

تقنية مختبرات كيميائية

أساسيات الكيمياء التحليلية

١٦١ كيم



الحمد لله وحده، والصلاة والسلام على من لا نبي بعده، محمد وعلى آله وصحبه، وبعد:

تسعى المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني لتأهيل الكوادر الوطنية المدربة القادرة على شغل الوظائف التقنية والفنية والمهنية المتوفرة في سوق العمل، ويأتي هذا الاهتمام نتيجة للتوجهات السديدة من لدن قادة هذا الوطن التي تصب في مجملها نحو إيجاد وطن متكامل يعتمد ذاتياً على موارده وعلى قوة شبابه المسلح بالعلم والإيمان من أجل الاستمرار قدماً في دفع عجلة التقدم التتموي: لتصل بعون الله تعالى لمصاف الدول المتقدمة صناعياً.

وقد خطت الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج خطوة إيجابية تتفق مع التجارب الدولية المتقدمة في بناء البرامج التدريبية، وفق أساليب علمية حديثة تحاكي متطلبات سوق العمل بكافة تخصصاته لتلبي متطلباته، وقد تمثلت هذه الخطوة في مشروع إعداد المعايير المهنية الوطنية الذي يمثل الركيزة الأساسية في بناء البرامج التدريبية، إذ تعتمد المعايير في بنائها على تشكيل لجان تخصصية تمثل سوق العمل والمؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني بحيث تتوافق الرؤية العلمية مع الواقع العملي الذي تفرضه متطلبات سوق العمل، لتخرج هذه اللجان في النهاية بنظرة متكاملة لبرنامج تدريبي أكثر التصاقاً بسوق العمل، وأكثر واقعية في تحقيق متطلباته الأساسية.

وتتناول هذه الحقيبة التدريبية " أساسيات الكيمياء التحليلية " لمتدربي قسم " تقنية مختبرات كيميائية " للكليات التقنية موضوعات حيوية تتناول كيفية اكتساب المهارات اللازمة لهذا التخصص.

والإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج وهي تضع بين يديك هذه الحقيبة التدريبية تأمل من الله عز وجل أن تسهم بشكل مباشر في تأصيل المهارات الضرورية اللازمة، بأسلوب مبسط يخلو من التعقيد، وبالاستعانة بالتطبيقات والأشكال التي تدعم عملية اكتساب هذه المهارات.

والله نسأل أن يوفق القائمين على إعدادها والمستفيدين منها لما يحبه ويرضاه: إنه سميع مجيب الدعاء.

الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

يستخدم و يستهلك الإنسان في حياته اليومية كمية كبيرة من المواد الكيميائية، و يهدف التحليل الكيميائي إلى تحديد هذه المواد كميًا و كيميائيًا. و يطبق التحليل الكيميائي في مجالات متعددة و منها: الزراعة، صناعة الأدوية، تلوث البيئة، صناعات الحديد و الصلب و الزجاج و الخزفيات و الأسمت، الصناعات التعدينية و المناجم، صناعات البترول و تكريره و البتروكيماويات، علوم الأرض، الطب الشرعي.... الخ.

بالرغم من تقدم طرق التحليل الآلي على الطرق التقليدية بسبب سرعتها و قدرتها على قياس تراكيز ضئيلة جداً (جزء في المليون و جزء في البليون)، إلا أن الحاجة لا زالت إلى استخدام التحليل التقليدي في حالات عديدة و منها معايرة طرق التحليل الآلي الجديدة و ذلك بمقارنتها بطريقة قياسية كلاسيكية، نجد أن الطرق التقليدية تتمتع بمصداقية عالية، كما تستخدم هذه الطرق في معايرة أجهزة التحليل الآلي. و في بعض الحالات يفضل استخدام الطرق التقليدية بدلا من الطرق الآلية مثلا في حالة كون تركيز المادة المراد تقديرها عالياً جداً و التي يمكن أن ينتج عند قياسها أخطاء بسبب تخفيف العينة. و الهدف الرئيسي من هذه الحقبة هو وصف أساسيات الكيمياء التحليلية، و بعد الانتهاء من هذه الحقبة يكون الطالب قادرا على:

تطبيق الطرق التقليدية للتحليل الكيميائي لتقدير المادة كميًا، حساب نسبة المادة المراد تقديرها بالطرق الصحيحة، و كذلك القدرة على شرح ميكانيكية التفاعلات مستندا على الأسس النظرية.

تطبيق طرق التحليل النوعي لمعرفة مما تحتويه العينة من شقوق قاعدية و حامضية و القدرة على وصف ميكانيكية التفاعلات الخاصة بهذا النوع من التحليل. تحتوي حقبة أساسيات الكيمياء التحليلية على أربع وحدات تدريجية و هي:

١. عمليات التحليل الكيميائي: تتناول هذه الوحدة مفهوم التحليل الكيميائي و خطواته.
٢. التحليل الحجمي: و تأتي هذه الوحدة لتصف مبادئ المعايرة و الأسس النظرية لأنواع المعايرات و تطبيقاتها في الحياة العملية (معايرات الأحماض و القواعد، الترسيب، الأكسدة و الاختزال و المعايرات التي تتضمن تكوين مركبات معقدة).
٣. التحليل الوزني: تصف هذه الوحدة خطوات التحليل الوزني و الحسابات الخاصة به.
٤. الأسس النظرية للتحليل النوعي: نتطرق في هذه الوحدة إلى مبادئ التحليل النوعي النظرية حتى يستطيع الطالب أن يصف ميكانيكية التفاعلات التي يقوم بها.



المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

أساسيات الكيمياء التحليلية

عمليات التحليل الكيميائي

عمليات التحليل الكيميائي

الجدارة:

أن يكون الطالب قادرا على تعريف التحليل الكيميائي وأقسامه، وكذلك وصف عمليات التحليل الكيميائي.

الأهداف:

- عندما تكتمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:
١. تعريف التحليل الكيميائي و تقسيمه إلى أنواعه.
 ٢. وصف كل خطوة من عمليات التحليل الكمي الكيميائي.

الوقت المتوقع:

٤ ساعات.

متطلبات الجدارة:

معرفة ما سبق دراسته في "جميع الحقائق السابقة".

أ. مقدمة:

تشمل هذه الوحدة مدخلاً للتحليل الكيميائي يستطيع الطالب من خلالها (١) تعريف التحليل الكيميائي و تفرعاته ، (٢) وصف عمليات التحليل الكمي الكيميائي و تطبيق خطواتها المتعددة في تحليل المادة كيميا و هي: تحديد المشكلة ، أخذ العينة ، تحضير العينة ، فصل المتداخلات ، القياسات والحسابات و محتوى التقارير.

ب. التحليل الكيميائي وأنواعه:

يمكن تقسيم التحليل الكيميائي إلى نوعين أساسيين هما التحليل النوعي و التحليل الكمي.

٢ - ١ التحليل النوعي Qualitative Analysis:

الغرض من التحليل النوعي Qualitative analysis هو الكشف عن أي مادة (عناصر كيميائية ، أملاح بسيطة أو خليط من عدة مواد) في العينة المحللة. و ينقسم هذا النوع من التحليل إلى فرعين رئيسيين:

١. التحليل النوعي للمركبات غير العضوية: في هذا النوع يُكشف عن وجود أو عدم وجود كاتيونات أو أنيونات لأملاح بسيطة أو خليط من الأملاح (مثلا في سبيكة أو مركب كيميائي). و يعتمد هذا النوع من التحليل على التفاعل الكيميائي و كذلك على اختبارات اللهب.

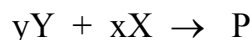
٢. تحليل المركبات العضوية: و هنا يتم الكشف عن الكربون و الهاليدات و الكبريت والنيتروجين ، ... الخ. كما يهدف إلى التعرف على الجزيئات أو المركبات العضوية الموجودة في العينة.

٢ - ٢ التحليل الكمي Quantitative Analysis:

يختص التحليل الكمي Quantitative analysis بتقدير نسبة المادة المراد تقديرها في العينة ، و ينقسم إلى نوعين: التحليل الكمي الكيميائي Quantitative chemical analysis و التحليل الكمي الآلي Quantitative instrumental analysis.

٢-٢-١ التحليل الكمي الكيميائي Quantitative Chemical Analysis :

يعتمد هذا النوع من التحليل على التفاعل الكيميائي التالي:



حيث Y هي المادة المعلومة التركيز و المسماة بالكاشف Reagent ، X هي المادة المجهولة التركيز والمراد تقديرها ، و P الناتج.

- فإذا تم تقدير تركيز X مستخدماً حجم الكاشف (عند نقطة النهاية) و تركيزه و حجم المجهول فنسمي هذا النوع من التحاليل بالتحليل الحجمي Volumetric analysis .
- و إذا كانت دالة التحليل هي الوزن أي يتم تقدير نسبته X في الصيغة الموزونة للناتج P ، فإننا نكون في مجال التحليل الوزني Gravimetric .

و يلاحظ أن التحليل الكمي الكيميائي يعتمد على أدوات بسيطة مثل السحاحة و الميزان الحساس و بالتالي لا يعتمد على أجهزة معقدة. و تسمى طرق التحليل الكمي الكيميائي بالطرق التقليدية أو الكلاسيكية.

٢-٢-٢ التحليل الكمي الآلي Quantitative Instrumental Analysis :

يعتمد هذا النوع من التحليل على الصفات الطبيعية Physical Properties للمادة (مثل الامتصاص و الانبعاث) بحيث غالباً ما لا يستخدم أي تفاعل كيميائي. على سبيل المثال: تقدير الرصاص في الماء عن طريق الامتصاص الذري للطيف Atomic Absorption Spectrometry .
أحياناً تستعمل الطرق الطبيعية الكيميائية Physico-chemical Methods ، مثل تقدير الكروم الموجود على شكل Cr^{3+} في كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 و ذلك بأكسدة هذا الأخير إلى أيون الكرومات.

و بعكس الطرق التقليدية، يعتمد التحليل الكمي الآلي على أجهزة أكثر تعقيداً بهدف تقدير الصفات الطبيعية للمادة المراد تقديرها بدقة و حساسية عالية ، و تظهر قدرة هذه الطرق في تقدير المواد ذات تراكيز صغيرة جداً.

٣. عمليات التحليل الكيميائي:

تحتوي عمليات التحليل الكمي على خطوات و عمليات متعددة يمكن ترتيبها كالآتي:

١. تحديد المشكلة.
٢. أخذ العينة.
٣. تحضير العينة.
٤. فصل المتداخلات.
٥. القياسات.
٦. الحسابات و التقارير.

٣. ١ تحديد المشكلة Defining the problem:

عند تحديد المشكلة في التحليل الكمي يجب على المحلل الكيميائي أن يجيب على متطلبات

كل خطوة من الخطوات التالية:

١. قبل تصميم عملية التحليل، يجب على المحلل معرفة نوع العينة و المعلومات المطلوبة منه.
٢. طريقة التحليل ستعتمد على المعلومات المطلوبة من المحلل:
 - أ. طريقة أخذ العينة.
 - ب. وزن العينة.
 - ت. دقة طريقة التحليل.
 - ث. مصداقية طريقة التحليل.

٣. بعد التعرف على متطلبات التحليل، طريقة التحليل ستعتمد على عدة عوامل:

- أ. خبرة المحلل.
- ب. الأجهزة المتوفرة.
- ت. الدقة و المصداقية المطلوبة.
- ث. الميزانية المتوفرة.
- ج. مدة التحليل المتوفرة.

٢.٣ أخذ العينة Sampling:

العينة المطلوبة هنا هي العينة المعبرة التي تمثل تمام التمثيل لنفس مكونات الكمية الكلية Bulk Material. ويكون الحصول على مثل هذه العينة سهلاً بالنسبة إلى المواد المتجانسة Homogeneous كالماء و النفط و الهواء و الدم و تزداد الصعوبة كلما قل التجانس Heterogeneous للكمية الكلية (صخور، تربة...).

و سنتطرق هنا إلى طرق أخذ عينات الماء و التربة.

١.٢.٣ أخذ عينات الماء Water sampling:

نوع العبوة المستخدمة لجمع عينات الماء يختلف حسب طبيعة المادة المراد تقديرها.

- لتقدير المكونات العضوية (مثل الدهون ، الزيوت ، المذيبات ، ...) : تؤخذ العينة في عبوة من الزجاج القوي (مثل البيريكس Pyrex) تم وضعها في فرن حرق عند درجة 450 درجة مئوية قبل عملية أخذ العينة بـ 24 ساعة.

- تقدير المكونات غير العضوية: تؤخذ العينة في عبوة من البولييمر مثل PTFE polytetrafluoroethylene.

و يجب ترشيح العينة أثناء أو مباشرة بعد أخذها و ذلك لمنع امتصاص العناصر المذابة من قبل المواد المعلقة (أقل من 45 ميكرون). كما يجب حفظ العينة في حالة عدم تحليلها ، كما يلي:

- تحفظ العينة عند درجة حرارة 4 درجة مئوية لمنع تبخر أو التحلل البيولوجي Biodegradation. للمكونات المراد تحليلها.

- في حالة تحليل الكاتيونات ، يضاف حمض النيتريك النقي مباشرة بعد عملية الترشيح حتى يصبح الأس الهيدروجيني يساوي (pH = 2) و ذلك لمنع ترسب الكاتيونات على جدران العبوة.

٢.٢.٣ أخذ عينات التربة Soil sampling:

لجمع عينات من التربة تستخدم البريمة حتى عمق المحراث (30 سم تقريباً) و أقل عمق (10 سم) وللعديد من الأغراض يتم جمع عينة مكونه من (1 - 2 كجم) كأقل كمية مطلوبة بحيث تكون كافية لتوفير نصف كيلوجرام كعينة جافة. ويجب حفظ العينات في أكياس من البولي إيثيلين Polyethylene قبل أخذها للمختبر للتجفيف والمعالجة.

٣ - ٣ تحضير العينة Sample preparation:

١. التجفيف Drying و الوزن Weighing: يتم التجفيف في فرن تجفيف عند درجة 100 إلى 110 درجة مئوية لمدة 1.2 ساعة و مباشرة بعد ذلك تترك العينة لكي تبرد في مجفّف Dessicator. توزن العينة المجففة بدقة مستخدماً ميزاناً حساساً.

٢. حرق العينة Sample ashing:

في حالة تقدير مكونات غير عضوية في المواد العضوية (عينة عضوية) ، يتم التخلص من المكونات العضوية (غير المرغوب فيها) بطريقتين:

- التجفيف الجاف Dry ashing: هنا تحرق العينة عند درجة حرارة تتراوح بين 400 و 700 درجة مئوية لمدة 24 ساعة.

- التجفيف الرطب Wet ashing: هنا تحرق العينة بتسخينها في أحماض مؤكسدة مثل حمض النيتريك Nitric acid ، حمض الكبريتيك Sulfuric ، حمض البيروكلوريك ، أو خليط من الأحماض.

٣. إذابة العينة Sample dissolution:

- استخدام المذيب المناسب بشكل مباشر: من أهم المذيبات الماء الذي يُذيبُ مركبات غير عضوية كثيرة إلى جانب عدد كبير من المركبات العضوية. فإن لم تذب العينة في الماء و كانت مركبة من مادة عضوية فنجرب المذيبات العضوية مثل الكحولات و الكيتونات. و إذا كانت المواد المكونة للعينة غير عضوية فنستخدم الأحماض المعدنية بشكل انفرادي أو على شكل خليط مثل الماء الملكي (HCl-HNO₃; 1:3) Aqua Regia.

- الصهر مع مركبات كيميائية ثم الإذابة في المذيب المناسب: و عند فشل جميع المحاولات الممكنة لإذابة العينة الغير عضوية، تصهر العينة مع المركب في فرن حرق عند درجات حرارة عالية.

(a) إذا كانت المواد غير العضوية ذات طبيعة

قاعدية يستخدم مثلاً بيروكبريتات

البوتاسيوم $K_2S_2O_5$.

(b) إذا كانت المواد غير العضوية ذات طبيعة

حامضية يستخدم مثلاً كربونات الصوديوم

Na_2CO_3 .

(c) إذا كانت المواد غير العضوية صعبة الذوبان

يستعمل مثلاً فوق أكسيد الصوديوم

Na_2O_2 .

يذاب نواتج عملية الصهر بعد تبريده في محلول مائي أو محلول حمضي مخفف.

٣-٤ فصل المتداخلات Eliminating interferences:

يشمل المتداخل أي مادة غريبة يمكن أن تمنع التقدير المباشر للمكون المطلوب و يمكن تعريف

عملية فصل المتداخلات بأنه فصل المكونات التي تتداخل مع المادة المراد تقديرها و تستخدم عدة طرق

لفصلها:

١. ترسيب المتداخل أو المكون المطلوب ترسيباً كيمياً بواسطة كاشف كيميائي أو بطريقة

الترسيب الكهربائي Electrodeposition.

٢. طرق الفصل الكروماتوجرافية Chromatography مثل التبادل الأيوني Ion Exchange

أو بطرق الاستخلاص Extraction.

٣. الحجب الكيميائي Masking.

٣-٥ القياسات Measurements:

اختيار طريقة التحليل يعتمد على خبرة المحلل الكيميائي و هناك عدة عوامل تؤثر على اختيار طريقة

القياس المناسبة:

١. السرعة.

٢. الدقة و المصدقية.

٣. سهولة الطريقة.

٤. عدد العينات: فإذا كان عدد العينات المطلوب تحليلها كبيراً فإننا نضطر لاستخدام

طرق آلية Automatic methods.

