-الأساسية:

وهي تعرف أحياناً بتفاعلات التعديل: ومثال على هذا النوع من التفاعلات تفاعل حمض كلور الماء مع هيدروكسيد الصوديوم:

$$HCl+NaOH \longrightarrow H_2O + NaCl$$

كما يمكن كتابة تفاعل حمض-أساس بالشكل الأيوني التالي:

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2H_2O$$

ومن المعروف أن أي اختلاف في قوة الحمض أو الأساس يؤدي إلى تشكيل أملاح لها خواص حمضية أو أساسية.

وبالتالي لن يؤدي بالضرورة أي تفاعل بين حمض وأساس إلى تشكيل مواد تكون قيمة pH محاليلها مساوية إلى 7 (محلول معتدل) حيث يحدث التعادل فقط عندما تتساوى قوة الحمض والأساس المتفاعلين .

2- تفاعلات الأكسدة والإرجاع:

هي التفاعلات التي يرافقها انتقال الكتروني من الذرة الأشد كهرجابية في مادة ما إلى.الذرة الأشد كهرسلبية في المادة الأخرى.

تستخدم تفاعلات الأكسدة والإرجاع على نطاق واسع في التحليل الكمي وذلك لتنوع التفاعلات الجارية بهذه الطريقة فمثلاً تتفاعل أيونات الحديد الثنائي مع أيون البرمنغنات في وسط حمضي وفق التفاعل التالي:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

حيث تعتبر البرمنغنات المادة المؤكسدة في هذا التفاعل في حين أيونات الحديد الثنائي هي المادة المرجعة.

3- تفاعلات الترسيب:

هي التفاعلات الكيميائية التي تؤدي عند تفاعلها إلى تشكيل راسب قليل الانحلال.

ويتم التمييز بين راسب وآخر عن طريق استخدام ثابت يدعى ثابرت جداء الانحلال ويرمز له ksp (constant of solubility product) وبشكل عام تستخدم أثناء التحليل الكمي رواسب قليلة الانحلال فمثلا تفاعل أيونات الكلوريد مع أيونات الفضة وفق التفاعل التالي:

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl$$

وهناك الكثير من التفاعلات الكيميائية يرافقها تشكيل رواسب.

4- تفاعلات التعقيد:

يقصد بتفاعلات التعقيد التفاعلات التي يتشكل فيها معقد ما أثناء حدوث التفاعل الكيميائي. ويتم تشكيل المعقدات عن طريق تشكيل روابط مشتركة أو تساندية أو كليهما معاً. ومثال على ذلك تفاعل انحلال ملح كلوريد الفضة في وسط نشادري حيث يتشكل معقد كلوريد الفضة النشادري المنحل في الوسط المائي وذلك وفق التفاعل الكيميائي التالي:

$$AgCl + 2NH_3 \longrightarrow Ag(NH_3)_2Cl$$

5-3-شروط التفاعل الكيميائي التام :

بشكل عام يمكن للتفاعل الكيميائي أن يكون تاماً إذا كان أحد نواتج التفاعل على شكل أحد المواد التالية :

1- أحد نواتج التفاعل على شكل غاز:

أي أن الغاز الناتج ينطلق وبالتالي حسب مبدأ لوشاتوليه سوف يسير التفاعل في الاتجاه الذي يتشكل فيه الغاز.

2- أحد نواتج التفاعل على شكل راسب قليل الانحلال:

عند تشكيل راسب قليل الانحلال في التفاعل الكيميائي الجاري يؤدي إلى جريان .التفاعل باتجاه تشكل الراسب.

3- أحد نواتج التفاعل على شكل جزيئات غير متأينة:

أثناء تشكيل جزيئات غير متأينة في التفاعل الكيميائي الجاري يؤدي إلى جريان التفاعل باتجاه تشكلها نتيجة عدم قدرتها على التفاعل لأنها لا يمكن أن تتأيين.

4- أحد نواتج التفاعل على شكل معقد:

المعقد المتشكل لا يتفكك بالمحلول بالتالي يؤدي ذلك إلى جريان التفاعل باتجاه تشكله.

5-4- الشروط الواجب توافرها في التفاعلات الكيميائية حتى يمكن استثمارها في التحليل الكمي:

ليس كل تفاعل كيميائي يحدث يمكن استخدامه في التحليل الكمي حيث هناك شروط عديدة يجب أن تتوافر في التفاعل الكيميائي حتى يمكن استثماره في التحليل الكمي ومن أهمها:

1- يجب أن يتم التفاعل الكيميائي بسرعة عالية حتى يمكن تفادي حدوث أي تفاعل باتجاه آخر وذلك نتيجة أكسدة بعض المواد المتفاعلة في الهواء أو أي تفاعل جانبي يمكن أن يحدث.

2- يجب أن يكون التفاعل الكيميائي محدداً من الناحية الكمية .أي يجب أن تتحد المواد مع بعضها بعضاً بنسبة واحدة ومعروفة في التفاعل، كي يمكن حساب كمية المواد الداخلة في التفاعل والناتجة عنه.أي يجب أن يتم التفاعل بنسب مولية وفقاً لمعادلة وحيدة معروفة ومحددة.

3- يجب على التفاعلات الكيميائية المستخدمة في عمليات التحليل الكمي أن تحدث بنسبة لا تقل عن99.9 %،حيث أن أقل من هذه النسبة من الممكن أن تؤدي إلى نتائج تحليلية خاطئة أثناء الحسابات الجارية .

4- يجب اختيار التفاعل الكيميائي المناسب والذي يمكن متابعة جريانه لمعرفة نقطة انتهاء المادة المراد تحديدها في وسط التفاعل، فمثلاً عند معايرة حمض بأساس يجب استخدام مشعر مناسب لتحديد نقطة نهاية المعايرة فالتفاعل الكيميائي الذي لا يمكن إيجاد مشعر مناسب لتحديد نقطة نهاية التفاعل له لا يمكن استخدامه في التحليل الكمي.

الفصل السادس

المحاليل الموقية

Buffer Solutions

6-1-مفهوم المحلول الموقي:

غالباً ما يحتاج الكيميائي في المختبر لإجراء الكثير من التجارب الكيميائية والتي يكون فيها قيمة pH الوسط ثابتاً رغم إضافة كمية من الحمض أو الأساس إلى محاليلها. وفي الواقع إن معظم العمليات الفيزيولوجية تقريباً تتم في أوساط يكون فيها تركيز أيونات الهيدروجين ثابتاً من أجل عملية معينة، حيث يؤدي انحراف قيمة pH المحلول باتجاه الزيادة أو النقصان إلى تخريب العملية الفيزيولوجية وأحياناً إلى توقفها تماماً.

فمثلاً يساوي pH دم الإنسان في الحياة الطبيعية 7.36 فأي تغير حاد لقيمة pH دم الإنسان يؤدي إلى هلاكه .ومن المعروف أنه نتيجة استقلاب الأغذية في جسم الإنسان تأتي إلى الدم باستمرار نواتج حمضية أو قاعدية ، ولكن على الرغم من ذلك يظل، pH دم الإنسان ثابتاً يفسر هذا الأمر على أساس أن الدم يحتوي على منظمات تحفظ تركيزاً ثابتاً لأيونات الهدروجين وتدعى هذه المنظمات بالجمل أو المحاليل الموقية.

لذلك يعرف المحلول الموقي على أنه محلول يتصف بقدرته إلى حد ما على حفظ قيمة الـ pH ثابتة عند إضافة الحمض أو الأساس إليه بكمية محدودة.

6-2-أنواع المحاليل الموقية:

تقسم المحاليل الموقية من حيث تركيبها إلى قسمين رئيسيين ، هما:

1- المحلول الموقي المؤلف من حمض ضعيف مع أحد أملاحه، وهي تحافظ على قيمة pH المحلول في المجال الحمضي. وكأمثلة على هذا النوع من المحاليل الواقية:

المحلول الموقي الخلاتي:

ويتألف من حمض الخل مع خلات الصوديوم ($CH_3COOH + CH_3COONa$)

المحلول الموقي البيكربوناتي:

ويتألف من حمض الكربون مع بيكربونات الصوديوم ($H_2CO_3 + NaHCO_3$)

2- المحلول الموقي المؤلف من قاعدة ضعيفة مع أحد أملاحها، وكمثال على هذا النوع من المحاليل الموقية:

المحلول الواقي النشادري:

و يتألف من محلول هيدروكسيد الأمونيوم مع كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl+NH_4OH)

وهذا النوع من المحاليل يحافظ على قيمة pH المحلول في المجال الأساسي

6- 3- سعة المحلول الموقي:

من المعروف أن المحلول الموقي يساعد على ثبات pH المحلول عند إضافة أساس أو الحمض إليه بكمية محدودة . أي أن كل محلول موقي يقاو م تغيرات pH المحلول من أجل كمية معينة مضافة من الحمض أو الأساس وهذه الكمية المضافة تعرف بسعة المحلول الموقي.

وبالتالي يمكن تعريف سعة المحلول الموقي بأنها تمثل عدد مولات الأساس القوي أو الحمض القوي اللازم لحصول زيادة واحدة من الـ pH أو نقصانها في ليتر واحد من المحلول الموقي.

وللحصول على محلول موقي ذي سعة كبيرة يمكن اتباع إحدى الطريقتين التاليتين:

الأولى: أن يكون المحلول الموقي محضراً من مكونات تراكيزها كبيرة

الثانية : جعل تركيز الحمض الضعيف أو الأساس الضعيف مساوياً تركيز ملحه

6-4- آلية عمل المحلول الموقي:

حتى يتم فهم آلية عمل المحلول الموقي بشكل واضح نأخذ المثال التوضيحي التالي الذي يدرس كيفية عمل المحلول الموقي الخلاتي أي المحلول الموقي المؤلف من حمض الخل مع خلات الصوديوم.

من المعروف أن حمض الخل هو حمض ضعيف التأين أي تأينه غير تام:

$$CH_3COOH \quad \rightleftharpoons \quad CH_3COO^- + H^+$$

بينما ملح خلات الصوديوم يتأين بشكل كامل:

$$CH_3COONa \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

وبالتالي توجد في المحلول الموقي الأيونات الثلاث التالية:

$$CH3COO^- , Na^+, H^+$$

ولنلاحظ ماذا يحدث عند إضافة حمض أو أساس إلى المحلول الموقي الخلاتي السابق1-- :عند إضافة حمض :

ليكن الحمض المضاف هو حمض كلور الماء الذي يتأين بشكل تام في المحلول وفق المعادلة التالية:

$$HCl \longrightarrow Cl^- + H^+$$

حيث يتفاعل تذا الحمض مع خلات الصوديوم كما في التفاعل الآتي:

$$HCl + CH3COONa \longrightarrow CH3COOH + NaCl$$

ويتشكل نتيجة التفاعل ملح كلوريد الصوديوم الملح المتأين وهو ملح معتدل ويتشكل أيضاً حمض الخل الضعيف التأين بالتالي قيمة pH المحلول تبقى ثابتة من جراء إضافة حمض كلور الماء بكمية محدودة

2-عند إضافة أساس:

ليكن الأساس المضاف هو هيدروكسيد البوتاسيوم، فهذا الأساس سيتفاعل مع حمض الخل و فقاً للمعادلة التالية:

$$KOH + CH3COOH \longrightarrow CH3COOK + H2O$$

إذاً يتشكل نتيجة التفاعل الماء وملح خلات البوتاسيوم اللذان لا يغيران كثيراً من قيمة pH المحلول.

وهكذا نجد نتيجة إضافة الحمض أو الأساس إلى المحلول الموقي السابق تبقى قيمة pHالمحلول الموقي ثابتة.

ولندرس مثالاً آخر يوضح آلية عمل المحلول الموقي من النوع الثاني (قاعدة ضعيفة مع أحد أمالحها). وليكن المحلول الموقي المؤلف من هيدروكسيد الأمونيوم مع كلوريد الأمونيروم . ولنلاحظ ماذا يحدث لهذا المحلول عند إضافة حمض أو أساس إلى المحلول الموقي النشادري السابق:

1-عند إضافة حمض له:

ليكن الحمض المضاف هو حمض كلور الماء. إن هذا الحمض سيتفاعل مع هيدروكسيد الأمونيوم وفق المعادلة التالية:

$$HCl + NH_4OH \longrightarrow NH_4Cl + H_2O$$

إذاً يتشكل نتيجة التفاعل السابق الماء وملح كلوريد الأمونيوم اللذان لا يغيران كثيراً من قيمة pH المحلول.

2-عند إضافة أساس:

وليكن الأساس المضاف هو هيدروكسيد الصوديوم، فهذا الأساس سيتفاعل مع كلوريد الأمونيوم كما في المعادلة التالية:

$$NH_4Cl + NaOH \longrightarrow NH_4OH + NaCl$$

إذا يتشكل نتيجة التفاعل السابق ملح كلوريد الصوديوم و هيدروكسيد الأمونيوم الضعيف التأين. بالتالي قيمة pH المحلول تبقى ثابتة.

وهكذا نجد أن نتيجة إضافة الحمض أو الأساس إلى المحلول الموقي السابق تبقى قيمة pH المحلول الموقي ثابتة.

6-5- حساب قيمة pH المحاليل الموقية

6-5-1-حساب قيمة pH المحاليل الموقي الحمضي

يمكن حساب قيمة pH المحلول الموقي الحمضي أي المؤلف من حمض ضعيف مع أحد أملاحه بالشكل التالي:

لنفرض أن الحمض هو حمض الخل وملحه هو خلات الصوديوم ، وبما أن حمض الخل ضعيف التأين، تكتب معادلة تأينه بالشكل التالي:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

وليكن Ka ثابت تأين الحمض الضعيف الذي يعطى بالعلاقة التالية:

$$Ka = \frac{[CH3COO^-]\,[H^+]}{[CH_3COOH]}$$

ولنفرض [CH3COOH]= Ca تركيز الحمض

وبما أن ملح خلات الصوديوم هو ملح تام التأين

$$CH_3COONa \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

بالتالي تركيز الملح $[CH_3COO^-] = Cs$

بالتعويض في علاقة ثابت التأين للحمض الضعيف نجد:

وبالتعويض في علاقة ثابت تأين الأساس الضعيف نجد:

$$K_a = \frac{Cs.[H^+]}{Ca}$$

$$[H^+] = K_a \frac{Ca}{Cs}$$

وبأخذ(log–) الطرفين:

$$-\log [H^+] = -\log K_a - \log\frac{Ca}{Cs}$$

ونعلم أن $pH = -\log [H^+]$

$$pH = -\log Ka - \log\frac{Ca}{Cs}$$

وبكتابة العلاقة بشكل عام نجد:

$$pH = pKa - \log\frac{[Acid]}{[salt]}$$

وتعرف العلاقة السابقة بعلاقة هندرسن–هايزلباخ لحساب قيمة pH المحلول الموقي الحمضي.

6–5–2–حساب قيمة pH المحلول الموقي الأساسي

ولنأخذ مثالاً المحلول الموقي المؤلف من هيدروكسيد الأمونيوم مع كلوريد الأمونيوم.
وبكتابة ثابت تأين الأساس الضعيف:

$$NH_4OH \Longleftrightarrow NH4^+ + OH^-$$

وليكن Kb ثابت تأين الأساس الذي يعطى بالعلاقة التالية:

$$Kb = \frac{[NH4^+]\,[OH^-]}{[NH_4OH]}$$

ولنفرض تركيز الأساس يساوي إلى Cb أي:

$$[NH_4OH] = Cb$$

وبما أن ملح كلوريد الأمونيوم ملح تام التأين:

$$NH4Cl \longrightarrow NH4^+ + Cl^-$$

أي أن تركيز الملح Cs يساوي تركيز أيون الأمونيوم:

$$[NH4^+] = Cs$$

وبالتعويض في علاقة ثابت تأين الأساس الضعيف نجد:

$$Kb = \frac{Cs\,[OH^-]}{Cb}$$

وبما أن ثابت تأين الماء Kw يعطى بالعالقة التالية:

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

بالتالي يمكن حساب قيمة $[OH^-]$

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

وبالتعويض في علاقة ثابت تأين الأساس نحصل:

$$Kb = \frac{Cs}{Cb} \times \frac{Kw}{[H^+]}$$

$$\frac{Kw}{[H^+]} = Kb\,\frac{Cb}{Cs}$$

$$[H^+] = \frac{Kw.Cs}{Kb\,.Cb}$$

وبأخذ(log−) الطرفين:

$$-\log [H^+] = -\log[\frac{Kw.Cs}{Kb.Cb}]$$

$$pH = -\log Kw + \log Kb - \log\frac{Cs}{Cb}$$

$$pH = 14 - pKb - \log\frac{Cs}{Cb}$$

وبكتابة العلاقة بشكل عام نجد:

$$pH = 14 - pKb - \log\frac{[Salt]}{[Base]}$$

وهي العلاقة العامة التي يمكن حساب قيمة pH محلول موقي أساسي أي مؤلف من أساس ضعيف مع أحد أملاحه.

6- 6- بعض التطبيقات على المحاليل الموقية

مثال (1):

احسب قيمة pH المحلول الموقي الناتج عن إضافة 10 مل من محلول حمض الخل ذي التركيز 0.1 M إلى (5 مل) من محلول خلات الصوديوم تركيزه 0. 2 M علماً أن تأين حمض الخل يساوي 1.8×10.

الحل:

يجب حساب تركيز كل من حمض الخل وخلات الصوديوم في الحجم الجديد:

- لنحسب تركيز الحمض في الحجم الجديد:

$$M_1.V_1 = M_2.V_2$$

حيث: الدليل(1): يمثل تركيز الحمض قبل الإضافة

و الدليل (2) يمثل تركيز الحمض بعد الإضافة

$$0.1 \times 10 = M_2 . 15$$

$$M_2 = [CH3COOH] = 0.1 \times 10 / 15 = 0.07 \text{ mol /L}$$

وتركيز خلات الصوديوم في الحجم الجديد هو:

$$M_1.V_1 = M_2.V_2$$

$$0.2 \times 5 = M_2 \cdot 15$$

$$M_2 = [CH3COONa] = 0.2 \times 5 / 15 = 0.07 \text{ mol /L}$$

وبما أن المحلول الموقي المتشكل هو حمض ضعيف مع أحد أملاحه لذلك عند حساب قيمة pHهذا المحلول نطبق علاقة هندرسن– هايز لباخ:

$$pH = pKa - \log \frac{[Acid]}{[salt]}$$

$$pH = -\log(1.8 \times 10^{-5}) - \log\frac{0.07}{0.07}$$

$$pH = 4.74 - 0 = 4.74$$

مثال(2):

محلول موقي حجمه 250 مل مؤلف من حمض الخل و خلات الصوديوم وتركيز كل من مكوناته تساوي إلى 0.35 M، أضيف إليه محلول من حمض كلور الماء حجمه 30 مل وتركيزه 0.1 M علماً أن ثابت تأين حمض الخل يساوي 1.8×10^{-5}والمطلوب ما يلي:

1– حساب قيمة pH المحلول الموقي قبل إضافة حمض كلور الماء

2– حساب قيمة pH المحلول بعد إضافة حمض كلور الماء

3– حساب قيمة مقدار التغير في قيمة الـ pH المحلول نتيجة هذه الإضافة

الحل:

1– حساب قيمة pH المحلول الموقي قبل إضافة حمض كلور الماء:

يتم حساب قيمة ال pH بتطبيق علاقة هندرسن – هايزلباخ:

$$pH = pKa - \log \frac{[Acid]}{[salt]}$$

$$pH = -\log(1.8 \times 10^{-5}) - \log\frac{0.35}{0.35}$$

$$pH = 4.74 - 0 = 4.74$$

2- حساب قيمة pH المحلول بعد إضافة حمض كلور الماء

في هذه الحالة يجب حساب التراكيز الجديدة لمكونات المحلول في الحجم الجديد للمحلول، حيث أصبح حجم المحلول الكلي يساوي:

$$250 + 30 = 280$$

$$M_1.V_1 = M_2.V_2$$

حيث الدليل (1) قبل الإضافة

الدليل (2) بعد الإضافة

$$0.35 \times 250 = M_2 \times 280$$

$$M_2 = [CH3COOH\ ] = [CH3COONa\ ] = \frac{0.1 \times 250}{280} = 0.3125\ M$$

وأيضاً يمكن بالطريقة نفسها حساب تركيز حمض كلور الماء في الحجم الجديد:

$$M_2 = \frac{0.1 \times 30}{280} = 0.0107\ mol\ /\ L$$

وبما أن حمض كلور الماء المضاف سوف يتفاعل مع خلات الصوديوم كما في المعادلة التالية:

$$HCl + CH3COONa \longrightarrow CH3COOH + NaCl$$

وبالتالي تستهلك كمية من خلات الصوديوم تكافئ كمية حمض كلور الماء المضاف ويتشكل نتيجة لذلك كمية من حمض الخل تكافئ كمية حمض كلور الماء المضاف أيضاً.

بعد التفاعل تصبح تراكيز المكونات كالتالي:

$$[CH3COONa] = 0.3125 - 0.0107 = 0.3018\ mol\ /L$$

$$[CH3COOH] = 0.3125 + 0.0107 = 0.3232\ mol\ /L$$

بالتالي تصبح قيمة الـ pH بعد الإضافة هي:

$$pH = pKa - \log \frac{[Acid]}{[salt]}$$

$$pH = -\log(1.8 \times 10^{-5}) - \log\frac{0.3232}{0.3018}$$

$$pH = 4.74 - 0.03 = 4.71$$

3- حساب مقدار التغير في قيمة الـ pH نتيجة الإضافة:

$$\Delta pH = 4.74 - 4.71 = 0.03$$

أي يلاحظ أن التغير في قيمة الـ pH هي طفيفة للغاية.

مثال (3):

محلول من حمض النمل (HCOOH) تركيزه 2N وحجمه 100 مل، وأضيف إليه 30 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 1.5 N وذلك بغية تحضير محلول موقي والمطلوب:

أ- حساب قيمة pH المحلول الموقي الناتج.

ب- حساب مقدار التغير في قيمة الـ pH عند إضافة 20 مل من محلول حمض كلور الماء تركيزه 0.1 N إلى المحلول السابق، علماً أن ثابت تأين حمض الخل يساوي إلى 2×10^{-4}.

الحل:

أ- حساب قيمة PH المحلول الموقي الناتج:

بداية لابد من حساب حجم حمض النمل المتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

حيث الدليل(1): لحمض النمل

الدليل(2): لهيدروكسيد الصوديوم

$$2 \times V_1 = 1.5 \times 30$$

أي حجم الحمض المتفاعل هو

$$V_1 = 22.5 \text{ ml}$$

بالتالي حجم الحمض غير المتفاعل:

$$100 - 22.5 = 77.5 \text{ ml}$$

ولنحسب تركيز حمض النمل غير المتفاعل بعد إضافة هيدروكسيد الصوديوم أي في الحجم الجديد:

$$100 + 30 = 130 \text{ ml}$$

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

$$2 \times 77.5 = N_2 \times 130$$

$$N_2 = [CHOOH] = 1.19$$

أما تركيز الملح المتشكل عن التفاعل يحسب بالشكل التالي:

$$HCOOH + NaOH \longrightarrow HCOONa + H2O$$

أي تركيز الملح المتشكل من نملات الصوديوم يساوي عملياً تركيز هيدروكسيد الصوديوم المتفاعل ولنحسب تركيزه في الحجم الجديد:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

$$1.5 \times 30 = N2 \times 130$$

$$N2 = [NaOH] = [HCOONa] = \frac{1.5 \times 30}{130}$$

$$[HCOONa] = 0.346$$

وبالتالي المحلول الموقي المتشكل هو حمض النمل HCOOH مع نملات الصوديوم CHCOONa وتحسب قيمة pH المحلول الناتج من علاقة هندرسن – هايزلباخ:

$$pH = pKa - \log \frac{[Acid]}{[salt]}$$

$$pH = -\log(2 \times 10^{-4}) - \log\frac{1.19}{0.346}$$

$$pH = 3.16$$

ب– حساب مقدار تغير الـ PH عند إضافة محلول حمض كلور الماء:

إن الحجم الكلي الناتج عن إضافة حمض كلور الماء إلى المحلول الأصلي أصبح يساوي $130 + 20 = 150$ ml

بالتالي يجب حساب تركيز حمض كلور الماء في الحجم الجديد:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

$$0.1 \times 20 = N_2 \times 150$$

$$N2 = [HCl] = 0.0133$$

و بما أن حمض كلور الماء سوف يتفاعل مع نملات الصوديوم:

$$HCl + HCOONa \longrightarrow HCOOH + NaCl$$

بالتالي سوف تستهلك كمية من نملات الصوديوم تكافئ كمية حمض كلور الماء المضاف ويتشكل نتيجة لذلك كمية من حمض النمل تكافئ كمية حمض كلور الماء المضاف أيضاً. وهكذا بعد التفاعل تصبح تراكيز المكونات كالتالي:

$$[HCOONa] = [salt] = 0.346 - 0.0133 = 0.3327 \text{ mol/L}$$

$$[HCOOH] = [acid] = 1.19 + 0.0133 = 1.2 \text{ mol/L}$$

وبالتعويض في عالقة هند رسن – هايزلباخ نجد:

$$pH = pKa - \log \frac{[Acid]}{[salt]}$$

$$pH = -\log(2 \times 10^{-4}) - \log \frac{1.2}{0.3327}$$

$$pH = 3.14$$

ويحسب مقدار التغير في قيمة الـ pH نتيجة الإضافة:

$$\Delta pH = 3.16 - 3.14 = 0.02$$

يلاحظ أن التغير في قيمة الـ pH طفيفة.

مثال (4)

محلول من حمض الخل وخلات الصوديوم تركيز كل من مكوناته هي 0.1 M وحجمه (1) ليتر، علماً أن ثابت تأين حمض الخل يساوي 1.76×10^{-5} و المطلوب حساب ما يلي:

1- قيمة pH المحلول الموقي السابق

2- قيمة تغير pH المحلول عند إضافة 0.01 M من حمض كلور الماء.

3- قيمة تغير pH المحلول عند إضافة 0.01 M من هيدروكسيد الصوديوم

4- حساب قيمة pH المحلول عند تمديده مئة مرة بالماء المقطر.

الحل:

1- حساب قيمة PH المحلول الموقي قبل إضافة أي محلول آخر له:

$$pH = pKa - \log \frac{[Acid]}{[salt]}$$

$$pH = -\log(1.76 \times 10^{-5}) - \log\frac{0.1}{0.1}$$

$$pH = 4.75$$

2- حساب قيمة pH المحلول عند إضافة حمض كلور الماء:

يتفاعل حمض كلور مع كمية مكافئة من خلات الصوديوم وتتشكل كمية مكافئة له من حمض الخل وفق التفاعل التالي:

$$HCl + CH_3COONa \longrightarrow CH_3COOH + NaCl$$

$$[CH_3COONa] = 0.1 - 0.01 = 0.09 \text{ mol/L}$$

$$[CH_3COOH] = 0.1 + 0.01 = 0.11 \text{ mol/L}$$

وبالتعويض في العلاقة رقم (1) نجد:

$$pH = -\log(1.76 \times 10^{-5}) - \log\frac{0.11}{0.09}$$

$$pH = 4.663$$

وبالتالي قيمة التغير في الـpH :

$$\Delta pH = 4.75 - 4.663 = +0.08$$

3- حساب قيمة pH المحلول عند إضافة هيدروكسيد الصوديوم:

تتفاعل هيدروكسيد الصوديوم مع كمية مكافئة من حمض الخل وتتشكل كمية مكافئة لها من خلات الصوديوم وفق التفاعل التالي:

$$NaOH + CH_3COOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

$$[CH3COOH] = 0.1 - 0.01 = 0.09\ mol/L$$

$$[CH3COONa] = 0.1 + 0.01 = 0.11\ mol/L$$

وبالتعويض في العلاقة (1) نجد:

$$pH = -\log(1.76 \times 10^{-5}) - \log\frac{0.09}{0.11}$$

$$pH = 4.837$$

وبالتالي قيمة التغير في الـ pH:

$$\Delta pH = 4.75 - 4.837 = -0.08$$

4- حساب قيمة PH المحلول عند تمديده مئة مرة بالماء المقطر:

لنحسب تركيز كل من حمض الخل و خلات الصوديوم في الحجم الجديد:

لنفرض أن الحجم قبل التمديد هو V_1 فيصبح الحجم بعد التمديد: $100\ V_1$

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

حيث الدليل (1): قبل التمديد

الدليل (2): بعد التمديد

$$0.1 \times V_1 = M2\ (100\ V1)$$

$$M_2 = 0.001\ mol/L$$

أي أن التركيز في الحجم الجديد للمكونات هو:

$$[CH_3COOH] = [CH_3COONa] = 0.001\ mol/L$$

وبالتعويض في العلاقة (1) نجد:

$$pH = -\log(1.76 \times 10^{-5}) - \log\frac{0.001}{0.001} = 4.75$$

نلاحظ من جراء تمديد المحلول 100 مرة بقيت قيمة pH المحلول ثابتة.

مثال(5)

حضر محلولاً موقياً من حمض الخل و خلات الصوديوم بحيث تكون قيمة pH المحلول الموقي الناتج يساوي pH =5 علماً أن pka=4.73 لحمض الخل.

الحل:

تعطى قيمة pH المحلول الموقي الحمضي بالعلاقة:

$$pH = pKa - \log\frac{[Acid]}{[salt]}$$

وبالتعويض نجد:

$$5 = 4.73 - \log\frac{Ca}{Cs}$$

$$-\log\frac{Ca}{Cs} = 0.27$$

$$\frac{Ca}{Cs} = 10^{0.27} = 1.862$$

ثم نختار لا على التعيين تركيزاً لحمض الخل في المزيج وليكن Ca = 0.1M وفيه يمكن حساب تركيز خلات الصوديوم في المزيج للحصول على قيمة pH =5 ويكون مساوياً

$$Cs = Ca \times 1.862$$

$$Cs = 0.1 \times 1.862 = 0.1862 \text{ mol/L}$$

الفصل السابع

معايرات حمض –أساس

Acid – Base titrations

7-1- المفهوم العام للمعايرات الحمضية-الأساسية :

تعتمد المعايرات الحمضية –الأساسية على تحديد النقطة التي يتم فيها تفاعل كميات متكافئة من الحمض مع الأساس، حيث ينتج عن التفاعل الملح الموافق والماء وذلك مهما كانت قوة الحمض والأساس المتفاعلين معاً خلال المعايرة ويكتب بالشكل العام:

$$HA + BOH \longrightarrow AB + H_2O$$

أي أن التفاعل الأيوني يمثل اتحاد أيونات الهيدروجين مع أيونات الهيدروكسيل لتشكيل الماء الضعيف التأين:

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H2O$$

لهذا السبب يطلق عليها اسم معايرات التعديل.

حيث يبدو للوهلة الأولى أن محاليل كافة الأملاح الناتجة عن تفاعل كميات متكافئة من الحمض والأساس تكون معتدلة، إلا أن ذلك لا يكون محققاً إلا عندما تتساوى قوة الحمض والأساس المتفاعلين، حيث إن أي اختلاف في قوة الحمض أو أساس يؤدي إلى تشكيل أملاح لها خوا ص حمضية أو أساسية .

ومنه يمكن الاستنتاج أن قيمة pH المحلول عند نقطة التكافؤ تتحدد استناداً إلى نواتج التفاعل الحاصلة خلال المعايرات الحمضية –الأساسية.

7-2-المواد القياسية الحمضية الأولية:

هناك مواد عديدة تعد مواداً قياسية حمضية أولية (ابتدائية) تستخدم من أجل تقييس (ضبط تركيز) المحاليل الأساسية.

لاحظ الجدول رقم (4) يوضح بعض المواد المستخدمة كمواد قياسية حمضية أولية حيث أكثر المواد المستخدمة لهذا الغرض هي فتالات البوتاسيوم الحامضية التي تتوافر فيها متطلبات المادة القياسية الأولية .

الجدول (4): بعض المواد القياسية الحمضية الأولية

1.- فتالات البوتاسيوم الحمضية .KHP=$C_8H_5KO_4$
2- حمض السلفاميك. NH_2SO_3H
3-حمض البنزوئيك .C_6H_5COOH

7-3-المواد القياسية الأساسية الأولية:

هناك العديد من المواد الأساسية التي تستعمل كمادة قياسية أولية لتقييس محاليل المواد الحمضية والجدول (5) يعرض بعضاً من هذه المواد وتعد مادة كربونات الصوديوم من المواد الأكثر استعمالاً في تقييس محاليل المواد الحمضية .

الجدول(5) بعض المواد القياسية الأساسية الأولية

1- كربونات الصوديوم Na_2CO_3
2- كربونات الكالسيوم $CaCO_3$
3- بيكربونات الصوديوم $NaHCO_3$
4- طرطرات البوتاسيوم الحامضة $KHC_4H_4O_6$
5- البوراكس $Na_2B_4O_7.10H_2O$
6- تترابورات البوتاسيوم $K_2B_4O_7\ H_2O$

7- 4- محاليل الحموض والأسس

7 - 4-1- نظريات الحموض والأسس:

1-نظرية أرينوس Arrhenius Theory

تعد الحموض حسب أرينوس (1884) عبارة عن مركبات كيميائية كهرليتية قادرة على تقديم البروتون الحر في المحلول المائي:

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

واعتبر أن الأسس عبارة عن مركبات كيميائية كهرليتية قادرة على تقديم أيونات الهيدروكسيد:

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

2- نظرية برونستد- لوري (1223): Bronsted-Lowry Theory

وتسمى بالنظرية البروتوليتية Theory Protolytic وهي من أكثر النظريات استخداماً في الوقت الحاضر. فالحمض وفقاً لهذه النظرية عبارة عن مادة كيميائية قادرة على تقديم البروتون المميه (أي المحاط بعدد من جزيئات الماء) نتيجة لتفاعل الحمض مع جزيئات المحل، وبالتالي يعد الحمض مادة مولدة للبروتون

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H3O^+$$

أما الأساس فهو مادة كيميائية قادرة على تثبيت البروتون ولا يشترط أن يحتوي الأساس في جزيئته على زمرة الهيدروكسيد كحامل للخواص القلوية وتخلو جزيئات الكثير من الأسس من زمرة الهيدروكسيد إلا أنها قادرة على تثبيت البروتون.

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

يقوم الحمض بمنح البروتون مشكلاً الأساس المرافق له، في حين يستقبل الأساس البروتون متحولاً إلى الحمض المرافق له.

وتظهر الخصائص الحمضية أو الأساسية لأي مركب عندما يتبادل التأثير مع مركب آخر.يظهر الأساس خاصته القلوية عندما يتفاعل مع الحمض المرافق للجملة حمض- أساس، ويظهر الحمض خاصته الحمضية عندما يتبادل التأثير مع الأساس المرافق للجملة. ويمكن إيضاح ذلك من المعادلات التالية:

$$A_1 \rightleftharpoons B_1 + H^+$$

$$B_2 + H^+ \rightleftharpoons A_2$$

$$A_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + A_2$$

حيث إن: A_1 و A_2 – حمضان مترافقان Conjugated Acids.

B_1 و B_2 – الأساسان المترافقان Conjugated.Bases.

للحمضين المذكورين. مثال ذلك

$$CH3COOH + H2O \quad \Longleftrightarrow \quad CH3COO^- + H3O^+$$

حيث $CH3COOH$ ، $CH3COO^-$ زوجان مترافقان Conjugated Pair و H_2O ، H_3O^+ زوجان مترافقان نلاحظ بهذا الشكل أن لا وجود للبرتون بشكل حر في الماء، حيث يخسر الحمض بروتوناً معطياً إياه إلى أساس ما، ويتحول الحمض إلى الأساس المرافق له، بينما يتحول الأساس بتقبله أو بتثبيته للبروتون إلى الحمض المرافق له. وتدعى المركبات التي تختلف فيما بينها ببروتون واحد فقط بالأزواج الحمضية الأساسية المترافقة، كما هو الحال في الأزواج المترافقة التي تحدثنا عنها أعلاه.

لدى دراسة خواص المركبات أو الجزيئات لوحظ أن بعضها قادر على ضم البروتون ومنحه في الوقت نفسه. وتدعى مثل هذه المركبات بالمذبذبة amphoteric. ومن أهم هذه المركبات جزيئة الماء. حيث تؤدي تارة دور الأساس وتارة دور الحمض. فلدى ضم جزيئة الماء للبروتون تؤدي دور الأساس متحولة إلى الهيدرونيوم:

$$H_2O + H^+ \quad \Longleftrightarrow \quad H_3O^+$$

أما عندما تمنح جزيئة الماء البروتون فتتحول إلى أيون الهيدروكسيد:

$$H_2O \quad \Longleftrightarrow \quad H^+ + OH^-$$

ولأن الماء يعد مركباً مذبذباً فإنه يتفاعل مع الحموض والأسس على حد سواء، حيث يؤدي دور الحمض تارة ودور الأساس تارة أخرى. ويكتب التفاعل الكلي للماء والذي يعد جمعاً للتفاعلين السابقين أعلاه بالشكل التالي:

$$H2O + H2O \quad \Longleftrightarrow \quad H_3O^+ + OH^-$$

ويدعى هذا التفاعل بتفاعل التفكك الذاتي للماء.

7- 4-2- أنماط إجراء المعايرات

1. المعايرة المباشرة Direct titration:

ويتم فيها إضافة حجم محدد من مادة عيارية معلومة التركيز B إلى حجم محدد من مادة مجهولة التركيز A، وإضافة المشعر المناسب، ومن تغير لون المشعر نستدل على نقطة نهاية المعايرة. وعندها يكون:

$$(N.V)_A = (N.V)_B$$

2- المعايرة المقلوبة (المعكوسة) Inverted Titration :

يتم فيها معايرة حجم معين من المادة العيارية B بمحلول المادة المراد معايرتها (A مجهولة التركيز)، أي بقلب مواقع المواد حيث توضع المادة العيارية في الأرلينة والمادة المراد معايرتها في السحاحة.

نلجأ لمثل هذه الطريقة في الحالات التي لا يمكن فيها إجراء المعايرة بالطريقة المباشرة، عندما تكون المادة المعايرة شرهة للرطوبة أو تتطاير بسهولة أو تتأثر بأوكسجين الهواء وعندها يكون:

$$(N.\ V)_A = (N.\ V)_B$$

3- المعايرة العكسية Reverse Titration:

تتم بإضافة حجم محدد وفائض من المحلول العياري B إلى حجم محدد من المحلول المجهول A، ومن ثم تتم معايرة القسم الفائض بمحلول عياري أخر C.

$$(N.\ V)_B = (N.\ V)_A + (N.\ V)_C$$

مثال: معايرة ثاني كرومات البوتاسيوم ببرمنغنات البوتاسيوم

هذه المعايرة لا تتم لأن كلا المادتين مؤكسد قوي (كموناتهما القياسية متقاربة) لذلك نلجأ لإضافة فائض من Fe^{2+} إلى شرسبة ثاني الكرومات، ويعاير الفائض من Fe^{2+} ببرمنغنات البوتاسيوم، وفق المعادلات الآتية:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

4-المعايرة غير المباشرة Indirect Titration :

تعتمد على إضافة مادة مساعدة C تتفاعل مع المادة المراد معايرتها A معطية ناتج التفاعل D والمكافئ تماماً للمادة A، ومن ثم نعاير المادة D بالمادة العيارية B.وعندها يكون:

$$(N.V)_A = (N.V)_D = (N.V)_B$$

مثال: معايرة أيونات النحاس Cu^{2+} باليود

هذه المعايرة لا تتم بالطريقة المباشرة لأن $E°_{Cu2+/Cu+} < E°_{I_2/2I^-}$ لذلك لإجراء هذه المعايرة يضاف محلولاً من I^- (C) إلى محلول شاردة النحاس A وينتج اليود العنصري D ونعاير اليود العنصري بمحلول عياري من ثيوسلفات الصوديوم B، وفق المعادلات الآتية:

$$Cu^{2+} + 4I^- \rightleftarrows CuI_{\downarrow} + I_2$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftarrows 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

7- 4-3- تصنيف قوة الحموض والأسس

يمكن تصنيف قوة الحموض والأسس في المحاليل المائية وفق للطريقتين التاليتين.

1- حسب سلم pH:

يعبر عن قوة حموضة الوسط أو أساسيته حسب مجال pH المحاليل المائية، والتي تقع ضمن خمسة مجالات pH وهي:

حمض قوي: $pH = 0 - 2$.

حمض ضعيف: $pH = 3 - 6$

وسط معتدل: $pH = 7$

قلوي ضعيف: $pH = 8-11$

قلوي قوي $pH = 12 - 14$

وتحسب قيم درجة الحموضة من خلال الاستعانة بالعلاقات التالية:

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

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

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

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

$$pK_w = pH + pOH = 14$$

2- حسب درجة التأين (α):

تصنف الحموض والأسس وفق درجة تأينها إلى ثلاثة أنواع ويخص هذا التصنيف المحاليل التي يبلغ تركيزها (0.1N):

1-حموض وأسس ضعيفة تكون درجة تأينها أقل من5%

2-حموض وأسس متوسطة القوة تكون درجة تأينها من5% إلى 30%

3-حموض وأسس قوية تكون درجة تأينها أكبر من30%

7-4-4- حساب قيمة pH المحاليل

1- حمض قوي وحيد الوظيفة:

إذا كان لدينا حمض قوي وحيد الوظيفة، وصيغته العامة هي HA مثال ذلك HBr، فإن التفاعل البروتوليتي لهذا الحمض يكتب بالشكل التالي:

$$HA + H_2O \longrightarrow A^- + H_3O^+$$

$$HBr + H2O \longrightarrow Br^- + H_3O^+$$

يكون تركيز الحمض مساوياً لتركيز أيونات الهيدرونيوم

$$C_{HA} = C_{HBr} = C_{H_3O^+}$$

$$pH = -\log C_{H_3O^+} = -\log C_{HA} = -\log C_{HBr}$$

مثال: احسب pH محلول $(0.1M)$ من حمض بروم الماء.

الحل:

يعد حمض بروم الماء حمضاً قوياً ولذلك فإنه يتأين كلياً ولذلك:

$$C_{H_3O^+} = C_{HBr} = 0{,}1M$$

$$pH = -\log C_{H_3O^+} = -\log 0.1 = 1$$

2- حمض ثنائي الوظيفة وكلتا الوظيفتين قوية بما فيه الكفاية:

تكون صيغة الحمض ثنائي الوظيفة بالشكل H_2A. وبما أَن هاتين الوظيفتين قويتان بما فيه الكفاية فإن هذا الحمض يتأين بشكل تام ولا تبقى جزئية الحمض في المحلول. ويعبر عن تأينه في الماء بالشكل التالي:

$$H_2A + 2H_2O \longrightarrow A^{2-} + 2H_3O^+$$

$$H_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H_3O^+$$

يكون تركيز أيونات الهيدرونيوم مساوياً إلى مثلي تركيز الحمض القوي:

$$C_{H_3O^+} = 2C_{H_2A} = 2C_{H_2SO_4}$$

$$pH = -\log C_{H_3O^+} = -\log 2C_{H_2A} = -\log 2C_{H_2SO_4}$$

مثال:

احسب pH محلول حمض الكبريت ذي التركيز (0,05 M).

الحل:

نكتب في البداية معادلة التأين:

$$H_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H_3O^+$$

X 2.X

0,05 M $2\times0,05$ M

$$pH = -\log C_{H_3O^+} = -\log(2\ 0,05) - \log 0.1 = 1$$

3-أساس قوي وحيد الوظيفة:

إذا كان لدينا أساس قوي وحيد الوظيفة، وصيغته العامة هي B^-، فإن التفاعل البروتوليتي لهذا الأساس يكتب بالشكل التالي:

$$B^- + H2O \longrightarrow HB + OH^-$$

يكون تركيز أيونات الهيدروكسيد مساوياً لتركيز الأساس القوي:

$$C_{OH^-} = C_{B^-}$$

$$pOH = -\log C_{OH^-} = -\log C_{B^-}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \log C_{B^-}$$

مثال: احسب pH محلول(0,01 M) من هيدروكسيد البوتاسيوم KOH.

الحل:

$$KOH + H_2O \longrightarrow K^+ + OH^- + H2O$$

$$C_{KOH} = C_{OH^-} = 0{,}01M$$

$$pOH = -\log C_{OH^-} = -\log 0{,}01 = 2$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2 = 12$$

4- أساس ثنائي الوظيفة وكلتا الوظيفتين قوية بما فيه الكفاية:

تكون صيغة الأساس ثنائي الوظيفة بالشكل B^{2-}. وبما أن هاتين الوظيفتين قويتان بما فيه الكفاية. فإن هذا الأساس يتأين بشكل تام، ولا تبقى جزيئة الأساس في المحلول. ويكتب التفاعل البروتوليتي للأساس كما يلي:

$$B^{2-} + 2H_2O \longrightarrow H_2B + 2OH^-$$

$$X \qquad\qquad 2X$$

يكون التفاعل منزاحاً بقوة نحو اليمين، أما تركيز أيونات الهيدروكسيد فيساوي مثلي تركيز الأساس القوي:

$$C_{OH^-} = 2C_{B^{2-}}$$

$$pOH = -\log C_{OH^-} = -\log 2C_{B^{2-}}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \log 2C_{B^{2-}}$$

مثال: احسب pH محلول (0,05 M) من هيدروكسيد الكالسيوم.

الحل:

$$Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

$$X \qquad\qquad 2X$$

$$0{,}05\ M \qquad\qquad 2\times 0{,}05\ M$$

$$C_{OH^-} = 2C_{Ca(OH)_2} = 2\times 0{,}05 = 0{,}1M$$

$$pOH = -\log C_{OH^-} = -\log 2C_{B^{2-}} = -\log 0{,}1 = 1$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \log 2C_{B^{2-}} = 14 - 1 = 13$$

5- محاليل الحموض الضعيفة

تتأين الحموض الضعيفة كما أشرنا سابقاً تأيناً جزئياً. وبالتالي فإن تركيز أيونات الهيدرونيوم يكون أقل من التركيز الأولي للحمض الضعيف ولحساب pH محلول أي حمض ضعيف يجب معرفة ثابت تأينه Ka.

نتعرف فيما يلي على كيفية حساب pH أي حمض ضعيف. حيث يدخل الحمض الضعيف في تفاعل انتقال البروتون مع الماء بصورة عكوسة:

$$HA + H_2O \Longleftrightarrow A^- + H_3O^+$$

$$BH^+ + H_2O \Longleftrightarrow B + H_3O^+$$

حيث HA – حمض ضعيف يتفكك مع تشكيل أيون مشحو ن سلباً كحمض الخل وحمض النمل وحمض سيان الهيدروجين وحمض البنرزوئيك ... إلخ.

BH^+ – حمض ضعيف مرافق لأساس آزوتي معتدل مثل NH_4^+.

A – أساس مرافق للحمض HA.

يكتب ثابتا التوازن لهذين التفاعلين بالعلاقتين التاليتين:

$$K_a = \frac{C_A \cdot C_{H_3O^+}}{C_{HA} - C_{H_3O^+}} = \frac{C^2_{H_3O^+}}{C_{HA} - C_{H_3O^+}}$$

$$K_a = \frac{C_B \cdot C_{H_3O^+}}{C_{BH^+} - C_{H_3O^+}} = \frac{C^2_{H_3O^+}}{C_{BH^+} - C_{H_3O^+}}$$

حيث إن كل من $C_{HA} - C_{H_3O^+}$ أو $C_{BH^+} - C_{H_3O^+}$ تمثل تركيز الحمض الضعيف غير المتأين إذا رمزنا بـ C لكل من C_{HA} و C_{BH^+} لسهولة الكتابة فقط، علماً أنها تمثل التركيز الأولي للحمض الضعيف. نعوض في عبارة ثابت التوازن فتصبح بالشكل التالي:

$$K_a = \frac{C^2_{H_3O^+}}{C - C_{H_3O^+}}$$

وتكتب عادة في المراجع العلمية بالشكل $\frac{C}{Ka} \approx 400$ أي أنه إذا كان التركيز الأولي للحمض الضعيف مساوياً إلى 400 مرة أو أكبر من ثابت تأين الحمض الضعيف عندها يمكن إهمال تركيز أيونات الهيدرونيوم في مقام كسر ثابت توازن الحمض وتصبح العلاقة المستخدمة في حساب pH محلول الحمض الضعيف بالشكل التالي:

$$K_a = \frac{C^2_{H_3O^+}}{C - C_{H_3O^+}} \approx \frac{C^2_{H_3O^+}}{C}$$

$$C^2_{H_3O^+} = K_a.C \Rightarrow C_{H_3O^+} = \sqrt{K_a.C}$$

$$pH = \frac{1}{2} . (pK_a - pC)$$

$$pH = \frac{1}{2} . (pK_a - \log C)$$

مثال:

احسب pH محلول حمض الخل ذي التركيز (0,01M).

الحل :نكتب التفاعل البروتوليتي الخاص بحمض الخل:

$$CH_3COOH + H_2O \Longleftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$$

كما يمكن كتابة تفاعل التفكك الذاتي للماء:

$$H_2O + H_2O \Longleftrightarrow OH^- + H_3O^+$$

يمكن إهمال تركيز أيونات الهيدرونيوم الآتية من التفكك الذاتي للماء لأن حمض الخل على الرغم من كونه حمضاً ضعيفاً، إلا أنه أقوى بكثير من الماء. ولبيان إمكانية إهمال تركيز أيونات الهيدرونيوم في مقام كسر ثابت تأين حمض الخل:

$$K_a = \frac{C^2_{H_3O^+}}{C - C_{H_3O^+}} = 1,82.10^{-5}$$

نستخدم العلاقة التالية:

$$\frac{C}{K_a} = \frac{0,01}{1,82.10^{-5}} = \frac{10^{-2}}{1,82.10^{-5}} = \frac{1000}{1,82} = 549,45$$

وبالتالي يجب استخدام العلاقة التالية لحساب تركيز أيونات الهيدرونيوم:

$$C_{H_3O^+} = \sqrt{K_a.C} = \sqrt{1{,}82.10^{-5}.0{,}01}$$

$$C_{H_3O^+} = \sqrt{1{,}82.10^{-7}} = \sqrt{18{,}2.10^{-8}} = 4{,}266.10^{-4}$$

$$pH = -\log C_{H_3O^+} = -\log(4{,}266\ 10^{-4}) = 3{,}37$$

6-محاليل الأسس الضعيفة

تتأين الأسس الضعيفة بشكل جزئي، ونتيجة لذلك فإن تركيز أيونات الهيدروكسيد يكون أقل من التركيز الأولي للأساس الضعيف تكون تفاعلات الأسس الضعيفة عكوسة كالحموض الضعيفة تماماً ولحساب الـ pH لمحلول أي أساس ضعيف يجب معرفة ثابت تأينه Kb ونكتب التفاعل البروتوليتي للأساس الضعيف بالشكل التالي:

$$A^- + H_2O \quad \Longleftrightarrow \quad HA + OH^-$$

$$B + H_2O \quad \Longleftrightarrow \quad BH^+ + OH^-$$

حيث إن A^- – أساس مرافق للحمض HA.

B – أساس مرافق للحمض BH^+.

يكتب ثابتا التوازن لهذين التفاعلين بالعلاقتين التاليتين:

$$K_b = \frac{C_{HA}.C_{OH^-}}{C_{A^-}-C_{OH^-}} = \frac{C^2_{OH^-}}{C_{A^-}-C_{OH^-}}$$

$$K_b = \frac{C_{BH^+}.C_{OH^-}}{C_B-C_{OH^-}} = \frac{C^2_{OH^-}}{C_B-C_{OH^-}}$$

نرمز بـ C لكل من C_{A^-} و C_B فتؤول العلاقتين إلى الشكل التالي:

$$K_b = \frac{C^2_{OH^-}}{C-C_{OH^-}}$$

وتبسط علاقة C_{OH^-} عندما تكون درجة تأين الأساس أقل أو تساوي 5 % أي عندما $\frac{C}{K_b} \geq 400$ عند ذلك يحسب تركيز أيونات الهيدروكسيد من العلاقة:

$$C_{OH^-} = \sqrt{K_a.C}$$

ويصبح تركيز أيونات الهيدرونيوم مساوياً لـ:

$$C_{H_3O^+} = \frac{K_w}{C_{OH^-}} = \frac{K_w}{\sqrt{K_a.C}}$$

وتحسب pH الوسط من العلاقة:

$$pH = -\log C_{H_3O^+} = -\log\left(\frac{K_w}{\sqrt{K_a.C}}\right)$$

$$pH = pK_w - \frac{1}{2}.(pK_b + pC)$$

$$pH = pK_w - \frac{1}{2}.(pK_b - \log C)$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2}.(pK_b - \log C)$$

مثال: احسب pH محلول هيدروكسيد الأمونيوم ذات التركيز (0,1M) علماً أن ثابت التأين يساوي $1,79\ 10^{-5}$.

الحل:

$$\frac{C}{K_b} = \frac{0,1}{1,79.10^{-5}} \frac{10000}{1,79} : = 5586,6$$

بما أَن قيمة $\frac{C}{K_b}$ أكبر من 400 يمكن حساب تركيز أيونات الهيدروكسيد من العلاقة التالية:

$$C_{OH^-} = \sqrt{K_a.C}$$

أو مباشرة من علاقة الـ pH التالية

$$pH = pK_w - \frac{1}{2}.(pK_b - \log C)$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2}.(4,747 + 1) = 11,127$$

7-5-الكشف عن نقطة نهاية المعايرة الحمضية الأساسية:

يعتمد الكشف عن نقطة نهاية المعايرة الحمضية الأساسية على التغير في قيمة الـ pH المحلول قبل وبعد نقطة نهاية المعايرة. وعادة يتم الكشف عن نقطة نهاية المعايرة باستخدام إحدى الطريقتين:

1- استخدام مقياس الـ pH :

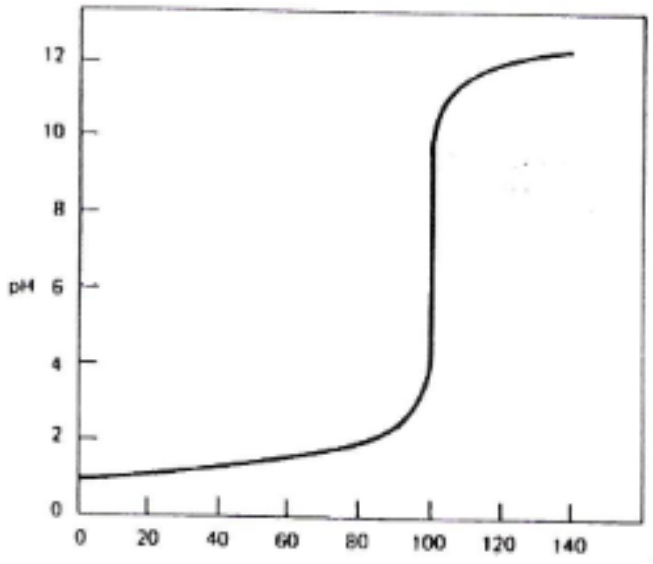
حيث يحتوي هذا المقياس على الكترود مقارن والكترود كاشف يتحسس تركيز أيونات الهيدروجين لاحظ الشكل رقم (7). حيث يعطي بالنتيجة تغيرات الـ pH التي يمكن قراءتها من الجهاز مباشرة، ويتم ذلك برسم العلاقة ما بين قيمة pH المحلول وحجم الكاشف من المادة المعاير بها أي العلاقة:

$$pH = f(V)$$

الشكل رقم (7)

مقياس الـpH

ومن نقطة الإنعطاف يتم تحديد الحجم اللازم من المادة الكاشفة لمعايرة المادة المجهولة (نقطة نهاية المعايرة). لاحظ الشكل (8)الذي يوضح ذلك.



شكل (8) : العلاقة مابين pH المحلول وحجم الكاشف المضاف

2-استخدام المشعرات الحمضية الأساسية:

هي مشعرات تغير لونها عند نقطة نهاية المعايرة أي عند تغير pH المحلول قبل وبعد نقطة نهاية المعايرة وهنا يجب اختيار المشعر المناسب للمعايرة، أي يجب اختيار المشعر الذي يغير لونه عند نقطة نهاية التفاعل الجاري، أي عند نقطة التكافؤ وهي تمثل نقطة مساواة كمية المادة الكاشفة مع الكمية المكافئة لها من المادة المجهولة.

7- 6- المشعرات الحمضية - الأساسية:

المشعرات (indicators) هي مواد يتغير لونها تبعاً لتركيز أيونات الهيدروجين أو الهيدروكسيل الموجودة في المحلول.

وهي من حيث تركيبها الكيميائي مركبات عضوية ذات أوزان جزيئية مرتفعة لها خواص الحموض الضعيفة (المشعرات الحمضية) أو الأسس الضعيفة (المشعرات الأساسية).

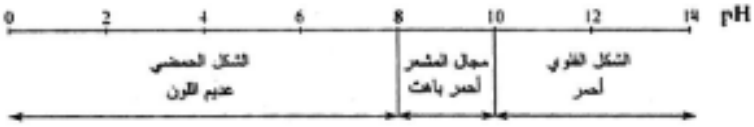
والخاصة المميزة لهذه المشعرات هي أن جزيئاتها اللامتفككة تملك لوناً ما، بينما يكون لأيوناتها لوناً آخر. والجدول رقم (6) يوضح أهم المشعرات الحمضية- الأساسية المستخدمة وبشكل عام تكون محاليل المشعرات في حالة توازن مع أيوناتها وغالباً ما يرمز إلى المشعر الحمضي بالرمز HIn وللمشعر القلوي بالرمز IOH، وتسمى المشعرات من هذا النوع مشعرات الـpH.

الجدول (6) أهم المشعرات الحمضية – الأساسية

المشعر	مجال التحول pH	لون الشكل الحمضي	لون الشكل القلوي
الهيليانتين (برتقالي الميتيل)	3.1 – 4.4	أحمر	برتقالي– أصفر
أحمر الميتيل	4.4 – 6.2	أحمر	أصفر
عباد الشمس	4.5 – 8.3	أحمر	أزرق
الفينول فتالئين	8.0 – 10.0	عديم اللون	أحمر وردي

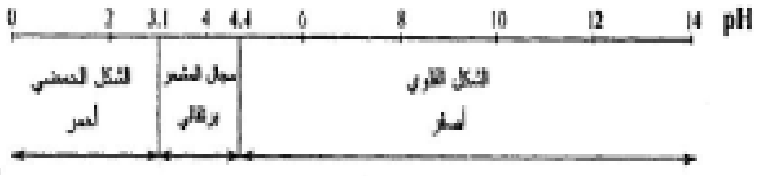
ومن أهم مشعرات الـ PH المستخدمة هو مشعر الفينول فتالئين (phenolphthalein indicartor) وهو حمض ضعيف يغير لونه في المجال [8– 10]من قيم pH المحلول، حيث يكون الشكل الحمضي HInd عديم اللون عندما تكون قيمة الحموضة pH<8 وبينما يأخذ الشكل القلوي اللون الأحمر الوردي عند pH> 8.