٦-٣ الحسابات والتقارير Calculations and reporting data:

بعد الانتهاء من القياسات للمادة المراد تقديرها Analyte ، تحسب نسبة هذه المادة في العينة ويمكن التعبير عن نسبتها بطريقة مطلقة Absolute method أو بطريقة نسبية Relative method. تعتبر الطريقة النسبية هي الأكثر استخداماً مثل النسبة المئوية percent أو الجزء في المليون Parts per million.

في حالة استخدام تحاليل مزدوجة (ثلاثة أو أكثر) Replicate analyses يجب توضيح الدقة في التقرير مثلاً على شكل انحراف معياري Standard deviation مع المعدل Mean. وأهمية الدقة تكمن في إعطاء نسبة الخطأ في نتائج المحلل. وعلى المحلل أن يُقيّم نتائجهم ويقرر هل الخطأ راجع لسبب عشوائي Random error أو خطأ منتظم Determinate error.

امتحان ذاتي

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي.

١. فرق بين الحرق الجاف و الحرق الرطب.
٢. فرق بين التحليل النوعي و التحليل الكيميائي.
٣. اشرح طريقة أخذ عينة من الماء.
٤. ما هو الهدف من استخدام تحاليل مزدوجة.
٥. اذكر العوامل التي تؤثر على اختيار طريقة القياس.
٦. اذكر مكونات الماء الملكي و نسبة كل منها.

إجابة الامتحان الذاتي

١. تحرق العينة في حالة تقدير عناصر غير عضوية في مادة عضوية و يمكن التخلص من المواد العضوية بحرقها في فرن حرق (الحرق الجاف) أو تسخينها في أحماض مؤكسدة (الحرق الرطب).
٢. الهدف من التحليل النوعي هو معرفة مكونات العينة أما التحليل الكمي فيستخدم لتقدير نسبة هذه المكونات.
٣. طريقة أخذ عينة من الماء:
 - تقدير المكونات العضوية (مثل الدهون ، الزيوت ، المذيبات ، ...): تؤخذ العينة في عبوة من الزجاج القوي (مثل البيريكس Pyrex) تم وضعها في فرن حرق عند درجة 450 درجة مئوية قبل عملية أخذ العينة بـ 24 ساعة.
 - تقدير المكونات غير العضوية: تؤخذ العينة في عبوة من البولييمر مثل PTFE polytetrafluoroethylene.
- يجب ترشيح العينة أثناء أو مباشرة بعد أخذها و هذا لمنع امتصاص العناصر المذابة من طرف المواد المعلقة (أقل من 45 ميكرون). كما يجب حفظ العينة في حالة عدم تحليلها ، كما يلي:
 - يحتفظ بالعينة عند درجة 4 درجة مئوية لمنع تبخر أو التحلل البيولوجي (biodegradation).
 - للمكونات المراد تحليلها.
 - في حالة تحليل الكاتيونات ، يضاف حمض النيتريك النقي مباشرة بعد عملية الترشيح حتى يصبح الأس الهيدروجيني يساوي (pH = 2) و ذلك لمنع ترسب الكاتيونات على جدران العبوة.
٤. الهدف من إجراء تحاليل مزدوجة هو قياس دقة التحليل.
٥. العوامل التي تؤثر على اختيار طريقة القياس هي: سرعة طريقة التحليل ، الدقة و المصدقة ، الوقت المتوفر للتحليل ، عدد العينات.
٦. يتكون الماء الملكي من خليط من حمض الهيدروكلوريك و حمض النيتريك بنسبة ٣:١ على التوالي.

المراجع:

١. إبراهيم زامل الزامل ، محمد عبد العزيز الحجاجي ، سعد عبد العزيز الطمرة و محمود محمد بان:
الكيمياء التحليلية (التحليل الحجمي و التحليل الوزني) ، الطبعة الثالثة ، دار الخريجي للنشر و التوزيع ،
١٤١٩ هـ.

2. G.D Christian: Analytical Chemistry, 5th edition, John Wiley & Sons, Inc, International edition, 1994.

3. G.H. Jeffrey, J. Bassett, J. Mendham, R.C. Denney: Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, 5th edition, Longman Scientific & Technical, 1989.

4. D.A. Skoog, D.M. West and F.J. Holler, Analytical Chemistry – An Introduction, Saunders College Publishing 6th edition, International edition, 1994. □

فهرس

الوحدة الأولى : عمليات التحليل الكيميائي

٢	١. مقدمة
٢	٢. التحليل الكيميائي و أنواعه
٢	٢. ١ التحليل النوعي
٢	٢. ٢ التحليل الكمي
٣	٢. ٢. ١ التحليل الكمي الكيميائي
٣	٢. ٢. ٢ التحليل الكمي الآلي
٤	٣. عمليات التحليل الكيميائي
٤	٣. ١ تحديد المشكلة
٥	٣. ٢ أخذ العينة
٥	٣. ٢. ١ أخذ عينات الماء
٥	٣. ٢. ٢ أخذ عينات التربة
٦	٣. ٣ تحضير العينة
٧	٣. ٤ فصل المتداخلات
٧	٣. ٥ القياسات
٨	٣. ٦ الحسابات و التقارير
٩	امتحان ذاتي
١٠	إجابة الامتحان الذاتي
١	المراجع



المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

أساسيات الكيمياء التحليلية

التحليل الحجمي

التحليل الحجمي

٢

الجدارة:

أن يكون الطالب قادرا على وصف الأسس النظرية لكل أنواع معايير التحليل الحجمي (معايير الأحماض والقواعد ، الترسيب ، الأكسدة والاختزال ، المركبات التي تتضمن تكوين مركبات معقدة).

الأهداف:

عندما تكتمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:

١. وصف مبادئ المعايرة و متطلباتها و تقسيم معايير التحليل الحجمي إلى أنواعها.
٢. وصف الأسس النظرية لكل أنواع المعايرات.
٣. تطبيق حسابات المعايرة بالطرق الصحيحة لحساب تركيز المادة المراد تقديرها في كل أنواع المعايرات.
٤. التمييز بين الطرق المباشرة و غير المباشرة في معايرات اليود و المركبات المعقدة.
٥. تعريف الأدلة الخاصة لكل أنواع المعايرات و وصف ميكانيكية عملها.

الوقت المتوقع:

٤ ساعات.

متطلبات الجدارة:

معرفة ما سبق دراسته في " جميع الحقائق السابقة".

الفصل الأول:

مدخل إلى التحليل الحجمي

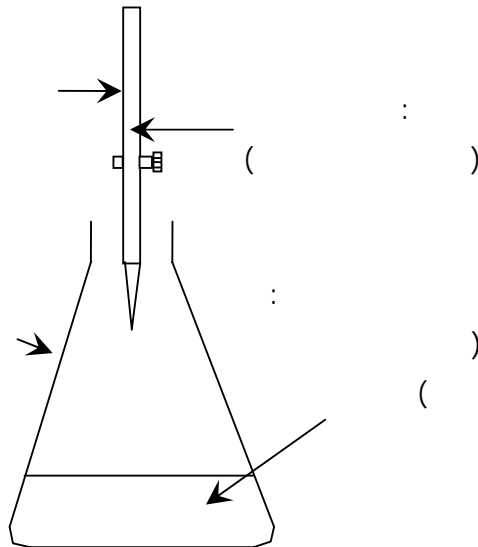
Volumetric Analysis - An Introduction

أ. مقدمة:

في هذا النوع من التحاليل تستخدم أحجام المحاليل لمعرفة تركيز أحد المواد الداخلة في التفاعل، أو بصورة أدق: استعمال حجم معين من محلول معلوم التركيز (محلول قياسي و يعرف كذلك بالكاشف) لإيجاد تركيز المادة المراد معايرتها و المجهولة التركيز (الشكل ١). وعليه مطلوب في مثل هذه العمليات:

معرفة أحجام المحاليل المتفاعلة بدقة.

معرفة تركيز أحد المواد الداخلة في معادلة التفاعل.



الشكل ١: طريقة التحليل الحجمي

ب. نقطة النهاية End point ونقطة التكافؤ Equivalence point:

١ - ٢ نقطة النهاية End point:

هي النقطة أو اللحظة التي يظهر عندها تغير مرئي في المحلول في ورق المعايرة دليلاً على نهاية التفاعل بين المحلولين ويستعمل الدليل لتحديد نقطة النهاية. وهناك عدة طرق منها:

١. تغير أحد ألوان المتفاعلين (دليل ذاتي).

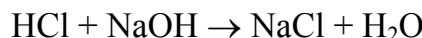
استخدام دليل كيميائي يتغير لونه عند نقطة النهاية.

استخدام جهاز خاص مثل جهاز قياس الرقم الهيدروجيني pH-meter.

٢ - ٢ نقطة التكافؤ Equivalence point:

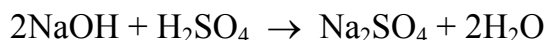
تعرف نقطة التكافؤ بأنها اللحظة التي يكون عندها التفاعل كاملاً و اتحاديًا Stoichiometric بين الكاشف و المجهول.

مثال ١: في حالة معايرة محلول مجهول التركيز من حمض الهيدروكلوريك بواسطة محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم:



في هذا المثال نقطة التكافؤ تحدث عند استهلاك كل حمض الهيدروكلوريك ، أي بعبارة أخرى كل مولات HCl تكون قد تفاعلت مع نفس عدد المولات من NaOH (لأن نسبة التفاعل 1:1).

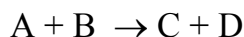
مثال ٢: في حالة معايرة محلول مجهول التركيز من حمض الكبريتيك بواسطة محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم:



في هذا المثال نقطة التكافؤ تحدث عند استهلاك كل حمض الكبريتيك ، أي بعبارة أخرى كل مولات H₂SO₄ تكون قد تفاعلت مع عدد مولات من NaOH مقداره ضعف عدد مولات الحمض (لأن نسبة التفاعل هنا هي 2:1).

ج. متطلبات المعايرة:

١. أن يكون التفاعل بين المحلولين بسيطاً ويمكن تمثيله بمعادلة كيميائية موزونة.
٢. يجب أن يكون التفاعل سريعاً.
٣. أن يكون من الممكن الاستدلال علي لحظة انتهاء التفاعل (نقطة النهاية).
٤. عدم ظهور تفاعلات جانبية.
٥. يجب أن يكون التفاعل كمي بحيث يكون توازن التفاعل متجهاً باتجاه أقصى اليمين:

**د. المحاليل القياسية Standard solutions:**

المحلول القياسي هو محلول الكاشف المعلوم التركيز و تنقسم المحاليل القياسية إلى نوعين:

١. مادة قياسية أولية Primary standard.
 ٢. مادة قاسية ثانوية Secondary standard.
- ٤ - ١ المادة القياسية الأولية Primary standard:
- هي المادة التي يعد محلولها بالوزن المباشر للمادة نفسها ثم إذابتها في محلول معلوم من المذيب.

٤ - ١ - ١ الشروط الواجب توافرها للمادة القياسية الأولية

١. تكون ذات درجة عالية من النقاء.
٢. أن تكون مستقرة غير متأثرة بالهواء الجوي .
٣. أن تكون قادرة على التفاعل كميّاً مع المادة المراد تقديرها.
٤. قابلة للذوبان في المذيبات المختلفة.
٥. أن تكون سهلة التجفيف والوزن.
٦. أن تكون ذات وزن جزيئي كبير لتقليل نسبة الخطأ في عملية الوزن.

٤ - ١ - ٢ أمثله للمواد القياسية الأولية:

١. أمثلة لمواد قياسية أولية قاعدية:
- أ. كربونات الصوديوم Sodium carbonate, Na₂CO₃.

ب. رباعي بورات الصوديوم (البوراكس) Sodium tetraborate, borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

أمثلة لمواد قياسية أولية حامضية:

أ. حامض الأوكساليك $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Oxalic acid.

ب. حامض البنزويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

ت. فتالات البوتاسيوم الحمضية $\text{KH}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$, Potassium acid phthalate.

٤ - ٢ المادة القياسية الثانوية Secondary standard:

في حالة عدم توفر مادة أولية نقية لمركب الكاشف يُلجأ إلى تحضير محلول ذي تركيز تقريبي باستخدام مادة غير أولية لمركب الكاشف (مادة ثانوية) ومن ثم يتم إيجاد التركيز الحقيقي لذلك المحلول عن طريق معايرته بواسطة محلول قياسي أولي وتسمى هذه العملية بالتقييس Standardization. فمثلا عند تحضير محلول قياسي لـ NaOH يلجأ إلى إذابة وزن معين في حجم معين وبذلك نحصل على محلول ذي تركيز تقريبي لأن NaOH مادة غير أولية لأنها غير نقية لذا لا بد من تحديد التركيز الحقيقي وذلك بمقايسته بمادة أولية مثل فتالات البوتاسيوم الحمضية وبعد ذلك يمكن استخدام NaOH لمعايرة مواد أخرى مثل H_2SO_4 .

هـ. أنواع التفاعلات المستخدمة في التحليل الحجمي:

١. تنقسم التفاعلات الكيميائية المستخدمة في التحليل الحجمي إلى قسمين رئيسيين: نوع يتضمن التفاعلات التي لا يصاحبها تغيير في الحالة التأكسدية للمواد المتفاعلة وإنما تعتمد على اتحاد الأيونات مع بعضها فقط وهذه تشمل تفاعلات التعادل، الترسيب والتعقيد. ونوع آخر يتضمن تفاعلات الأكسدة والاختزال والتي يحدث أثناءها تغيير في الحالة التأكسدية.

وعليه يمكن تقسيم طرق التحليل الحجمي إلى أربعة أقسام:

١. معايرات الأحماض والقواعد Acid-base titrations.

٢. معايرات الترسيب Precipitation titrations.

٣. المعايرات التي تتضمن تكوين مركب مقعد Complexometric titrations.

٤. معايرات الأكسدة والاختزال Oxidation-reduction titrations.

و. حسابات المعايرة:

أثناء المعايرة، نحصل على حجم أحد المواد الداخلة في تفاعل المعايرة (قراءة السحاحة) و بما أن حجم المادة الأخرى (في الدورق) يكون معلوماً و كذلك تركيز المحلول القياسي (بالمولارية)، لذا يمكن إيجاد تركيز المجهول (بالمولارية) من القانون التالي آخذين في الاعتبار نسب التفاعل (عدد المولات) من المعادلة الموزونة:

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

مثال:

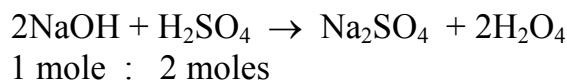
تمت معايرة 10 مل من هيدروكسيد الصوديوم NaOH مع حمض الكبريتيك H₂SO₄ (تركيزه 0.1 مولار) فإذا كان حجم الحامض عند نقطة التكافؤ 9 مل:

١. اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل أعلاه.

٢. احسب مولارية NaOH.

الحل:

١.



٢.

$$\frac{\text{number of mmoles of NaOH}}{\text{number of mmoles of H}_2\text{SO}_4} = \frac{2}{1}$$

$$\frac{M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{2}{1}$$

$$\frac{M_{\text{NaOH}} \times 10}{0.1 \times 9} = \frac{2}{1}$$

$$M_{\text{NaOH}} = \frac{0.1 \times 9 \times 2}{10 \times 1} = 0.18 \text{ M}$$

٧. الحسابات الأساسية:

٧ - ١ المول Mole:

المول عبارة عن الوزن الجزيئي للمادة أو الوزن الذري بالنسبة للذرات. و يختلف وزن المول باختلاف التركيب الكيميائي للمادة (الجدول ١):

الجدول ١: أمثلة للأوزان الجزيئية لبعض المركبات الكيميائية.

٣.	٤. المادة	٥. تركيبها الكيميائي	٦. وزن المول بالجرام
٧. ١	٨. كلوريد الصوديوم	٩. NaCl	١٠. 58.49
١١. ٢	١٢. برمنجنات البوتاسيوم	١٣. KMnO ₄	١٤. 158.04
١٥. ٣	١٦. كرومات البوتاسيوم	١٧. K ₂ CrO ₄	١٨. 194.20
١٩. ٤	٢٠. هيدروكسيد الصوديوم	٢١. NaOH	٢٢. 40.00

٧ - ٢ كيفية إيجاد وزن المول للمركبات:

١. مول واحد من جزيئات هيدروكسيد الصوديوم يحتوي على:

- واحد مول من ذرات الصوديوم = 23 جرام.

- واحد مول من ذرات الأكسجين = 16 جرام.

- واحد مول من الهيدروجين = 1 جرام.

بالجمع نجد أن مولاً واحداً من جزيئات هيدروكسيد الصوديوم = 40 جرام. أي أن 40 جرام هو

الوزن الجزيئي الجرامي لـ NaOH.

٢. مول واحد من كربونات الصوديوم يحتوي على:

$Na \times 2 = 23 \times 2 = 46$ جرام

$C \times 1 = 12 \times 1 = 12$ جرام

$O \times 3 = 16 \times 3 = 48$ جرام

بالجمع نجد أن مولاً واحداً من جزيئات كربونات الصوديوم = 106 جرام.

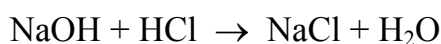
الفصل الثاني:

معايير الأحماض والقواعد معايرت التعادل

Acid-Base Titration Neutralization Titrations

١. مقدمة:

معايرت التعادل و التي تدعى أيضا معايرت الأحماض والقواعد هي تلك المعايرت التي تتضمن اتحاد أيونات الهيدروجين H^+ مع أيونات الهيدروكسيد OH^- لتكوين الماء.