ويكون لون المحلول في المجال [8–10] من قيم الـ pH أحمر باهتاً نتيجة انتقاله من الشكل الحمضي إلى الشكل القلوي أو بالعكس. لاحظ الشكل رقم (9) الذي يوضح مجال تغير لون هذا المشعر.



الشكل (9): مجال تغير لون مشعر الفينول فتاليين

ومن المشعرات الهامة أيضاً مشعر برتقالي الميتيل (methyl orange) والذي يعرف أحياناً باسم الهليانتين وهو حمض ضعيف HInd يغير لونه في المجال3.1 – 4.4=pH فعند قيمة لـ pH< 3.1 يأخذ الشكل الحمضي اللون الأحمر أما إذا كانت قيمة pH > 4. 4 فيأخذ الشكل القلوي اللون الأصفر أما ضمن المجال [4.4 – 3.1] فيكون لونه أما برتقالياً نتيجة انتقاله من الشكل الحمضي إلى القلوي أو بالعكس. والشكل رقم (10) يوضح مجال تغير لون مشعر برتقالي الميتيل.



الشكل (10): مجال تغير لون مشعربرتقالي الميتيل (الهليانتين)

حتى تكون نتيجة المعايرة الحمضية – الأساسية صحيحة لابد من اختيار المشعر المناسب والذي يغير لونه عند نقطة التكافؤ أو بقربها.

ولهذا السبب يتم اختيار المشعر بحيث تكون قيمة pH نقطة التكافؤ للمعايرة واقعة ضمن مجال عمل المشعر أو بقربه.

7- 6-1- مجال المشعرات الحمضية – الأساسية:

لاحظنا سابقاً أن تغير لون المشعر يعتمد على قيمة pH المحلول ولندرس المجال الذي يغير فيه المشعر الحمضي أو المشعر الأساسي لونه.

لقد رمزنا سابقاً إلى هذا النوع من المشعرات بالرمز HIn ويتم تأينها وفق المعادلة التالية

$$HIn \quad \Longleftrightarrow \quad H^+ + In^-$$

الشكل الأيوني الشكل الجزيئي

لون(2) لون(1)

ولقد لوحظ عملياً بنتيجة التجارب العملية أن العين لديها قدرة على تمييز الألوان إلى حد ما لرؤية لون المشعر بالشكل الجزيئي HIn أو بالشكل الأيوني In^-. ولرؤية لون إحدى الصيغتين بشكل واضح دون الأخرى في لحظة انقلاب اللون يجب أن يكون تركيز إحداهما أكبر بعشر مرات من الصيغة الأخرى.

وهكذا لرؤية الصيغة الحمضية بوضوح يجب أن يكون:

$$\frac{[HIn]}{[In-]} = \frac{10}{1} \qquad (1)$$

ولرؤية الصيغة القلوية للمشعر بشكل واضح يجب أن تكون النسبة السابقة هي كما يلي:

$$\frac{[HIn]}{[In-]} = \frac{1}{10} \qquad (2)$$

وبكتابة ثابت التوازن لمعادلة تأين المشعر نجد

$$K_a = \frac{[H^+].[In^-]}{[HIn]} \qquad (3)$$

ويمكن حساب قيمة pH المحلول:

$$[H^+] = Ka\frac{[HIn]}{[In^-]}$$

$$-\log[H^+] = -\log Ka - \log\frac{[HIn]}{[In^-]}$$

$$pH = pKa - \log\frac{[HIn]}{[In^-]}$$

وهكذا إذا تم تعويض التراكيز السابقة في علاقة التوازن نجد

– من أجل لون المشعر في الوسط الحمضي يتم تعويض النسبة من العلاقة رقم (1) في العلاقة رقم (3) نجد:

$$K_a = \frac{[H^+]\times 1}{10}$$

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

وبأخذ اللوغاريتم العشري مع الإشارة السالبة (– لغ) الطرفين نجد:

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

$$pH = pKa - 1 \qquad (4)$$

– ومن أجل لون المشعر في الوسط القلوي: يتم تعويض النسبة من العلاقة (2) في العلاقة رقم (3) نجد:

$$K_a = \frac{[H^+]\times 10}{1}$$

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

$$[H^+] = \frac{Ka}{10}$$

وبأخذ – لغ الطرفين نجد:

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

$$pH = pKa + 1 \qquad (5)$$

وبدمج العلاقتين (4) و(5) مع بعضهما بعضاً نحصل على العلاقة الهامة التالية:

$$pH = pKa \pm 1 \quad (6)$$

من هذه العلاقة يمكن ملاحظة أن المشعر يغير لونه في مجال وحدتين من واحدات الـ pH ويتعين مجال هاتين الوحدتين بالاستعانة بقيمة pKa .

ولندرس مجال تغيير مشعر الفينول فتالئين الذي يمتلك ثابت تأين بحدود $Ka = 10^{-9}$ بالتالي يمكن حساب مجال تغير لون المشعر كما يلي:

$$pH = pKa \pm 1$$

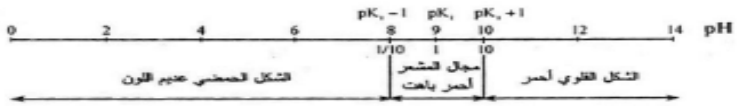
$$pH = -\log 10^{-9} \pm 1$$

$$pH = 9 \pm 1$$

أي أن مشعر الفينول فتالئين يغير لونه ضمن المجال التالي:

$$pH = [\,8 - 10\,]$$

ويوضح الشكل رقم (11) مجال تغيير لون مشعر الفينول فتالئين بدلالة قيم الـ pH والألوان التي تظهر أثناء ذلك:



الشكل (11) تغيير لون مشعر الفينول فتالئين بدلالة pH المحلول.

إن النقطة التي يحصل فيها تغير لون المشعر أي نقطة منتصف مجاله تقريباً تعرف باسم قرينة مشعر المعايرة ويرمز لها بالرمز pT وهذه النقطة تقع عند تداخل لوني المشعر تقريباً.

وبالتالي قيمة قرينة مشعر المعايرة للفينول فتالئين هي pT= 9 وقرينة مشعر المعايرة لبرتقالي الميتيل هي pT= 4 عندما لا تتوافر قيمة لقرينة المشعر، نفرض بأنها واقعة في منتصف مجال تغيير لونه أي مساوية لقيمة ثابت التأين pK. وفي هذه الحالة يكون pT = pK.

7- 6-2- العوامل المؤثرة في المعايرات باستخدام المشعرات الحمضية -الأساسية:

هناك عوامل عديدة تؤثر في معايرات الـ pH مترية، منها: الاختيار المناسب للمشعر، انقلاب لون المشعر، كمية المشعر ودرجة حرارة المحلول ولندرس كلاً منها على حدة.

1- الاختيار المناسب للمشعر:

إن طريقة اختيار المشعر المناسب للمعايرات الـ pH مترية هي من الأمور الهامة الواجب النظر بها أثناء المعايرات. حيث إن كل معايرة لها نقطة تكافؤ تختلف باختلاف نوعية المواد المتفاعلة.

لذلك يتم اختيار المشعر المناسب للمعايرة بحيث تقع قيمة الـ pH نقطة التكافؤ ضمن مجال عمل المشعر أو بقربه.

وكلما كانت قيمة قرينة مشعر المعايرة pT أقرب لقيمة pH نقطة التكافؤ كانت نتائج المعايرة أصح.

وهكذا إذا انقلب لون المشعر قبل قيمة pH نقطة التكافؤ يكون المحلول تحت معاير (أي نقطة نهاية المعايرة المنجزة قبل نقطة التكافؤ).

أما إذا انقلب لون المشعر بعد قيمة pH نقطة التكافؤ يكون المحلول فوق معاير (أي نقطة نهاية المعايرة المنجزة هي بعد نقطة التكافؤ).

ولتوضيح هذه الفقرة بشكل صحيح نأخذ الأمثلة التالية:

مثال (1):

محلول من حمض الخل تركيزه 0.1M وثابت تأينه يساوي 1.85×10^{-5} يراد معايرته بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيز 1M .0 حدد المشعر المستخدم لهذه المعايرة.

الحل:

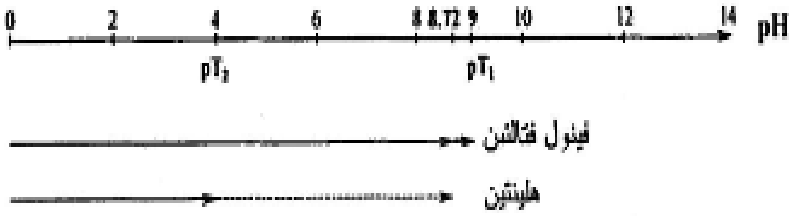
لنكتب معادلة التفاعل:

$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COO\,Na + H_2O$$

بما أن ملح خلات الصوديوم هو ملح قاعدي وبالتالي قيمة pH محلولها تقع في المجال القاعدي.

لذلك المشعر المفضل في هذه الحالة هو مشعر الفينول فتالئين لأن مجال التغير اللوني له يقع [10− 8] = pH، أي قيمة $pT_1=9$ له وبالتالي نقطة نهاية المعايرة (نقطة انقلاب المشعر) هي أعلى بقليل من نقطة التكافؤ (نقطة نهاية التفاعل والتي يكون عدد مكافئات هيدروكسيد الصوديوم مساوية لعدد مكافئات حمض الخل) لذلك يكون المحلول عندئذ فوق معاير.

أما عند استخدام مشعر برتقالي الميتيل (الهليانتين) والذي يغير مجاله عند قيمة [4.4 − 3.1] = pH وقيمة $pT_2=4$ وبالتالي عند معايرة حمض الخل بهيدروكسيد الصوديوم سوف تنتهي المعايرة (انقلاب لون المشعر) عند pH=4 وهي أقل بكثير من نقطة التكافؤ التي تقع عند pH= 8.72 وبالتالي تبقى كمية كبيرة من الحمض دون تفاعل وبذلك يكون المحلول تحت معاير لاحظ التخطيط اللاحق الذي يوضح تغيرات نقطة نهاية المعايرة لكل مشعر.



لذلك لا يمكن استخدام مشعر برتقالي الميتيل لهذه المعايرة مطلقاً.

مثال(2):

يراد معايرة محلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 1.0 M بمحلول من حمض الخل تركيزه 0.1 M والمطلوب تحديد المشعر المناسب لهذه المعايرة

الحل:

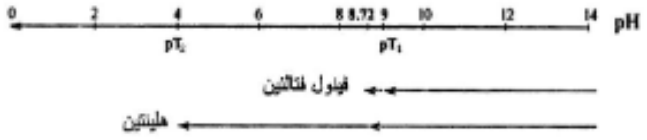
إن معادلة التفاعل الحاصلة هي التفاعل الموجود نفسه في المثال السابق.

وبالتالي قيمة pH نقطة التكافؤ هي ذاتها أي عند pH=8.72 لأن ناتج المعايرة لم يتغير في كلا المثالين.

ولندرس إمكانية استخدام مشعر فينول فتالئين كمشعر لهذه المعايرة.

إن قيمة مجال تغير هذا المشعر هي[10−8] = pH وقيمة pT1=9 وبالتالي يكون المحلول في هذه الحالة تحت معاير

أما عند استخدام برتقالي الميتيل كمشعر والذي مجال تغير لونه يقع ضمن المجال [4.4 −3.1] = pH و pT_2=4 وبالتالي عند إضافة الحمض إلى الأساس فإن قيمة pH المحلول سوف تتناقص تدريجياً وسيتم تجاوز نقطة التكافؤ دون أن يطرأ أي تغيير على لون المحلول وهكذا حتى قيمة pH=4 وهي تمثل قيمة pT2 حيث يتغير لون المحلول مشيراً إلى نقطة نهاية المعايرة. وهكذا يحتوي المحلول في هذه الحالة على كمية كبيرة من حمض الخل الفائضة ويكون عندئذ المحلول فوق معاير بشكل كبير جداً ولا يصلح في هذه الحالة استخدام مشعر برتقالي الميتيل لهذه المعايرة. لاحظ المخطط التالي الذي يوضح مجال تغير لون كل مشعر.



2- .انقلاب لون المشعر:

إن تمايز الألوان في العينة المجردة غالباً ما يسبب لبعض الأشخاص مشاكل عند انقلاب لون المشعر.

فمثلاً عند استخدام مشعر فينول فتالئين يفضل وضع الأساس في السحاحة والحمض في أرلينة المعايرة وبالتالي عند ظهور اللون الأحمر (الأحمر الوردي) تكون نقطة نهاية المعايرة. أما في الحالة المعاكسة عند وضع الحمض في السحاحة والأساس في أرلينة المعايرة حيث نقطة زوال اللون هي نقطة نهاية المعايرة الصعبة التحديد بدقة. لذلك ينصح في هذه

الحالة وضع قطعة بورسلان بيضاء تحت دورق المعايرة لكي يتم تحديد نقطة زوال اللون بدقة جيدة.

لتحديد نقطة نهاية المعايرة بدقة عالية، يتم تحضير محلول مقارن حيث يتم أخذ كمية من الماء المقطر تماثل حجم المحلول تقريباً ويضاف إليها كمية من المشعر تماثل الكمية المضافة للمعايرة الأصلية، ثم تضاف قطرتان فقط من المحلول العياري فيتلون المحلول عندئذ بلون محدد يقارن به المحلول المراد تحليله، وتحدد نقطة نهاية المعايرة للمحلول المدروس في اللحظة التي يتم الحصول فيها على لون يطابق لون المحلول المقارن.

3- كمية المشعر:

لقد رأينا سابقاً أن المشعرات الحمضية – الأساسية هي إما مركبات حمضية أو أساسية لذلك عند إضافة كمية كبيرة منها إلى وسط التفاعل تؤدي إلى زيادة الحموضة أو نقصانها في المحلول المدروس مما يؤثر ذلك في نتائج المعايرة. كما أن زيادة كمية المشعر المستخدمة تؤدي إلى زيادة شدة اللون وبالتالي إلى صعوبة تحديد لحظة تغير اللون بدقة كافية وتستخدم عادة قطرتان من المشعر لكل 20 مل تقريباً من حجم المحلول عند نقطة نهاية المعايرة.

4- درجة حرارة المحلول:

بما أن المشعرات هي حموض وأسس ضعيفة لذلك فإن تأينها يختلف باختلاف درجات الحرارة وهذا ما يؤثر في مجال المشعر وبالتالي في نتائج المعايرة لذلك ينصح بأن تكون أغلبية المعايرات في درجة حرارة الغرفة إلا إذا اقتضت الحاجة غير ذلك، وفي هذه الحالة يجب النظر في ثابت تأين المشعر عند درجات الحرارة التي يتم العمل فيها.

7- 7- .منحنيات المعايرة الحمضية – الأساسية :

تعتمد منحنيات المعايرة الحمضية – الأساسية على مراقبة تغيرات pH المحلول عند القيام بإضافات متتالية من حجم المادة الكاشفة. أي يتم رسم العلاقة البيانية ما بين pH المحلول وحجم المحلول الكاشف المضاف والتي تمثل رياضياً بالشكل pH= f (V) .

والمنحنيات الناتجة تسمى منحنيات المعايرة الحمضية – الأساسية أو منحنيات الـ pH – مترية . من هذا المنحنى يمكن معرفة حجم المحلول اللازم لنقطة نهاية المعايرة .

وبما أن تركيز محلول المادة الكاشفة معلوم وحجمه معلوم فإنه بذلك يمكن حساب تركيز العينة المراد تحليلها.

ولتحديد نقطة التكافؤ على منحني المعايرة بدقة، يتم إنشاء مماسين متوازيين لجزئي المنحني اللذين يمثلان بداية المعايرة ونهايتها، ثم يتم إقامة عمود عليهما بعد ذلك يتم تحديد منتصف العمود، ومن نقطة منتصفه يجب رسم خط مواز للمماسين، منطقة تقاطع هذا الخط مع منحني المعايرة تحدد نقطة التكافؤ، ويحدد الحجم اللازم من المحلول الكاشف لنقطة التكافؤ (Veq) بإسقاط النقطة على محور الحجم (محور السينات).

لإنشاء منحنيات المعايرة الحمضية – الأساسية (منحنيات الـ pH مترية) بشكل تجريبي(عملي) يستخدم جهاز قياس الـ pH الذي يحتوي على الكترود يتحسس لتركيز أيونات الهيدروجين أي لحموضة المحلول، حيث يغمس الإلكترود في محلول المادة المجهولة ثم يضاف من السحاحة حجوم متتالية من المادة الكاشفة وتقرأ قيم الـ pH وحجم الكاشف المضاف والمنحني الناتج يسمى منحني الـ pH– متري

ولرسم منحني المعايرة بشكل نظري نلجأ عادة إلى حساب قيم pH المحلول في كل مرحلة من مراحل المعايرة الأربع التالية:

1- قبل البدء بالمعايرة.

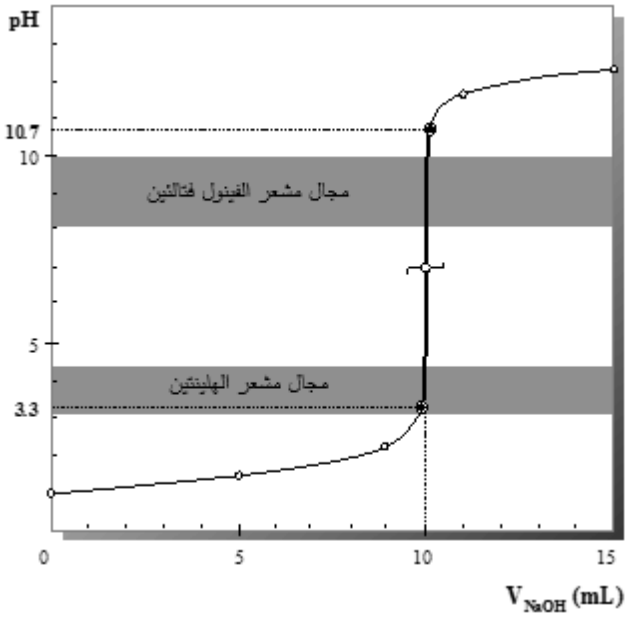
2- خلال المعايرة (أثناء المعايرة وقبل نقطة التكافؤ)

3- عند نقطة التكافؤ.

4- بعد نقطة التكافؤ.

تساهم منحنيات الـ pH– مترية في الاختيار السليم للمشعر خلال هذه المعايرة.

ولمثل هذا النوع من المعايرات يتم استخدام أي مشعر يقع مجال تغيره اللوني ضمن قيمpH للقفزة المرافقة لنقطة التكافؤ على منحني المعايرة.



الشكل (12) منحني معايرة حمض بأساس

7-7-1- معايرة حمض قوي بأساس قوي:

خلال معايرة حمض قوي بأساس قوي معلوم التركيز فإن قيمة تركيز أيونات الهيدروجين سوف تتناقص في المحلول بشكل تدريجي في المحلول ويرافق ذلك زيادة في قيمة pH المحلول بشكل بطيء في بداية المعايرة حتى الوصول إلى نقطة نهاية المعايرة حيث يقل تركيز أيونات الهيدروجين في المحلول بشكل ملحوظ ، ويرافق ذلك زيادة حادة ومفاجئة لقيمة pH المحلول. وبعد تخطي نقطة التكافؤ تزداد قيم الـ pH ببطء. كما يوضح ذلك الشكل (12).

مثال: ارسم منحني معايرة 10mL من حمض كلور الماء تركيزه 0.1N (0.1M) بمحلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1N (0.1M) في الحالات الآتية:

1- قبل أي إضافة (قبل بداية المعايرة).

2-عند إضافةmL (1.0, 5.0, 9.0, 9.9) من هيدروكسيد الصوديوم.

3-عند نقطة التكافؤ.

4-بعد نقطة التكافؤ بـmL (0.1, 1.0, 5.0).

الحل:

في البداية نقوم بحساب الحجم اللازم من هيدروكسيد الصوديوم اللازم للوصول لـ نقطة التكافؤ وفق العلاقة الآتية:

$$N_{HCl}(eq/L).\ V_{HCl}(ml) = N_{NaOH}(eq/L).\ V_{NaOH}\ (ml)$$

$$0.1\times 10 = 0.1\times V_{NaOH} \Longrightarrow V_{NaOH} = 10\ ml$$

ثم نحسب قيمة pH المحلول في المراحل الآتية:

1- قبل بداية المعايرة: يكون المحلول عبارة عن حمض قوي كامل التأين وبالتالي فإن قيمة pHالمحلول تعطى بالعلاقة:

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

$$pH= 1$$

2-عند إضافة 1.0 mLمن NaOH: يبدأ التفاعل الآتي:

$$HCl+ NaOH \rightarrow NaCl+ H_2O$$

فعند إضافة الأساس إلى الحمض فإن الأساس المضاف يتفاعل مع كمية مكافئة من الحمض ويبقى في المحلول فائض من الحمض القوي وبما أن الملح الناتج في هذه الحالة هو ملح معتدل نظراً لأنه ناتج عن حمض قوي وأساس قوي، فإن قيمة pH المحلول تتعلق بتركيز الحمض المتبقي فقط. وبالتالي فإن قيمة pH المحلول تعطى بالعلاقة:

$$pH= -\log C_a$$

حيث يمثّل C_a تركيز الحمض المتبقي، (أي عدد مولات الحمض الأصلية مطروح منها عدد مولات الأساس المضافة على الحجم النهائي للمحلول) وبتعبير آخر عدد المولات المتبقية من الحمض في الحجم النهائي للمحلول النا تج بعد إضافة الأساس ويتم حسابه وفق ما يأتي:

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

$$C_a = \frac{(10\times 0.1)-(1.0\times 0.1)}{11} = 8.18\times 10^{-2}{}_M$$

$$pH= -\log(8.18\times 10^{-2}) \rightarrow pH = 1.087$$

عند إضافة5.0mL من NaOH:

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

$$C_a = \frac{(10\times0.1) - (5.0\times0.1)}{15} = 3.33\times10^{-2}{}_M$$

$$pH = -\log(3.33\times10^{-2}) \rightarrow pH = 1.48$$

عند إضافة 9.0mL من NaOH:

$$C_a = \frac{(10\times0.1) - (9.0\times0.1)}{19} = 5.26\times10^{-2}{}_M$$

$$pH = -\log(5.26\times10^{-2}) \rightarrow pH = 2.28$$

عند إضافة 9.9mL من NaOH:

$$C_a = \frac{(10\times0.1) - (9.9\times0.1)}{19.9} = 5.03\times10^{-3}{}_M$$

$$pH = -\log(5.03\times10^{-3}) \rightarrow pH = 3.3$$

3-عند نقطة التكافؤ: (أي عند إضافة 10mL من NaOH) في هذه النقطة تكون المعايرة قد انتهت و تشكل ملح كلوريد الصوديوم الناتج عن حمض قوي وأساس قوي، لذلك يكون المحلول معتدلاً وبالتالي:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}M$$

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

$$pH = 7$$

4- بعد نقطة التكافؤ بـ 0.1mL من NaOH (أي عند إضافة 10.1mL من NaOH):

يصبح المحلول بعد تجاوز نقطة التكافؤ مزيجاً من الملح الناتج عن تفاعل المعايرة وكمّية من الأساس القوي الفائضة الذي يفرض خواصه في المزيج وبالتالي فإن قيمة pH المحلول تعطى بالعلاقة:

$$pH = 14 - pOH$$

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

حيث أن: $C_b = [OH^-]$، وC_b يمثّل تركيز الأساس الفا ئض في المزيج. الذي يتم حسابه وفق ما يأتي:

$$C_b = \frac{(N.V)_{NaOH(ad)} - (N.V)_{HCl}}{V_{total}}$$

$$C_b = \frac{(0.1\times10.1) - (0.1\times10)}{20.1} = 4.98\times10^{-4}\ M$$

$$pOH = -\log C_b = -\log (4.98\times10^{-4}) = 3.3$$

$$pH = 14 - pOH$$

$$pH = 10.7$$

أو يحسب التركيز من العلاقة:

$$C_b = \frac{(N.V)_{NaOH(ad)}}{V_{total}} = \frac{0.1 \times 0.1}{20.1} = 4.98\times10^{-4}\ M$$

$$pOH = -\log C_b = -\log (4.98\times10^{-4}) = 3.3$$

$$\rightarrow pH = 10.7$$

بعد نقطة التكافؤ بـ 1.0mL من NaOH (أي عند إضافة 11mL من NaOH):

$$C_b = \frac{(N.V)_{NaOH(ad)} - (N.V)_{HCl}}{V_{total}}$$

$$C_b = \frac{(0.1 \times 11) - (0.1 \times 10)}{21} = 4.76\times10^{-3}\ M$$

$$pOH = -\log C_b = -\log (4.76\times10^{-3}) = 2.32$$

$$pH = 14 - pOH$$

$$\rightarrow pH = 11.68$$

بعد نقطة التكافؤ بـ 5.0mL من NaOH (أي عند إضافة 15mL من NaOH):

$$C_b = \frac{(0.1 \times 15) - (0.1 \times 10)}{25} = 0.02M$$

$$pOH = -\log C_b = -\log (0.02) = 1.70$$

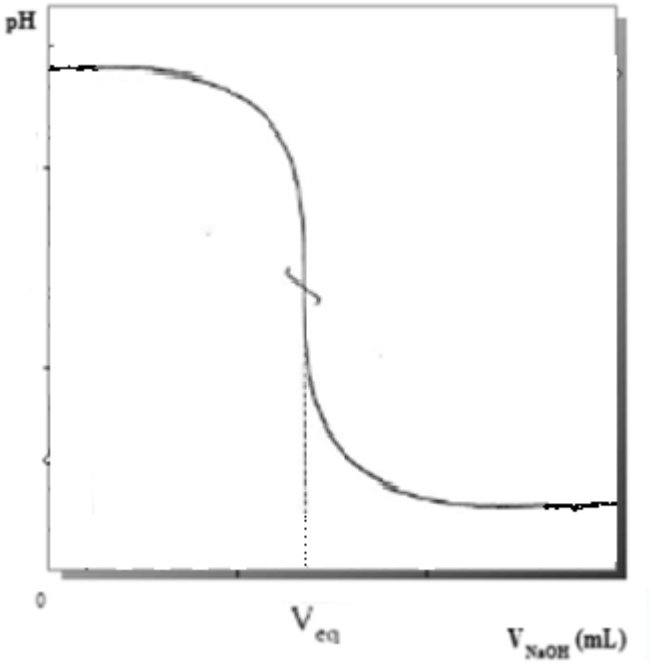
$$pH = 14 - pOH$$

$$\rightarrow pH = 12.3$$

وبما أن قفزة pH المحلول المرافقة لنقطة التكافؤ تمتد من pH = 3.3 وحتى pH = 10.7 فيمكن استخدام مشعر الهليانتين أو مشعر الفينول فتالئين لتحديد نهاية المعايرة، حيث أن قرينة كل من هذين المشعرين تقع ضمن مجال القفزة المرافقة لنقطة التكافؤ.

2-7-7 – معايرة أساس قوي بحمض قوي:

عند معايرة أساس بحمض قوي قياسي، حيث يكون منحني المعايرة الناتج يعاكس بشكله لمنحنى المعايرة السابق ، لذلك في البدايات الأولى من المعايرة يتم تناقص قيمة الـ pH ، إلى أن يتم التوصل إلى نقطة التكافؤ التي يرافقها تناقص حاد ومفاجئ في قيمة الـ pH، و بعد تخطي هذه النقطة تتناقص قيم الـ pH بشكل بطيء. لاحظ الشكل (13) الذي يوضح منحني المعايرة لهذا النموذج من المعايرة.



الشكل:(13)منحني معايرة أساس بحمض

مثال:

ارسم منحني معايرة 10mL من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1N (0.1M) بمحلول قياسي من حمض كلور الماء تركيزه 0.1N (0.1M) في الحالات الآتية:

1-قبل أي ضافة (قبل بداية المعايرة).

2- عند تعديل 50% ، 90%، 99% من الأساس.

3- عند نقطة التكافؤ.

4-عند تجاوز نقطة التكافؤ بمقدار 1%، 10%، 50%.

7-7-3 - معايرة حمض ضعيف بأساس قوي:

مثال:

ارسم منحني معايرة 10mLمن حمض الخل تركيزه 0.1N (0.1M) بمحلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم تركيز0.1N (0.1M) في الحالات الآتية:

1- قبل أي إضافة (قبل بداية المعايرة).

2-عند إضافةmL (1.0, 5.0, 9.0, 9.9) من هيدروكسيد الصوديوم.

3- عند نقطة التكافؤ.

4- بعد نقطة التكافؤ بـ mL (0.1, 1.0, 5.0).