و المعادلة الأيونية المختصرة هي:



يمكن الكشف عن نقطه النهاية في هذا النوع من المعايرت بطريقتين:

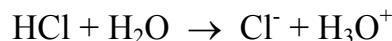
استخدام دليل كيميائي مثل برتقالي، مثلا حساس للتغير في الرقم الهيدروجيني pH.

عن طريق قياس التغير في الرقم الهيدروجيني باستخدام جهاز مقياس الرقم الهيدروجيني pH-meter.

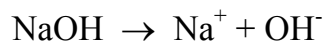
٢. تعريف الأحماض والقواعد:

١ - ٢ تعريف أريهينوس Arrhenius definition:

عُرف الحمض من قبل أريهينوس Arrhenius بأنه المادة التي إذا ذابت في الماء أعطت أيونات الهيدرونيوم Hydronium ion, H_3O^+ .

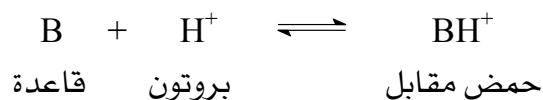


و عُرِّفت القاعدة من قبل أريهينوس Arrhenius بأنها المادة التي إذا ذابت في الماء أعطت أيونات الهيدروكسيد OH^- .

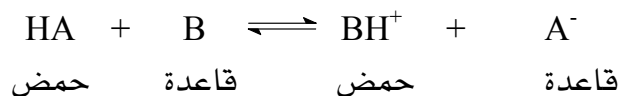


٢ - ٢ تعريف برونشتد و لوري Brønsted-Lowry definition:

كما رأى كل من برونشتد و لوري Brønsted and Lowry كل على انفراد تعريف الحمض بالمادة (جزء أو أيون) التي تستقبل البروتونات.



ويصبح التفاعل الكلي لقاعدة وحمض كالآتي:



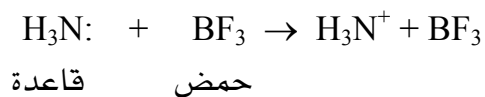
٢ - ٣ تعريف لويس Lewis definition:

أما التعريف الشامل فهو تعريف لويس Lewis الذي عرّف:

- الحمض بأنه أي مادة لديها الميل لكسب زوج من الإلكترونات Electron acceptor ،

- أما القاعدة فهي أي مادة لديها الرغبة في إعطاء زوج من الإلكترونات Electron donor.

مثال:



٣. معايرة حامض قوي مع قاعدة قوية :

عند إجراء معايرة حمض مع قاعدة يمكن قياس التغير في الرقم الهيدروجيني pH في محلول المعايرة في فترات وذلك عند إضافة أحجام معينة من المحلول المراد معايرته. و المنحى الناتج من هذين البعدين يمكن الاستفادة منه لإيجاد نقطة التعادل.

مثال نظري:

احسب الرقم الهيدروجيني لمحلول حمض الهيدروكلوريك HCl حجمه 50 مل و تركيزه 0.1 مولار تمت معايرته بمحلول هيدروكسيد الصوديوم في السحاحة. و المقادير المضافة من السحاحة هي: 0 ، 20 ، 40 ، 48 ، 50 ، 51 ، 55 ، 60 ، 90 ، 100 مل.

الحل:

أ - حجم NaOH = 0 مل.

تركيز HCl قبل بدء المعايرة = 0.1 مولار.

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

$$\text{pH} = -\log(0.1)$$

$$\text{pH} = -\log(10^{-1})$$

$$\text{pH} = -(-1) = 1$$

ب - عند إضافة 20 مل من NaOH.

- أولاً نحسب عدد مليمولات حمض الهيدروكلوريك المتفاعلة Reacted HCl millimoles:

$$\text{Reacted HCl (millimoles)} = 20 \times 0.1 = 2 \text{ mmoles}$$

- ثانياً نحسب عدد مليمولات HCl قبل بدء المعايرة.

$$\text{no. of HCl mmoles} = 0.1 \times 50 = 5 \text{ mmoles}$$

. لذا عدد ملمولات HCl المتبقية (أي غير المتفاعلة) unreacted HCl mmoles :

$$\text{no. of unreacted HCl mmoles) = } 5 - 2 = 3 \text{ mmoles}$$

. تركيز HCl بالمولارية يساوي:

$$\text{Molar HCl} = \frac{\text{no. of mmoles}}{\text{volume(ml)}}$$

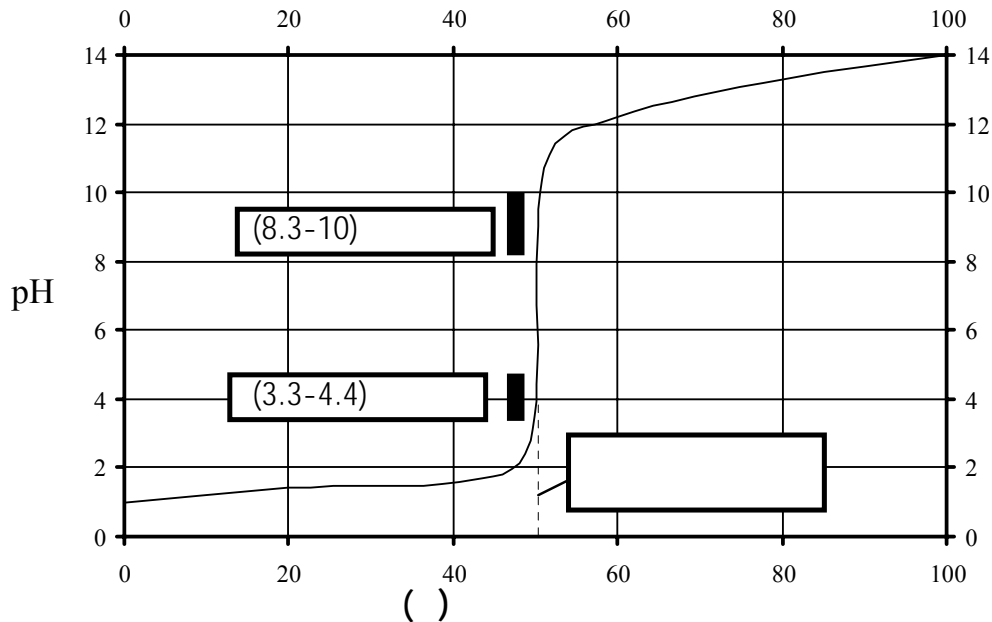
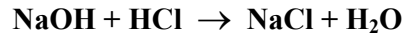
$$\text{Molar HCl} = \frac{3}{70} = 0.043 \text{ M}$$

. أخيرا نحسب pH:

$$\text{pH} = -\log(0.043)$$

$$\text{pH} = -(-1.37) = 1.37$$

وهكذا و بحسابات مماثلة يمكن الحصول على قيم الرقم الهيدروجيني pH لكل أحجام المحاليل المضافة من NaOH و الحصول على المنحنى التالي (الشكل ١):



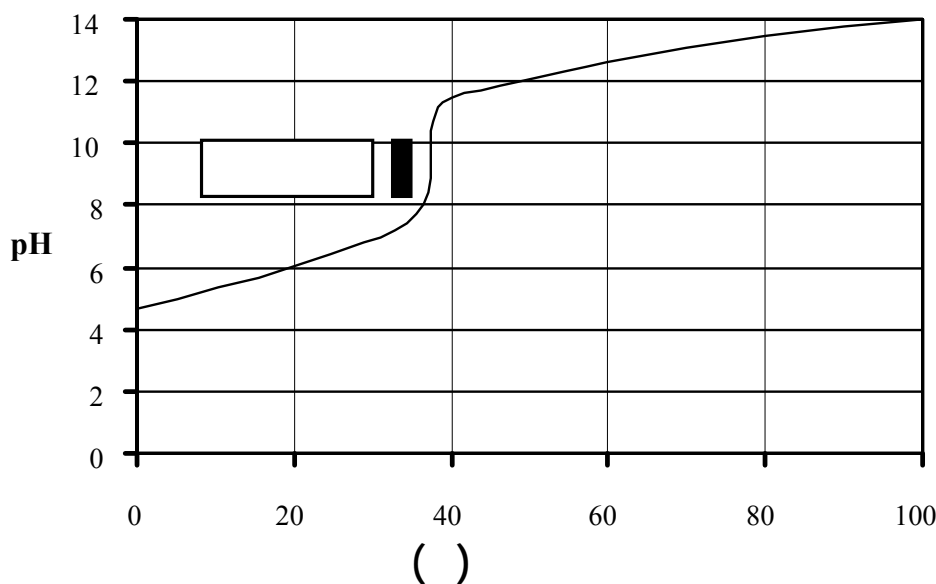
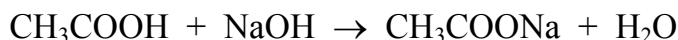
الشكل ١: منحنى معايرة حمض قوي HCl بقاعدة قوية NaOH

و نلاحظ أن تغير قيم العدد الهيدروجيني بطيء في بداية المعايرة ثم يتغير بسرعة عند قرب نقطة التكافؤ Equivalence point أي النقطة التي يستهلك عندها كل حمض الهيدروكلوريك و يتكون كلوريد الصوديوم. في هذه المعايرة يمكن استعمال معظم أدلة الأحماض و القواعد للكشف عن نقطة النهاية لأن قيمة الرقم الهيدروجيني عند التعادل تتراوح ما بين 3.3 إلى 10.7. مثال الأدلة التي يمكن استخدامها: الفينولفثالين Phenolphthalein و المثيل البرتقالي Methyl Orange.

كما نلاحظ أنه عند نقطة التكافؤ يكون وسط المعايرة متعادل بسبب تواجد كلوريد الصوديوم وحده.

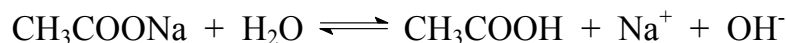
٤. معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية:

مثال: معايرة حمض الخليك بواسطة كاشف هيدروكسيد الصوديوم (الشكل ٢).



الشكل ٢: منحنى معايرة حامض ضعيف بقاعدة قوية

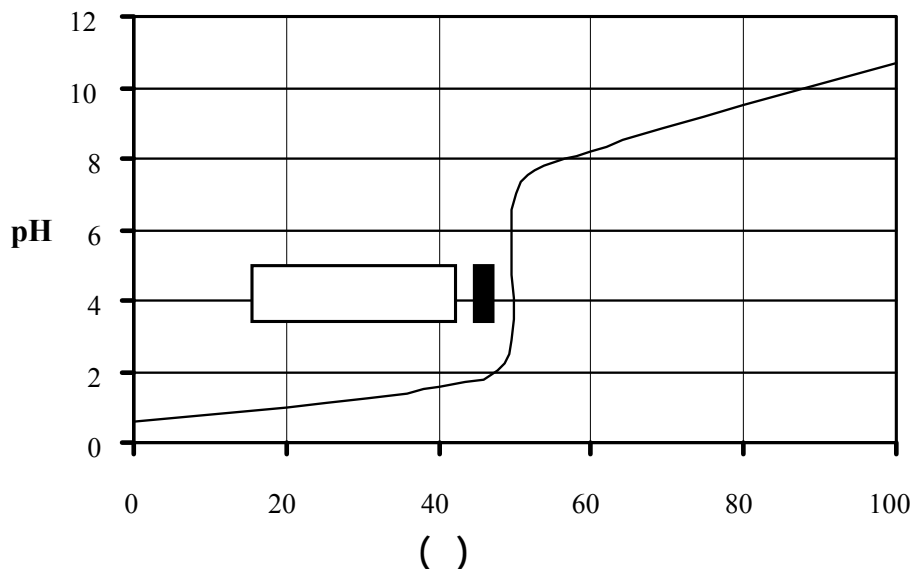
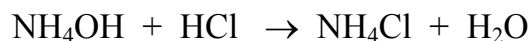
تكون نقطة التكافؤ عندما يتحول الحمض الضعيف حمض الخليك إلى ملح خلات الصوديوم CH_3COONa الذي يذوب في الماء كما يلي:



و من هذه المعادلة نستنتج أن نقطة التكافؤ ستقع في الجزء القاعدي كما يظهر من المنحنى فإن التغير في الرقم الهيدروجيني يمتد من 7.7 إلى 10.7 محلول قاعدي و نلاحظ كذلك أن دليل الفينولفثالين هو الدليل المناسب بينما لا يصلح المثيل البرتقالي لأنه خارج عن مدى المنحنى.

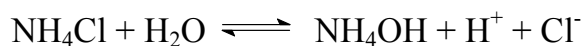
٥. معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة:

مثال: معايرة هيدروكسيد المونيوم بواسطة حمض الهيدروكلوريك (الشكل ٣).



الشكل ٣: منحنى معايرة حمض قوي بقاعدة ضعيفة

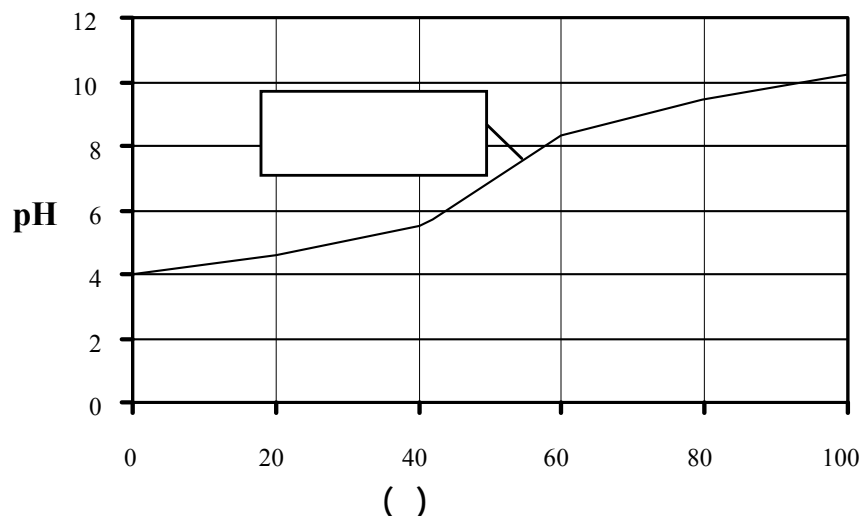
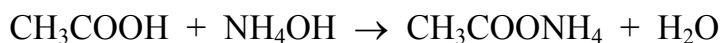
يظهر واضحا من المنحنى أن نقطة التكافؤ تقع في الجزء الحمضي و ذلك لتكون ملح كلوريد الأمونيوم NH_4Cl الذي يتفكك في الماء كما يلي و ينتج عن ذلك ارتفاع في تركيز H^+ كما هو موضح في المعادلة التالي:



في هذه الحالة نلاحظ أن دليل المثيل البرتقالي هو الدليل المناسب و لا يمكن استخدام دليل الفينولفتالين لأنه خارج مدى المنحنى.

٦. معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة:

مثال: معايرة حمض الخليك بواسطة هيدروكسيد الصوديوم (الشكل ٤).



الشكل ٤: منحنى معايرة حمض ضعيف بقاعدة ضعيفة

هنا نلاحظ أن مدى التغير في الرقم الهيدروجيني ضيق حيث لا يمكن استخدام الأدلة البسيطة وعادة ما يستخدم خليط من الأدلة مثل الأزرق المتعادل Neutral blue مع أزرق الميثيلين Methylene blue.

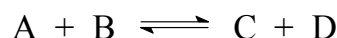
٧. أدلة معايرات الأحماض والقواعد:

يمكن تعريف أدلة الأحماض والقواعد أدلة التعادل بأنها حوامض أو قواعد ضعيفة و أنها تغير ألوانها ضمن مدى محدد من الأرقام الهيدروجينية و ذلك عند إضافة حامض أو قاعدة. لفهم كيفية عمل أدلة الأحماض و القواعد يجب مراجعة قانون الاتزان الكيميائي.

٧ - ١ قانون الاتزان الكيميائي Chemical equilibrium law:

قانون الاتزان الكيميائي: إن سرعة التفاعل الكيميائي العكسي (تفاعل طردى و تفاعل عكسي) تتناسب تناسبا طرديا مع حاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة و عند الاتزان تكون سرعة التفاعل الطردى و التفاعل العكسي متساويتين عند درجة حرارة ثابتة.

نفترض أن لدينا التفاعل العكسي التالي:



حيث أن: A و B هي المواد المتفاعلة (للتفاعل الطردى) و C و D هي النواتج (المواد المتفاعلة في التفاعل العكسي).

من قانون الاتزان الكيميائي يمكن كتابة الآتي:

$$v_1 = k_1 \times [A] \times [B]$$

$$v_2 = k_2 \times [C] \times [D]$$

حيث إن k_1 و k_2 هي ثوابت الاتزان للتفاعل الطردى و التفاعل العكسي على التوالي و الأقواس المربعة تعبر عن التركيز المولاري للمواد المتفاعلة.

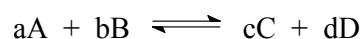
حسب القانون عند الاتزان الكيميائي $v_1 = v_2$:

$$k_1 \times [A] \times [B] = k_2 \times [C] \times [D]$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

بما إن k_1 و k_2 ثابتان فنتحصل على ثابت جديد K و الذي يسمى بثابت الاتزان الكيميائي .Chemical equilibrium constant

و إذا كان التفاعل العكسي على الشكل العام التالي:



حيث إن a ، b ، c و d تعبر عن عدد المولات المتفاعلة.

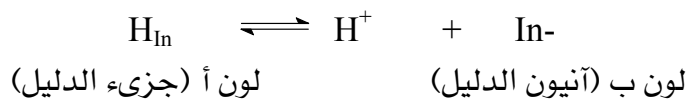
و يعبر عن الاتزان الكيميائي في هذا المثال كالآتي:

$$K = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

ملاحظة: يمكن التأثير على الاتزان الكيميائي بواسطة عوامل خارجية و التي تؤثر على الاتزان بتغيير في اتجاه التفاعل حتى يسترجع الاتزان من جديد. حسب مبدأ لي شاتليه Le Chatelier العوامل التي تؤثر على الاتزان الكيميائي هي: الحرارة ، الضغط و التركيز.

٧-٢ تفسير عمل أدلة التعادل:

تتأين هذه الأدلة بمقدار معين في الماء، مثال دليل حمضي:



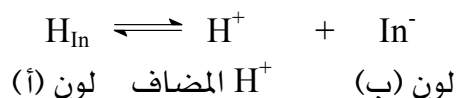
وكأي حامض ضعيف يمكن كتابته ثابت الاتزان كالآتي:

$$K_{In} = \frac{[H^+] \times [In^-]}{[H_{In}]}$$

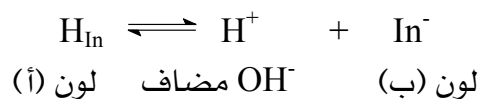
هذا الاتزان يتأثر بأقل الكميات من أيونات H^+ و OH^- .

مثال:

- عند إضافة كميات قليلة من الحمض H^+ يرتفع تركيز H^+ . لذا يندفع التفاعل نحو اليسار فيقل تركيز In^- وكذلك اللون الخاص به وعليه يكون اللون السائد هو اللون (أ).



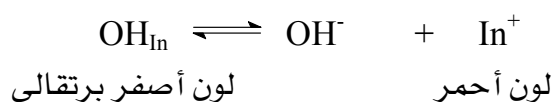
- عند إضافة OH^- يتفاعل مع H^+ فيقل تركيز H_{In} وكذلك اللون الخاص به وعليه يكون اللون السائد هو اللون (ب).



أسئلة: اشرح كيف يتغير لون محلول ما عندما يضاف إليه دليل الميثيل البرتقالي في وسط قاعدي وفي وسط حامضي ، علما بأن دليل الميثيل البرتقالي قاعدة ضعيفة.

الحل:

المثيل البرتقالي دليل قاعدي يتفكك كما يلي:



- عند إضافة الميثيل البرتقالي إلى وسط حامضي: يتفاعل H^+ مع OH^- ليعطي الماء و يندفع التفاعل إلى اليمين فيقل تركيز الدليل غير المتفكك OH_{In} و لذا يقل لونه ، و يزداد تركيز In^+ وبالتالي يزداد لونه و لهذا يصبح لون المحلول أحمر.

- عند إضافة الميثيل البرتقالي إلى وسط قاعدي: يرتفع تركيز أيونات OH^- التي تتحد مع In^+ و يندفع التفاعل إلى اليسار و يزداد تركيز الدليل غير المتفكك OH_{In} و كذلك لونه و لهذا يصبح لون المحلول أصفر برتقالياً.

٣-٧. أهم الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل:

يوضح الجدول ١ أمثلة لأهم الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل.

الجدول ١: أهم الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل

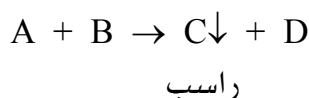
٢٣. الدليل	٢٤. مدى الدليل	٢٥. اللون في وسط حمض	٢٦. اللون في وسط قاعدي
٢٧. الميثيل الأصفر Methyl yellow	٢٨. 2.9 – 4.0	٢٩. أحمر	٣٠. أصفر
٣١. الميثيل البرتقالي Methyl orange	٣٢. 3.1 – 4.4	٣٣. أحمر	٣٤. أصفر برتقالي
٣٥. الفينول الأحمر Phenol red	٣٦. 6.8 – 8.4	٣٧. أصفر	٣٨. أحمر
٣٩. الفينولفتالين Phenolphthalein	٤٠. 8.3 – 10.0	٤١. عديم اللون	٤٢. أحمر وردي
٤٣. كريسول أحمر Cresol red	٤٤. 7.2 – 8.8	٤٥. أصفر	٤٦. أحمر

الفصل الثالث:**معايرات الترسيب**

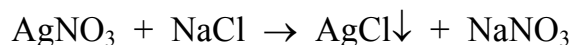
Precipitation Titrations

١. مقدمة:

في هذا النوع من المعايرات يكون أحد نواتج التفاعل شحيح الذوبان في الماء مكونا راسبا ويرمز لهذا الناتج عادة بسهم متجه إلى الأسفل ↓. يمثل A في المثال العام التالي الكاشف ، B المادة المعايرة ↓، C الراسب.



فمثلا عند معايرة محلول الكلوريد بمحلول قياسي من نترات الفضة $AgNO_3$, Silver nitrate, يتكون راسب من كلوريد الفضة $AgCl$, Silver chloride:

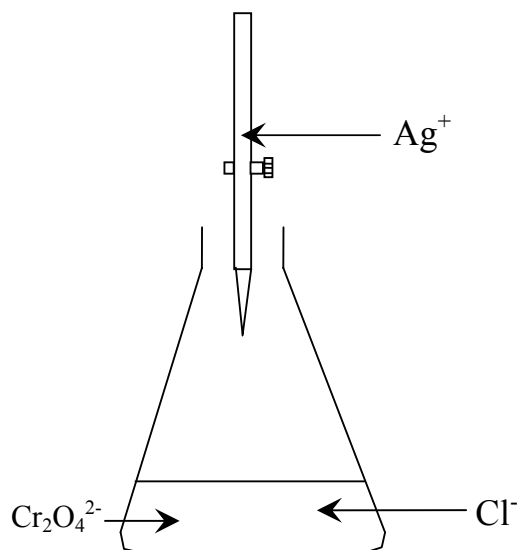


طلما أن كلوريد الفضة يترسب فإنه يخرج من التفاعل لذلك يسرع اتجاه التفاعل لليمين إلى أن يتم ترسيب الفضة في شكل كلوريد.

٢. المعايرات التي تتضمن الفضة:

يوجد ثلاث طرق للمعايرة يستعمل فيها أيونات الفضة. هذه الطرق هي: طريقة موهر Mohr's method ، طريقة فولهارد Volhard's method وطريقة فاجان Fajan's method. ٢ - ١ طريقة موهر Mohr's method:

يستخدم في هذه الطريقة دليل أيون الكرومات CrO_4^{2-} , Chromate ion، الذي يتفاعل مع الفضة المضاف من السحاحة) عند نقطة التكافؤ و يكون راسباً أحمر مع أول قطرة زائدة من الفضة. و تصلح هذه الطريقة لمعايرة أيونات الكلوريد و البروميدي بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة (الشكل ١).



الشكل ١: طريقة موهر Mohr's method.

- قبل نقطة التكافؤ فإن أي إضافة من نترات الفضة (في السحاحة) على محلول الكلوريد مثلا (في الدورق) يؤدي إلى ترسيب كلوريد الفضة ذات اللون الأبيض. و يترسب كلوريد الفضة أولا بسبب أن حاصل إذابته أقل من حاصل إذابة كرومات الفضة.



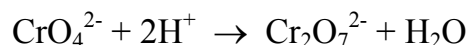
- عند نقطة التكافؤ أي بعد ترسيب كل أيونات الكلوريد من المحلول فإن أول قطرة زائدة من أيونات الفضة سوف يترسب أيونات الكرومات (الدليل) على هيئة كرومات الفضة (راسب أحمر) و التي تدل على نقطة النهاية. علما بأن المعايرة رقم (1) تمثل تفاعل المعايرة و المعادلة رقم (2) تمثل تفاعل الدليل.



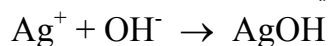
ملاحظات هامة عن طريقة موهر:

يجب إنجاز هذه الطريقة في رقم هيدروجيني $pH = 8$ وذلك للأسباب التالية:

١. إذا كان المحلول حمضياً يحدث التفاعل الجانبي التالي حيث يتحول الدليل إلى مادة أخرى و هي البيكرومات مما يؤدي إلى نقصان كمية الدليل.



إذا كان المحلول قاعدياً نجد أن أيونات الفضة تترسب على هيئة هيدروكسيد الفضة وهذا بالطبع يؤثر على أداء المحلول المعاير و يعطي نتائج سلبية. و يمكن إضافة كربونات الكالسيوم للحفاظ على الرقم الهيدروجيني.

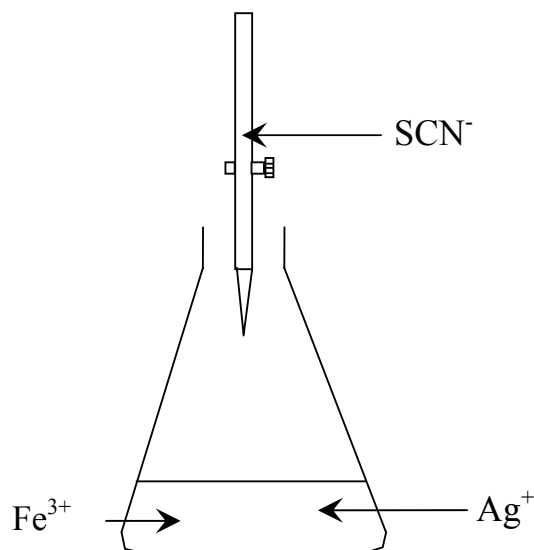


٢-٢ طريقة فولهارد Volhard's method:

يستخدم في هذه الطريقة دليل الحديد الثلاثي Fe^{3+} و الذي يتفاعل مع أيونات الثيوسيانات Thiocyanate ion, SCN^- (المضاف من السحاحة). عند نقطة التكافؤ يكون راسب أحمر قاتم مع أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات. تستخدم هذه الطريقة بطريقتين:

٢-٢-١ الطريقة المباشرة:

في هذه الطريقة يستخدم أيون الثيوسيانات القياسي لتقدير الفضة (الشكل ٢).

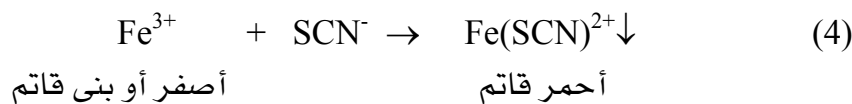


الشكل ٢: طريقة فولهارد المباشرة لتقدير الفضة بواسطة محلول قياسي من الثيوسيانات.

١. قبل نقطة التكافؤ ، فإن أي إضافة من أيون الثيوسيانات (في السحاحة) يتفاعل مع أيونات الفضة Ag^+ و يتكون راسب أبيض من ثيوسيانات الفضة.



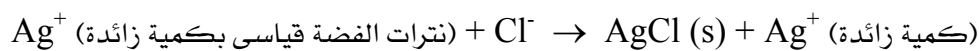
عند نقطة التكافؤ ، أي بعد ترسيب كل أيونات Ag^+ في المحلول فإن أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات سوف تتفاعل مع أيونات Fe^{3+} (الدليل) حسب التفاعل التالي:



علما بأن المعادلة رقم (3) تمثل تفاعل المعايرة و المعادلة رقم (٤) تمثل تفاعل الدليل.

٢.٢.٢ الطريقة غير المباشرة:

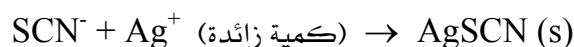
تستخدم هذه الطريقة لتقدير الهاليدات Halides مثل الكلوريد Cl^- ، البروميد Br^- و كذلك الثيوسيانات SCN^- Thiocyanate. في هذه الطريقة تضاف كمية معلومة من نترات الفضة القياسي لمحلول العينة المراد تحليلها (مثلا Cl^-). و يكون حجم نترات الفضة المضاف أكبر مما نحتاجه لترسيب المادة المراد تقديرها (أي كمية زائدة).



و هذه تمثل تفاعل المعايرة الأولى.

الكمية الزائدة من التفاعل أعلاه تعابير بمعايرة خلفية Back titration من أيون الثيوسيانات القياسي.

- تفاعل المعايرة الخلفية:



عند نقطة التكافؤ فإن أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات سوف تتفاعل مع أيون الحديد

الثلاثي (الدليل) حسب التفاعل التالي:



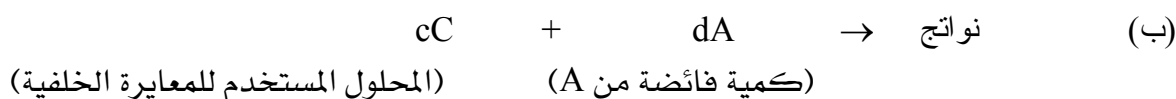
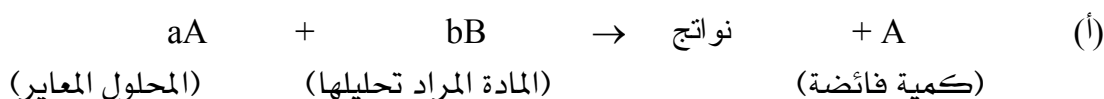
- ملاحظة: يجب ترشيح و إبعاد راسب كلوريد الفضة من تفاعل المعايرة الأولى قبل إجراء المعايرة الخلفية

و يمكن معرفة حسابات المعايرة الخلفية من المثال التالي:

مثال ١: تم تحليل عينة لتقدير الكلوريد بطريقة فولهارد ، حيث أضيف ٤٠ مل من نترات الفضة (كمية زائدة) بتركيز 0.1234 مولار إلى محلول العينة ثم تمت معايرة نترات الفضة الفائضة باستخدام الثيوسيانات (معايرة خلفية) و كان حجم الثيوسيانات عند نقطة التكافؤ 12.2 مل علما بأن مولارية Molarity الثيوسيانات تساوي 0.930 مولار. احسب عدد مليمولات الكلوريد في العينة ثم احسب النسبة المئوية إذا كان وزن العينة 300 ملجم.

الحل:

يجب أولاً وضع قانون عام لهذا النوع من المعايرات الخلفية بالخطوات التالية:



يحسب عدد ملمولات المادة A الذي تم تفاعلها مع المادة B يمكن حسابه كالتالي:

$$\text{Number millimoles A} = (\text{volume A} \times \text{Molar A}) - (\text{volume C} \times \text{molar C})$$

$$\text{Number millimoles B} = \text{number millimoles A} \times \frac{b}{a}$$

$$\%B = \frac{\text{Number millimoles A} \times \frac{b}{a} \times \text{atomic weight A} \times 100}{\text{Sample weight}}$$

في المثال أعلاه: A: نترات الفضة ، B: الكلوريد ، C: الثيوسيانات.

يحسب عدد ملمولات نترات الفضة المتفاعل مع الكلوريد كالتالي:

$$\text{Number millimoles AgNO}_3 = (40 \times 0.1234) - (12.2 \times 0.093)$$

$$\text{Number millimoles AgNO}_3 = 4.94 - 1.13$$

$$\text{Number millimoles AgNO}_3 = 3.81 \text{ millimoles}$$

عدد ملمولات الكلوريد:

$$\text{Number millimoles Cl}^- = 3.81 \times \frac{1}{1}$$

$$\text{Number millimoles Cl}^- = 3.81 \text{ millimoles}$$

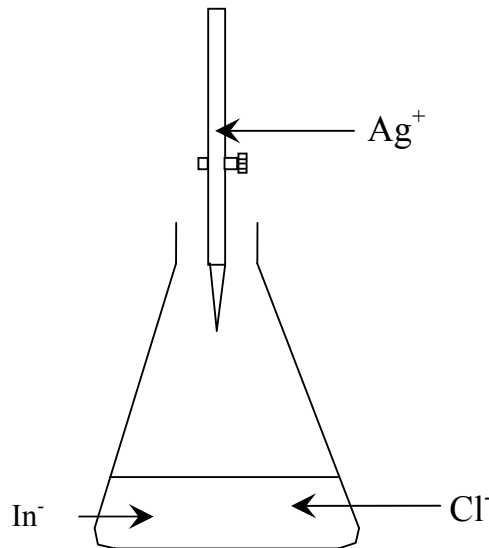
النسبة المئوية للكلوريد:

$$\% \text{Cl}^- = \frac{3.81 \times 35.4 \times 100}{300}$$

$$\% \text{Cl}^- = 44.96\%$$

٢-٣ طريقة فاجان Fajan's method:

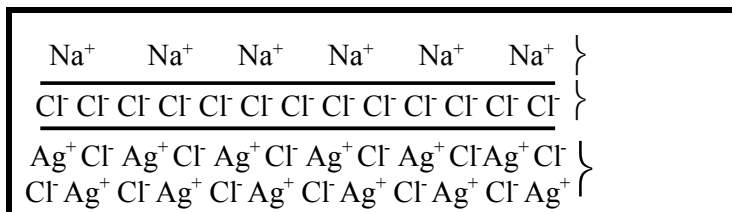
الدليل المستخدم هنا (دليل الفلوريسين) Fluorescein indicator من الأدلة التي تمتز على سطح الراسب عند نقطة التكافؤ ولا يحدث له تفاعل مع المحلول المعايير كما في حالة أدلة طريقة موهر وفولهارد (الشكل ٣).