مع العلم أن: $pK_a = 4.73$

الحل:

في البداية نقوم بحساب الحجم اللازم من هيدروكسيد الصوديوم اللازم للوصول إلى نقطة التكافؤ وفق العلاقة الآتية:

$$N_{HoAC}\ (eq/L).\ V_{HoAC}(ml) = N_{NaOH}(eq/L).\ V_{NaOH}\ (ml)$$

$$0.1\times 10 = 0.1\times V_{NaOH} \Longrightarrow V_{NaOH} = 10\ ml$$

ثم نحسب قيم pH المحلول في المراحل الآتية:

1-قبل بداية المعايرة:

يكون المحلول عبارة عن حمض ضعيف وبالتالي فإن قيمة pH المحلول تعطى بالعلاقة:

$$pH= {}^{1}/_{2} (pK_a - \log C_a)$$

$$pH= {}^{1}/_{2} (4.73 - \log 0.1)$$

$$pH = \mathbf{2.87}$$

2-عند إضافة1.0mL من NaOH:

يبدأ التفاعل الآتي:

$$HOAc + NaOH \rightarrow NaOAc + H_2O$$

فعند إضافة الأساس إلى الحمض يتناقص تركيز الحمض ويتشكل ملح خلات الصوديوم التي تشكل مع الكمّية غير المتفاعلة من حمض الخل محلولاً واقياً من حمض ضعيف مع ملحه، وبالتالي فإن قيمةpH المحلول تعطى بالعلاقة $pH = pK_a + \log \frac{Cs}{Ca}$

حيث يُمثِّل Ca تركيز الحمض المتبقي، (أي عدد مولات الحمض الأصلية مطروح منها عدد مولات الأساس المضافة على الحجم النهائي للمحلول ويتم حسابه وفق ما يأتي:

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

$$C_a = \frac{(10\times0.1) - (1.0\times0.1)}{11} = \frac{0.9}{11} M$$

2-عند إضافة 1.0mL من NaOH :

C_s تركيز ملح خلات الصوديوم المتشكل والذي كميته تكافئ كمية هيدروكسيد الصوديوم المضافة، يتم حسابه وفق ما يأتي :

$$C_s = \frac{(N.V)_{NaOH}}{V_{total}}$$

$$C_s = \frac{\mathbf{0.1\times1}}{\mathbf{11}} = \frac{\mathbf{0.1}}{\mathbf{11}} M$$

وبالتالي تكون قيمة pH المحلول:

$$pH = 4.73 + \log \frac{{}^{0.1}/_{11}}{{}^{0.9}/_{11}} = 3.78$$

عند إضافة5.0mL من NaOH :

$$C_a = \frac{(10 \times 0.1) - (5.0 \times 0.1)}{15} = \frac{0.5}{15}\ M$$

$$\boldsymbol{C_s} = \frac{0.1 \times 5.0}{11} = \frac{0.5}{11}\ M$$

وبالتالي تكون قيمة pH المحلول:

$$pH = 4.73 + \log \frac{0.5/15}{0.5/15} = 4.73$$

عند إضافة 9.9mL من NaOH :

$$C_a = \frac{(10 \times 0.1) - (9.9 \times 0.1)}{19.9} = \frac{0.01}{19.9}\ M$$

$$\mathbf{C_s} = \frac{\mathbf{0.1 \times 9.9}}{\mathbf{11}} = \frac{\mathbf{0.99}}{\mathbf{11}}\ M$$

وبالتالي تكون قيمة pH المحلول:

$$pH = 4.73 + \log \frac{0.99}{0.01} = 6.73$$

3-عند نقطة التكافؤ: (أي عند إضافة 10mL من NaOH)

في هذه النقطة تكون المعايرة قد انتهت ويحتوي المحلول فقط على ملح خلات الصوديوم القابل للحلمهة وبالتالي فإن قيمة pH المحلول تعطى بالعلاقة:

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

C_s تركيز ملح خلات الصوديوم المتشكل، يتم حسابه كما في المرحلة السابقة وفق ما يآتي:

$$C_{NaOAc} = \frac{(N.V)_{NaOH}}{V_{total}}$$

$$\boldsymbol{C_s} = \frac{0.1 \times 10}{20} = 0.05$$

$$pH = 7 + {}^{1}/_{2}(4.73 + \log 0.05)$$

$$pH = 8.71$$

4- بعد نقطة التكافؤ بـ 0.1mL من NaOH (أي عند إضافة10.1mL من NaOH):

يصبح المحلول بعد تجاوز نقطة التكافؤ مزيجاً من الملح الناتج عن تفاعل المعايرة وكمية من الأساس القوي الفائضة الذي يفرض خواصه في المزيج وبالتالي فإن قيمة pH المحلول تعطى بالعلاقة:

$$pH = 14 - pOH$$

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

$$C_b = \frac{(N.V)_{NaOH(ad)} - (N.V)_{HOAc}}{V_{total}}$$

$$C_b = \frac{(\mathbf{0.1 \times 10.1}) - (\mathbf{0.1 \times 10})}{\mathbf{20.1}} = 4.98\times10^{-4}M$$

$$pOH = -\log C_b = -\log (4.98\times10^{-4}) = 3.3$$

$$pH = 14 - pOH$$

$$pH = 10.7$$

أو يُحسب التركيز من العلاقة:

$$\mathbf{C_b} = \frac{\mathbf{(N.V)_{NaOH(ad)}}}{\mathbf{V_{total}}} = \frac{\mathbf{0.1 \times 0.1}}{\mathbf{20.1}} = 4.98\times10^{-4}M$$

$$pOH = -\log C_b = -\log (4.98\times10^{-4}M) = 3.3 \rightarrow pH = 10.7$$

بعد نقطة التكافؤ بـ 1.0mL من NaOH (أي عند إضافة 11mL من NaOH):

$$C_b = \frac{(N.V)_{NaOH(ad)} - (N.V)_{HOAc}}{V_{total}}$$

$$C_b = \frac{(0.1 \times 11) - (0.1 \times 10)}{21} = 4.76\times 10^{-3}M$$

$$pOH = -\log C_b = -\log(4.76 \times 10^{-3}) = 2.32$$

$$pH = 14 - pOH$$

$$pH = 11.68$$

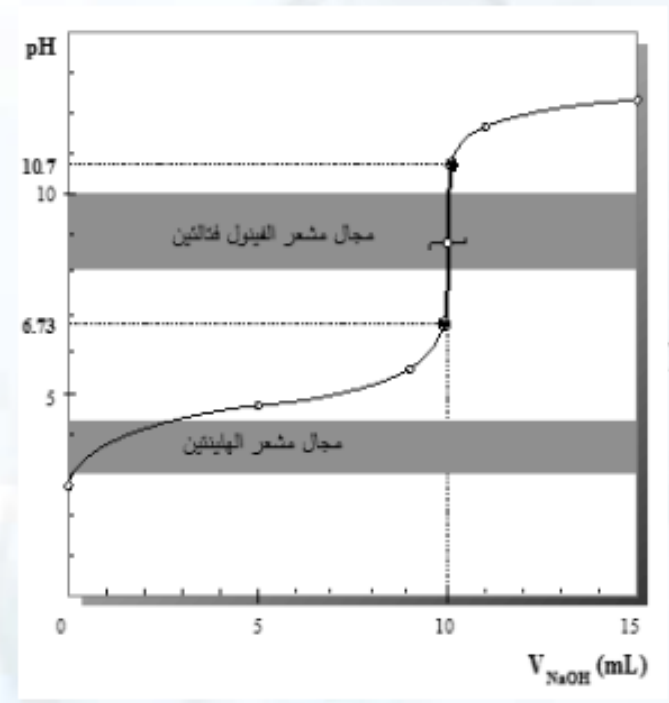
بعد نقطة التكافؤ بـ 5.0mL من NaOH (أي عند إضافة 15mL من NaOH):

$$C_b = \frac{(0.1 \times 15) - (0.1 \times 10)}{25} = 0.02M$$

$$pOH = -\log C_b = -\log(0.02) = 1.70$$

$$pH = 14 - pOH$$

$$pH = 12.3$$



الشكل (14) منحني معايرة حمض ضعيف بأساس قوي

إن قفزة pH المحلول المرافقة لنقطة التكافؤ تمتد من6.73 =pH وحتى10.7 =pH فيمكن استخدام مشعر الفينول فتالئين لإجراء المعايرة بينما لايصلح استخدام مشعر الهليانتين. يتضح أن القفزة المرافِّقة لنقطة التكافؤ لدى معايرة حمض ضعيف بأساس قوي تكون أصغر من القفزة الناتجة عن معايرة حمض قوي بأساس قوي بنفس الشروط، لذلك يكون عدد المشعرات التي يمكن استخدامها في المعايرة أقلكما يوضح ذلك بالشكل رقم (14).

7-7-4- معايرة أساس ضعيف بحمض قوي:

ارسم منحني معايرة 10mL من محلول الأمونيا تركيزه 0.1N (0.1M) بمحلول قياسي من حمض كلور الماء تركيزه 0.1N (0.1M) في الحالات الآتية:

1-قبل أي ضافة (قبل بداية المعايرة).

2-عند إضافةmL(1.0, 5.0, 9.0, 9.9) من حمض كلور الماء.

3-عند نقطة التكافؤ

4- بعد نقطة التكافؤ بـ mL(0.1, 1.0, 5.0).

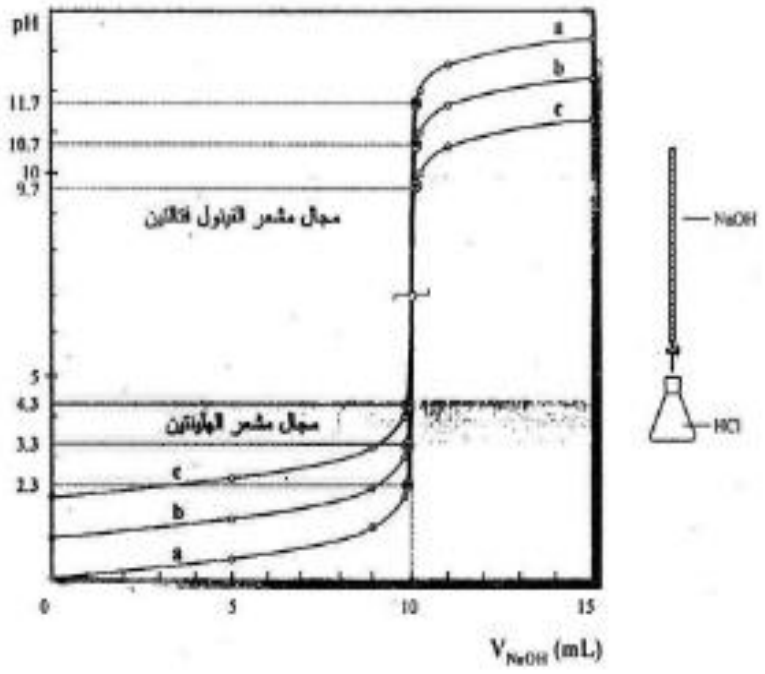
مع العلم أن: $pK_b = 4.75$

ملاحظة: يتعلق مقدار كبر قفزة الـ pH المرافقة لنقطة التكافؤ بتراكيز المواد المتفاعلة وتزداد بازديادها. لهذا يفضل دائماً استخدام محاليل تراكيزها مرتفعة نسبياً بغية زيادة مجال القفزة.

وبالتالي زيادة عدد المشعرات التي يمكن استعمالها في المعايرة. ويبين الشكل (15) منحنيات المعايرة الـ pH مترية الموافقة لتراكيز المواد المتفاعلة أثناء عملية المعايرة.

ويتضح من هذه النتائج أنه عندما يكون تركيز المواد المتفاعلة 1N فإن القفزة تبدأ عند$pH=2.3$ وتنتهي عند $pH= 11.7$ وبالتالي فإن مجال القفزة هو $\Delta pH=9.4$ وعندما يكون تركيز المواد المتفاعلة 0.1 N تصغر القفزة حيث تبدأ عند $pH=3.3$ وتنتهي عند $pH=$ 10.7 أي $\Delta pH = 7.4$

أما عندما يكون تركيز المواد المتفاعلة 0.001 N فإن القفزة تصغر بشكل أكثر وتبدأ عند $pH= 4.3$ وتنتهي عند $pH=9.7$ أي $\Delta pH= 5.4$ وفي الحالة الأخيرة لا يمكن استخدام مشعر برتقالي الميتيل لأن $pT= 4$ وهي تقع خارج مجال القفزة.



المنحنى: a تراكيز المواد المتفاعلةN 0.1

المنحنى:b تراكيز المواد المتفاعلةN 0.01

المنحنى: c تراكيز المواد المتفاعلة N 0.001

الشكل (15) منحنيات معايرة 10 مل من حمض كلور الماء بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم

7- 8- منحنيات الـ pH – مترية المتعددة المراحل:

تدعى الحموض المحتوية على أكثر من هيدروجين واحد قابل للاستبدال بالحموض المتعددة الوظيفة. كما تدعى بالمثل الأسس التي تحتوي على أكثر من أيون هيدروكسيل بالأسس المتعددة الوظيفة.

وتسمى المنحنيات التي يتم فيها معايرة الحموض المتعددة الوظائف أو الأسس المتعددة الوظائف بشكل متتال منحنيات الـ pH– مترية المتعددة المراحل، أي تحدث تفاعلات متتالية للمادة المجهولة نفسها، وبالتالي الحصول على أكثر من قفزة أثناء المعايرة.

وبشكل عام فإن الوظيفة الأولى في الحموض المتعددة أو الأسس المتعددة الوظيفة هي التي تتفاعل أولاً لأنها هي الوظيفة الأقوى، ومن ثم تليها الوظيفة الثانية ومن ثم الثالثة حتى تنتهي جميع الوظائف الموجودة في المركب المراد تحليله

وخلال معايرة حمض أو أساس متعدد الوظيفة (لكي نستطيع عملياً معايرة كل وظيفة على حدة) يجب أن يتحقق الشرط التالي:

$$\Delta pK = pK_2 - pK_1 \geq 4 \quad \text{أي أن: } (\frac{K1}{K2} \geq 10000)$$

حيث K_2: تمثل ثابت التأين للوظيفة الثانية

K1: تمثل ثابت التأين للوظيفة الأولي

وكلما كانت ΔpK كبيرة كانت هناك سهولة في معايرة كل وظيفة عن الأخرى ومن ثم تزداد دقة التحليل. وبالعكس كلما كانت ΔpK أصغر كانت هناك صعوبات في المعايرة ويزداد خطأ المعايرة، وعندما تكون قيمة ΔpK أصغر بكثير من 4 ($\Delta pK << 4$) يتم معايرة الوظيفتان دفعة واحدة ولا يمكن عندئذ تحديد نهاية معايرة الوظيفة الأولى . ولندرس بعض الأمثلة على هذا النوع من المعايرات الـ pH– مترية.

1- معايرة حمض الأكساليك بأساس قوي:

إن حمض الأكساليك (حمض الحماض) يتأين في المحاليل المائية على مرحلتين كما يلي:

$$H_2C_2O_4 \quad \Longleftrightarrow \quad HC_2O_4^- + H^+ \qquad pK_1 = 1.23$$

$$HC_2O_4^- \Longleftrightarrow C_2O_4^{2-} + H^+ \qquad pK2=4.19$$

وبالتالي يمكن حساب ΔPk:

$$\Delta pK = pK_2 - pK_1 = 4.19 - 1.23 = 2.96$$

وبما أن $\Delta pK \leq 4$ لذلك تتعاير الوظيفتان دفعة واحدة عند تفاعلها مع أساس وليكن هيدروكسيد الصوديوم . لذلك يحتوي المنحنى على نقطة التكافؤ وحيدة . وهي تمثل حجم المحلول الأساسي اللازم لتعديل حمض الأكساليك دفعة واحدة (أي الوظيفتين معاً) إذ أثناء المعايرة يحصل التفاعل التالي:

$$H_2C_2O_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2C_2O_4 + H_2O$$

لذلك عند معايرة 100 مل من حمض الأكساليك (حمض الحماض) تركيزه 0.1 N بهيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1 N يكون منحنى المعايرة مشابهاً لمعايرة حمض الخل بهيدروكسيد الصوديوم.

2- معايرة حمض الكبريتي بأساس قوي:

ارسم منحني معايرة 10mL من حمض الكبريتي تركيزه 0.2N (0.1M) بمحلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1N (0.1M) في الحالات الآتية:

1-قبل أي ضافة (قبل بداية المعايرة).

2-عند إضافةmL(9.9 ,9.0 ,5.0) من هيدروكسيد الصوديوم.

3-عند نقطة التكافؤ الأولى.

4-بعد نقطة التكافؤ الأولى بـmL(9.9 ,9.0 ,5.0 ,1.0 ,0.1).

5-عند نقطة التكافؤ الثانية.

6-بعد نقطة التكافؤ الثانية بـ mL(5.0 ,1.0 ,0.1).

الحل:

يتأين حمض الكبريتي في محاليله على مرحلتين متتاليتين وهما:

$$H_2SO_3 \Longleftrightarrow HSO_3^{--} + H^+ \qquad pK_1=1.89$$

$$HSO_3^- \Longleftrightarrow SO_3^{2-} + H^+ \qquad pK2=7.2$$

وبما أن $\Delta pK=5.31$ وهي أكبر من 4 لذلك يمكن معايرة كل وظيفة حمضية على حدة.

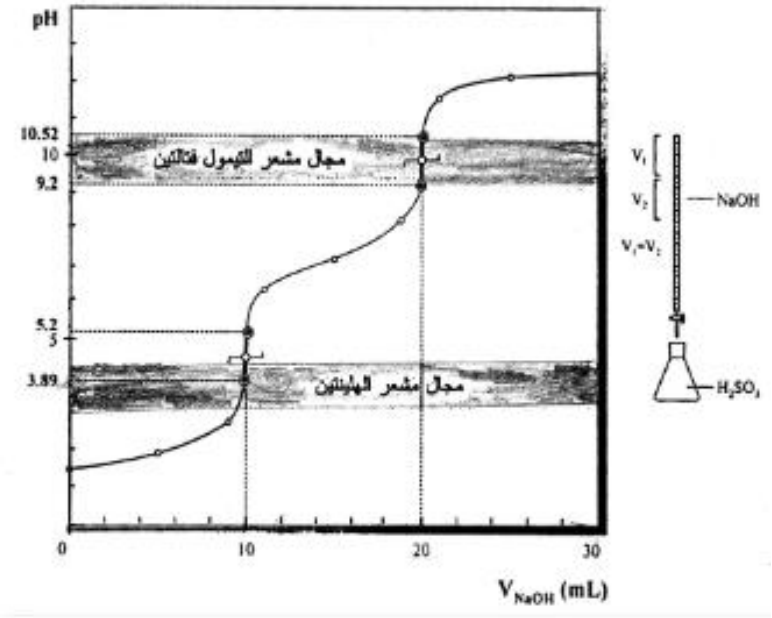
تتفاعل الوظيفة الأولى مع هيدروكسيد الصوديوم كما يلي:

$$H_2SO_3 + NaOH \longrightarrow NaHSO_3 + H_2O$$

وأثناء معايرة الوظيفة الثانية:

تجري في هذه الحالة المعادلة التالية:

$$NaHSO_3 + NaOH \longrightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$



الشكل (16): منحني معايرة 10 مل من حمض الكبريتي 0.2N بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1N .

يتضح من نقطة التكافؤ الأولى أنها تساوي pH=4.55 لذلك يمكن استخدام مشعر برتقالي الميتيل لتحديدها. أما نقطة التكافؤ الثانية فتقع عند pH =9.86 لهذا يمكن استخدام التيمول فتالئين لتحديدها. (حيث pT= 9.9 له).

ويمكن معاير ة حمض الكبريتي باستخدام مشعر الهليانتين فقط ، حيث يتم معايرة الوظيفة الأولى فقط، وليكن الحجم اللازم من الأساس لهذه المعايرة (V)، وبالتالي الحجم اللازم من الأساس لمعايرة الوظيفتين معاً يكون هو2V.

في البداية نقوم بحساب الحجم اللازم من هيدروكسيد الصوديوم اللازم للوصول إلى نقطة التكافؤ (الوظيفتين معاً) وفق العلاقة الآتية:

$$N_{H_2SO_3}(\text{eq/L}).\ V_{H_2SO_3}\ (\text{mL}) = N_{NaOH}\ (\text{eq/L}).\ V_{NaOH}\ (\text{mL})$$

$$0.2 \times 10 = 0.1 \times V_{NaOH} \Longrightarrow V_{NaOH} = 20\ \text{mL}$$

أي أن حجم هيدروكسيد الصوديوم المستهلَك لتعديل كل وظيفة حمضية من الناحية النظرية يكون:

$$V_{eq1} = V_{eq2}\ 10\ \text{mL}$$

نحسب قيم pH المحلول في المراحل الآتية:

1- قبل بداية المعايرة:

يكون المحلول عبارة عن حمض ضعيف. إن الوظيفة الحمضية الثانية ضعيفة جداً مقارنةً مع الوظيفة الحمضية الأولى لذلك يُعتبَر بتقريب بسيط أن حموضة المحلول ناتجة عن تفكّك الوظيفة الحمضية الأولى فقط وكأن حمض الكبريتي حمض ضعيف أحادي الوظيفة، وتعطى قيمة pH المحلول بالعلاقة:

$$pH = {}^{1}/_{2}\ (pK_{a1} - \log C_a)$$

$$pH = {}^{1}/_{2}\ (1.89 - \log 0.1)$$

$$pH = 1.445$$

2-عند إضافة5.0mL من NaOH:

يبدأ التفاعل الآتي:

$$H_2SO_3 + NaOH \rightleftarrows NaHSO_3 + H_2O\ \ pK_{a1} = 1.89$$

عند إضافة الأساس إلى الحمض يتناقص تركيز الحمض ويتشكل ملح كبريتيت الصوديوم الهيدروجينية التي تشكل مع الكمية غير المتفاعلة من حمض الكبريتي محلولاً واقياً من حمض ضعيف H_2SO_3 مع ملحه $NaHSO_3$ وبالتالي فإن قيمة pH تعطى بالعلاقة:

$$pH = pK_{a1} + \log \frac{C_s}{C_a}$$

يتم حساب تركيز كل من الحمض المتبقي والملح المتشكل في هذه المرحلة كما يأتي:

$$C_a = \frac{(N.V)_{H_2SO_3} - (N.V)_{NaOH}}{V_{total}}$$

$$C_a = \frac{(10 \times 0.1) - (5.0 \times 0.1)}{15} = \frac{0.5}{15} M$$

$$C_s = \frac{(N.V)_{NaOH}}{V_{total}}$$

$$C_s = \frac{5.0 \times 0.1}{15} = \frac{0.5}{15} M$$

$$pH = pK_{a_1} + \log \frac{Cs}{Ca}$$

$$pH = 1.89 + \log \frac{0.5}{0.5}$$

$$pH = 1.89$$

2-عند إضافة 9.0ml من NaOH :

$$H_2SO_3 + NaOH \rightleftarrows NaHSO_3 + H_2O$$

$$C_a = \frac{(N.V)_{H_2SO_3} - (N.V)_{NaOH}}{V_{total}}$$

$$C_a = \frac{(\mathbf{10 \times 0.1}) - (\mathbf{9.0 \times 0.1})}{\mathbf{19}} = \frac{\mathbf{0.1}}{\mathbf{19}} \quad M$$

$$C_s = \frac{\mathbf{(N.V)_{NaOH}}}{\mathbf{V_{total}}}$$

$$C_s = \frac{\mathbf{9.0 \times 0.1}}{\mathbf{19}} = \frac{\mathbf{0.9}}{\mathbf{19}} M$$

$$pH = 1.89 + \log \frac{0.9}{0.1}$$

$$pH = 2.84$$

3-عند إضافة9.9mL من NaOH :

$$H_2SO_3 + NaOH \rightleftarrows NaHSO_3 + H_2O$$

$$C_a = \frac{\mathbf{(N.V)_{H_2SO_3}} - \mathbf{(N.V)_{NaOH}}}{\mathbf{V_{total}}}$$

$$C_a = \frac{(10\times0.1) - (9.9\times0.1)}{19.9} = \frac{0.01}{19} \quad M$$

$$C_s = \frac{(N.V)_{NaOH}}{V_{total}}$$

$$C_s = \frac{9.9 \times 0.1}{19.9} = \frac{0.99}{19.9} \; M$$

$$pH = 1.89 + \log \frac{0.99}{0.01}$$

$$pH = 3.89$$

4-عند نقطة التكافؤ الأولى: (أي عند إضافة 10mL من NaOH)

تعطى قيمة pH محلول حمض ثنائي الوظيفة عند تعديل وظيفته الحمضية الأولى بأساس قوي بالعلاقة الآتية:

$$pH = {}^{1}/_{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$$

$$pH = {}^{1}/_{2}\,(1.89 + 7.2)$$

$$pH = 4.55$$

5- بعد نقطة التكافؤ الأولى بـ 0.1mL من NaOH (عند إضافة 10.1 mL من NaOH):

$$NaHSO_3 + NaOH \rightleftarrows Na_2SO_3 + H_2O \quad pK_{a2} = 7.2$$

تتعدل خلال هذه المرحلة الوظيفة الحمضية الثانية لحمض الكبريتي ويَنتج عنه ملح كبريتيت الصوديوم الذي يُشكِّل مع الكمية غير المتفاعلة من كبريتيت الصوديوم الهيدروجينية محلولاً واقياً لحمض ضعيف $NaHSO_3$ مع ملحه Na_2SO_3، وتعطى قيمة pH المحلول بالعلاقة:

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{C_s}{C_a}$$

$$C_a = \frac{(N.V)_{NaHSO_3} - (N.V)_{NaOH}}{V_{total}}$$

$$C_a = \frac{(0.1 \times 10) - (0.1 \times 0.1)}{20.1} = \frac{0.99}{20.1} M$$

أو: $C_a = \frac{(20 \times 0.1) - (10 \times 0.1)}{20.1} = \frac{0.99}{20.1} M$

$$C_s = \frac{(N.V)_{NaOH}}{V_{total}}$$

$$C_s = \frac{0.1 \times 0.1}{20.1} = \frac{0.01}{20.1}\ M$$

$$pH = 7.2 + \log \frac{0.01}{0.99}$$

$$pH = 5.20$$

بعد نقطة التكافؤ الأولى بـ 1.0 ml من NaOH (عند إضافة 11.0 mL من NaOH):

$$C_a = \frac{(0.1 \times 10) - (1.0 \times 0.1)}{21} = \frac{0.9}{21}\ M$$

أو: $$C_a = \frac{(\mathbf{20 \times 0.1}) - (\mathbf{11 \times 0.1})}{\mathbf{21}} = \frac{\mathbf{0.9}}{\mathbf{20.1}}\ M$$

$$C_s = \frac{0.1 \times 1.0}{21} = \frac{0.1}{21}\ M$$

$$pH = 7.2 + \log \frac{0.1}{0.9}$$

$$pH = 6.25$$

بعد نقطة التكافؤ الأولى بـ 5.0ML من NaOH (أي عند إضافة15.0mLمنNaOH):

$$C_a = \frac{(0.1 \times 10) - (5.0 \times 0.1)}{25} = \frac{0.5}{25}\ M$$

أو: $$C_a = \frac{(20 \times 0.1) - (15 \times 0.1)}{25} = \frac{0.5}{25}\ M$$

$$C_s = \frac{\mathbf{0.1 \times 5.0}}{\mathbf{25}} = \frac{\mathbf{0.5}}{\mathbf{25}}\ M$$

$$pH = 7.2 + \log \frac{0.5}{0.5}$$

$$pH = 7.2$$

بعد نقطة التكافؤ الأولى بـ 9.0ml منNaOH (أي عند إضافة19.0mLمن NaOH):

$$C_a = \frac{(0.1 \times 10) - (9.0 \times 0.1)}{29} = \frac{0.1}{29}\ M$$

أو: $$C_a = \frac{(20 \times 0.1) - (19 \times 0.1)}{29} = \frac{0.1}{29}\ M$$

$$C_s = \frac{0.1 \times 9.0}{29} = \frac{0.9}{29}\ M$$

$$pH = 7.2 + \log \frac{0.9}{0.1}$$

$$pH = 8.15$$

بعد نقطة التكافؤ الأولى بـ9.9mL من NaOH (أي عند إضافة19.9mLمن NaOH):

$$C_a = \frac{(0.1 \times 10) - (9.9 \times 0.1)}{29.9} = \frac{0.01}{29.9}\ M$$

$$\text{أو: } C_a = \frac{(20 \times 0.1) - (19.9 \times 0.1)}{29} = \frac{0.01}{29}\ M$$

$$C_s = \frac{0.1 \times 9.9}{29.9} = \frac{0.99}{29.9}\ M$$

$$pH = 7.2 + \log \frac{0.99}{0.01}$$

$$pH = 9.20$$

6-عند نقطة التكافؤ الثانية: (أي عند إضافة20mL من NaOH):

وهنا تكون قد انتهت المعايرة والمحلول يحتوي فقط على ملح كبريتيت الصوديوم وهو ملح قابل للحلمهة (ناتج عن حمض ضعيف وأساس قوي)، وتعطى قيمة pH المحلول (بتقريب بسيط) بالعلاقة الآتية:

$$pH = 7 + {}^{1}/_{2}\ (pK_{a2} + \log C_s)$$

$$C_s = \frac{10 \times 0.1}{30} = 0.033M$$

$$pH = 7 + {}^{1}/_{2}\ (7.2 + \log 0.033)$$

$$pH = 9.86$$

6- بعد نقطة التكافؤ الثانية بـ0.1mL من NaOH (عند إضافة20.1mL من NaOH):

يصبح المحلول بعد تجاوز نقطة التكافؤ مزيجاً من الملح الناتج عن تفاعل المعايرة وكمية من الأساس القوي الفائضة الذي يفرض خواصه في المزيج وبالتالي:

$$pH = 14 + \log C_b$$

$$C_b = \frac{(N.V)_{NaOH}}{V_{total}}$$

$$C_b = \frac{0.1\times 0.1}{30.1} = 3.322\times 10^{-4}M$$

أو:

$$C_b = \frac{(N.V)_{NaOH} - (N.V)_{Na_2SO_3}}{V_{total}}$$

$$C_b = \frac{(20.1\times 0.1) - (20\times 0.1)}{30.1} = 3.322\times 10^{-4}M$$

$$pH = 14 + \log (3.322\times 10^{-4})$$

$$pH = 10.52$$

بعد نقطة التكافؤ الثانية بـ1.0mLمن NaOH (أي عند إضافة21.0mL من NaOH):

$$C_a = \frac{(0.1\times 1.0)}{31} = 3.226\times 10^{-3}M$$

أو:

$$C_a = \frac{(21.0\times 0.1) - (20\times 0.1)}{31} = 3.226\times 10^{-3}M$$

$$pH = 14 + \log (3.226\times 10^{-3})$$

$$pH = 11.51$$

بعد نقطة التكافؤ الثانية بـ5.0mL منNaOH (أي عند إضافة25.0mL من NaOH):

$$C_a = \frac{(0.1\times 5.0)}{35} = 0.0143M$$

$$C_a = \frac{(25.0\times 0.1) - (20\times 0.1)}{35} = 0.0143M$$ **أو:**

$$pH = 14 + \log (0.0143)$$

$$pH = 12.16$$

وبما أن نقطة التكافؤ الأولى تمتد من PH =3.89 وحتى PH=5.2 ونقطة التكافؤ الثانية تمتد من PH= =9.2 وحتى PH =10.52، لذلك يمكن استخدام مشعر الهليانتين لتحديد نهاية معايرة الوظيفة الحمضية الأولى ومشعر التيمول فتالئين لتحديد نهاية معايرة الوظيفة الحمضية الثانية. أما باستخدام مشعر الفينول فتالئين فيكون خطأ مشعر المعايرة أكبر لأن القيمة 9 لهذا المشعر تقع خارج القفزة المرافقة لنقطة التكافؤ.