الشكل ٣: طريقة فاجان لتقدير الكلوريد بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة.

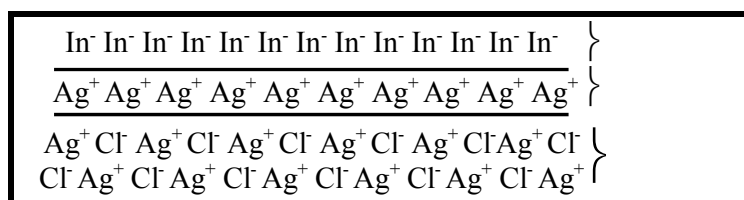
- يضاف محلول نترات الفضة القياسي من السحاحة على محلول الكلوريد مثلاً في ورق المعايرة والذي يحتوي أيضاً على أنيون الدليل In^- .

- قبل نقطة التكافؤ: يوجد الكلوريد بكثرة في دورق المعايرة لذا تكون Cl^- هي الطبقة الولية الممتزة Adsorbed على سطح راسب كلوريد الفضة و التي تتنافر مع أيون الدليل ، و عليه تكون الطبقة الثانوية الممتزة هي أيونات موجبة كالصوديوم (الشكل ٤).



الشكل ٤: ترتيب الطبقات قبل نقطة التكافؤ.

- بعد نقطة التكافؤ مباشرة و عند تفاعل كل الكلوريد و ترسيبه على شكل $AgCl$ فإن أول قطرة زائدة مضافة من Ag^+ من السحاحة تكون في حالة زائدة و يصبح سطح الراسب مشحونا بشحنة موجبة ، لذا تكون أيونات الدليل In^- هي الطبقة الثانوية الممتزة (الشكل ٥).



الشكل ٥: امتزاز الدليل على سطح الراسب بعد نقطة التكافؤ.

و بما أن لون الدليل الممتز يختلف عن لون الدليل غير الممتز ، نجد أن الفرق بين اللونين يمثل نقطة التكافؤ.

الفصل الرابع:

معايير الأكسدة والاختزال

Reduction-Oxidation Titrations

١. مقدمة:

في معايير الأكسدة والاختزال يتم معايرة عامل مؤكسد بعامل مختزل أو العكس ، في هذا النوع من التفاعلات تحدث انتقالات إلكترونية بين هذه المواد المتفاعلة و يؤدي هذا إلى تغير في عدد الأكسدة لبعض العناصر الداخلة في الصيغة الكيميائية للعامل المؤكسد و العامل المختزل. يتم إنجاز هذا النوع من المعايير مستخدماً الأدلة المرئية أو جهاز قياس الجهد بغرض معرفة نقطة النهاية. لمعايير الأكسدة و الاختزال تطبيقات مفيدة و متعددة.

في هذا الفصل سيعطى للطالب ، أولاً ، مراجعة للمفاهيم التالية: (أ) تعريف الأكسدة و الاختزال ، (ب) العامل المؤكسد و العامل المختزل ، (ج) عدد الأكسدة ، (د) عملية وزن المعادلات النصفية و (هـ) كيفية كتابة المعادلات الكاملة لتفاعلي الأكسدة و الاختزال. ثانياً ستناقش المواضيع التالية: (أ) العوامل المؤكسدة و المختزلة و تطبيقاتها ، (ب) أنواع الأدلة المستخدمة في معايير الأكسدة و الاختزال.

٢. تعريف الأكسدة والاختزال Oxidation and reduction:

١ - ٢ الأكسدة Oxidation:

الأكسدة هي عملية فقدان العنصر إلكترونات واحداً أو أكثر، أي أن الأكسدة هي الزيادة في عدد الأكسدة.

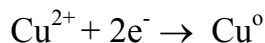
مثال:



٢ - ٢ الاختزال Reduction:

الاختزال هي عملية اكتساب العنصر إلكترونات واحداً أو أكثر، أي أن الاختزال هو نقصان في عدد الأكسدة.

مثال:



٣. العامل المؤكسد والعامل المختزل: Oxidizing and reducing agents:

٣-١ العامل المؤكسد Oxidizing agent:

العامل المؤكسد هو المادة التي لها ميل لاكتساب الإلكترونات أي أنها تؤكسد المواد المتفاعلة معها و يحدث له اختزال في نفس الوقت و سوف نستعرض بعض الأمثلة الشائعة في المعايير في الفقرات القادمة.



٣-٢ العامل المختزل Reducing agent:

العامل المختزل هو المادة التي لها ميل لفقد إلكترونات أي أنها تختزل المواد المتفاعلة معها و يحدث له أكسدة و سوف نستعرض بعض الأمثلة الشائعة في المعايير في الفقرات القادمة.



٤. عدد الأكسدة Oxidation number:

عدد الأكسدة يساوي الشحنة الموجودة على الأيون و من السهل تحديد عدد الأكسدة في الأيونات أحادية الذرة مثل Fe^{2+} و S^{2-} غير أن تحديد عدد الأكسدة ليس بهذه السهولة بالنسبة للأيونات متعددة الذرات. لتحديد عدد الأكسدة نتبع القواعد التالية:

عدد الأكسدة للعناصر النقية على أي حال كانت هو دائماً يساوي صفراً مثال ذلك Ar, Cl_2, P_4 و S_8 .
عدد الأكسدة لعنصر الأكسجين في جميع مركباته يساوي (-2) ماعداً في فوق الأكاسيد (Peroxides) فهو (-1).

أمثلة لـ (-2): H_2O, Fe_2O_3 .

أمثلة لـ (-1): H_2O_2, Na_2O_2 .

عدد الأكسدة للهيدروجين في جميع مركباته يساوي (+1) ماعداً في مركباته مع الفلزات فهو (-1).

أمثلة لـ (+1): H_2S, NH_3 .

أمثلة لـ (-1): BaH_2, LiH .

يتم حساب عدد الأكسدة لجميع العناصر الأخرى بحيث يكون مجموع أعداد الأكسدة للذرات المكونة للمركب أو الأيون مساويا لشحنة المركب أو الأيون.

مثال ١: احسب عدد الأكسدة لـ Cl في ClO_4^- .

الحل:

نفترض $x =$ عدد الأكسدة لـ Cl.

$$(4 \times -2) + x = -1$$

$$(-8) + x = -1$$

$$x = +7$$

مثال ٢: احسب عدد الأكسدة لـ Cr في $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

الحل:

نفترض $x =$ عدد الأكسدة لـ Cr.

$$(2x) + (7 \times -2) = -2$$

$$2x - 14 = -2$$

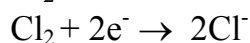
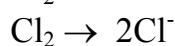
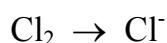
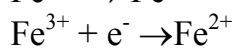
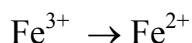
$$2x = -2 + 14$$

$$2x = +12$$

$$x = +6$$

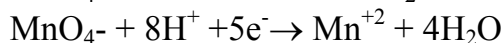
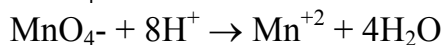
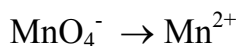
٥. المعادلات النصفية Half-reactions:

٥ - ١ أمثلة لمعادلات نصفية:

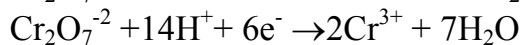
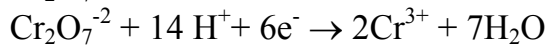
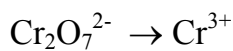


٥ - ٢ في وسط حمضي:

- أيون البرمنجنات (MnO_4^-) Permanganate ion:

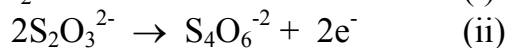
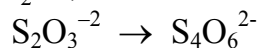
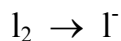


- أيون البيكرومات ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) Dichromate ion:

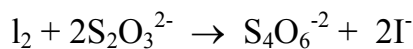


٥ - ٣ استخدام المعادلات النصفية للحصول على معادلة كاملة:

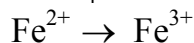
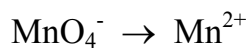
مثال ١: اكتب المعادلة الكاملة فيما يلي:



بجمع (i) و (ii) تتحصل على:



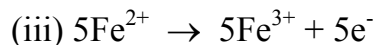
مثال ٢: اكتب المعادلة الكاملة فيما يلي:



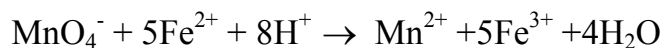
الحل:



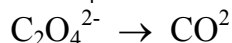
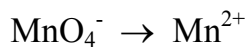
بضرب (ii) في ٥ تتحصل على الآتي:



و بجمع (i) و (iii) تتحصل على الآتي:



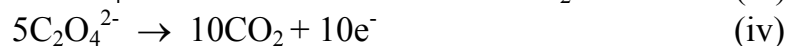
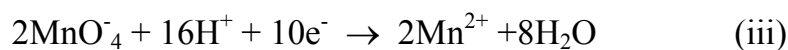
مثال ٣: اكتب المعادلة الكاملة فيما يلي:



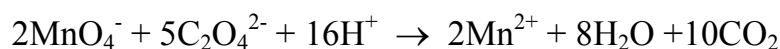
الحل:



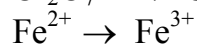
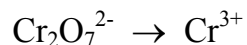
بضرب (i) في ٢ و بضرب (ii) في ٥ نتحل على الآتي:



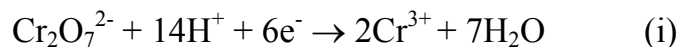
بجمع (iii) و (iv) نتحصل على:



مثال ٤ : اكتب التفاعل الكامل فيما يلي:



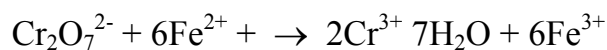
الحل:



بضرب (ii) في ٦ نتحصل على:



بجمع (i) و (iii) نتحصل على:



٦. منحنيات معايرات الأكسدة والاختزال:

نأخذ مثلاً معايرة 100 مل من Fe^{2+} مع 100 مل من Ce^{4+} . لمناقشة ورسم هذا النوع من المنحنيات لابد من الرجوع لمعادلة نيرنست Nernst equation.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

$$E = E^0 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

E = الجهد في التركيز المعين.

E^0 = الجهد القياسي.

R = ثابت الغاز $8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$[Ox]$ = تركيز الجزء المؤكسد.

$[Red]$ = تركيز الجزء المختزل.

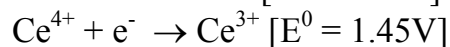
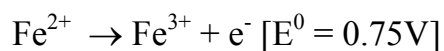
F = ثابت فراداي (coulombs) 96485.

T = درجة الحرارة المطلقة.

\ln = اللوغاريتم الطبيعي = $\log_{2.303}$.

n = عدد الإلكترونات.

فمثال في معايرات Fe^{3+} مع Ce^{4+} :



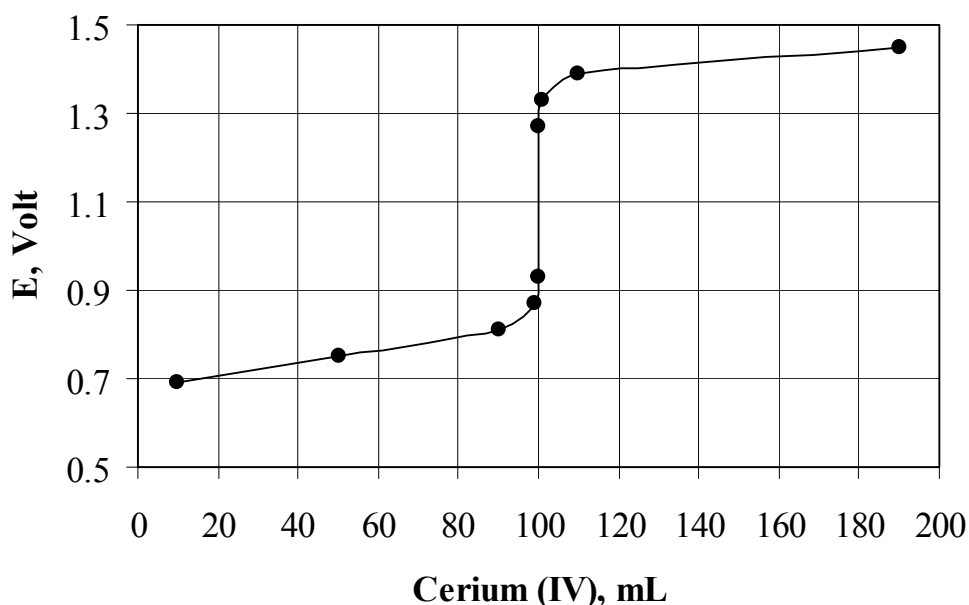
عند إضافة 10 مل من Ce^{4+} إلى الدورق الذي يحتوي على Fe^{2+} :

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

$$E = 0.69V$$

وبعمليات حسابية مماثلة يمكن الحصول على الجهد لكل حجم مضاف و رسم المنحى التالي

(الشكل ١):



الشكل ١: العلاقة بين حجم Ce^{4+} المضاف و جهد المعايرة

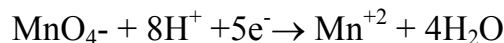
٧. العوامل المؤكسدة وطبيعتها:

٧-١ برمنجنات البوتاسيوم Potassium permanganate:

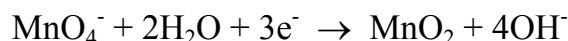
عامل مؤكسد قوي و من أكثر العوامل المؤكسدة و المستخدمة في المختبرات لكنه في نفس الوقت لا يعتبر مادة قياسية أولية ، و ذلك لأنها تحتوي على 2% من ثاني أكسيد المنجنيز كشوائب كما أنه يتحلل تدريجياً عند التخزين. لذا يجب تعييره Standardization بواسطة حمض الأكساليك أو الحديد الثنائي Fe^{2+} .

و يتم اختزال البرمنجنات إلى مكونات مختلفة حسب وسط التفاعل.

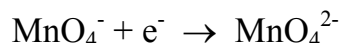
(i) وسط حمضي:



(ii) وسط متعادل يميل قليلا للقاعدية:



(iii) وسط قاعدي قوي:

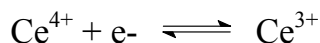


طريقة تحضير محلول برمنجنات البوتاسيوم:

١. توزن الكمية المطلوبة في ساعة زجاجة و يتم نقلها إلى كأس سعة 1500 مل.
٢. يضاف حوالي لتر من الماء ثم يتم التسخين حتى الغليان لفترة نصف ساعة.
٣. يبرد المحلول ثم يرشح خلال صوف زجاجي أو بوتقة زجاجية ملبدة لإزالة الشوائب (لا يتم ترشيحه خلال ورق الترشيح لأنه يقوم باختزال البرمنجنات)
٤. يجمع الرشيق في وعاء تم غسله مسبقا بمخلوط حمض الكروم.
٥. يحفظ محلول البرمنجنات في مكان بعيد عن ضوء الشمس و الأفضل استخدام زجاجة بنية اللون.
٦. يتم تعيير محلول البرمنجنات للتأكد من مولاريتة الحقيقية (مادة قياسية ثانوية) باستخدام حمض الألكسليك أو الحديد الثنائي.

٢-٧ السيريوم الرباعي (IV) Cerium:

السيريوم الرباعي عامل مؤكسد قوي في وسط حمض الكبريتيك و يتم اختزاله حسب التفاعل التالي:

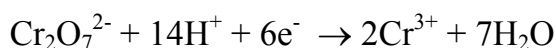


يمتاز عن البرمنجنات في أنه لا يؤكسد أيون الكلوريد و أن ناتج تفاعله كما في المعادلة أعلاه فقط بصرف النظر عن الرقم الهيدروجيني للمحلول.

تطبيقات البرمنجنات و السيريوم متشابهة و بالذات في الوسط الحمضي ، حيث يستخدمان في معايرة Sn , U , Ti , W , Mo , V , Fe , H₂O₂ , و حمض الأكساليك.

٣ - ٧ بيكرومات البوتاسيوم Potassium dichromate :

قوة أكسدة بيكرومات البوتاسيوم K₂Cr₂O₇ أقل من البرمنجنات و لكنها تعتبر مادة قياسية أولية و تستخدم في وسط حمضي (حمض كبريتيك مخفف أو حمض كلوريد الهيدروجين). و يتم اختزاله حسب التفاعل التالي:



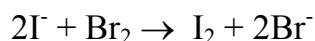
من تطبيقاته الهامة تقدير الحديد في وسط حمض الهيدروكلوريك.

٤ - ٧ برومات البوتاسيوم Potassium bromate :

تعتبر برومات البوتاسيوم KBrO₃ مادة قياسية أولية و لكنها غالباً ما تستخدم في المعايرات غير المباشرة و يعتبر مصدراً مهماً للبروم Br₂ حسب التفاعل التالي:



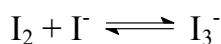
من التطبيقات الهامة لهذه المادة تحليل المواد العضوية التي تتفاعل مع البروم Br₂ ، حيث تضاف كمية زائدة من محلول قياسي من برومات البوتاسيوم لمحلول المادة المراد تحليلها و يضاف أيضاً كمية زائدة من بروميد البوتاسيوم KBr ، و بعد تحويل الوسط إلى حمض يترك المحلول لفترة زمنية حتى تمام تفاعل البروم مع المادة العضوية المراد تحليلها. لتقدير البروم الزائد بعد التفاعل يضاف إلى وسط التفاعل كمية زائدة من يوديد البوتاسيوم KI و يحدث التفاعل التالي:



اليود الناتج يتم تقديره بواسطة ثيوكبريتات الصوديوم Na₂S₂O₃ حيث يكون تركيز اليود معادلاً لتركيز البروم و الذي بدوره يعادل تركيز الحمض العضوي المراد تحليله.

٧-٥ اليود Iodine:

يعتبر مادة أولية و يمكن تنقيته عند الضرورة بواسطة التسامي و لأن اليود شحيح الذوبان فيضاف إليه يوديد البوتاسيوم Potassium iodide, KI مما يساعد على ذوبانه مكونا أيون اليود الثلاثي I_3^- :



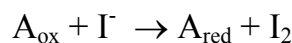
يمكن استخدام اليود في المعايرات بطريقتين و هما: الطرق المباشرة و غير المباشرة.

أ - الطرق المباشرة Direct methods:

لكونه عاملا مؤكسدا ضعيفا فإن تطبيقاته محدودة و من هذه التطبيقات تقدير As(III) ، SO_3^{2-} ، H_2S ، Sn(II) ، Sb(III) و أيضا تقدير الماء في المواد العضوية بواسطة طريقة كارل - فيشر و يتم تطبيقاته المباشرة في وسط متعادل أو حمضي.

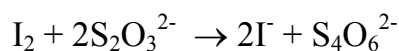
ب - الطرق غير المباشرة Indirect methods:

في هذه الحالة يضاف زيادة من محلول يوديد البوتاسيوم KI إلى المادة المراد تحليلها في وسط حمضي ، ثم يعاير اليود المتحرر بواسطة محلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم حسب التفاعل التالي:



علما بأن A يمثل المادة المراد تحليلها.

ثم يعاير اليود المتحرر مع ثيوكبريتات الصوديوم التفاعل التالي:



و من هذه التطبيقات تقدير تركيز $Cr_2O_7^{2-}$ ، Cl_2 ، Br_2 ، ClO^- ، Cu^{2+} و Cr^{3+} .

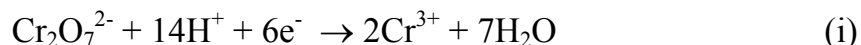
مثال على طرق اليود غير المباشرة:

عينة وزنها 0.2 جم بها مادة الكروم Cr^{3+} تمت أكسدتها إلى البيكرومات $Cr_2O_7^{2-}$ ، ثم أضيف إليها كمية زائدة من يوديد البوتاسيوم KI ، اليود المتحرر (لتفاعل اليوديد I^- مع البيكرومات) تمت معايرته

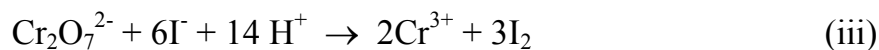
مع الثيوسيانات SCN^- القياسي تركيزه 0.1 مولار فإن كان حجم الثيوسيانات عند نقطة التكافؤ يساوي 22.15 مل . احسب عدد ملمولات الكروم ، ثم احسب النسبة المئوية.

الحل:

قبل البدء بالحل لابد من كتابة المعادلات ووزنها لمعرفة عدد المولات المتفاعلة:



بضرب المعادلة (ii) $\times 3$ وجمعها نحصل على المعادلة التالية:



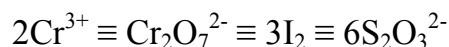
المعادلة رقم (iii) تمثل تفاعل البيكرومات مع يوديد البوتاسيوم KI قبل المعايرة. أما المعادلة التالية فتمثل تفاعل المعايرة:



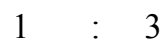
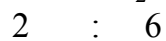
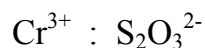
بجمع (iv) و (v) نحصل على:



نسب التفاعل قبل المعايرة وبعدها يكون كما يلي:



و عليه يكون:



لحساب عدد مولات الكروم نحسب أولا عدد مولات $S_2O_3^{2-}$.

$$\text{number of } S_2O_3^{2-} \text{ moles} = \frac{22.15}{1000} \times 0.1$$

$$\text{number of } S_2O_3^{2-} \text{ moles} = 2.215 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

ثانيا نحسب عدد مولات Cr^{3+} .

$$\text{number of } Cr^{3+} \text{ moles} = \frac{1}{3} \times \text{number of } S_2O_3^{2-} \text{ moles}$$

$$\text{number of } Cr^{3+} \text{ moles} = \frac{1}{3} \times 2.215 \times 10^{-3}$$

$$\text{number of } Cr^{3+} \text{ moles} = 7.38 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

نحسب الآن النسبة المئوية للكروم:

$$Cr^{3+} (\%) = \frac{\text{number of moles} \times \text{atomic weight} \times 100}{\text{sample weight (g)}}$$

$$Cr^{3+} (\%) = \frac{7.38 \times 10^{-4} \times 52.0 \times 100}{0.2}$$

$$Cr^{3+} (\%) = 19.19\%$$

٨. العوامل المختزلة وتطبيقاتها :Reducing agents and their applications

يجب ملاحظة أن معظم العوامل المختزلة تتفاعل مع الأكسجين الجوي و تتم أكسدتها ، أي أنها غير ثابتة. لذا لا تستخدم في التقدير المباشر للعوامل المؤكسدة بل تستخدم غالبا في طرق التقدير غير المباشرة و من هذه العوامل:

٨ - ١ محاليل الحديد الثنائي (Iron (II)

يتم تحضيره غالبا من كبريتات الحديد الثنائي الأمونية $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ و لأن Fe^{2+} يتأكسد بسهولة بالأكسجين في المحاليل المتعادلة لذا يتم تحضيره في وسط حمضي (0.5 مولار حمض الكبريتيك) علما بأن هذا يكون ثابتا ربما ليوم واحد فقط.

من تطبيقاته غير المباشرة ، تقدير تركيز الكثير من المواد المؤكسدة مثل الكرومات ، السيريوم ، الألمنيوم و النترات ، حيث تضاف كمية زائدة من Fe^{2+} القياسي المادة المراد تحليلها ثم يتبعها معايرة ما زاد عن التفاعل مع كرومات البوتاسيوم مثلا و من ثم يتم معرفة تركيز المادة.

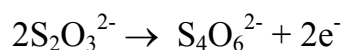
٨ - ٢ ثيوكبريتات البوتاسيوم Potassium thiosulfate:

لا يعتبر ثيوكبريتات البوتاسيوم $Na_2S_2O_3$ من المواد القياسية الأولية بسبب:

١. وجود ماء التبلور.

٢. يتحلل ببطء عند تخزينه.

و تتم أكسدته إلى $S_4O_6^{2-}$ بفعل العوامل المؤكسدة:



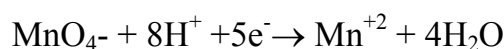
يتم استخدامه في الطرق غير المباشرة حيث يستخدم في معايرات المواد المؤكسدة التي تتحرر فيها اليود.

٩. أدلة معايرات الأكسدة والاختزال Redox titration indicators:

من الواضح أنه في معايرات الأكسدة والاختزال يمكن تعيين نقطة النهاية للمعايرات عن طريق رسم العلاقة بين الجهد وحجم المحلول كما تم توضيحه من قبل. إلا أنه من الأسهل استخدام الأدلة الكيميائية، وهناك ثلاثة أنواع.

٩ - ١ الدليل الذاتي Self indicator:

برمنجنات البوتاسيوم $KMnO_4$ يمتاز بلونه البنفسجي الغامض و الذي يتحول بفعل العوامل المختزلة مثل Fe^{2+} إلى Mn^{2+} عديم اللون حسب التفاعل التالي:



لذا عند استخدام برمنجنات البوتاسيوم كعامل مؤكسد في معايرات الأكسدة و الاختزال لا نحتاج إلى دليل خارجي بل نستخدم الخاصية المذكورة أعلاه كدليل ذاتي.

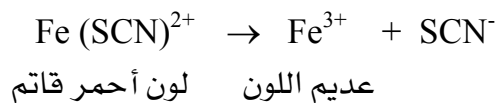
فعند إضافة البرمنجنات (من السحاحة) إلى محلول المادة المختزلة مثل Fe^{2+} (في الدورق) في وسط حمضي فإن المحلول سيظل عديم اللون و ذلك لتحويل MnO_4^- إلى Mn^{2+} حسب التفاعل أعلاه و لكن عند نقطة

النهاية (اختفاء Fe^{2+} و تحويله إلى Fe^{3+} فإن أول قطرة زائدة من MnO_4^- سوف يحول لون المحلول إلى لون MnO_4^- البنفسجي دالا على نهاية المعايرة.

٩ - ٢ الأدلة النوعية Specific indicators:

يعتبر النشا من أشهر الأمثلة لهذا النوع و الذي يعطي مركباً معقداً ذا لون أسود مزرق مع اليود. هذا اللون الناتج يعطي دلالة على نهاية التفاعل (نقطة التكافؤ) في المعايرات التي يتحرر أو يختفي فيها اليود عند نقطة التكافؤ.

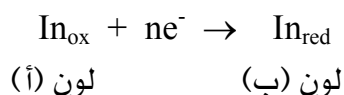
و من الأمثلة الأخرى أيون الثيوسيانات SCN^- . فمثلا في معايرة الحديد الثلاثي Fe^{3+} (في الدورق) مع محلول التيتانيوم Ti^{3+} (في السحاحة) نشاهد اختفاء لون الدليل الأحمر القاتم المعقد للحديد الثلاثي مع الدليل $Fe(SCN)^{2+}$ عند نقطة التكافؤ و ذلك بسبب أن أول قطرة من Ti^{3+} بعد نقطة التكافؤ تفاعل مع Fe^{3+} المرتبط بـ SCN^- لذا يتفكك معقد الدليل مع Fe^{3+} حسب التفاعل التالي: الدليل عند نقطة التكافؤ:



يجب ملاحظة أن الأدلة النوعية و الدليل الذاتي يعتمدان في عمليهما (تغيير لون الدليل) على طبيعة المادة المعايرة و المراد تحليلها و لا يعتمدان على جهد محلول المعايرة عند نقطة النهاية.

٩ - ٣ أدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية True oxidation-reduction indicators:

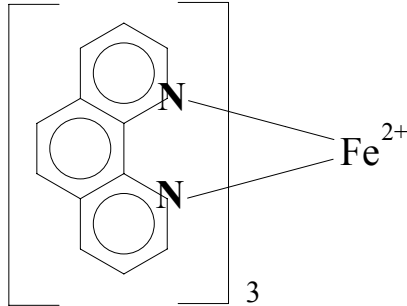
هذه مواد يتغير لونها من خلال أكسدتها أو اختزالها ، أي أن لون هذه الأدلة يعتمد على جهد محلول المعايرة ، علما بأن لون شكلها المؤكسد يختلف عن لون شكلها المختزل.



عندما يكون تفاعل الدليل عكسيا يكون جهد الدليل كالتالي:

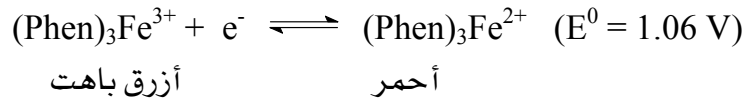
$$E = E_{In}^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[In_{red}]}{[In_{ox}]}$$

من أهم أنواع هذه الأدلة ، دليل معقد 10,1 فنانثرولين الحديد (II) (الشكل ٢) و يسمى اختصارا بـ فروين و يعطى الرمز $(\text{Phen})_3\text{Fe}^{2+}$.



الشكل ٢: التركيبة الكيميائية لدليل معقد 10,1 فنانثرولين الحديد (II)

هذا الدليل يتحول من شكله المؤكسد إلى شكله المختزل في جهد قدره 1.06 V و يتغير لونه من أزرق إلى أحمر.



لغرض اختيار أدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية لابد من توفر شرطين و هما:

- معرفة جهد قطب الدليل القياسي.

- معرفة جهد تفاعل المعايرة E.

فمثلا في معايرة الحديد الثنائي Fe^{2+} مع السيريوم الرباعي Ce^{4+} نجد أن جهد الخلية (المعايرة) عند نقطة التكافؤ يساوي 1.10 V ، و من الجدول التالي نجد أن الدليل المناسب لهذه المعايرة هو دليل معقد 10,1 فنانثرولين الحديد (II) (فروين).

جدول ١ : أمثلة لأدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية

E^0_{In}	لون الشكل المختزل	لون الشكل المؤكسد	اسم الدليل
+1.1V	أحمر	أزرق	معقد ١٠,١ فنانثرولين الحديد II
+0.85V	عديم اللون	أحمر بنفسجي	حامض ثنائي فينيل أمين
+0.28V	عديم اللون	أزرق	المثيلين الأزرق

الفصل الخامس:

المعايير التي تتضمن تكوين مركب معقد

Complexometric Titrations

١. مقدمة:

معظم أيونات الفلزات قادرة على التفاعل مع مواد معينة تسمى بالعوامل المعقدة Complexing agent لتكوّن مركبات مُعقّدة تناسقية و تتضمن هذه التفاعلات إحلال واحد أو أكثر لجزيئات مذيب منسق مع الفلز بمجموعات أخرى تسمى المُعقّدات (L) Ligands.



المُعقّد L يكون إما جزئي متعادل أو أيوناً ويكون هنالك إحلالات متبادلة حتى يتكون المركب المُعقّد ML_n .

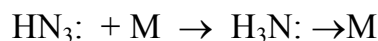
يستفاد من المعايير التي تتضمن تكوين مركب معقد في تقدير عدد كبير من الفلزات و يتم ذلك بعد عملية انتقائية إما بواسطة التحكم في الرقم الهيدروجيني أو استخدام عامل حجب الذي يتفاعل مع الفلز المتداخل. و من أهم العوامل المعقّدة المستخدمة في هذا النوع من المعايير العامل المعقّد إدتا و يصف هذا الفصل أنواع المعقدات ، تأثير الرقم الهيدروجيني على معايير إدتا EDTA ، أنواع الأدلة و كذلك أنواع معايير إدتا.

٢. أنواع المُعقّدات:

عدد كبير من الفلزات تكون مركبات معقدة في المحاليل مع مواد قابلة لمنح زوج واحد أو أكثر من الإلكترونات. يسمى الفلز المستقبل لأزواج الإلكترونات بحمض لويس Lewis acid ، و المادة المانحة لأزواج الإلكترونات بقاعدة لويس Lewis base و التي تسمى أيضا بالمُعقّدات Ligands.

٢ - ١ المُعقّدات أحادية السن Unidentate ligands:

المُعقّدات التي تحتوي على مجموعة واحدة فقط قادرة على منح زوج من الإلكترونات تسمى بالمعقدات أحادية السن مثال ذلك : H_2O و NH_3 : و ترتبط بالأيون الفلزي بواسطة رابطة تناسقية واحدة فقط.

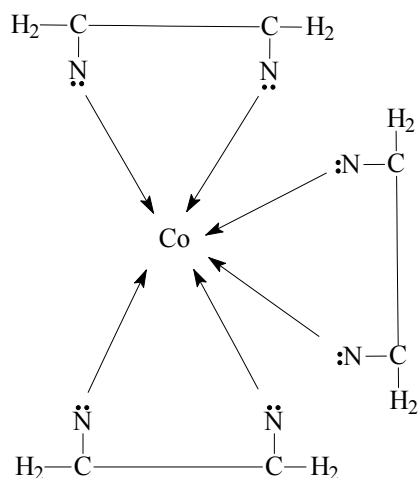


٢-٢ المعقدات ثنائية السن Bidentate ligands:

المُعقِّدات التي تحتوي على مجموعتين مانحتين للإلكترونات تسمى بالمعقدات ثنائية السن. مثال ذلك إثيلين ثنائي أمين Ethylenediamine (الشكل ١) و الذي يرتبط بالأيون الفلزي بواسطة رابطتين تناسقيتين (الشكل ٢). تسمى عملية تكوين حلقة حول أيون الفلز بالكلابية Chelation و تسمى العوامل القابلة على منح زوجين أو أكثر من الإلكترونات بالعوامل الكلابية Chelating agents.



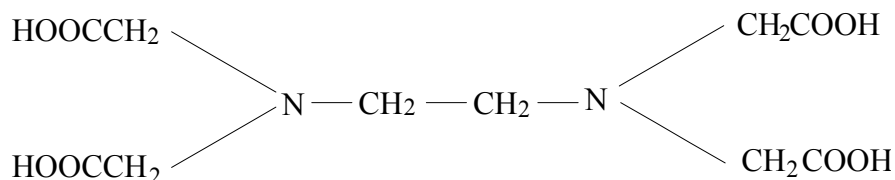
الشكل ١: التركيب الكيميائي لأثيلين ثنائي أمين Ethylenediamine.



الشكل ٢: طريقة ارتباط إثيلين ثنائي أمين بفلز الكوبالت بواسطة رابطة تناسقية

٢ - ٣ المعقدات متعددة السن Polydentate ligands:

هناك أمثلة لمعقدات ثلاثية ورباعية وخماسية ولكن أهم المعقدات هي سداسية السن ومثال ذلك إثيلين ثنائي أمين رباعي حمض الخليك Ethylenediamine tetraacetic acid و يختصر إلى إدا EDTA (الشكل ٣).