ملاحظة:

يمكن معايرة حمض الكبريتي باستخدام مشعر الهليانتين فقط، وبفرض أننا نستهلك VmL من الأساس خلال هذه المعايرة (الوظيفة الحمضية الأولى لحمض الكبريتي) وبالتالي فإن حجم الأساس اللازم لمعايرة الوظيفتين الحمضيتين يكون 2V. كما يمكن معايرة حمض الكبريتي باستخدام مشعر التيمول فتالئين فقط ويكون عندئذ حجم الأساس المستهلك للوصول إلى نهاية هذه المعايرة هو ما يلزم لمعايرة الوظيفتين الحمضيتين معاً لحمض الكبريتي.

3-معايرة حمض الفوسفور بأساس قوي:

إن حمض الفوسفور هو حمض ثلاثي الوظيفة ويتأين كما يلي:

$$H_3PO_4 \Longleftrightarrow H_2PO4^- + H^+ \qquad K_1=7.59\times 10^{-3}$$

$$pK_1=2.12$$

$$H_2PO_4^- \Longleftrightarrow HPO4^{2-} + H^+ \qquad K_2=6.17\times 10^{-8}$$

$$pK_2=7.21$$

$$HPO_4^{2-} \Longleftrightarrow H^{+-}+ PO4^{3-} \qquad K_3=1\times 10^{-12}$$

$$pK_3=12$$

لنحسب الفرق بين قيمة pK_2 وقيمةpK_1

$$\Delta pK = pK_2 - pK_1 = 7.21 - 2.12 = 5.09$$

بما أن Δ < 4Pk بالتالي يمكن معايرة كل من الوظيفتين الأولى والثانية منفصلتين . أما الفرق بين قيمة pK_3 وقيمة pK2 :

$$\Delta pK = pK_3 - pK_2 = 12 - 7.21 = 4.79$$

من الناحية النظرية يمكن معايرة الوظيفة الثانية على حدة والثالثة أيضاً لكن الوظيفة الثالثة لا يمكن معايراتها عملياً بسبب ضعفها الشديد $K_3=10^{-12}$.

عند معايرة حمض الفوسفور بهيدروكسيد الصوديوم سوف تحدث التفاعلات الكيمائية التالية:

أثناء تفاعل الوظيفة الأولى:

$$H_3PO_4 + NaOH \longrightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$$

أثناء تفاعل الوظيفة الثانية

$$NaH_2PO_4 + NaOH \longrightarrow Na_2HPO_4 + H2O$$

أثناء تفاعل الوظيفة الثالثة

$$Na_2HPO_4 + NaOH \longrightarrow Na_3PO_4 + H_2O$$

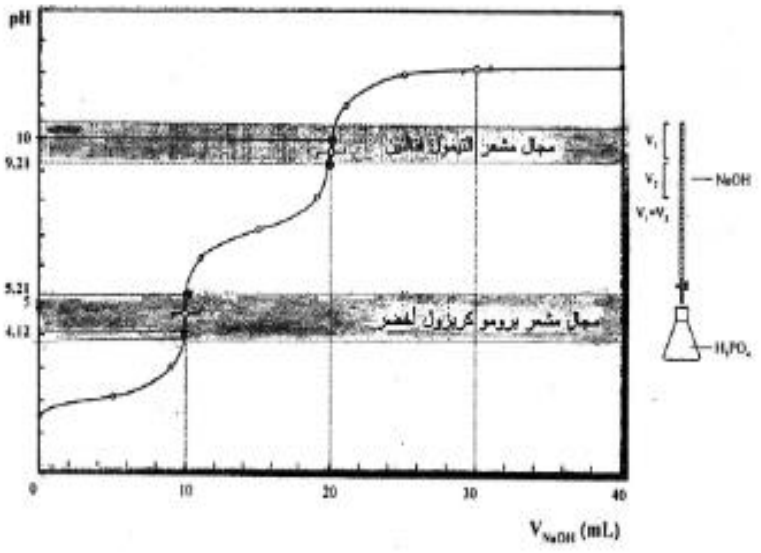
من المعادلات السابقة نجد أن كل وظيفة حمضية واحدة بحاجة إلى جزئية غرامية واحدة من هيدروكسيد الصوديوم.

وليكن V_1 الحجم المستهلك من هيدروكسيد الصوديوم لمعايرة الوظيفة الأولى.

وليكن V_2 الحجم المستهلك من هيدروكسيد الصوديوم لمعايرة الوظيفة الثانية.

وهنا يجب أن يكون $V_2=V_1$ لأن معايرة وظيفة حمضية واحدة تحتاج ما تحتاجه الزمرة الوظيفية الأخرى نفسها.

لذلك فإن حجم هيدروكسيد الصوديوم اللازم لمعايرة الوظائف الثلاثة من حمض الفوسفور $3V_1$.



الشكل (17)

منحني معايرة 10 مل من حمض الفوسفور تركيزه 0.1N بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه.N 0.1.

7-9- منحنيات الـ pH – مترية لبعض المزائج:

أثناء معايرة المزائج دائماً يتم معايرة المادة الأقوى أولاً ومن ثم الأضعف.

1- .معايرة مزيج من حمض كلور الماء وحمض الخل:

إن حمض كلور الماء هو القوي التأين وحمض الخل هو الضعيف التأين، إذا تتم معايرة حمض كلور الماء أولاً في المحلول وبعد انتهائه تبدأ معايرة حمض الخل.

2- معايرة مزيج من كربونات الصوديوم و هيدروكسيد الصوديوم:

لتحديد مكونات هذا المزيج يتم استخدام محلول قياسي من حمض كلور الماء حيث تتم المعايرة على مرحلتين:

- في المرحلة الأولى:

يتفاعل حمض كلور الماء مع هيدروكسيد الصوديوم (الأساس الأقوى في المزيج) من ثم مع الوظيفة الأولى من كربونات الصوديوم وفق التفاعلين التاليين:

$$NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$$

$$Na_2CO_3 + HCl \longrightarrow NaCl + NaHCO_3$$

وليكن الحجم المستهلك من حمض كلور الماء لهذه المرحلة هو V_1 وتكون قيمة الـ pH في المحلول بحدود 3.81 لذلك يفضل استخدام مشعر فينول فتالئين (pT= 9).

- في المرحلة الثانية:

يتفاعل حمض كلور الماء مع الوظيفة الثانية من كربونات الصوديوم أي مع بيكربونات الصوديوم الناتجة عن تعديل الوظيفة الأولى لكربونات الصوديوم وفق التفاعل التالي:

$$NaHCO_3 + HCl \longrightarrow NaCl + H_2CO_3$$

ولنفرض الحجم المستهلك لهذه المعايرة هو V_2 والمشعر المناسب لهذه المعايرة هو برتقالي الميتيل (pT= 4) حيث نقطة التكافؤ تكون بحدود pH= 3.69.

وبالتالي الحجم المستهلك من حمض كلور الماء لمعايرة وظيفتي كربونات الصوديوم (كربونات الصوديوم كليا في المحلول) يكون مساوي $2V_2$ أما الحجم اللازم لمعايرة هيدروكسيد الصوديوم في المحلول هو ($V_1 - V_2$) حيث يكون $V_1 > V_2$ دائماً في هذه المعايرة.

7-10- معايرة أملاح الحموض والاسس الضعيفة

1 معايرة سيانيد الصوديوم بحمض قوي:

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:

1- قبل أي إضافة (قبل بداية المعايرة).

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

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

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 الآتية المحلول في المراحل الآتية :

1- 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 بروتولوتياً وهي أساس مرافق لحمض ضعيف(HCN) فهي قادرة على ضم بروتون وبالتالي تحرير أيونات الهيدروكسيل التي تعطي الصفات القلوية لهذا المحلول.

$$CN^- + H2O \rightleftarrows HCN + OH^-$$

وتكون قيمة pH عائدة لهذا الملح وتعطى بالعلاقة الآتية :

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

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

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

$$pH = 7 + {}^{1}/_{2}\ (8.68 + \log 0.1)$$

$$pH = 10.84$$

2-عند إضافة 10.0mL من HCl:

يبدأ التفاعل الآتي:

$$NaCN + HCl \rightleftarrows NaCl + HCN$$

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

$$pH = pK_{a1} + \log \frac{Cs}{Ca}$$

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

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

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

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

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

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

$$pH = 9.28$$

عند إضافة 49.9 mL من HCl:

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

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

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

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

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

$$pH = 5.98$$

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

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

$$pH = {}^{1}/_{2}(pK_a - \log C_a)$$

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

$$pH = {}^{1}/_{2}(8.68 - \log 0.05)$$

$$pH = 4.99$$

4- بعد نقطة التكافؤ بـ 0. 1mL من HCl (أي عند إضافة50. 1mLمن HCl):

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

$$pH = -\log C_a$$

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

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

أو:

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

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

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

$$pH = 4$$

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:

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

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

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

$$pH = 3$$

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:

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

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

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

$$pH = 2.322$$

وبما أن نقطة التكافؤ تمتد من pH = 5.98 وحتى4.00 = pH ، لذلك يمكن استخدام مشعر الميتيل الأحمر لتحديد نهاية المعايرة حيث أن مجال (4.4-6.2)=pH.

2- 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:

1- قبل أي إضافة (قبل بداية المعايرة).

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

3- عند نقطة التكافؤ.

4- بعد نقطة التكافؤ بـ mL (1.0, 5.0).

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

الفصل الثامن

معايرات الأكسدة والإرجاع

Oxidation – reduction titrations

8-1- مقدمة:

تستخدم معايرات الأكسدة والإرجاع بكثرة في التحليل الحجمي وهي تعتمد على استخدام تفاعلات الأكسدة والإرجاع أثناء ذلك. والمحاليل المستخدمة في هذه المعايرات هي محاليل المؤكسدات والمرجعات حيث تدعى العملية التي يحدث فيها انتقال الكتروني بين مادة وأخرى عملية أكسدة – إرجاع. وتسمى المادة التي تعطي الكترونات مادة مرجعة، بينما المادة التي تكتسب هذه الالكترونات المادة المؤكسدة، فمثلاً أيون الحديد الثلاثي يستطيع أن يضم إلكتروناً (الشكل المؤكسد) ويتحول إلى أيون الحديد الثنائي (الشكل المرجع) ويدعى التفاعل تفاعل إرجاع.

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

مؤكسد مرجع

أو بصور ة عامة:

$$OX^{+} + ne^- \Longleftrightarrow Red$$

المؤكسد المرجع

8-2- تفاعلات الأكسدة والإرجاع:

يلاحظ في تفاعلات الأكسدة والإرجاع أن كل مادة مؤكسدة يرافقها مادة مرجعة دائماً.

فمثلاً تفاعل أيونات القصدير الثنائي مع أيونات الحديد الثلاثي يتم وفق أنصاف التفاعلات التالية:

التفاعل النصفي الأول هو تفاعل أكسدة:

$$Sn^{2+} \Longleftrightarrow Sn^{4+} + 2e$$

والتفاعل النصفي الثاني هو تفاعل إرجاع:

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

نستنتج من ذلك أن تفاعل الأكسدة يعرف بأنه التفاعل الذي يرافقه خسارة في الإلكترونات أي ارتفاع في درجة الأكسدة. لذلك في التفاعلين النصفين السابقين تعد كل من Fe^{3+}و Sn^{4+} أجساماً مؤكسدة بينما تعتبر Fe^{2+} و Sn^{2+} أجساماً مرجعة، كما تسمى كل ثنائية من النوع Fe^{2+}/Fe^{3+} أو Sn^{2+}/Sn^{4+} ثنائية أكسدة – إرجاع (أحياناً تسمى مزدوجة أكسدة – إرجاع) وعادة تكتب الثنائية بشكل عام بالصيغة التالية: Red/ OX حيث يرمز بـ OXإلى الجسم المؤكسد ويوضع على يسار الثنائية بينما Red يمثل الجسم المرجع ويوضع على يمينها. وحتى يكون هناك تعادل كهربائي لابد أن يتم التفاعل بين الجسم المرجع والجسم المؤكسد بعدد متساو من الإلكترونات في تفاعل نصفيهما وبالتالي عند كتابة التفاعلات النصفية يتم ضربهما بأعداد الإلكترونات المتبادلة بين نصفي التفاعل وذلك حتى يتساوى عدد الالكترونات المكتسبة مع عدد الإلكترونات المفقودة في نصفي التفاعل، أي كما هو مطبق على التفاعلين التاليين:

$$1 \times Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e$$

$$2 \times Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

وبجمع المعادلتين $Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + Fe^{2+}$

وبالتالي فإن تفاعل الأكسدة يرافقه تفاعل إرجاع والعكس أيضاً صحيح وبذلك يمكن كتابة تفاعل الأكسدة والإرجاع بالشكل العام التالي:

$$n_2 \times \quad OX_1 + n_1 e \rightleftharpoons Red_1$$

$$n_1 \times \quad Red_2 \rightleftharpoons OX_2 + n_2 e$$

$$n_2\, OX_1 + n_1\, Red_2 \rightleftharpoons n_2 Red_1 + n_1\, OX_2$$

8- 3-المواد المؤكسدة والمواد المرجعة

8-3-1- المواد المؤكسدة

من المواد المؤكسدة الهامة والتي تستخدم بكثرة : برمنغنات البوتاسيوم، ثنائي كرومات البوتاسيوم، فوق أكسيد الهيدروجين واليود، ولندرس كلاً منها على حده:

1- برمنغنات البوتاسيوم:

تعد برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ من المؤكسدات القوية التي تستخدم بكثرة لأنها تتمتع بكمون أكسدة عال، ولا تتطلب استخدام مشعر خلال المعايرة. حيث أن محاليل برمنغنات البوتاسيوم المركزة بنفسجية اللون، أما محاليلها الممددة فتعطي لوناً ورديا. ومحاليل البرمنغنات غير ثابتة مع الزمن وتتميز البرمنغنات بأنها يمكن أن تعطي تفاعلاً إرجاعياً مختلفاً حسب حموضة الوسط.

- في الوسط شديد الحموضة:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

كمون هذا التفاعل $E^\circ = +1.51V$ والوزن المكافئ للبرمنغنات يساوي إلى كتلتها الجزيئية مقسومة على خمسة : $Ew = Mw/5$

- في الوسط ضعيف الحموضة:

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2\downarrow + 2H_2O \quad E^0 = +1.69\ V$$

والوزن المكافئ للبرمنغنات هنا : $Ew = Mw/3$

– وفي الوسط المعتدل أو قلوي ضعيف:

$$MnO4^- + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2\downarrow + 4OH^- \quad E^0 = +1.69\ V$$

2- ثاني كرومات البوتاسيوم:

تعد محاليل ثاني كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ ثابتة ومحاليلها ذات لون برتقالي وترجع ثاني الكرومات في الوسط الحمضي إلى أيونات الكروم الخضراء Cr^{3+} وفق التفاعل التالي:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad E^0 = 1.33\ V$$

والوزن المكافئ لثاني كرومات البوتاسيوم هو $Ew = Mw/6$

3- فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2

يعد من المؤكسدات القوية في الوسط الحمضي:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \longrightarrow 2H_2O \quad E^0 = +1.77\ V$$

والوزن المكافئ للماء الأكسجيني هو: Ew= Mw/ 2 لكن الماء الأكسجيني يتفكك مع الزمن و خاصة عند ارتفاع درجة الحرارة:

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O2$$

كما يمكن لفوق أكسيد الهيدروجين أن يلعب دور الجسم المرجع في حالة تفاعله مع جسم مؤكسد قوي كالبرمنغنات.

-اليود:

يعد اليود I_2 من المؤكسدات الضعيفة نسبياً بالمقارنة مع البرمنغنات وثنائي الكرومات ومحاليلها قليلة الانحلال في الماء لذلك يحل اليود في محاليل يوديد البوتاسيوم وبالتالي يتشكل الأيون المعقد I_3^-:

$$I_2 + KI \longrightarrow KI_3$$

أو بالشكل: $I_2 + I^- \longrightarrow I3$

ترجع محاليل اليود السمراء القاتمة (بني محمر) إلى أيونات اليوديد العديمة اللون وفق المعادلة التالية:

$$I_3^- + 2e^- \longrightarrow 3I^-$$

وغالباً ما يعبر عنه بالتفاعل التالي:

$$I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^{--} \qquad E^0 = +0.53\ V$$

حيث يتضح من خلال المعادلة السابقة أن كل ذرة من اليود تضم إلكتروناً واحدا وبالتالي فإن الوزن المكافئ لليود يساوي وزنه الذري 126.9.

8 -3- 2 المواد المرجعة:

أهمها : ثيوسلفات الصوديوم، حمض الأوكساليك، الحديد الثنائي، يوديد البوتاسيوم.

1- ثيوسلفات الصوديوم:

إن محاليل ثيوسلفات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ ثابتة في المحاليل الخالية من CO_2 وتستخدم بشكل دائم في معايرة اليود حيث تتأكسد إلى $S_4O_6^{-2}$:

$$2S_2O3^{2-} \longrightarrow S_2O6^{2-}+2e$$

الوزن المكافئ لثيوسلفات الصوديوم: Ew= Mw/1

2- حمض الأوكساليك:

تستخدم أيون الأوكسالات (حمض الأوكساليك ،أوكسالات الصوديوم...) بشكل خاص لمعايرة محاليل البرمنغنات حيث تتأكسد وفق التفاعل التالي:

$$C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2CO_2+2e$$

الوزن المكافئ لحمض الأوكساليك: Ew= Mw/ 2

3- الحديد الثنائي :

إن محاليل الحديد الثنائي سريعة التأكسد في الهواء، وللتخفيف من ذلك تحضر في وسط من حمض الكبريت 0.1 M. وغالباً ما يحضر محلول الحديد الثنائي من استخدام ملح مور وهو ملح مضاعف مؤلف من كبريتات الحديدي وكبريتات الأمونيوم مع ست جزيئات من الماء $FeSO_4\ (NH_4)_2\ SO_4\ .\ 6H_2O$ حيث إن محاليله تقاوم الأكسدة الهوائية . وعندما تتفاعل مع المواد المؤكسدة تتحول أيونات الحديد الثنائي إلى الحديد الثلاثي وفق التفاعل التالي:

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

4 - يوديد البوتاسيوم:

تستخدم محاليل يوديد البوتاسيوم (KI) كجسم مرجع في كثير من التفاعلات حيث تتحول إلى اليود الحر كما في المعادلة التالية:

$$2I^- \longrightarrow I_2+2e$$

8- 4-علاقة نرنست

ربط العالم نرنست بين كمون التوازن و تركيز المادتين المؤكسدة والمرجعة في ثنائية ما وفقاً لتفاعل الأكسدة والإرجاع بالشكل التالي:

$$OX + ne \rightleftharpoons Red$$

وحصل العالم نرنست على علاقته المشهورة:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]}{[OX]}$$

حيث R: ثابت الغازات العام (8.314J/mol.°K).

T: درجة الحرارة المطلقة (°K).

F: ثابت فاراداي (96500C).

n: عدد الالكترونات المتبادلة في تفاعل المسرى النصفي أو تفاعل الخلية.

E: كمون المسرى للثنائية Ox / Red

E^0: كمون المسرى القياسي أو كمون الخلية القياسي.

[Ox] : تركيز الجسم المؤكسد مقدراً بواحدة مول/ل

[Red]: تركيز الجسم المرجع مقدراً بواحدة مول/ل

$$E = E° + \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{[OX]^a}{[Red]^b}$$

$$E = E° + \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{n \times 96500} \log \frac{[OX]^a}{[Red]^b}$$

$$E = E° + \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX]^a}{[Red]^b}$$

ملاحظة: لا تؤخذ تراكيز المواد النقية مثل الرواسب والسوائل (H_2O) في العلاقة السابقة لأنها ثابتة.

تبين علاقة نرنست أنه عندما يكون [Red] = [Ox] فإن كمون الثنائية E يساوي إلى كمون الإرجاع القياسي E^0

وتبين العلاقة أيضاً أن قيمة كمون الثنائية E لا يتأثر بالتمديد لأن النسبة:

[Red] / [Ox] تبقى ثابتة أثناء ذلك.

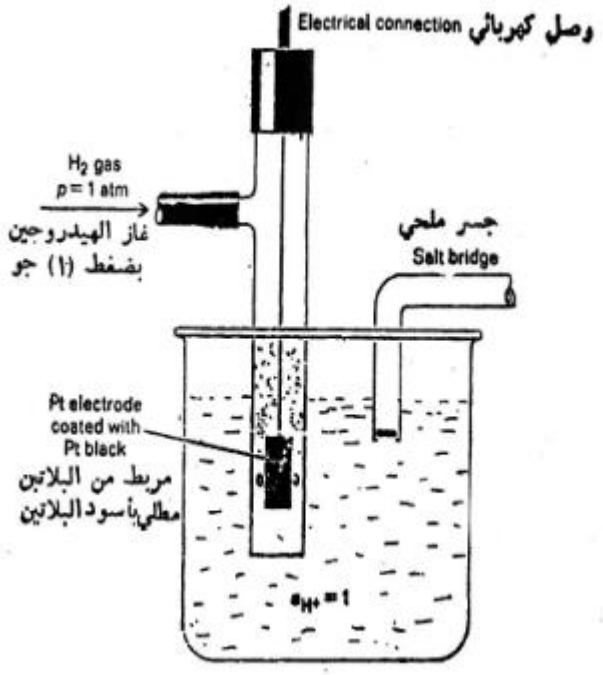
لاتوجد طريقة لقياس كمونات المساري المستقلة ،لكن يتم قياس الفرق بين كموني المسريين.

-اصطلح العلماء على إعطاء كمون نصف التفاعل الآتي:

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

القيمة 0.00V وذلك عند الضغط 1atmودرجة الحرارة 25°C و1M=[H^+]، pH=0 ويُدعى هذا بالمسرى الهيدروجيني القياسي- Standard Hydrogen Electrode (SHE) تم قياس فروق الكمون بين التفاعل النصفي هذا والتفاعلات النصفية الأخرى ($E°$)، ومن ثم رتبت جميع كمونات الثنائية المقاسة بالنسبة لمسرى الهيدروجين تبعاً لتسلسل تناقصها العياري في جداول، وهي جميعاً كمونات الإرجاع للثنائيات المقاسة لاحظ الجدول رقم (6) الذي يوضح الكمونات القياسية الإرجاعية لبعض العناصر بالنسبة لمسرى الهيدروجين العياري.

ويمثل الشكل (18) مسرى الهيدروجين العياري الذي يتألف من وعاء يحوي أيونات الهيدروجين بتركيز 1 M غمس فيه قضيب من البلاتين يغطي نهايته طبقة من مسحوق البلاتين (أسود البلاتين) وذلك للحصول على مساحة سطح كبيرة عند نهاية المسرى من أجل تسهيل عملية التبادل الإلكتروني (علماً بأن البلاتين لا يساهم في التفاعلات الكيميائية إنما تكمن مهمته في تبادل الإلكترونات فقط) و يمرر فيه غاز الهيدروجين تحت ضغط 1 atm.



الشكل (18) مسرى الهيدروجين العياري

الجدول (6) الكمونات القياسية الإرجاعية لبعض الثنائيات مقيسة بالنسبة لمسرى الهيدروجين العياري.