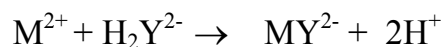


الشكل ٣: التركيب الكيميائي للعامل المعقد إدا

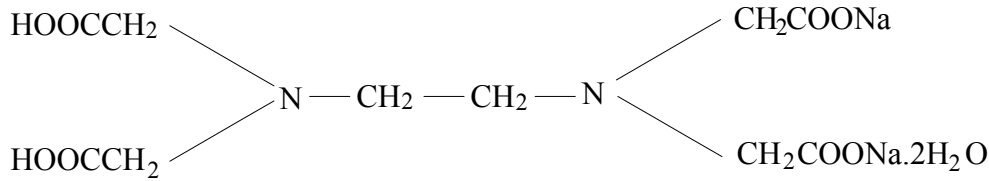
يكون إدا ستة روابط تناسقية Coordination covalent bonds مع الأيون الفلزي عن طريق الأربع مجموعات الكربوكسيلية Carboxyl group, COOH وذرتي النيتروجين.

٣. المعايير التي يستخدم فيها إدا:

١. يعتبر EDTA حمضاً عضوياً ضعيفاً و هو من أهم عوامل التعقيد المستخدمة في المعاير التي تتضمن تكون معقد وذلك لأنه يكون معقدات كلايبية مع عدد كبير من الفلزات باستثناء الفلزات القاعدية.
٢. بما أن EDTA سداسي الأسنان فإنه دائماً يتفاعل مع أيونات الفلزات بنسبة ١:١.



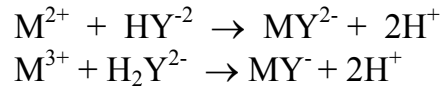
٣. الحمض الحر H_4Y عديم الذوبان في الماء و لكن ملحه الصوديومي الثنائي $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (الشكل ٤) يذوب في الماء و لذلك فهو الأكثر استعمالاً في تحضير محاليل EDTA القياسية.



الشكل ٤: التركيب الكيميائي ملح إديتا الصوديومي الثنائي $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$

٤. تأثير الرقم الهيدروجيني على معايرات EDTA:

يلاحظ أنه أثناء معايرة أيونات الفلزات مع محلول قياسي من الملح الصوديومي الثنائي لـ EDTA تتحرر أيونات الهيدروجين.



لهذا فإنه لا بد من إضافة محلول منظم لمنع تغير الرقم الهيدروجيني أثناء المعايرة حيث يثبت الرقم الهيدروجيني عند الرقم المناسب و ذلك حسب نوع الأيون الفلزي المعيار لأن ثبات المركبات المعقدة لـ إديتا يعتمد على:

- نوع الأيون الفلزي.

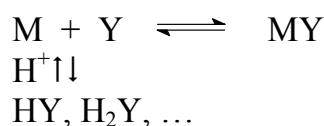
- الرقم الهيدروجيني pH .

و يوضح الجدول (١) ثبات معقدات إديتا K_{MY} مع بعض أيونات الفلزات.

الجدول ١: أمثلة لثبات معقدات EDTA K_{MY} مع بعض أيونات الفلزات

٤٧. أيون الفلز	٤٨. K_{MY}	٤٩. أيون الفلز	٥٠. K_{MY}	٥١. أيون الفلز	٥٢. K_{MY}
٥٣. Bi^{3+}	٥٤. 1.0×10^{23}	٥٥. Ni^{2+}	٥٦. 4.2×10^{18}	٥٧. Ca^{2+}	٥٨. 5.0×10^{10}
٥٩. Fe^{3+}	٦٠. 1.3×10^{25}	٦١. Zn^{2+}	٦٢. 3.2×10^{16}	٦٣. Mg^{2+}	٦٤. 4.9×10^8

إن وجود أيونات الهيدروجين بكثرة في المحلول تضعف قوة المركب المعقد MY أي تقلل من ثباته عن طريق تفاعل الهيدروجين مع الأنيون Y الذي يقل تركيزه في المحلول نتيجة ذلك.



أي أن أيونات الهيدروجين تتنافس أيونات الفلز على الارتباط بالأيون Y ومن هذا نستنتج الآتي:

الوسط القاعدي يناسب معايرة بعض الأيونات الفلزية مثل الكالسيوم والمغنيسيوم ، التي تكون مركبات معقدة ضعيفة مع إدتها حيث إنه في هذا الوسط لا توجد منافسة من أيونات الهيدروجين. وسط متوسط الحمضية يناسب معايرة الخارصين والنيكل حيث أن أيونات الهيدروجين في هذه الحالة لن تؤثر كثيرا بسبب قوة المعقد. الأوساط الأكثر حموضوية يناسب معايرة Fe^{3+} ، Bi^{3+} حيث أن الهيدروجين لا يؤثر على هذه الأيونات.

لهذا نجد أن معايرات إدتها كلها تعتمد على استعمال المحاليل المنظمة Buffer solutions لجعلها انتقائية.

٥. أدلة معايرات المركبات المعقدة:

الأدلة الشائعة الاستعمال في معايرات EDTA هي الأدلة الفلزية ، وهي عبارة عن أصباغ أو مواد عضوية ملونة تتفاعل مع بعض أيون الفلزات لتعطى مركبات معقدة ذات لون يختلف عن لون الدليل نفسه.

٥ - ١ خصائص أدلة معايرات المركبات المعقدة:

١. مركبات صغية قابلة للذوبان في الماء.
٢. مركبات لها المقدرة لتكوين مركبات معقدة مع أيون الفلز.
٣. المركب المعقد المتكوّن بين الدليل والفلز يختلف لونه عن لون الدليل الحر.
٤. $K_{MEDTA} \gg K_{Ind}$.

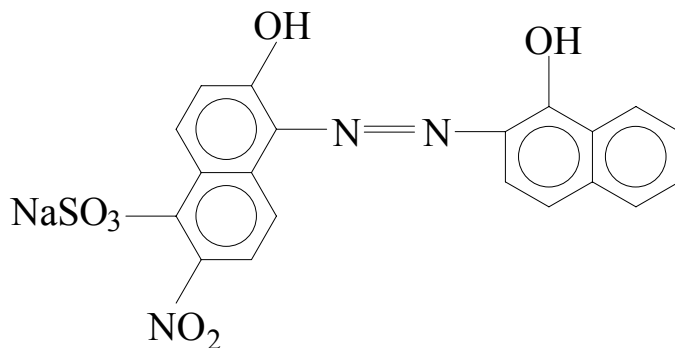
٥ - ٢ أمثله الأدلة المستخدمة:

أ. إريوكروم بلاكتي Eriochrome black T:

١. يسمى هذا الدليل مختصرا ب Erio-T (الشكل ٥).

٢. رمزه الكيميائي NaH_2D .

٣. ويمكن تمثيل اتزان هذا الدليل كالآتي:

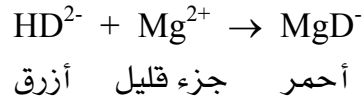


الشكل ٥: التركيب الكيميائي لدليل إريوكروم بلاكتي Eriochrome black T

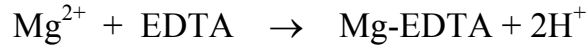
ب . طريقة عمل دليل Erio-T:

لنأخذ مثلاً معايرة Mg^{2+} مع EDTA باستخدام Erio-T في $pH = 10$ (الشكل ٦):

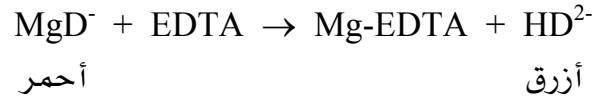
١ . قبل بدء المعايرة وعند إضافة Erio-T إلى الدورق سوف يتلون المحلول باللون الأحمر بسبب التفاعل التالي:



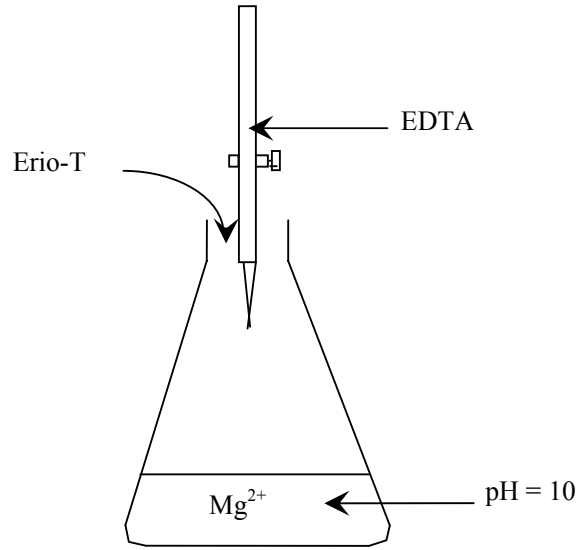
أثناء المعايرة يتفاعل E.DT.A المضاف من السحاحة مع Mg^{2+} (غير المتفاعل مع Erio-T).



عند نقطة التكافؤ سوف يتفاعل EDTA ذو ثابت الاتزان الأعلى مع المركب MgD^{-} .



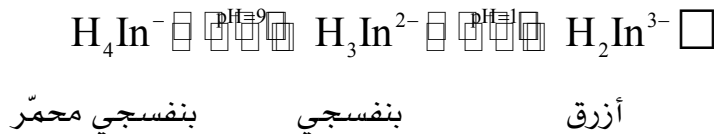
تحول اللون من الأحمر إلى الأزرق يعني انتهاء المعايرة (نقطة التكافؤ).



الشكل ٦: معايرة Mg^{2+} مع EDTA باستخدام Erio-T في $pH = 10$.

ج. دليل الميروكسيد Murexide indicator:

دليل الميروكسيد عبارة عن ملح أمونيوم الحمض البريبوريك Ammonium salt of purpuric acid ولونه يعتمد على الرقم الهيدروجين هكذا:



هذا الدليل يعطي معقدا ذا لون وردي محمر مع الكالسيوم بينما لا يعطي أي لون مع المغنيسيوم لذلك فإنه يناسب تحديد تركيز الكالسيوم في خليط يحتوي على المغنيسيوم. وهناك أدلة أخرى مثل كالمقايت Calmagite ، كالسيكروم Calcichrome.

٦. أنواع معايرات EDTA :

٦-١ المعايرة المباشرة Direct titration :

في هذه الطريقة يتم أولاً تثبيت الرقم الهيدروجيني للمحول الذي يحتوى على أيون الفلز عند الرقم المطلوب وذلك باستخدام محلول منظم معين و بعد ذلك يعاير هذا المحلول مباشرة بواسطة محلول قياسي من EDTA في وجود الدليل المناسب. و الأيونات التي يمكن معايرتها بهذا الطريقة هي أيونات الفلزات التي :

- يوجد لها دليل مناسب.

- تتفاعل مع EDTA بسرعة.

٦-٢ المعايرة الخلفية Back titration :

كثير من أيونات الفلزات لا يمكن معايرتها بالطريقة المباشرة لعدة أسباب منها :

١. قد تترسب هذه الأيونات عند الرقم الهيدروجيني المطلوب للمعايرة على هيئة هيدروكسيدات.

٢. قد تترسب مع بعض الأنيونات تحت هذه الظروف.

٣. تفاعلها مع EDTA يكون بطيئاً كما في الحالة الألومنيوم.

٤. عدم توفر دليل مناسب للفلز.

في تلك الحالات يضاف إلى محلول الأيون كمية زائدة من EDTA ثم يثبت الرقم الهيدروجيني وبعد ذلك تعاير الكمية الزائدة من EDTA في وجود الدليل Erio-T.

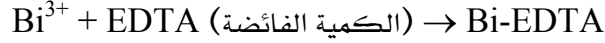
مثال للمعايرات الخلفية :

زركونيوم Zr^{4+} يتفاعل مع إدا ببطء لذا يتم تقديره بواسطة إدا بالمعايرة الخلفية.

مثال: تمت إضافة 10 مل من محلول إدا القياسي (0.0502 مولار) إلى محلول يحتوي على الزركونسيوم Zr^{4+} بعد تمام التفاعل تمت معايرة الكمية الزائدة من إدا بمعايرة خلفية باستخدام البزموت القياسي (تركيزه 0.0540 مولار) فإذا كان حجم البزموت عند نقطة التكافؤ يساوي 2.08 مل احسب عدد ملمولات millimoles الزركونيوم ، ثم احسب تركيزه بالملمج.

الحل:

- معادل التفاعل قبل المعايرة:



. لأن نسبة التفاعل ١:١ فيمكن كتابة الآتي:

$$\text{Number of mmoles of Zr}^{4+} = \text{number of mmoles of EDTA (before reactions)} - \text{number of mmoles of Bi}^{3+}$$

$$\text{Number of mmoles of Zr}^{4+} = (\text{vol. of EDTA} \times \text{molarity of EDTA}) - (\text{vol. of Bi}^{3+} \times \text{molarity of Bi}^{3+})$$

$$\text{Number of mmoles of Zr}^{4+} = (10.00 \times 0.0502) - (2.08 \times 0.0540)$$

$$\text{Number of mmoles of Zr}^{4+} = 0.502 - 0.112$$

$$\text{Number of mmoles of Zr}^{4+} = 3.9 \text{ mmoles}$$

. التركيز بالمجم:

$$\text{Concentration of Zr}^{4+} \text{ (mg)} = 0.39 \times 91.22$$

$$\text{Concentration of Zr}^{4+} \text{ (mg)} = 35.5 \text{ mg}$$

٦-٣ معايرات المخاليط Mixture titration:

إدنا يعتبر عاملاً غير انتقائي لأنه يكون مركبات معقدة مع أعداد كبيرة من أيونات الفلزات ولجعله انتقائياً يمكن اتباع أحد هذه الطرق:

أ. التحكم في الرقم الهيدروجيني:

فمثلاً خليط يحتوي على Bi ، Pb يمكن معايرتها دون تداخل أحدهما على الآخر وذلك بضبط الرقم الهيدروجيني على pH = 2 ويعاير Bi (البزموث) ثم يتم ضبط الرقم الهيدروجيني إلى pH = 5 ويتم معايرة Pb.

ب. استعمال عوامل الحجب ولاحجب Masking and demasking agents:

يستعمل مثلاً عامل الحجب أيون السيانيد Cyanide ion, CN⁻ حيث أن CN⁻ يكون مركبات ثابتة مع Ni, Cd, Zn, Hg, Cu, Co ولكن لا يجب (لا يتفاعل) أيونات مثل Mg, Pb.

فإذا كان لدينا خليطاً يحتوي على Co, Mg يضاف للخليط CN⁻ فيتفاعل مع Co (يحجب Co) ثم يعاير Mg بدلتا.

ثم يضاف عامل اللاحجب مثل فورم ألدهيد Formaldehyde, HCHO ثم يعاير Co مع محلول إدتا.



امتحان ذاتي رقم (١)

أجب على الأسئلة التالية.

١. اذكر متطلبات المعايرة.
٢. اذكر أنواع معايرات التحليل الحجمي.
٣. فرق بين نقطة التكافؤ و نقطة النهاية.
٤. لماذا يجب أن يكون الوزن الجزيئي كبيرا في المادة القياسية الأولية.
٥. تمت معايرة 10 مل من حمض الخليك CH_3COOH بواسطة 15 مل من محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.04 مولار. احسب تركيز حمض الخليك.

امتحان ذاتي رقم (٢)

أجب على الأسئلة التالية:

١. احسب pH عند معايرة 50 مل من حمض الهيدروكلوريك تركيزه 0.1 مولار بواسطة هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1 مولار. أحجام NaOH المضافة هي: 0 ، 5 ، 45 ، 50 ، 55 مل.
٢. كيف يكون وسط المعايرة متعادلاً حمضياً أو قاعدياً في أنواع المعايرات التالية و لماذا. اذكر الأدلة المناسبة للكشف عن نقطة النهاية.
 - أ. معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة.
 - ب. معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية.
 - ج. معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية.

امتحان ذاتي رقم (٣)

أجب على الأسئلة التالية:

١. املأ الفراغات فيما يلي:

يستخدم في طريقة موهر دليل أيون (أ) و الذي يتفاعل مع أيون (ب) عند نقطة التكافؤ و يكون راسباً أحمر مع أول قطرة زائدة من (ج) و تصلح هذه الطريقة لمعايرة أيونات (د) و (هـ) بواسطة محلول قياسي من (و)

٢. في أي وسط تجرى طريقة موهر (متعادل ، حمضي أو قاعدي) و لماذا.

٣. أجب على الآتي:

أ. اذكر اسم الكاشف ، الدليل و المجهول في طريقة فولهارد المباشرة.

ب. اكتب معادلة تفاعل المعايرة.

ج. اكتب معادلة تفاعل الدليل.

٤. اشرح كيفية عمل دليل الامتزاز في طريقة فاجان (مثال تقدير الكلوريد بواسطة نترات الفضة مع وجود دليل الفلوريسين).

امتحان ذاتي رقم (٤)

أجب على الأسئلة التالية:

١. فرق بين الأكسدة الاختزال.

٢. فرق بين العامل المؤكسد و العامل المختزل.

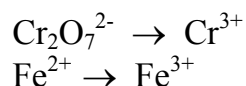
٣. احسب عدد الأكسدة لكل عنصر فيما يلي:

(أ) $FeCl_3$ ، (ب) KNO_3 ، (ج) $Fe_2(SO_4)_3$ ، (د) $Cr_2O_7^{2-}$ ، (هـ) H_2O_2 .

٤. قل هل نوع التغيرات التالية أكسدة أم اختزال:

(أ) $MnO_2 \rightarrow MnO_4$ ، (ب) $SO_2 \rightarrow SO_3$ ، (ج) $OCI^- \rightarrow ClO_3^-$ ، (د) $N_2O_4 \rightarrow N_2O$

٥. اكتب التفاعل الكامل فيما يلي علما بأن هذا التفاعل يجري في وسط حمضي:



٦. أجب على ما يلي:

(أ) اذكر اسم مادة تستخدم كدليل ذاتي في معايرات الأكسدة و الاختزال.