التفاعل	E°	(volts)
$F_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2HF$	3.06	
$O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2.07	
$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2.01	
$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	1.842	
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.77	
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1.695	
$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$		1.70.1F $HClO_4$:1.61. 1 F HNO_3 : 1.44 ' 1 F H_2SO_4
$HClO + H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O$	1.63	
$H_5IO_6 + H^+ + 2e \rightleftharpoons IO_3^- + 3H_2O$	1.6	
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2 + 3H_2O$	1.52	
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51	
$Mn^{3+} + e \rightleftharpoons Mn^{2+}$		1.51 , aq. H_2SO_4
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + 3H_2O$	1.47	
$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1.455	
$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.359	
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33	

تابع الجدول (6)

التفاعل	E^0 (volts)	
$IO_3^- + 2Cl^- + 6H^+ + 4e \rightleftharpoons ICl_2^- + 3H_2O$	1.24	
$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23	1.24, 1 F $HClO_4$
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.229	
$IO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	1.195	
$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O$	1.15	
$Br_2(aq) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1.087	
$Br_2(l) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1.065	1.05, 4 F HCl
$ICl_2^- + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 2Cl^-$	1.06	
$V(OH)_4^+ + 2H^+ + e \rightleftharpoons VO^{2+} + 3H_2O$	1.00	
$HNO_2 + H^+ + e \rightleftharpoons NO + H_2O$	1.00	
$Pd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pd$	0.987	
$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0.94	0.92, 1 F HNO_3
$2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0.920	0.907, 1 F $HClO_4$
$H_2O_2 + 2e \rightleftharpoons 2OH^-$	0.88	
$Cu^{2+} + I^- + e \rightleftharpoons CuI$	0.86	
$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	0.854	
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0.799	0.228, 1 F HCl; 0.792, 1 F $HClO_4$; 0.77, 1 F H_2SO_4
$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$	0.789	0.274, 1 F HCl; 0.776, 1 F $HClO_4$; 0.674, 1 F H_2SO_4
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.771	0.700, 1 F HCl; 0.732, 1 F $HClO_4$; 0.68, 1 F H_2SO_4
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons Se + 3H_2O$	0.740	
$PtCl_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pt + 4Cl^-$	0.73	

تابع الجدول (6)

التفاعل	E°	(volts)
$C_6H_4O_2(quinone)+2H^+ +2e \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$	0.699	0.696, 1 F HCl, H_2SO_4, HCl
$O_2+2H^+ +2e \rightleftharpoons H_2O_2$	0.682	
$PtCl_6^{2-} +2e \rightleftharpoons PtCl_4^- +2Cl^-$	0.68	
$I_2(aq)+2e \rightleftharpoons 2I^-$	0.620	
$Hg_2SO_4+2e \rightleftharpoons 2Hg+SO_4^{2-}$	0.615	
$Sb_2O_5+6H^+ +4e \rightleftharpoons 2SbO^+ +3H_2O$	0.581	
$MnO_4^- +e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0.564	
$H_3AsO_4+2H^+ +2e \rightleftharpoons H_3AsO_3+H_2O$	0.559	0.577, 1 F HCl, $HClO_4$
$I_3^- +2e \rightleftharpoons 3I^-$	0.536	
$I_2(s)+2e \rightleftharpoons 2I^-$	0.5355	
$Cu^+ +e \rightleftharpoons Cu$	0.521	
$H_2SO_3+4H^+ +4e \rightleftharpoons S+3H_2O$	0.45	
$Ag_2CrO_4+2e \rightleftharpoons 2Ag+CrO_4^{2-}$	0.446	
$VO^{2+} +2H^+ +e \rightleftharpoons V^{3+} +H_2O$	0.361	
$Fe(CN)_6^{3-}+e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0.36	0.71, 1 F HCl; 0.72, 1 F $HClO_4$, H_2SO_4
$Cu^{2+}+2e \rightleftharpoons Cu$	0.337	
$UO_2^{2+} +4H^+ +2e \rightleftharpoons U^{4+} +2H_2O$	0.334	
$BiO^+ +2H^+ +3e \rightleftharpoons Bi+H_2O$	0.32	
$Hg_2Cl_2(s)+2e \rightleftharpoons 2Hg+2Cl^-$	0.268	0.242, sat'd, KCl; 0.82 1 F KCl
$AgCl+e \rightleftharpoons Ag+Cl^-$	0.222	0.228, 1 F KCl
$SO_4^{2-} + 4H^+ +2e \rightleftharpoons H_2SO_3+H_2O$	0.17	
$BiCl_4^- +3e \rightleftharpoons Bi+4Cl^-$	0.16	

تابع الجدول (6)

التفاعل	E°	(volts)
$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0.154	0.14. 1 F HCl
$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^{+}$	0.153	
$S + 2H^{+} + 2e \rightleftharpoons H_2S$	0.141	
$TiO^{2+} + 2H^{+} + e \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$	0.1	0.04, 1 F H_2SO_4
$AgBd + e \rightleftharpoons Ag + Br^{-}$	0.095	
$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	0.08	
$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e \rightleftharpoons Ag + 2S_2O_3^{2-}$	0.01	
$2H^{+} + 2e \rightleftharpoons H_2$	0.000	−0.005, 1 F HCl, $HClO_4$
$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	−0.126	−0.14, 1 F $HClO_4$; −0.29, 1 F H_2SO_4
$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	−0.136	−0.16, 1 F $HClO_4$
$AgI + e \rightleftharpoons Ag + I^{-}$	−0.151	
$CuI + e \rightleftharpoons Cu + I^{-}$	−0.185	
$N_2 + 5H^{+} + 4e \rightleftharpoons N_2H_5^{+}$	−0.23	
$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	−0.250	
$V^{3+} + e \rightleftharpoons V^{2+}$	−0.255	−0.21, 1 F $HClO_4$
$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	−0.277	
$Ag(CN)_2^{-} + e \rightleftharpoons Ag + 2CN^{-}$	−0.31	
$Tl^{+} + e \rightleftharpoons Tl$	−0.336	−0.551, 1 F HCl; −0.33, 1 F $HClO_4$, H_2SO_4
$PbSO_4 + 2e \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	−0.356	
$Ti^{3+} + e \rightleftharpoons Ti^{2+}$	−0.37	
$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	−0.40	

تابع الجدول (6)

التفاعل	$\bar{E}^{\circ}$ (volts)
$Cr^{3+} + e \rightleftarrows Cr^{2+}$	−0.41
$Fe^{2+} + 2e \rightleftarrows Fe$	−0.44
$2CO_2(g) + 2H^{+} + 2e \rightleftarrows H_2C_2O_4$	−0.49
$Cr^{3+} + 3e \rightleftarrows Cr$	−0.74
$Zn^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn$	−0.763
$Mn^{2+} + 2e \rightleftarrows Mn$	−1.18
$Al^{3+} + 3e \rightleftarrows Al$	−1.66
$Mg^{2+} + 2e \rightleftarrows Mg$	−2.37
$Na^{+} + e \rightleftarrows Na$	−2.714
$Ca^{2+} + 2e \rightleftarrows Ca$	−2.87
$Ba^{2+} + 2e \rightleftarrows Ba$	−2.90
$K^{+} + e \rightleftarrows K$	−2.925
$Li^{+} + e \rightleftarrows Li$	−3.045

مثال: احسب كمون إرجاع الثنائية Fe^{3+}/Fe^{2+} بفرض أن:

$$[Fe^{3+}]=0.1M;\ [Fe^{2+}]=0.01M;\ E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0.77V$$

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

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

$$E = 0.77 + 0.059 \log \frac{0.1}{0.01}$$

$$E = +0.83V$$

مثال:احسب كمون إرجاع الثنائية MnO_4^{-}/Mn^{2+} في وسط من حمض الكبريت 1M

مع العلم أن: $[MnO_4^{-}] = 0.1M;\ [Mn^{2+}] = 0.01M;\ E^{\circ}_{MnO_4^{-}/Mn^{2+}} = +1.51V$

الحل:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \frac{[MnO_4^-].[H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$E = 1.51 + \frac{0.059}{5} \log \frac{0.1 \times (1)8}{0.01}$$

$$E = +1.522V$$

بمقارنة كمون إرجاع الثنائية MnO_4^-/Mn^{2+} مع كمون إرجاع الثنائية Fe^{3+}/Fe^{2+} من المثال السابق نلاحظ أن $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} > E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$

وبالتالي يعتبر MnO_4^- مؤكسدا أقوى من Fe^{3+} في الشروط المدروسة، فإذا تواجدت الثنائيتان معاً فإن MnO_4^- سيؤكسد Fe^{2+} وبالتالي يتناقص $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$ ويستمر التفاعل حتى الوصول إلى حالة التوازن.عندها يكون $E = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$

8-5-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 و مدخرة 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.

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

لندرس تفاعل الأكسدة والإرجاع الآتي:

$$: Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftarrows Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

إذا مزج محلول يحوي Fe^{2+} مع محلول يحوي Ce^{4+} تميل الشوارد إلى تبادل الالكترونات. لنفرض أن كلا 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 سلكا من البلاتين الخامل في كل محلول ثم نصل السلكين فيتشكل لدينا خلية غلفانية، ويدل مقياس ميكرو أمبير موصول بالدارة على التسلسل فيشير إلى مرور التيار لاحظ الشكل رقم(19).

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

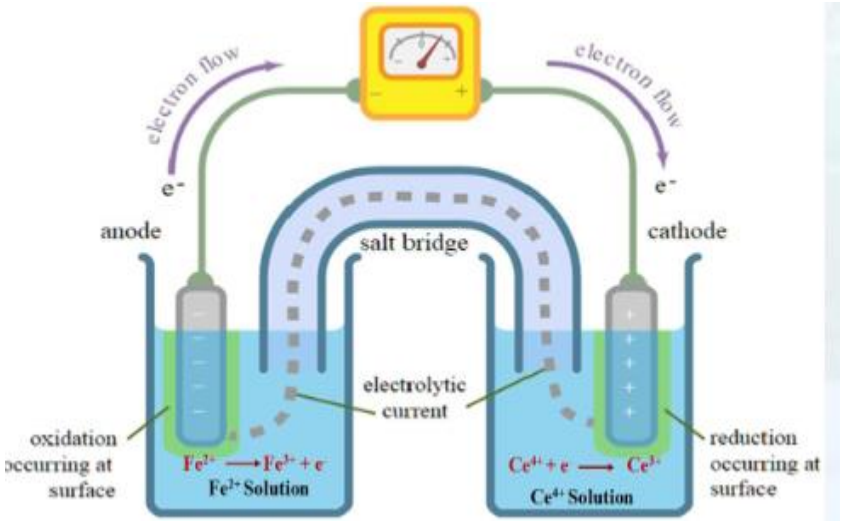
$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$$

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

$$Ce^{4+} + e^{-} \rightarrow Ce^{3+} .$$

تحدث تلك العمليات بسبب ميل هذه الشوارد إلى تبادل الالكترونات، وتكون النتيجة هي التفاعل المدروس الذي يحدث عند وضع Fe^{2+} و Ce^{4+} معا 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.



الشكل (19)

الخلية الغلفانية

–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+}

-تسمى المعادلتان:

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$$ نصفي التفاعل

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

لايمكن لنصف تفاعل أن يحدث وحده.بل يحب 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 مسبقا أي العاملين المؤكسد والمرجع سيتفاعل

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)

مثال:

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

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^{+}.شكل 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 مؤكسدا ضعيفا.

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:

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

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

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

بالشكل الآتي:

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

//تشير إلى الجسر الملحي ، / تشير إلى وجود تماس بين المحلولين

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

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 مثلا جسم مرجع أقوى من الرصاص والنحاس والفضة وبالتالي يزيحها من أملاحها.

مسألة 1:

يتألف محلول من شوارد ثاني الكرومات تركيزها $10^{-3}M$ وشوارد الكروم الثلاثي تركيزها $10^{-2}M$، فإذا كان pH=2 فاحسب كمون نصف التفاعل.

مع العلم أن: $E^{\circ}_{Cr_2O7^{2-}} = 1.33V$

الحل:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}].[H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

$$E = 1.33 + \frac{0.059}{6} \log \frac{10^{-3} \times (10^{-2})^{14}}{(10^{-2})^2}$$

$$E= 1.06V$$

مسألة 2:

تتألف خلية غلفانية من مسريي الفضة والنحاس، والمطلوب:

1-اكتب معادلتي نصفي التفاعل الحادثين، واستنتج معادلة التفاعل الكلي.

2- مثّل الخلية الغلفانية، وحدد كلا من المصعد والمهبط.

3- احسب القوة المحركة الكهربائية لهذه الخلية.

مع العلم أن : $E°_{Ag^+/Ag} = 0.8V$; $E°_{Cu^{2+}/Cu}=0.34V$;

$[Ag^+] = 0.1M$; $[Cu^{2+}] = 0.03M$

الحل:

1) نلاحظ أن : $E°_{Cu^{2+}/Cu} < E°_{Ag^+/Ag}$ هذا يشير إلى أن Ag^+ لها قدرة على الإرجاع أكبر من Cu^{2+}

التفاعل عند المصعد: $(\times \mathbf{1})\ Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

التفاعل عند المهبط: $(\times \mathbf{2})\ Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$

$$Cu + Ag^+ \rightleftarrows Cu^{2+} + Ag$$

2) تمثيل الخلية:

$$Pt/\ Cu\ /\ Cu^{2+}\ //\ Ag^+\ /Ag\ /\ Pt$$

يمثل المسرى Ag^+/Ag المهبط (القطب الموجب)

يمثل المسرى Cu^{2+}/Cu المصعد(القطب السالب)

$$E_{cathod} = E°_{Ag+\ /Ag} + \frac{0.059}{5} \log [Ag^+]$$

$$E_{cathod} = 0.8 + 0.059 \log 0.1$$

$$E_{cathod} = 0.741V$$

$$E_{cathod} = 0.34 + \frac{0.059}{5} \log 0.03$$

$$E_{cathod} = 0.295V$$

$$E_{cell} = E_{cathod} - E_{anode} = 0.741 - 0.295$$

$$E_{cell} = 0.446V$$

مسألة 3:

يحتوي كأس على محلول تركيزه 0.02M من برمنغنات البوتاسيوم و0.005M من كبريتات المنغنيز و0.5M من حمض الكبريت، ويحتوي كأس آخر على محلول تركيزه 0.15M من كبريتات الحديدي و0.0015M من كبريتات الحديد. يوصل الكأسان بجسر ملحي ويوضع مسرى من البلاتين في كل منهما. يوصل المسريان عبر سلك ويوضع مقياس كمون بينهما .والمطلوب:

1- اكتب معادلتي نصفي التفاعل ومن ثم معادلة التفاعل الكلي (موزونة).

2- احسب كموني نصفي الخلية، ومن ثم كمون الخلية.

3- مثّل الخلية الغلفانية.

مع العلم أن: $E°_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$=1.5V; $E°_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ = 0.771V

8-6-العوامل المؤثرة على تفاعلات الأكسدة والإرجاع

1- تأثير pH الوسط

2- تأثير تشكل المعقدات

3- تأثير المركبات قليلة الانحلال

4- تأثير القوة الأيونية

5- تأثير تركيز العامل المؤكسد والمرجع

8-7-موازنة معادلات الأكسدة والإرجاع

1- في الأوساط الحمضية

مثال:

$$KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (\times 1)$$

$$Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + e^- \qquad (\times 5)$$

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

وبالتالي موازنة المعادلة النهائية:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 \rightleftarrows 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

2- في الأوساط القلوية

مثال:

$$NaCrO_2 + H_2O_2 + KOH \rightleftarrows Na_2CrO_4 + K_2CrO_4 + H_2O$$

$$CrO_2^- + 4OH^- \rightleftarrows CrO4^{2-} + 2H_2O + 3e^- \ (\times 2)$$

$$H_2O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftarrows H2O + 2OH- \qquad (\times 3)$$

$$2CrO_2- + 3H_2O_2 + 2OH^- \rightleftarrows CrO_4^{2-} + 4H_2O$$

وبالتالي موازنة المعادلة النهائية:

$$\mathbf{2NaCrO_2 + 3H_2O_2 + 2KOH \leftarrow Na_2CrO_4 + K_2CrO_4 + 4H_2O}$$

8 -8-معايرات الأكسدة و الإرجاع وتحديد نقطة نهايتها:

تعتمد معايرات الأكسدة و الإرجاع على تحديد تركيز المادة المدروسة بمادة معلومة التركيز وفق تفاعلات الأكسدة والإرجاع عندما تكون عدد مكافئات المادة العيارية تساوي عدد مكافئات المادة المدروسة، أي من خلال تطبيق قانون المعايرة الحجمية العام أو ما يعرف بقانون مور. إن تحديد نقطة نهاية المعايرة لهذا النوع من التفاعلات يتم وفق إحدى الطرائق التالية:

8-8-1- تحديد نقطة نهاية معايرة دون استخدام مشعر(الاظهار الذاتي):

هناك بعض معايرات الأكسدة والإرجاع لا تحتاج إلى مشعر ويتم ذلك عندما يكون لون الشكل المؤكسد مخالفاً إلى لون الشكل المرجع الموجود في ثنائية ما، كما هو الحال في ثنائية $MnO4^-/ Mn^{2+}$ فلدى المعايرة بالبرمنغنات في الوسط الحمضي يحدث التفاعل التالي:

$$MnO4^- + 8H^+ + 5e \longrightarrow Mn^{2+} + H_2O$$

أي تتحول البرمنغنات من اللون البنفسجي إلى عديمة اللون Mn^{2+} وعند انتهاء المعايرة يكون لدينا فائض من أيونات البرمنغنات التي تلون المحلول باللون الوردي دالة على إنتهاء المعايرة.

8-8-2- تحديد نقطة نهاية المعايرة بالكواشف الأيونية النوعية:

يتم في هذه الحالة استخدام الكواشف النوعية التي تتفاعل مع بعض الأيونات فقط والتي تؤدي إلى تشكيل معقد ملون. فمثلاً الكاشف المميز لأيونات الحديد الثلاثي هو ثيوسيانات البوتاسيوم لأنه يشكل مع أيونات الحديد الثلاثي معقداً أحمر اللون كما هو في التفاعل التالي:

$$Fe^{3+} + SCN^- \longrightarrow [Fe(SCN)]^{2+}$$

أحمر

لذلك عند معايرة أيونات القصدير الثنائي Sn^{2+} بمحلول من الحديد الثلاثي يضاف إلى ارلينة المعايرة بضع قطرات من ثيوسيانات البوتاسيوم KSCN قبل المعايرة، ثم تتم المعايرة حتى ظهور اللون الأحمر دلالة على انتهاء المعايرة.

8-8-3- تحديد نقطة نهاية المعايرة بتشكل معقد ملون:

يمكن لبعض المركبات مثل دي ميتيل غليوكسيم أن تشكل مع أيونات الحديدي في وسط نشادري معقد ذي لون وردي $(C_4H_7N_2O_2)_2\ Fe\ 2NH_3$ لذلك عند معايرة أيونات الحديدي بكاشف ما وتنتهي أيونات الحديدي من المحلول ينقلب لون المحلول من الوردي إلى الأصفر بسبب انتهاء أيونات الحديد من المحلول مما أدى إلى تفكك المعقد السابق، وبالتالي تم الوصول إلى نقطة نهاية المعايرة (اللون الأصفر عائد لتشكل أيون Fe^{+3}).

8-8-4-تحديد نقطة نهاية المعايرة بالامتزاز(الادمصاص):

من أهم مشعرات الامتزاز المستخدمة في معايرات الأكسدة والإرجاع النشاء، حيث يعطي محلول النشاء لوناً أزرق في حال وجود اليود ، ينتج هذا اللون عن امتزاز جزيئات اليود على سطح مطبوخ النشاء. لذلك لا يضاف النشاء إلى محاليل اليود المركزة التي تمتز بكثافة على سطح النشاء مما يؤدي إلى تشكيل طبقة امتزازية قوية يضاف إلى المحلول عند الاقتراب

من نقطة نهاية المعايرة، (ويستدل على ذلك عندما يتحول لون محلول اليود البني المحمر إلى الأصفر حيث يصبح تركيز اليود منخفضاً في المحلول).

يستخدم هذا المشعر عند معايرة اليود بمادة ما، حيث تضاف كمية من مطبوخ النشاء عندما يصبح لون المحلول أصفر فيتلون المحلول باللون الأزرق وتنتهي المعايرة بزواله دلالة على انتهاء اليود من المحلول.

8-8-5- تحديد نقطة نهاية المعايرة باستخدام مشعرات الأكسدة والإرجاع:

إن مشعرات الأكسدة والإرجاع هي ثنائيات أكسدة – إرجاع تتميز بألوان مختلفة فلو رمزنا للمشعر بالشكل المؤكسد Ind_{ox} وللمشعر بالشكل المرجع Ind_{Red} لأمكن كتابة التفاعل التالي:

$$Ind_{ox} + ne \quad \rightleftharpoons \quad Ind_{Red}$$

لون (1) لون (2)

ومن أشهر هذه المشعرات ثنائي فينيل أمين ذو الصيغة : $NH\ (C_6H_5)_2$ الذي ينقلب لونه بزيادة كمون المحلول من عديم اللون (الشكل المرجع) إلى اللون الأزرق (الشكل المؤكسد) أثناء وجوده في معايرات الأكسدة والإرجاع.

8- 9-بعض التطبيقات على معايرات الأكسدة والإرجاع:

8- 9-1- معايرة برمنغنات البوتاسيوم بحمض الأوكساليك

إن محاليل برمنغنات البوتاسيوم لا يمكن استخدامها كمواد قياسية أولية، لذلك لابد من تقييسها قبل استعمالها. حيث تؤكسد البرمنغنات المواد العضوية الموجودة في الماء لتعطي ثاني أكسيد المنغنيز، لذلك عند تحضير البرمنغنات يتم غلي المحلول لبعض الوقت ويترك المحلول حتى يبرد ومن ثم تتم عملية ترشيحه، لهذا السبب يجب تقييس محاليل البرمنغنات قبل استخدامها كمادة معلومة التركيز في التحليل الحجمي، وغالباً ما تتم عملية تقييس البرمنغنات بواسطة محلول قياسي أولي من حمض الأوكساليك $H_2C_2O_42H_2O$.أو أوكسالات الصوديوم ويحصل خلال ذلك التفاعل التالي:

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^{-} + 16\ H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 10\ CO_2 + 8\ H_2O$$

يتم التفاعل السابق بوسط حمضي قوي يؤمنه حمض الكبريت. والتفاعل في الوهلة الأولى بطيء جداً لذلك يجب تسخين محلول حمض الأوكساليك الموجود في أرلينة التفاعل إلى درجة حرارة تقارب $60 - 70\ ^0C$ حيث بعد تفاعل القطرات الأولى من المعايرة سرعان ما يصبح التفاعل سريعاً ويعود ذلك إلى تشكل أيونات Mn^{2+} في المحلول التي تلعب دور الحفز الذاتي في تسريع التفاعل. وهذه المعايرة لا تحتاج إلى مشعر نتيجة أنه أثناء المعايرة يكون المحلول عديم اللون أما بعد نقطة نهاية المعايرة فيصبح هناك فائض ولو قطرة واحدة من محلول البرمنغنات الذي يلون المحلول باللون الوردي.

لا يمكن استخدام حمض كلور الماء لتأمين وسط حمضي لهذه المعايرة ، لأن أيونات الكلوريد تعد جسماً مرجعاً وبالتالي تتأكسد بمحلول برمنغنات البوتاسيوم ويصبح الحجم المستهلك من البرمنغنات أكبر من الحجم الحقيقي.

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + e^-$$

كما لا يمكن استخدام حمض الآزوت كوسط حمضي، لأنه بحد ذاته مؤكسد قوي يؤكسد بسهولة أيون الأوكسالات أو أي مواد مرجعة تكون في المحلول.

$$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \longrightarrow HNO_2 + H2O$$

8- 9-2-معايرة اليود بثيوسلفات الصوديوم (تعرف بالمعايرة اليودومترية)

يستخدم اليود على نطاق واسع كمادة مؤكسدة في التحليل الحجمي، والمعايرة التي تستخدم اليود تسمى المعايرة اليودية أو المعايرة اليودومترية . ويتم تفاعل اليود مع ثيوسلفات الصوديوم وفق التفاعل التالي:

$$Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

حيث يتم تحديد نقطة نهاية المعايرة باستخدام مطبوخ النشاء، الذي يتلون باللون الأزرق بوجود جزيئات اليود التي تمتز على سطحه (حيث يضاف المشعر قبل نهاية المعايرة بقليل والتي يستدل عليها عندما يصبح لو ن المحلول أصفر) ونقطة زوال اللون أي انتهاء جزيئات اليود من المحلول تكون هي نقطة نهاية المعايرة وبالتالي يسجل الحجم المستهلك من ثيوسلفات الصوديوم المعلومة التركيز ومن قانون المعايرة الحجمية يمكن حساب تركيز اليود في الحجم المحدد من المحلول.

غير أن للمعاير ة اليودية أخطاء وأهم مصدرين للخطأ فيها هما:

1- نتيجة الأكسدة الهوائية لمحلول من اليوديد في وسط حمضي:

حيث تتأكسد أيونات اليوديد ببطء في وجود الأوكسجين إذا كان الوسط حمضياً وفق التفاعل التالي:

$$4I^- + 4H^+ + O_2 \longrightarrow 2I_2 + 2H_2O$$

يكون هذا التفاعل بطيئاً للغاية في المحاليل المعتدلة إلا أن سرعته تزداد بازدياد تركيز أيونات الأوكسجين كما يتسارع التفاعل بوجود ضوء الشمس.

2- نتيجة فقدان اليود الحر بالتطاير:

تتمتع محاليل اليود بسهولة نسبية بخاصية التطاير، لذلك للتقليل من تطاير اليود ينصح بأن تكون هناك كمية زائدة من أيونات I^- التي تتفاعل مع اليود الحر لتشكيل معقد I_3^-:

$$I^- + I_2 \longrightarrow I_3^-$$

حيث تزيح الزيادة من أيونات اليوديد I^- التوازن السابق باتجاه اليمين.

8- 9-3- معايرة المسحوق القاصر وماء جافيل:

لا توجد صيغة معينة تماماً للملح القاصر إلا أنه من المتوقع أن تكون على شكل $Ca(OCl)_2$ أو بالشكل $CaCl(OCl)$ وفي كلتا الحالتين يكون الجزء الفعال أيون الهيبوكلوريت OCl^- .

كما أن جزءاً فقط من الكلور الذي تحويه الصيغة متوافر لأغراض الأكسدة، حيث يدعى هذا الجزء الكلور المتوافر. وتتم معايرة المحلول القاصر بالطريقة غير المباشرة حيث يعين هذا الجزء بمعالجة المسحوق بإضافة كمية من يود البوتاسيوم وحمض الخل إلى محلول المسحوق القاصر فيحدث التفاعل التالي:

$$OCl^- + 2H^+ + I^- \longrightarrow I_2 + Cl^- + H_2O$$

وبالتالي فإن كمية اليود المتحررة تكافئ كمية الكلور المتوافر في الصيغة.

ثم تتم معايرة اليود المتحرر بمحلول معلوم التركيز من ثيوسلفات الصوديوم وباستخدام مشعر النشاء الذي يضاف قبل نقطة نهاية المعايرة بقليل وفق التفاعل التالي:

$$Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

وبمعرفة حجم ثيوسلفات الصوديوم المستهلك والمعلوم التركيز يمكن معرفة تركيز الملح القاصر في الحجم المأخوذ.

كما إن معايرة ماء جافيل تتم بالطريقة السابقة نفسها (حيث يمكن أن تتم في وسط من حمض كلور الماء) أما ماء جافيل فصيغته NaOCl وهو يحضر عن طريق إمرار غاز الكلور في محلول هيدروكسيد الصوديو م:

$$Cl_2 + 2\ NaOH \longrightarrow NaOCl + NaCl + H_2O$$

والجزء الفعال في هيبوكلوريت الصوديوم هو أيون الهيبو كلوريت الذي يحدد الطريقة السابقة نفسها وفق المعادلة التالية:

$$NaOCl + 2KI + 2HCl \longrightarrow I_2 + NaCl + 2KCl + H_2O$$

وتتم معايرة اليود المتحرر بمحلول من ثيوسلفات الصوديوم معلوم التركيز، وبالتالي بتطبيق قانون المعايرة الحجمية يمكن حساب تركيز ماء جافيل.

8- 9-4- معايرة ملح مور بثنائي كرومات البوتاسيوم

يمتلك ملح مور الصيغة الكيميائية التالية: $FeSO_4(NH_4)_2\ SO_4\ 6H2O$ حيث تدخل في التفاعل أيون الحديد الثنائية Fe^{2+} في وسط حمضي مع ثنائي كرومات البوتاسيوم وفق ما يلي:

$$6\times \qquad Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{+3} + e^-$$

$$1\times \qquad Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Fe^{2+} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

ويكتب تفاعل ملح مور مع ثنائي كرومات البوتاسيوم في وسط من حمض الكبريت بالشكل التالي:

$$K_2Cr_2O_7 + 6\ [FeSO4(NH_4)_2SO4.6H_2O] + 7H_2SO4 \longrightarrow$$

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 6(NH_4)_2SO_4 + K_2SO_4 + 43H_2O$$

تتم المعايرة باستخدام مشعر ثنائي فينيل أمين NH(C6H5)2 وتحدد نقطة نهاية المعايرة عند لحظة انقلاب لون المحلول إلى الأزرق البنفسجي، حيث يكون أثناء المعايرة لون المحلول أخضر باهتاً ناتجاً عن تشكل أيونات الكروم الثلاثية Cr^{3+} الخضراء اللون.

الفصل التاسع

معايرات الترسيب

Precipitation titrations

9-1- مقدمة في معايرات الترسيب

تعد معايرات الترسيب من المعايرات الهامة في التحليل الحجمي وتدعى الطرائق التي تقوم على أساس التفاعلات التي يرافقها تشكل رواسب معايرات الترسيب، وعلى الرغم من وجود عدد كبير من التفاعلات الكيميائية لتي يرافقها تشكل راسب ما فإن القليل منها فقط يستخدم في التحليل الحجمي. إن الشرط الضروري لتطبيق هذه التفاعلات في التحليل الحجمي هو إمكانية التحديد الدقيق لنقطة التكافؤ، عند اللحظة التي يتوقف عندها تشكل الراسب أي عند انتهاء التفاعل بين المادة القياسية والمادة المدروسة.

والطريقة المفضلة لحدوث الترسيب هو الحصول على درجة منخفضة جداً من حالة فوق الإشباع أي يجب ألا تتشكل مناطق فوق مشبعة غير متجانسة وهي تتم عادة بالتحريك القوي للعينة أو بإضافة الكاشف ببطء.

ومن أهم الشروط الواجب توفرها في معايرات الترسيب حتى تكون نتيجة التحليل صحيحة هي:

1- يجب أن يكون التفاعل سريعاً وتاماً

2- يجب اختيار محلول مادة كاشفة لا تتفاعل مع بعض المواد المرافقة للأيونات المراد ترسيبها.

3-إمكانية تحديد نقطة نهاية المعايرة بدقة باستخدام مشعر مناسب.

4- إمكانية تكرار المعايرة لمرات عديدة.

وبشكل عام حتى يتم تشكيل راسب ما في محلول يراد معايرته يجب أن يمر بالمراحل التالية:

1-مرحلة تحت الإشباع:

وهي تتم عند إضافة كمية قليلة من المادة القياسية المستخدمة في معايرة الترسيب، فمثلاً عند إضافة كمية قليلة جدا من أيونات الفضة عند معايرة أيونات الكلوريد، يكون في هذه الحالة جداء التركيز الأيوني لمكونات الملح أصغر من ثابت جداء انحلال ملح كلوريد الفضة:

$$AgCl \rightleftharpoons Cl^- + Ag^+$$

$$K_{Sp} > [Ag^+].[Cl^-]$$

وبالتالي لن يتشكل راسب.

2- مرحلة الإشباع:

في هذه اللحظة تضاف أكبر كمية ممكنة من أيونات الفضة العيارية إلى محلول أيونات الكلوريد دون أن يتشكل راسب، أي تحدث هذه المرحلة عندما تكون كمية الملح المنحل في المحلول أعظمية، وبالتالي هناك مساواة مابين جداء التركيز الأيوني لمكونات الملح وما بين ثابت جداء الانحلال له أي أن:

$$K_{Sp} = [Ag^+].[Cl^-]$$

3- مرحلة فوق الإشباع:

وهي تحدث عندما تكون كمية الملح المنحل في العينة المدروسة أكبر من تلك التي تحددها معادلة التوازن السابقة أثناء ترسيب ملح كلوريد الفضة، أي أن جداء التركيز الأيوني أكبر من ثابت جداء الانحلال، وبالتالي هي النقطة التي يحدث فيها ترسيب:

$$K_{Sp} < [Ag^+].[Cl^-]$$

9- 2- طرائق تحديد نقطة نهاية معايرات الترسيب:

هناك ثلاث طرائق معروفة للكشف عن نقطة نهاية المعايرة بطريقة الترسيب وهي طريقة فاجان Vajan وطريقة مور Mohr وطريقة فولهارد Volhard وتستخدم هذه الطرائق للكشف عن نقطة نهاية معايرات الهاليدات باستخدام محلول قياسي أيونات الفضة.

تعتمد طرائق الكشف هذه على تشكل بعض الألوان في المحلول. وسندرس كلاً من هذه الطرائق منفردة.

1- طريقة فاجان:

وتدعى أيضاً طريقة المشعر الامتزازي حيث تعتمد هذه الطريقة على ظهور اللون أو اختفائه على سطح الراسب المتشكل ويتم فيها امتزاز المشعر على سطح الراسب ولو رمزنا للمشعر الامتزازي بالرمز HIn فإنه يتأين في المحلول وفق المعادلة التالية:

$$HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$$

وعلى ذلك فإن ميل التوازن يتحدد من قيمة pH المحلول، وسندرس كمثال على هذه الطريقة معايرة كلوريد الصوديوم بمحلول قياسي من نترات الفضة حيث معادلة التفاعل هي:

$$Ag^{+} + Cl^{-} \longrightarrow AgCl$$

والمشعر المستخدم هو الفلوريسئين الذي يتلون باللون الأصفر المخضر طالما أنه موجود بشكل أنيون ولم يمتز على سطح الراسب.

– **أثناء المعايرة وقبل نقطة نهايتها:** يوجد في المحلول فائض من أيونات الكلوريد التي تمتز على سطح الراسب، ويمكن تمثيل ذلك بالشكل التالي: $(AgCl)Cl^{-}$ وعلى هذا الراسب تمتز أيونات الهيدروجين الناتجة عن تفكك المشعر، وبالتالي إن أنيون مشعر الفلوريسئين تبقى في المحلول على شكل In^{-} ويضفي عليه لوناً أصفر مخضراً H^{+} ،In^{-} $(AgCl)Cl-)$.

–**عند نقطة التكافؤ:** لا يوجد فائض من أيونات Ag^{+} أو Cl^{-} في المحلول لذلك يترسب AgClبشكل كامل ولا يوجد أي امتزاز على سطحه.

– **بعد نقطة نهاية المعايرة:** يوجد في المحلول فائض من أيونات الفضة والتي تمتز على سطح الراسب كما يلي Ag^{+} $(AgCl)$

وعلى هذا الراسب تمتز أيضاً أنيون المشعر فيكون لدينا في وعاء المعايرة ,H^{+} $In^{-}(Ag^{+}(AgCl)$ وبالتالي يتلون المحلول باللون الأحمر الذي هو لون المشعر غير المتأين وهذا يدل على نقطة نهاية المعايرة.

يلاحظ مما سبق أن الامتزاز هو الشيء الأساسي في هذه المعايرة، لذلك يجب أن تكون دقائق الراسب صغيرة وبحالة تبعثر أيضاً. لهذا يضاف الديكسترين إلى هذه المعايرة، إذ إنه يؤدي إلى إضعاف تكتل الراسب على بعضه، كذلك يجب اختيار المشعر المناسب الأسهل امتزاز على سطح الراسب بشكل قوي.

كما أن قيمة pH المحلول يجب مراعاتها فأي تغير في حالة توازن المشعر نتيجة تغير الـ pH المحلول يؤدي إلى تغير في حالة امتزازه.

2– طريقة مور:

تسمى هذه الطريقة أيضاً بطريقة تشكيل راسب ملون.

يمكن في هذه الطريقة تعيين الهاليدات كمياً باستخدام محلول نترات الفضة القياسي وباستخدام مشعر كرومات البوتاسيوم، لذلك فإنه خلال مراحل المعايرة يحدث ما يلي:

– أثناء المعايرة وحتى نقطة نهايتها: تتفاعل أيونات الفضة العيارية المضافة مع أيونات الكلوريد لتعطي راسباً أبيض كما في المعادلة التالية:

$$Ag^{+} + Cl^{-} \longrightarrow AgCl$$

–بعد نقطة نهايرة المعايرة: في هذه الحالة تنتهي أيونات الكلوريد من المحلول وبالتالي سوف تتفاعل أيونات الفضة مع أيونات الكرومات لتعطي راسباً ذا لون أحمر أجري من كرومات الفضة

$$CrO_4^{2-} + 2Ag^{+} \longrightarrow Ag_2CrO_4$$

ومن ميزات طريقة مور:

أ– يجب أن تتم المعايرة بطريقة مور في وسط معتدل أو ضعيف القلوية، لأن:

– في الوسط القلوي القوي: تترسب أيونات الفضة على شكل هيدروكسيد الفضة الذي يتحول فيما بعد إلى أوكسيد الفضة كما في التفاعل التالي:

$$Ag^{+} + OH^{-} \longrightarrow AgOH\downarrow$$

$$2AgOH\downarrow \Longleftrightarrow Ag_2O + H_2O$$

– في الوسط الحمضي القوي: ينخفض تركيز المشعر لأن أيون الكرومات في الوسط الحمضي تتحول إلى ثنائي كرومات، وبالتالي لن يكون هناك تغير لوني عند نقطة نهاية المعايرة

$$2CrO_4^{2-} + 2H^{+} \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

ب– يجب إجراء المعايرة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر لأن راسب كلوريد الفضة يسود بتعرضه للضوء المباشر مما يعيق تحديد نقطة نهاية المعايرة تحديداً دقيقاً.

جـ– لا يجوز استخدام طريقة مور لمعايرة المحاليل الملونة لأنه بذلك يتم تداخل لوني بين لون كرومات الفضة المتشكل عند نقطة التكافؤ وبين اللون الأصلي للمحلول قبل هذه النقطة.

د– لا يمكن في طريقة مور تحديد أيونات الكلوريد في كلوريد الباريوم لأن الباريوم يتفاعل مع الكرومات لإعطاء راسب أصفر من كرومرات الباريوم $BaCrO_4$، لذلك يجب قبل إضافة

المشعر التخلص من أيونات الباريوم في المحلول وذلك بترسيبها بمحلول من كربونات الصوديوم على شكل كربونات الباريوم وفق التفاعل التالي:

$$BaCl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow BaCO_3\downarrow + 2NaCl$$

ومن ثم يتم فصل الراسب بالترشيح وتتم معايرة الرشاحة وفقاً لطريقة مور.

3- طريقة فولهارد:

تعرف أيضا بطريقة تشكيل معقد ملون وتعتمد طريقة فولهارد على معايرة نترات الفضة بمحلول قياسي من ثيوسيانات البوتاسيوم باستخدام مشعر الحديد الثلاثي (غالباً ما يستخدم مركب شب الحديد $(Fe_2(SO_4)_3.(NH_4)_2SO_4.24H2O$).

وعلى هذا الأساس فان المادة المجهولة هي أيونات الفضة والمادة الكاشفة هي ثيوسيانات البوتاسيوم KSCN، وبالتالي التفاعلات الجارية خلال مراحل المعايرة هي:

-أثناء المعايرة وحتى نقطة نهايتها: تتفاعل أيونات الثيوسيانات مع أيونات الفضة لإعطاء راسب أبيض من ثيوسيانات الفضة

$$Ag^+ + SCN^- \longrightarrow AgSCN$$

- بعد نقطة نهاية المعايرة: تتحد أيونات الثيوسيانات مع أيونات الحديد الثلاثي لإعطاء معقد ثيوسيانات الحديد ذي اللون الأحمر:

$$Fe^{3+} + SCN^- \longrightarrow [Fe(SCN)]^{2+}$$

وتكفي هنا كمية قليلة جدا من المشعر للكشف عن نقطة نهاية المعايرة حيث أن لون المعقد الناتج أحمر غامق وكثيف.

وطريقة فولهارد تصلح لإجراء معايرات الترسيب في الأوساط الحمضية حيث أن راسب ثيوسيانات الفضة لا ينحل في الوسط الحمضي. كما لا تتداخل أيونات الباريوم أثناء المعايرة بهذه الطريقة.

يمكن استخدام طريقة فولهارد في معايرة الهاليدات، وذلك بالطريقة غير المباشرة أي يتم إضافة كمية زائدة ومعروفة الحجم من محلول نترات الفضة القياسي إلى محلول العينة المراد تحليلها والتي تحتوي على الهاليدات أي يحدث التفاعل التالي قبل البدء بالمعايرة:

$$Cl^- + Ag^+ \longrightarrow AgCl\downarrow \qquad K_{SP} = 1.8 \times 10^{-10}$$

أبيض

يتم إضافة مشعر الحديد الثلاثي ثم تعاير كمية محلول نترات الفضة الفائضة عن التفاعل السابق بمحلول من ثيوسيانات البوتاسيوم القياسي أي أثناء المعايرة يحدث التفاعل التالي:

$$Ag^+ + SCN^- \longrightarrow AgSCN\downarrow \qquad K_{SP} = 1 \times 10^{-12}$$

أبيض

أما بعد نقطة النهاية فتتفاعل أيونات الثيوسيانات مع شب الحديد لإعطاء معقد ملون من ثيوسيانات الحديد ذي اللون الأحمر.

$$Fe^{3+} + SCN^- \longrightarrow [Fe(SCN)]^{2+}\downarrow$$

أحمر

يحدد تركيز كلوريد الصوديوم تبعاً لقانون المعايرة الحجمية، حيث أنه من خلال معرفة تركيز وحجم محلول ثيوسيانات البوتاسيوم اللازم للوصول إلى نقطة نهاية المعايرة، وبما أن كل من حجم وتركيز محلول نترات الفضة المضافة معروف وحجم المحلول المراد معايرته معروف أيضاً، فإنه يمكن حساب تركيز كلوريد الصوديوم، أي أن:

عدد ميلي مكافئات ثيوسيانات البوتاسيوم + عدد ميلي مكافئات كلوريد الصوديوم= عدد ميلي مكافئات نترات الفضة.

$$N.V = N_1.V_1 + N_2.V_2$$

$$(AgNO_3) \quad (NaCl) \; (\; (KCN)$$

وهكذا يتم تحديد تركيز كلوريد الصوديوم في العينة المدروسة. لكن أثناء المعايرة باستخدام الطريقة غير المباشرة يجب النظر إلى ثوابت جداء انحلال هاليدات الفضة ومقارنتها مع جداء انحلال ثيوسيانات الفضة فقط لاحظ الجدول (7) الذي يوضح ذلك.

الجدول (7) ثوابت جداء الانحلال لبعض الأملاح

اسم الملح	KSP
AgSCN	1×10^{-12}
AgCl	1.8×10^{-10}
AgBr	5.2×10^{-13}
AgI	8.3×10^{-17}

يلاحظ من الجدول (7) أن ثابت جداء ملح كلوريد الفضة أكبر من جميع ثوابت جداء الإنحلال لباقي الأملاح، وبالتالي فإن انحلاليته أكبر ما يمكن، لذلك فإنه عند معايرة أيونات الكلوريد بالطريقة غير المباشرة فان قسماً من راسب AgCl سينحل ليشكل راسباً من ثيوسيانات الفضة AgSCN لأنه أقل انحلالاً من AgCl، وذلك عند معايرة الفائض الموجود من نترات الفضة بمحلول من أيون الثيوسيانات. ولكن هذه الحالة لا تحدث عند معايرة أيونات البروميد واليوديد اللذين يشكلان مع أيونات الفضة ملحين من AgI, AgBr هما أقل انحلالية من ملح ثيو سيانات الفضة.

ولتفادي الخطأ في حالة معايرة أيونات الكلوريد وفقاً لهذه المعايرة يتم استخدام إحدى الطرق التالية:

1- الطريقة الأولى:

يتم فيها ترشيح راسب كلوريد الفضة والتخلص منه قبل البدء بالمعايرة ومن ثم تتم معايرة نترات الفضة الموجودة في المحلول بشكل فائض باستعمال محلول من ثيوسيانات البوتاسيوم وباستخدام مشعر الحديد الثلاثي.

2- الطريقة الثانية:

تتم فيها إضافة مادة نترو البنزن إلى المحلول الحاوي على الراسب والفائض من نترات الفضة حيث يؤدي ذلك إلى تغليف الراسب بطبقة من نترو البنزن تعزل الراسب عملياً عن المحلول ولهذا يمكن معايرة المحلول وكأن الراسب غير موجود.

3-الطريقة الثالثة:

يتم فيها استعمال فائض كبير من أيونات مشعر الحديد الثلاثي وبتركيز يقارب 0.7 Mففي هذه الحالة نجد أن أيون الثيوسيانات SCN^- في حالة تنافس على التفاعلين التاليين:

1- إذابة ملح كلوريد الفضة لتشكيل راسب ثيوسيانات الفضة

2- تشكيل معقد مع أيونات الحديد الثلاثي

وبما أن تركيز الحديد الثلاثي كبير في المحلول فإن التفاعل الثاني يصبح هو الأقوى.

9-3- بعض التطبيقات على معايرات الترسيب:

أغلب التطبيقات التي تجري أثناء استخدام معايرات الترسيب هي المعايرات الفضية أي استخدام نترات الفضة كمحلول قياسي يرسب المادة المدروسة.

9-3-1- معايرة الكلوريد في مياه الشرب

يتم عادة تقدير الكلوريد في مياه الشرب بإحدى طرائق الترسيب المعلومة لكن غالباً ما يتم تحديدها بطريقة مور.

حيث يتم أخذ حجم مقاس بدقة من مياه الشرب وتوضع في أرلينة المعايرة ثم يضاف إليه بض قطرات من مشعر كرومات البوتاسيوم.

يعاير المزيج بمحلول قياسي من نترات الفضة مع التحريك الجيد أثناء المعايرة حتى ظهور اللون الأحمر.

ومن خلال تطبيق قانون المعايرة الحجمية يمكن حساب تركيز الكلوريد في مياه الشرب**9- 3-2- معايرة نترات الفضة بكلوريد الصوديوم:**

غالباً ما يتم تحديد محاليل نترات الفضة باستخدام محلول قياسي من كلوريد الصوديوم بإحدى الطرائق التي يتم فيها استخدام المشعر لذلك سوف ندرس مثالاً يوضح كيفية معايرة محلول نترات الفضة بمحلول من كلوريد الصوديوم القياسي، ولتحسب تراكيز كل من أيونات الكلوريد والفضة في كل مرحلة من مراحل المعايرة.

مثال: عند معايرة عينة من محلول نترات الفضة حجمها 40 مل وتركيزها 0.1M بمحلول قياسي من كلوريد الصوديوم تركيزه 0.1M علماً أن ثابت جداء الانحلال لكلوريد الفضة

يساوي 1.8×10^{-10} والمطلوب حساب تركيز أيونات الكلوريد وأيونات الفضة في كل مرحلة من المراحل التالية:

1- قبل بدء المعايرة

2-عند الوصول إلى 25% من المعايرة

3- عند الوصول إلى نقطة التكافؤ أي 100% من المعايرة.

4- عند إضافة كمية زائدة من محلول كلوريد الصوديوم هي 10 مل.

إن طريقة الحل تتم بالشكل التالي:

1- قبل بدء المعايرة:

توجد في المحلول أيونات الفضة وأيونات النترات فقط وبالتالي يكون لدينا:

$$[Ag^+] = 0.1$$

وبما أن المحلول لا يحتوي على أي كمية مضافة من كلوريد الصوديوم

$$[Cl^-]= 0$$

2-عند الوصول إلى 25% من المعايرة:

أي يكون قد تم إضافة 10 مل من محلول كلوريد الصوديوم (لأن تراكيز المواد المتفاعلة متساوية بالتالي الحجوم متساوية عند تفاعلها).

ويحدث التفاعل التالي:

$$AgNO_3 + NaCl \longrightarrow AgCl + NaNO_3$$

أي يتم الحصول على راسب من كلوريد الفضة أثناء التفاعل.

وبما أن:

$$M = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{عدد الليترات}} = \frac{\text{عدد الميلي مولات}}{\text{عدد الميلي لترات}}$$

بالتالي عدد الميلي مولات من Ag^+ قبل بدء المعايرة هو:

$$V\times M = 0.1 \times 40 = 4\ m.mol$$

وعدد الميلي مولات من Cl^- المضافة هو: $0.1 \times 10 = 1\ m.mol$

وبما أن كل 1 مول من Ag^+ يتفاعل مع 1 m mol من Cl^- فإن عدد الميلي مولات المتبقية من Ag^+ بعد إضافة 10 مل من Cl^- هي:

$$4 - 1 = 3\ m.mol$$

وبما أن الحجم الكلي للمحلول أصبح مساوياً 50 مل بالتالي تركيز أيونات الفضة إلى في المحلول هو:

$$[Ag^+] = \frac{3}{50} = 0.06\ mol/L$$

أما تركيز أيونات الكلوريد في المحلول تحسب من ثابت جداء انحلال ملح كلوريد الفضة

$$AgCl \longrightarrow Ag^+ + Cl^-$$

$$Ksp = [Ag^+].[Cl^-]$$

$$1.8 \times 10^{-10} = 0.06 \times [Cl^-]$$

$$[Cl^-] = 3.10^{-9}\ mol/L$$

3-عند الوصول إلى نقطة التكافؤ:

أي عند إضافة 40 مل من محلول كلوريد الصوديوم إلى محلول نترات الفضة أي أن تركيز أيونات الكلوريد المضاف يساوي تركيز أيونات الفضة الموجودة في المحلول.

وبافتراض أن هذا التركيز يساوي S لذلك يكون:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = S$$

وبالتعويض في علاقة ثابت جداء الانحلال لملح كلوريد الفضة نجد:

$$Ksp = [Ag^+] = [Cl^-] = S.S = S^2 = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$S = [Ag^+] = [Cl^-] = 1.34 \times 10^{-5}\ mol/L$$

4- عند إضافة كمية زائدة من ملح كلوريد الصوديوم هي 10 مل:

أي عند نقطة المعايرة 125% أي عند إضافة 50 مل من كلوريد الصوديوم ويكون في هذه الحالة:

عدد ميلي مولات Cl^- الكلية المضافة $0.1 \times 50 = 5$ m.mol

عدد ميلي مولات Ag^+ الكلية الموجودة $0.1 \times 40 = 4$ m.mol

وبما أن كل ميلي مول من Ag^+ يتفاعل مع ميلي مول واحد من Cl^- فإن عدد ميلي مولات الفائضة من Cl^- في المحلول هي:

$$5 - 4 = 1 \text{ m.mol}$$

وبالتالي يمكن حساب تركيز أيونات الكلوريد، علما أن الحجم الكلي قد أصبح 90 مل:

$$[Cl^-] = \frac{1}{90} = 0.011 \text{ mol/L}$$

وبتطبيق علاقة ثابت جداء الانحلال في هذه المرحلة يمكن حساب تركيز أيونات الفضة في المحلول

$$Ksp = [Ag^+] = [Cl^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+] = 0.011 = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+] = 1.62 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

الفصل العاشر

معايرات التعقيد

Complexmetric titrations

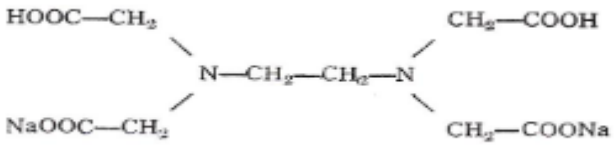
10– 1–الأسس النظرية لمعايرات التعقيد:

تستخدم طرائق المعايرة بتشكيل المعقدات على نطاق واسع في الكيمياء التحليلية، حيث تعتمد هذه الطرائق على تفاعلات ينجم عنها تشكل مركبات معقدة من تفاعل الأيونات المعدنية مع بعض المركبات الأخرى.

وبهذا تدعى المركبات الناتجة عن ارتباط الذرات أو الأيونات المعدنية بجزيئات أخرى بالمعقدات.

ومن أهم هذه المعقدات المعروفة بكثرة نتيجة استخدامها في التحليل الحجمي المعقدات الأمينية التي هي على شكل مشتقات الاحماض الأمينية المتعددة الكربوكسيل والتي تعرف تحت اسم مركبات الكومبلكسون، وأكثرها استعمالاً هو إتيلين ثنائي أمين رباعي حمض الخل والذي يرمز له بشكل مختصر Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid EDTA وله الصيغة الحمضية (صيغة الحمض) التالية:

ويرمز له بالشكل المختصر H_4y أي هو حمض رباعي الوظيفة، مما يدل على أنه يمكن أن يتأين في محاليله المائية على أربع مراحل لإعطاء Y^{4-}، ولكن الوظيفتين الحمضيتين الأولى والثانية قويتان نسبياً وتتأينان بشكل كامل، غير أن الوظيفة الثالثة ضعيفة التأين، أما الوظيفة الرابعة فضعيفة جداً، بالتالي لا يمكن أن تتأين إلا في الأوساط القلوية القوية. وعملياً فإن مركب الإيتلين ثنائي أمين رباعي حمض الخل (EDTA) ضعيف الانحلال في الماء، لذلك يتم استخدام ملحه الثنائي الاستبدال الصوديومي (إديتات الصوديوم) المنحل بشكل كبير في الماء(Na_2H_2Y) والذي يعرف في المراجع التحليلية تحت اسم التريلون B (Trilon B) أو الكومبلكسون III، وتمثل صيغته الجزيئية بالشكل التالي:



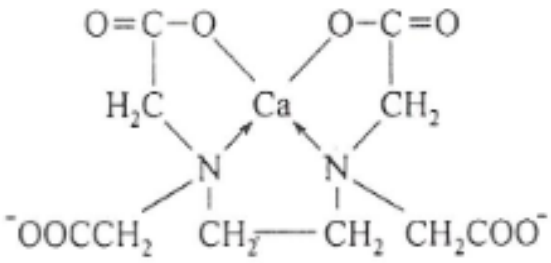
حيث يتأين في المحلول وفق المعادلة التالية:

$$Na_2H_2Y \longrightarrow H_2Y^{2-} + 2Na^{2+}$$

أي بالتالي جميع مركبات الكومبلكسون هذه تحتوي على ذرات النتروجين الأمينية (≡ N:) التي تستطيع أن تتساند مع بعض الأيونات المعدنية بالإضافة إلى المجموعات الكربوكسيلية (COOH−) التي يمكن أن تشكل روابط تكافؤية ولهذا يتفاعل الـ EDTA مع الكثير من الكاتيونات مكوناً ما يسمى الأملاح المعقدة داخلياً.

تتكون المركبات المعقدة داخلياً مع الـ EDTA إما من جراء استبدال كاتيونات لمعدن مكان الهيدروجين الفعال الموجود في المجموعات الكربوكسيلية والذي يتم الاتحاد فيها عن طريق التكافؤات الرئيسية ، أومن جراء تفاعل كاتيونات المعدن مع ذرات النتروجين القادرة على الارتباط مع أيونات المعدن عن طريق الروابط التساندية وقد تتكون المعقدات من جراء الروابط الرئيسية والتساندية معاً.

وإن أكثر خواص المعقدات أهمية واستخداماً في التحليل هي قدرتها على تكوين أملاح معقدة داخلياً مع كاتيونات المعادن القلوية الترابية كالمغنزيوم والكالسيوم والباريوم التي من الصعب تحويلها إلى مركبات معقدة بوسائل أخرى ويمكن تمثيل صيغته المعقد الداخلي للكالسيوم بالصيغة الجزيئية التالية:



حيث ترمز الخطوط إلى التكافؤات الرئيسية بينما تمثل الأسهم الرابطة التساندية.

وتدعى المركبات الشبيه بالـ EDTA بالمخلبيات (Chelatees) أو المرتبطة (ligand) .

10 2-التفاعلات المستخدمة في معايرات التعقيد:

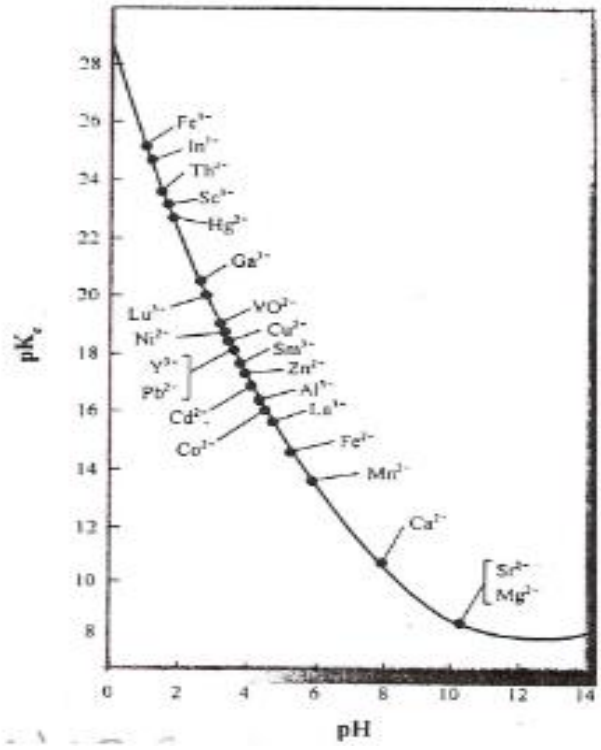
يوجد أربعة أنماط للتفاعلات المستخدمة في المعايرات القائمة على استخدام الـ EDTAفي معايرات تشكيل المعقدات:

10- 2-1- التفاعلات المباشرة

يتم في هذه الحالة التفاعل مباشرة مابين أيونات المعدن وأيونات الكومبلكسون (EDTA)، كتفاعل أيون الزنك في المحلول الموقي الأمونيومي أو أيونات الكالسيوم في وسط قلوي مع الـ EDTA:

$$Zn^{2+} + H_2Y^{2-} \xrightarrow{(NH_4Cl + NH3)} ZnY^{2-} + 2H^+$$

وبما أن التفاعل مع الـ EDTA يكون حساساً تجاه قيمة pH المحلول، لذلك يجب استعمال محاليل موقية أثناء المعايرة. لاحظ الشكل (1) الذي يبين قيم الـ pH الدنيا الملائمة لمعايرة الأيونات المعدنية باستخدام محلول قياسي من الـEDTA.



الشكل (20)

قيم الـ pH الدنيا الملائمة لمعايرة أهم الأيونات المعدنية بمحلول قياسي من الـ.EDTA

10-2-2-التفاعلات الغير مباشرة:

يتم في هذه الحالة التفاعل مابين محلول عياري من أيون معدني وبين الكمية الزائدة من الكومبلكسون.

حيث تتفاعل أيونات المعدن المدروسة مع كمية مكافئة لها من الكومبلكسون المضاف بكمية زائدة، من ثم تتم معايرة الفائض من الكومبلكسون بمحلول قياسي لمادة قياسية كمحلول الزنك.

وكمثال على ذلك التفاعل المستخدم لتحديد الألمينيوم، الذي يتم ضمن محلول موقي خلاتي عند pH= 5.

10-2-3- تفاعلات الإزاحة:

يتم هذا النمط من التفاعلات بين المحلول العياري لمعدن ما قادر على تحرير المعدن المراد تحديده من معقدة المتشكل مع الكومبلكسون.

ومن ثم يتم تحديد المعدن المتحرر بمحلول عياري من الـEDTA. فمثلاً تستطيع أيونات الباريوم إزاحة أيونات الزنك من معقدها مع الكومبلكسون، لأن الباريوم يشكل معقدا أكثر ثباتاً مع الكومبلكسون Bay^{-2} من معقد الزنك – كومبلكسون ZnY^{2-} وذلك وفق التفاعل التالي:

$$Ba^{2+} + ZnY^{2-} \longrightarrow BaY^{2-} + Zn^{2+}$$

ومن ثم تتم معايرة أيونات الزنك المزاحة بواسطة محلول قياسي من الـ EDTA بوجود مشعر الموركسيد.

10-2-4- تفاعلات المعايرات الحمضية- الأساسية:

ينتج من تفاعل أيونات المعدن M^{+} مع الكومبلكسون أيونات الهيدروجين وذلك وفقاً للتفاعل التالي:

$$M^{2+} + H_2Y^{2-} \longrightarrow MY^{2-} + 2H^{+}$$

ويمكن بالتالي معايرة أيونات الهيدروجين المتحررة بمحلول عياري لأساس قوي وبوجود إحدى المشعرات الحمضية الأساسية:

$$2H^{+} + OH^{-} \longrightarrow 2H_2O$$

10-3-مشعرات المعايرة بالتعقيد:

تكون بعض الأصبغة العضوية مع أيونات المعادن معقدات ملونة أقل ثباتاً من المعقدات المتكونة مع الكومبلكسون (EDTA).

أي تحدد نقطة نهاية المعايرة عادة بإضافة مشعر يعطي لوناً معيناً مع الأيون المعدني التي تجري معايرتها، ولكنه يعود إلى لونه الأصلي عندما تزال جميع أيونات المعدن بتشكيلها معقداً مع الـ EDTA.

ومن الهام بالطبع ألا يشكل المشعر المستعمل مع الأيون المعدني معقدا أقوى من الذي يشكله الـ EDTA مع أيونات المعدن، لأنه في هذه الحالة لا يمكن تعيين نقطة نهاية المعايرة.

لذلك تستخدم المركبات العضوية الملونة التي تكون مع الأيون المعدني المدروسة معقدات ضعيفة الثبات كمشعرات أثناء المعايرة بالتعقيد، حيث يختلف لون المشعر أثناء تشكيله معقد مع الأيون المعدني عن لون المشعر الحر.

ومن الممكن تمثيل هذه الآلية على النحو التالي:

- قبل البدء بالمعايرة:

تضاف كمية قليلة من المشعر HInd إلى محلول الكاتيون M^{2+} (الأيون المعدني) وبالتالي تحدد الأيونات المعدنية (الكاتيونات) مع المشعر:

لإعطاء معقد ملون$MInd_2$

$$M^{2+} + 2Hind \longrightarrow MInd_2 + 2H^+$$

لون (1) لون (2)

- أثناء المعايرة:

يتم إتحاد الأيونات المعدنية (الكاتيونات) مع الـ EDTA الذي يرمز له H_2Y^{-2}

$$M^{2+} + H_2Y^{-2} \longrightarrow MY^{2-} + 2H^+$$

- عند نقطة نهاية المعايرة:

في هذه الحالة لا توجد كاتيونات حرة في المحلول، لذلك يلجأ الـ EDTA إلى تخليص الكاتيونات من المعقد $MInd_2$، لتشكيل معقد جديد أثبت منه (ناتج عن تفاعل الـ EDTA مع الكاتيونات المأخوذة من معقد مشعر – كاتيون $MInd_2$) وذلك وفقاً للتفاعل التالي:

$$MInd_2 + H2Y^{-2} \longrightarrow MY^{2-} + 2Hind$$

لون (1) عديم اللون عديم اللون لون (2)

أي في نهاية المعايرة يعود اللون الأصلي للمشعر بالظهور.

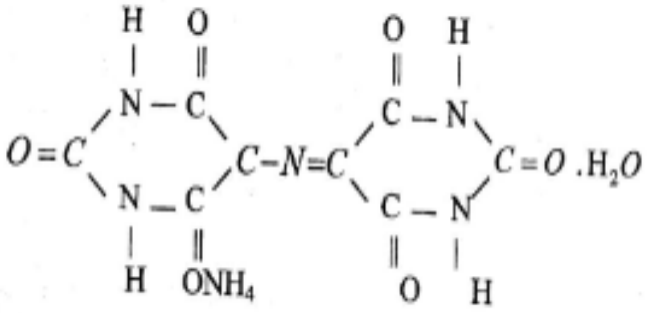
وعادة مشعرات التعقيد تغير لونها عندما يتفكك المعقد المتشكل بينها وبين الأيون المعدني.

هناك العديد من المشعرات التي تستخدم في معايرات التعقيد، لهذا سنورد فيما يلي بعض أهم المشعرات المستعملة في هذا المجال:

1- مشعر الموروكسيد:

إن لون مشعر الموروكسيد وهو بشكل صلب أحمر داكن، وإن لونه في المحلول يتغير تبعاً لقيمة pH الوسط. وصيغته العامة: $NH_4(C_8O_6H_5N_5)\ H_2O$ ويشكل الموروكسيد مع الأيونات المعدنية معقدات ذات لون وردي أو أصفر تبعاً لنوعية الكاتيون. وعندما يتفكك هذا المعقد تحت تأثير تفاعل الـ EDTA مع الأيونات المعدنية التي أخذها من معقد المشعر، يعود اللون الأصلي للمشعر بالظهور.

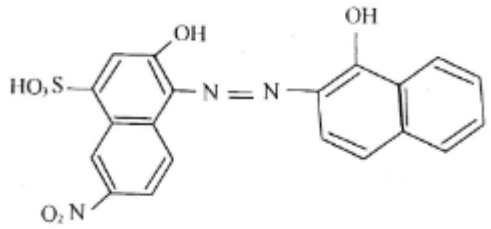
إن المحلول المائي للموروكسيد غير ثابت، ولهذا يحضر عملياً مخلوط جاف منه مع كلوريد الصوديوم بنسبة (100:1) غ. ويمتلك الموروكسيد الصيغة الكيمائية المفصلة التالية:



2-مشعر الأريوكروم الأسود T-

إن مشعر الأريوكروم الأسود T– (Eriochrome black T) ذو لون أسود يذوب في الكحول، إلا أن محاليله غير ثابتة مع الزمن ولهذا يفضل تحضير مزيج جاف من الأريوكروم بلاك T– مع ملح كلوريد الصوديوم بنسبة (200:1) غ.

يكون لون المشعر في الوسط القلوي والمعتدل أزرق، وهو يشكل معقدات مع عدد كثير من الأيونات وبخاصة مع Mg^{2+} ليعطي لوناً أحمر خمرياً. ويمتلك هذا المشعر الصيغة التالية:



من الواضح أنه عند النظر إلى صيغة هذا المشعر أنه يمتلك ثلاثة مراكز حمضية، لذلك يمكن الرمز لهذا المشعر بالرمز H3E. وله نقاط تحول لوني تبعاً لتغير قيمة الـ pH، لذلك عادة يتم استخدام هذا المشعر عند قيمة محددة لـ pH، وغالباً في الوسط القلوي لذلك يتم استخدام محلول موقي نشادري. والجدول ذو الرقم (8) يبين بعض الأيونات المعدنية التي يمكن معايرتها بالـ EDTA أثناء استخدام مشعر الأريوكروم الأسود T–.

والجدول (8): بعض الأيونات المعدنية التي يمكن معايرتها بالـ EDTA أثناء استخدام مشعر الأريوكروم الأسود T– كمشعر.

الشروط	نمط المعايرة	المعدن
pH=**10**	**معايرة مباشرة**	**Mg, Zn, Cd, Pb, Mn**
وجود أثار من **Mg**و pH=**10**	**معايرة مباشرة**	**Ca**
طرطرات pH=**8–9**	**معايرة مباشرة**	**المعادن الترابية النادرة**
مالات (شرسبة حمض المالون) pH=**7–8**	**معايرة مباشرة**	**SC**
عند استعمال Mg من أجل المعايرة العكسية يكون عادة pH=**10**	**معايرة عكسية**	**Al, Fe^{3+},Co.NI,Cu, المعادن الترابية النادرة والفضة والبلاتين,Hg^{2+},Ga**

10- 4-العوامل المؤثرة على معايرات التعقيد:

10-4-1- تأثير قيمة ثابت تفكك المعقد

حيث كلما كان ثابت تفكك المعقد Kc صغيراً (أي يكون ثابت تشكل المعقد كبيراً) كان المعقد أكثر ثباتاً

$$MY^{2-} \Longleftrightarrow M^{2+} + Y^{4-}$$

$$K_c = \frac{[M^{2+}]\,[Y^{-4}]}{[MY^{2-}]}$$

يمكن بالتالي حساب $[M^{2+}]$:

$$[M^{2+}] = Kc\,\frac{[MY^{2-}]}{[Y^{-4}]]}$$

وبأخذ لوغاريتم الطرفين وبإشارة سالبة نجد:

$$pM = pKc + \log = \frac{[Y^{-4}]}{[MY^{2-}]}$$

10-4- 2- تأثير تركيز المواد المتفاعلة :

إن تركيز المواد المتفاعلة تؤثر على معايرات التعقيد وتصبح أكثر وضوحاً مع زيادة التركيز.

10- 4-3- تأثير قيمة حموضة المحلول:

لقد لوحظ أن الـ EDTA هو حمض رباعي الوظيفة H_4Y، أي أن تفككه يتغير بتغير قيمة pH المحلول، بالتالي فإن المعقد المتشكل ونتائج المعايرة ترتبط بقيمة pH المحلول.

10- 5- بعض التطبيقات على معايرات التعقيد:

- تحديد القساوة الكلية للماء

تنتج قساوة الماء (Hardness of water) بشكل رئيسي عن وجود أملاح الكالسيوم والمغنزيوم في الماء بنسبة أعلى من المسموح بها عالمياً في مياه الشرب ، حيث في هذه الحالة يسمى الماء بالماء القاسي أو العسر Hard water. أما عندما تكون نسبة أملاح

الكالسيوم والمغنزيوم بنسبة ضمن الحد المسموح به عالماً يقال عن الماء بأنه ماء يسر أو طري water. Soft

ويجب التميز بين نوعين من القساوة:

أ- القساوة المؤقتة:

وسبب وجودها أملاح البيكربونات، مثل $Ca(HCO_3)_2$، $Mg(HCO_3)_2$ وبعض الأملاح الأخرى. وتزال القساوة المؤقتة عادة بغليان الماء فتتحول أملاح البيكربونات إلى الكربونات الراسبة ، والتي يسهل فصلها بعملية الترشيح أو الإبانة ، كما في المعادلة التالية:

$$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + CO_2 + H_2O$$

ب- قساوة دائمة:

وهي تنتج بشكل رئيسي عن أملاح الكاليسوم والمغنزيوم في الماء على شكل كربونات أو كبريتات أو كلوريدات . ولا تزال هذه القساوة بالغليان إنما يجب معالجتها بطرق فيزيائية وكيمائية مكلفة.

أفضل طريقة لتحديد قساوة الماء الكلية هي باستخدام معايرات التعقيد. والتي تعتمد على أخذ كمية مقاسة بدقة من الماء المدروس ويضاف إليه محلول موقي نشادري (pH= 10). ثم تضاف كمية قليلة من مشعر الأريوكروم الأسرود -Tولندرس آلية طريقة التحليل:

1- قبل بدء المعايرة:

يتفاعل مشعر الأيروكروم الأسود -T (H_3Er) مع أيونات المغنزيوم لإعطاء معقد ذي لون أحمر أرجواني:

$$Mg^{2+} + H_2Er^- \longrightarrow MgE^- + 2H^+$$

2- أثناء المعايرة:

تتم معايرة المزيج السابق بمحلول قياسي من الـ EDTA (H_2Y^{2-}) حيث يتفاعل H_2Y^{2-}مع جميع أيونات الكاليسوم الموجودة في المحلول وفق التفاعلين التالين:

$$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} \longrightarrow CaY^{2-} + 2H^+$$

$$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \longrightarrow MgY^{2-} + 2H^+$$

3- عند نقطة نهاية المعايرة:

هنا يتم تخليص أيونات Mg^{2+}من المعقد المتشكل مابين المشعر وأيون المغنيزيوم ($MgEr^-$) لتشكيل معقد أقوى منه مابين Mg^{2+} والـ EDTA أي المعقد MgY^{2-}، وهنا يظهر اللون الأزرق الذي يمثل لون المشعر الحر:

$$H_2Y^{2-} + MgE^- \qquad MgY^{2-} + H_2E^-$$

أزرق عديم اللون أحمر أرجواني عديم اللون

وبالتالي عند انقلاب اللون يسجل الحجم المستهلك من الـ EDTA ومن ثم تحسب لقساوة بواحدة الـ ppm (ملغ/ ليتر) على هيئة كربونات الكالسريوم. وأحياناً بالدرجة الفرنسية والتي واحدتها هي (ملغ / 100 مل).

كما يمكن حساب القساوة الدائمة للماء، وذلك بالطريقة السابقة نفسها لكن بعد غليان الماء لمدة نصف ساعة وعلى نار هادئة وبلطف، ومن ثم يكمل الحجم بالماء المقطر إلى الحجم الأصلي الذي كان قبل الغليان. ومن ثم يرشح الماء، وتؤخذ كمية منه وتعاير كما في الطريقة السابقة.

وبالتالي يمكن حساب القساوة المؤقتة للماء من حاصل طرح القساوة الدائمة من القساوة الكلية، أي أن:

القساوة الكلية للماء = القساوة الدائمة + القساوة المؤقتة

وبالتالي: القساوة الموقتة = القساوة الكلية – القساوة الدائمة

الفصل الحادي عشر

المبادئ الأساسية في التحليل الوزني

Basic Principles of Gravimetric Analysis

11-1- مقدمة

يعد التحليل الوزني من الطرق المتبعة والهامة في التحليل الكمي لكثير من العناصر والمركبات والتي يصعب أحياناً تقديرها بطرق أخرى. وفي التحليل الوزني يحول العنصر أو المكون المراد تحليله الى مركب نقي وثابت ويجب أن يكون قابلاً للوزن ولهذا السبب يدعى المركب الذي يكون قابلاً للوزن ولهذا السبب يدعى المركب الذي يوزن في نهاية عملية التحليل بالشكل الوزني. فمثلاً يكون أكسيد الكالسيوم CaO هو الشكل الوزني للكالسيوم عند تقدير الكالسيوم في مركب يحتوي عليه

وبما إن قياس الوزن يعتمد في التحليل الوزني لذلك لا بد من دراسة القياسات الوزنية المتنعة فيه.

11-2- القياسات الوزنية

يمكن تقسيم القياسات الوزنية إلى ثلاثة أنواع أساسية وهي:

1- النوع الأول: وهو يمثل القياسات الوزنية التي يتم بموجبها فصل الجزء المطلوب من المادة فصلاً كمياً ثم يتم وزنه.

وأفضل مثال على ذلك تعيين نسبة الرماد في عينة من الفحم الحجري حيث توزن بدقة كمية من عينة الفحم الحجري ولتكن W ثم تحرق في بوتقة حتى تثبت كتلة الرماد المتبقي وليكن وزنه Y وبالتالي يمكن تعيين النسبة المئوية للرماد كما يلي:

وبما أن الوزن المأخوذ من الفحم الحجري هو W غرام بالتالي يقابل 100 % وبما أن كتلة الرماد المتبقي هي Y غرام بالتالي تقابل X % فإن:

$$X\ \% = \frac{Y}{W} \times 100$$

وبالتالي النسبة المئوية للرماد في الفحم الحجري:

$$X\ \% = \frac{\text{كتلة الرماد}}{\text{كتلة العينة}} \times 100$$

2- النوع الثاني: وهو يمثل القياسات الوزنية التي يتم فيها فصل العنصر المراد قياسه فصلاً كاملاً ثم يوزن القسم المتبقي بعد ذلك.

ويعد قياس الرطوبة من القياسات المعروفة لهذا النوع من القياسات.

3- النوع الثالث: يمثل هذا النوع القياسات الوزنية عندما يربط كمياً العنصر المدروس من العينة مع عنصر أو مركب كيميائي، بحيث يمكن فصله ومن ثم وزنه وهو متحد معه حيث ينبغي أن يكون خالياً من الشوائب وهذا النوع من القياسات هو الذي يعمل به غالباً في التحليل الوزني.

ولندرس كيفية حساب نسبة الكبريتات في الفحم الحجري كمثال على هذا النوع من القياسات. لتقدير نسبة الكبريتات في الفحم الحجري يتم عادة أخذ وزنة مقاسة بدقة من الفحم الحجري ولتكن W غ ثم تذوب العينة بشكل كامل وتعالج هذه العينة بكمية كافية من محلول كلوريد الباريوم وبالتالي سوف تترسب جميع أيونات الكبريتات على شكل راسب أبيض من كبريتات الباريوم $BaSO_4$ وليكن وزنه m. وانطلاقاً من وزن الراسب المتشكل يمكن بسهولة تحديد كمية الكبريتات الموجودة في الكمية المأخوذة.

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow BaSO_4$$

96 233`

X m

$$X = \frac{m}{96} \times 233\ g$$

وهي تمثل وزن الكبريتات في العينة.

وبالتالي يمكن حساب النسبة المئوية للكبريتات في العينة بالشكل التالي:

بما أن وزن العينة هي: W غرام تحتوي على X غرام من الكبريتات.

بالتالي: 100 غرام تحتوي على Y غرام من الكبريتات

$$Y\ \% = \frac{X}{W} \times 100$$

وهي تمثل النسبة المئوية اللكبريتات في العينة

وأيضاً يمكن حساب نسبة الكبريت الموجودة في الوزنة المأخوذة كما يلي:

$BaSO_4$	S
233	32
m (وزن كبريتات الباريوم)	(وزن الكبريت)

$$\text{وزن الكبريت} = \frac{32\times m}{233} = \frac{32\times(\text{وزن كبريتات الباريوم})}{233} \qquad (1)$$

حيث الوزن الذري للكبريت هو 32، والوزن الجزيئي لكبريتات الباريوم هو 233غ/مول.

وبالتالي تحسب النسبة المئوية للكبريت في العينة كمايلي:

الوزن المأخوذ من العينة W غرام يقابل 100%

أي أن وزن الكبريت S تقابل X %

$$X\ \% = \frac{\text{وزن الكبريت}}{\text{وزن العينة}} \times 100 \qquad (2)$$

ويمكن أيضاً مباشرة حساب النسبة المئوية للكبريت في العينة السابقة بعد تعويض العلاقة رقم (1) بالعلاقة رقم (2) نجد:

$$X\ \% = \frac{\text{وزن الكبريت الباريوم}}{\text{وزن العينة}} \times \frac{32}{233} \times 100$$

11- 3-العمليات الضرورية في التحليل الوزني:

هناك بعض العمليات الضرورية والتي يجب الانتباه إليها أثناء عملية التحليل الوزني وهي:

اختبار العينة، تجفيف العينة، حل العينة، حرق الراسب، تكليس الراسب، وزن الرماد ومن ثم إجراء العمليات الحسابية، ولندرس كلاً منها على حدة بالتفصيل.

1-اختيار العينة

في التحليل الوزني غالباً ما يتطلب أخذ كمية قليلة من المادة المدروسة والتي لا تتجاوز كميتها في أكثر الأحيان عن (1) غرام تقريباً وفي الوقت نفسه يحصل غالباً في المعامل الكبيرة مثل معامل الأسمنت على مئات بل ألاف الأطنان من هذه المادة، فكيف نأخذ

من ألاف الأطنان غراماً واحداً من المادة ونحن على يقين تام من أن تركيب العينة المأخوذة لا يختلف عن التركيب الوسطي للكمية الكلية، لذلك لابد من التحضير الأولي للعينة قبل وزن كمية منها.

2- تجفيف العينة

بما أن أغلب العينات تكون على شكل مساحيق ناعمة وهي ذات سطح نوعي كبير بالتالي تمتص الرطوبة بشكل كبير، ولذلك يجب التخلص من الرطوبة قبل وزن العينة.

ولتجفيف العينة يتم وضعها في فرن درجة حرارته بحدود ($120\ ^{o}C$) ولمدة ساعة تقريباً ومن ثم تنقل إلى مجفف زجاجي يحوي مادة مجففة مثل كلوريد البوتاسيوم وتترك العينة في المجفف حتى تبرد، وبعد ذلك تحضر المادة لعملية الوزن ويجب أن لا يغيب عن البال أن العينة لا تجفف في حال طلب قياس رطوبتها.

3- وزن العينة

يتم أخذ الوزنة على ميزان الكتروني دقيق وحساس، حيث في أغلب الأحيان توضع الوزنة على زجاجة ساعة وذلك لسهولة الوزن:

4- حل العينة

بعد وزن العينة بدقة تامة يتم إذابة العينة، وفي أغلب الأحيان يكون المحل هو الماء أو الحموض. ولحل العينة بشكل جيد يفضل وضعها في كأس ثم يسكب المحل ويحرك المحلول حتى تمام الانحلال، وفي بعض الأحيان يتم حل العينة بالتسخين اللطيف، حيث لا يجوز غلي المحلول كي لا يضيع قسم منه جراء غليانه، لذلك ينصح في هذه الحالة بأن يغطى الكأس بزجاجة ساعة، وخاصة عندما يرافق عملية الانحلال انطلاق بعض الغازات، والتي تؤدي إلى ضياع قسم من المحلول من جراء التراشق وهو أمر ممكن الحدوث حتى ولو جرت عملية الانحلال دون تسخين. وعند انتهاء عملية الحل يتم شطف زجاجة الساعة جيداً بالمحل المستخدم لإذابة العينة ويضاف إلى العينة.

كما يجب أن لا يغيب عن الذهن بأن عملية الذوبان يجب أن تتم تحت نافذة سحب الغازات وذلك في جميع الحالات التي تتم فيها انطلاق الغازات.

5- الترسيب

إن عملية الترسيب في التحليل الوزني صفة مميزة للقياسات الوزنية من النوع الثالث، والهدف من الترسيب هو أن يحول كمياً العنصر المراد تحليله في المادة المحلة إلى مركب كيميائي معلوم الصيغة. فبمعرفة كتلة الراسب يمكن حساب نسبة العنصر المدروس.

إذا لم يتم الترسيب كلياً كانت وزن الراسب المتشكل أقل من قيمتها الحقيقية مما يؤدي ذلك إلى انخفاض في قيمة نتيجة التحليل.

6- تهضيم الراسب

تتم عملية تهضيم الراسب بأن يسخن المحلول إلى ماقبل الغليان على حمام مائي أو حمام بخاري لمدة من الزمن، والهدف من هذه العملية هو الحصول على راسب يسهل ترشيحه ويتمتع بنقاوة عالية. حيث لتسهيل عملية الترشيح يجب أن تكون أبعاد الراسب كبيرة، ولهذا عندما تكون بلورات الراسب ناعمة ودقيقة فإنها قد تغلق مسامات ورقة الترشيح وبالتالي تصبح عملية الترشيح صعبة وتستغرق وقتاً طويلاً وهذا مايجعل من عملية التهضيم بأنها مرحلة هامة من مراحل التحليل الوزني.

7- فصل الراسب عن المحلول

إن محلول الراسب يحوي على الكمية الفائضة من الأيونات المرسبة مع المواد التي تكون قد أضيفت بهدف التسريع من الترسيب، لذلك يفصل الراسب عن المحلول بترشيحه باستخدام أوراق ترشيح عديمة الرماد Ashless وهناك أنواع من ورق الترشيح المستعملة والتي قسمت تبعاً لسماحها بمرور الراسب وحسب معيار whatman لأوراق الترشيح تعطى لها الأرقام التالية:

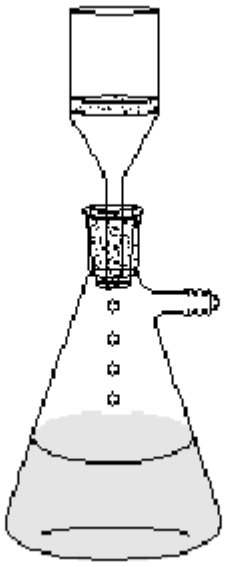
No.40. مخصصة من أجل الرواسب ذات البنية البلورية.

No.41. مخصصة من أجل الرواسب الجيلاتينية.

No.42. مخصصة من أجل الرواسب الدقيقة جداً.

وهذه الأنواع من أوراق الترشيح تتميز بأنها تعطي الحد الأدنى من الرماد. ولإجراء الترشيح بشكل جيد يجب أن يترك الراسب بعد تهضيمه لفترة من الزمن حتى يرقد وينفصل الراسب عن المحلول.

ويتم أحياناً استخدام الترشيح تحت ضغط منخفض وذلك للتسريع من عملية الترشيح. ولهذا الغرض تستخدم أقماع ترشيح، منها قمع ترشيح غوش وقمع الترشيح ذو القرص الزجاجي المسامي وقمع الترشيح ذو قرص السيليكا المسامي والشكل رقم (1) يوضح الشكل العام لهذه الأقماع، والهدف من الفتحة الجانبية في الأرلينة هي لكي توصل مضخة التخلية لتخفيض الضغط.



الشكل (1) قمع الترشيح (قمع غوش)

8-غسل الراسب

بعد إجراء عملية الترشيح يلجأ غالباً إلى غسل الراسب بمحل مناسب، حيث يضاف على دفعات حجم محدد منه وبذلك تتوزع المواد الغريبة المتبقية مع الراسب في أرجاء سائل الغسل وبالتالي تنفصل معه.

ومن هنا تكمن أهمية طريقة الغسل بحيث يجب إضافة سائل الغسل إلى الراسب الموجود على المرشح والانتظار حتى تترشح الكمية المضافة بأكملها ومن ثم يغسل الراسب بدفعة جديدة من سائل الغسل مرة ثانية.

الهدف من عملية الغسيل هي التخلص من بعض المواد الغريبة العالقة مع الراسب أو من المواد الممتزة على سطح الراسب كالأيونات الفائضة في المحلول ويستعمل بشكل كبير الماء كسائل غسيل لكثير من المركبات المدروسة في التحليل الوزني.

9-التجفيف

يتم تجفيف الراسب للتخلص من الرطوبة الموجودة معه ، ويتم التجفيف عادة في فرن كهربائي درجة حرارته بحدود ($110\ ^oC$) ولمدة لا تقل عن ساعة. وأحياناً في الكثير من التجارب يتم تجفيف الراسب بتركه في الخزانة المخصصة لذلك إلى اليوم التالي إذا تم إيقاف العمل وتأجيله إلى يوم أخر.

10–حرق الراسب وتكليسه

بما أن الراسب المتشكل يجب أن يمتلك تركيباً محدداً لذلك يجب دائماً أن يحول إلى صيغة كيميائية ثابتة وبالتالي يجب أولاَ حرق الراسب مع ورقة الترشيح بعد وضعها في جفنة من البورسلان النظيفة والموزونة بدقة، من ثم تسخين الجفنة على نار هادئة قي بادئ الأمر حتى تتقلب ورقة الترشيح إلى قطعة سوداء من الكربون. إذا اشتعل أي لهب في ورقة الترشيح يجب إطفاؤه لأن الكربون الذي تحويه قد يرجع قسماً من الراسب. بعد عملية الحرق هذه تؤخذ الجفنة بما تحتويه وتوضع في فرن درجة حرارته بحدود ($800\ ^oC$) (وذلك حسب طبيعة الراسب) ولمدة ساعة ونصف تقريباً، وذلك بغية تكليسه من ثم توضع البوتقة في المجفف الزجاجي لكي تبرد.

حيث إن لم توضع العينة ضمن المجفف الزجاجي بالتالي سوف تمتص الرطوبة خاصة أنها تمتلك جزيئات ناعمة مما يؤدي إلى امتصاص الرطوبة بشكل كبير جداً. لهذا السبب يحتوي المجفف الزجاجي في جزئه السفلي على مادة مجففة، لاحظ الشكل (2) الذي يوضح ذلك كما يستخدم غالباً كلوريد الكالسيوم كمادة مجففة نتيجة رخص ثمنه وإمكانية التعامل معه بسهولة. أما في الجزء العلوي من المجفف يوضع الراسب المرمد، ويفضل مابين الجزئين العلوي والسفلي ضمن المجفف الزجاجي شبك معدني أو قرص صفيحي من البورسلان ذو فتحات.

الشكل (2) المجفف الزجاج

11- وزن الرماد

بعد أن تبرد البوتقة أو الجفنة يتم وزنها بشكل دقيق وعلى ميزان حساس بما تحتويه من رماد.

حيث يحسب وزن الرماد من ناتج البوتقة وهي فارغة من وزنها وهي تحتوي على الرماد

ويجب الانتباه أحياناً إلى الجفنة البورسلانية بأن لا تكون قد كسر منها قسم ضئيل نتيجة عدم الانتباه من تغيرات درجة الحرارة المفاجئة أو إن تم سكب عليها أو تم مسها بسائل ما مما يؤدي إلى أخطاء في الوزن وهذا ما يؤدي إلى الحصول على نتيجة تحليل خاطئة .ولهذا غالباً ما يلجا إلى وزن البوتقة مع العينة بعد عملية الترميد ومن ثم يطرح الرماد جانباً ومن ثم توزن وهي فارغة ومن ثم يطرح الوزن القائم لمعرفة وزن الرماد .وفي هذه الحالة يكون قد تم التخلص من أي فقدان بوزن البوتقة أو الجفنة .

12-حساب النتائج

جرت العادة في حسابات نتائج التحليل الوزني بأن تحسب كمية العنصر المدروس كنسبة مئوية وذلك بضرب وزن الراسب المتشكل بعد الترميد بعامل يدعى عامل التحويل الوزني ويقسم على وزن العينة الموزونة المأخوذة .

ويحسب عامل التحويل الوزني من الوزن الجزيئي للراسب المتشكل ومن الوزن الذري للعنصر المدروس ولتوضيح . طريقة التحليل الوزني ، وذلك باستخدام محلول من نترات الفضة لترسيبه على شكل كلوريد الفضة والمطلوب :

والمثال التالي يوضح كيف يمكن حساب النسبة المئوية للكلوريد في العينة:

بما أن الشكل الوزني هو كلوريد الفضة :

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl$$

بما أن كلوريد الفضة AgCl يحتوي على ذرة واحدة من Cl– فإن :

$\frac{Cl^-}{35.5}$	$\frac{AgCl}{143.5}$
X	وزن الراسب (AgCl)

وبالتالي النسبة المئوية للكلوريد في العينة هي :

$$Cl^{-}\% = \frac{\text{وزن الكلوريد}}{\text{وزن العينة}} \times 100 \qquad (4)$$

وبتعويض العلاقة (3) في العلاقة (4) نجد:

$$Cl^{-}\ \% = \frac{\text{وزن الراسب}}{\text{وزن العينة}} \times \frac{35,5}{143,5} \times 100$$

$$Cl^{-}\ \% = \frac{\text{وزن الراسب}}{\text{وزن العينة}} \times 24737$$

ويطلق على الرقم 24,737 يعامل التحويل الوزني للكلوريد في راسب كلوريد الفضة .

وبشكل عام لمعرفة النسبة المئوية للعنصر المدروس نطبق العلاقة التالية :

$$M\ \% = \frac{\text{وزن الراسب}}{\text{وزن العينة}} \times \text{عامل التحويل الوزني}$$