(ب) اذكر اسم مادة شائعة تستخدم كدليل نوعي في معايرات الأكسدة و الاختزال.

(ج) اذكر (باختصار) كيفية استخدام اليود I_2 في طرق التحليل غير المباشرة.

امتحان ذاتي رقم (٥)

١. املأ الفراغات فيما يلي:

عدد كبير من الفلزات تكون مركبات معقدة في المحاليل مع مواد قابلة لمنح (أ) واحد أو أكثر من الإلكترونات. يسمى الفلز بـ (ب) لويس ، وهو (ج) أزواج الإلكترونات ، و تسمى المادة المانحة لأزواج الإلكترونات بـ (د) لويس. وتسمى المجموعات المانحة لأزواج الإلكترونات بـ (هـ)

٢. اذكر أسماء و عدد المجموعات المانحة لأزواج الإلكترونات في إدتا.

٣. ارسم التركيبة الكيميائية لأدتا و ملح الصوديومي الثنائي.

٤. لماذا يقال بأن إدتا غير انتقائي و كيف يمكن جعل معايير إدتا انتقائية؟

٥. اشرح كيفية عمل دليل إيروكروم بلاك تي.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (١)

١. متطلبات المعايرة:

١. أن يكون التفاعل بين المحلولين بسيطاً ويمكن تمثيله بمعادلة كيميائية موزونة.
٢. يجب أن يكون التفاعل سريعاً.
٣. أن يكون من الممكن الاستدلال علي لحظة انتهاء التفاعل (نقطة النهاية).
٤. عدم ظهور تفاعلات جانبية.
٥. يجب أن يكون التفاعل كيميا بحيث يكون توازن التفاعل متجهاً باتجاه أقصى اليمين.

٢. أنواع معايرات التحليل الحجمي هي:

١. معايرات الأحماض والقواعد.
٢. معايرات الترسيب .
٣. المعايرات التي تتضمن تكوين مركب مقعد.
٤. معايرات الأكسدة و الاختزال.

٣. نقطة النهاية هي النقطة التي يظهر عندها تغير مرئي في المحلول أما نقطة التكافؤ هي اللحظة التي يكون عندها التفاعل كاملاً و اتحادياً Stoichiometric بين الكاشف و المجهول.

٤. للتقليل من نسبة الخطأ عند الوزن.

٥. 0.06 مولار.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٢)

١. عند 0 مل من NaOH ، pH = 1.00 .

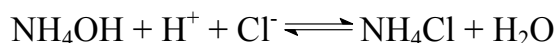
عند 5 مل من NaOH ، pH = 1.09 .

عند 45 مل من NaOH ، pH = 1.09 .

عند 50 مل من NaOH ، pH = 7.00 .

عند 55 مل من NaOH ، pH = 11.68 .

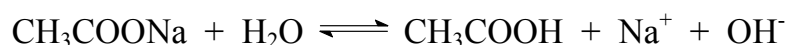
٢. أ. في معايرة حمض قوي بقاعدة ضعيفة يكون وسط المعايرة عند نقطة التكافؤ حمضي و ذلك لتكون ملح كلوريد الأمونيوم NH_4Cl الذي يتفكك في الماء و ينتج عن ذلك ارتفاع في تركيز H^+ كما هو موضح في المعادلة التالية:



و الدليل المناسب هو دليل الميثيل البرتقالي.

ب. معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية يكون pH متعادلاً عند نقطة التكافؤ نظراً لتواجد كلوريد الصوديوم الذي لا يؤثر على الرقم الهيدروجيني و الأدلة المناسبة هنا هي الفينولفتالين و الميثيل البرتقالي.

ج. في معايرة حمض ضعيف و عند نقطة التكافؤ يتحول الحمض الضعيف حمض الخليك إلى ملح خلات الصوديوم CH_3COONa الذي يذوب في الماء كما يلي:



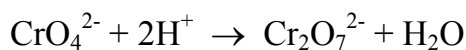
و من هذه المعادلة نستنتج أن نقطة التكافؤ ستقع في الجزء القاعدي. و الدليل المناسب هنا هو الفينولفتالين.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٣)

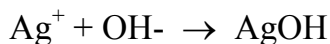
١. (أ). الكرومات ، (ب). الفضة ، (ج). الفضة ، (د). الكلوريد ، (هـ). البروميدي ، (و). نترات الفضة.

٢. يجب إنجاز هذه الطريقة في رقم هيدروجيني $pH = 8$ وذلك للأسباب التالية:

أ. إذا كان المحلول حمضياً يحدث التفاعل الجانبي التالي حيث يتحول الدليل إلى مادة أخرى وهي البيكرومات مما يقلل من الدليل.

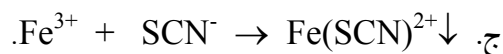
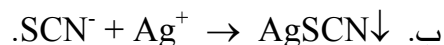


ب. وإذا كان المحلول قاعدياً نجد أن أيونات الفضة تترسب على هيئة هيدروكسيد الفضة. وهذا بالطبع يؤثر على أداء المحلول المعايير و يعطي نتائج سلبية. ويمكن إضافة كربونات الكالسيوم للحفاظ على الرقم الهيدروجيني.



٣.

أ. الكاشف: أيون الثيوسيانات ، الدليل: الحديد الثلاثي ، المجهول: أيون الفضة.



٤. الدليل المستخدم هنا (دليل الفلوريسين) Fluorescein indicator من الأدلة التي تمتاز على سطح الراسب عند نقطة التكافؤ ولا يحدث له تفاعل مع المحلول المعايير كما في حالة أدلة طريقة موهر وفولهارد.

- يضاف محلول نترات الفضة القياسي من السحاحة على محلول الكلوريد مثلاً في ورق المعايرة والذي يحتوي أيضاً على أيون الدليل In^- .

- قبل نقطة التكافؤ: يوجد الكلوريد بكثرة في دورق المعايرة لذا يكون Cl^- هي الطبقة الولية المتمزة Adsorbed على سطح راسب كلوريد الفضة و التي تتنافر مع أنيون الدليل ، و عليه تكون الطبقة الثانوية المتمزة هي أيونات موجبة كالصوديوم.

- بعد نقطة التكافؤ مباشرة و عند تفاعل كل الكلوريد و ترسيبه على شكل $AgCl$ فإن أول قطرة زائدة مضافة من Ag^+ من السحاحة تكون في حالة زائدة و يصبح سطح الراسب مشحونا بشحنة موجبة ، لذا تكون أيونات الدليل In^- هي الطبقة الثانوية المتمزة.

و بما أن لون الدليل المتمز يختلف عن لون الدليل غير المتمز ، نجد أن الفرق بين اللونين يمثل نقطة التكافؤ.

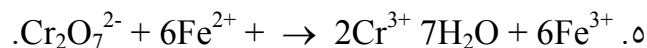
إجابة الامتحان الذاتي رقم (٤)

١. الأكسدة هي عملية فقدان العنصر إلكترونات أو أكثر أما الاختزال فهي عملية اكتساب العنصر إلكترونات أو أكثر.

٢. العامل المؤكسد يكسب إلكترونات أما العامل المختزل يفقد إلكترونات.

٣. (أ) $Fe = +3$ ، $Cl = -1$ (ب) $K = +1$ ، $O = -2$ ، $N = +5$ ، (ج) $O = -2$ ، $Fe = +3$ ، $S = +6$ ، (د) $O = -2$ ، $Cr = +6$ ، (هـ) $O = -1$ ، $H = +1$.

٤. (أ) أكسدة ، (ب) أكسدة ، (ج) اختزال ، (د) اختزال.



٦. (أ) برمنجنات البوتاسيوم ، (ب) النشا ، (ج) في معايرات اليود غير المباشرة يضاف زيادة من محلول يوديد البوتاسيوم KI إلى المادة المراد تحليلها في وسط حمضي ، ثم يعاير اليود المتحرر بواسطة محلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٥)

١. (أ) زوج ، (ب) حمض ، (ج) يستقبل ، (د) قاعدة ، (هـ) المعقدات.

٢. أربع مجموعات كربوكسيلية Carboxyl group, COOH وذرتا النيتروجين.

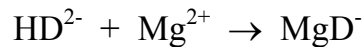
٣.

$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2 \\ \diagdown \\ \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} \\ \diagup \\ \text{HOOCCH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$ <p style="text-align: center;">.٦٦</p>	٦٥. إدتا
$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2 \\ \diagdown \\ \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} \\ \diagup \\ \text{HOOCCH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{COONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \end{array}$ <p style="text-align: center;">.٦٨</p>	٦٧. ملح إدتا الصوديومي

٤. إدتا غير انتقائي لأنه يتفاعل مع عدد كبير من الفلزات و لجعل معايرات إدتا انتقائية نعتمد على (أ) ضبط الرقم الهيدروجيني (ب) استخدام عوامل الحجب و لاجب.

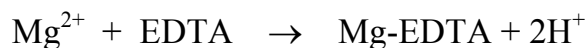
٥. قبل البدء المعايرة وعند إضافة Erio-T إلى الدورق سوف يتلون المحلول باللون الأحمر بسبب

التفاعل التالي:



أحمر جزء قليل أزرق

أثناء المعايرة يتفاعل E.DT.A المضاف من السحاحة مع Mg^{2+} (غير المتفاعل مع Erio-T).



المراجع:

١. ابراهيم زامل الزامل ، محمد عبد العزيز الحجاجي ، سعد عبد العزيز الطميرة و محمود محمد بان: الكيمياء التحليلية (التحليل الحجمي و التحليل الوزني) ، الطبعة الثالثة ، دار الخريجي للنشر و التوزيع ، ١٤١٩ هـ.
2. G.D Christian: Analytical Chemistry, 5th edition, John Wiley & Sons, Inc, International edition, 1994.
3. G.H. Jeffrey, J. Bassett, J. Mendham, R.C. Denney: Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, 5th edition, Longman Scientific & Technical, 1989.
4. D.A. Skoog, D.M. West and F.J. Holler, Analytical Chemistry – An Introduction, Saunders College Publishing 6th edition, International edition, 1994. □

فهرس

الوحدة الثانية : التحليل الحجمي

الفصل الأول: مدخل إلى التحليل الحجمي

١٤	١ - مقدمة
١٤	٢ - نقطة النهاية
١٥	٢ - ١ نقطة النهاية
١٥	٢ - ٢ نقطة التكافؤ
١٦	٣ - متطلبات المعايرة
١٦	٤ - المحاليل القياسية
١٦	٤ - ١ المادة القياسية الأولية
١٦	٤ - ١ - ١ الشروط الواجب توافرها للمادة القياسية الأولية
١٦	٤ - ١ - ٢ أمثله للمواد القياسية الأولية
١٧	٤ - ٢ المادة القياسية الثانوية
١٧	٥ - أنواع التفاعلات المستخدمة في التحليل الحجمي
١٨	٦ - حسابات المعايرة
١٩	٧ - الحسابات الأساسية
١٩	٧ - ١ المول
١٩	٧ - ٢ كيفية إيجاد وزن المول للمركبات

الفصل الثاني: معايرات الأحماض والقواعد معايرات التعادل

٢٠	١ - مقدمة
٢٠	٢ - تعريف الأحماض و القواعد
٢٠	٢ - ١ تعريف أريهينوس
٢١	٢ - ٢ تعريف برونشند و لوري
٢١	٢ - ٣ تعريف لويس
٢٢	٣ - معايرة حامض قوي مع قاعدة قوية

- ٢٤ - معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية
- ٢٥ - معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة
- ٢٦ - معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة
- ٢٧ - أدلة معايرات الأحماض والقواعد
- ٢٧ - ١ قانون الاتزان الكيميائي
- ٢٨ - ٢ تفسير عمل أدله التعادل
- ٣٠ - ٣ أهم الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل

الفصل الثالث: معايرات الترسيب

- ٣١ - ١ مقدمة
- ٣١ - ٢ المعايرات التي تتضمن الفضة
- ٣١ - ٢ - ١ طريقة موهر
- ٣٣ ملاحظات هامة عن طريقة موهر
- ٣٣ - ٢ - ٢ طريقة فولهارد
- ٣٣ - ٢ - ٢ - ١ الطريقة المباشرة
- ٣٤ - ٢ - ٢ - ٢ الطريقة الغير مباشرة
- ٣٧ - ٢ - ٢ طريقة فاجان

الفصل الرابع: معايرات الأكسدة والاختزال

- ٣٩ - ١ مقدمة
- ٣٩ - ٢ تعريف الأكسدة و الاختزال
- ٣٩ - ٢ - ١ الأكسدة
- ٣٩ - ٢ - ٢ الاختزال
- ٤٠ - ٣ العامل المؤكسد و العامل المختزل
- ٤٠ - ٣ - ١ العامل المؤكسد
- ٤٠ - ٣ - ٢ العامل المختزل
- ٤٠ - ٤ عدد الأكسدة

٤١	٥ - المعادلات النصفية
٤١	٥ - ١ أمثلة لمعادلات نصفية
٤١	٥ - ٢ في وسط حمضي
٤٢	٥ - ٣ استخدام المعادلات النصفية للحصول على معادلة كاملة
٤٤	٦ - منحنيات معايرات الأكسدة والاختزال
٤٥	٧ - العوامل المؤكسدة و طبيعتها
٤٥	٧ - ١ برمنجنات البوتاسيوم
٤٦	٧ - ٢ السيريوم الرباعي
٤٧	٧ - ٣ بيكرومات البوتاسيوم
٤٧	٧ - ٤ برومات البوتاسيوم
٤٨	٧ - ٥ اليود
٤٨	أ - الطرق المباشرة
٤٨	ب - الطرق الغير مباشرة
٥٠	٨ - العوامل المختزلة و تطبيقاتها
٥٠	٨ - ١ محاليل الحديد الثنائي
٥١	٨ - ٢ ثيوكبريتات البوتاسيوم
٥١	٩ - أدلة معايرات الأكسدة و الاختزال
٥١	٩ - ١ الدليل الذاتي
٥٢	٩ - ٢ الأدلة النوعية
٥٢	٩ - ٣ أدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية

الفصل الخامس: المعايرات التي تتضمن تكوين مركب معقد

٥٥	١ - مقدمة
٥٥	٢ - أنواع المعقدات
٥٥	٢ - ١ المعقدات أحادية السن
٥٦	٢ - ٢ المعقدات ثنائية السن
٥٧	٢ - ٣ المعقدات متعددة السن

٥٧	٣ - المعايير التي يستخدم فيها إدتا
٥٨	٤ - تأثير الرقم الهيدروجين على معايير
٦٠	٥ - أدلة معايير المركبات المعقدة
٦٠	٥ - ١ خصائص أدلة معايير المركبات المعقدة
٦٠	٥ - ٢ أمثله الأدلة المستخدمة
٦١	ب . طريقة عمل دليل
٦٣	٦ - أنواع معايير
٦٣	٦ - ١ المعايرة المباشرة
٦٣	٦ - ٢ المعايرة الخلفية
٦٤	٦ - ٣ معايير المخاليط
٦٦	امتحان ذاتي رقم (١)
٦٧	امتحان ذاتي رقم (٢)
٦٨	امتحان ذاتي رقم (٣)
٦٩	امتحان ذاتي رقم (٤)
٧٠	امتحان ذاتي رقم (٥)
٧١	إجابة الامتحان الذاتي رقم (١)
٧٢	إجابة الامتحان الذاتي رقم (٢)
٧٣	إجابة الامتحان الذاتي رقم (٣)
٧٥	إجابة الامتحان الذاتي رقم (٤)
٧٦	إجابة الامتحان الذاتي رقم (٥)
٧٨	المراجع



المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

أساسيات الكيمياء التحليلية

التحليل الوزني

التحليل الوزني

٢

الجدارة:

أن يكون الطالب قادرا على وصف الأسس النظرية للتحليل الكمي الوزني و تطبيق القوانين المتعلقة بهذا النوع من التحليل الكيميائي.

الأهداف:

عندما تكتمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:

١. وصف خطوات التحليل الوزني.
٢. وصف العوامل التي تؤدي إلى ذوبانية الرواسب.
٣. تطبيق قاعدة حاصل الإذابة على المركبات شحيحة الذوبان و حساب الذوبانية.
٤. حساب المعامل الوزني.
٥. حساب وزن المادة المراد تقديرها و نسبتها المئوية في العينة المحللة.

الوقت المتوقع:

٤ ساعات.

متطلبات الجدارة:

معرفة ما سبق دراسته في "جميع الحقائب السابقة".

التحليل الوزني

Gravimetric Analysis

١. مقدمة:

طريقة التحليل الوزني هي إحدى الطرق التقليدية للتحليل الكمي ذات دقة و مصداقية عالية والتي تعتمد على ترسيب الأيون المراد تقديره على شكل مادة شحيحة الذوبان. يوزن الراسب بدقة بعد تجفيفه أو حرقه و يحسب وزن الأيون المراد تقديره مستعملا وزن الراسب و صيغته الكيميائية. يوصف في هذا الفصل الخطوات الخاصة بالتحليل الكمي الوزني بما فيها تحضير العينة بالطريقة الصحيحة لعملية ترسيب المادة المراد تقديرها ، كيفية الحصول على راسب على شكل نقي و قابل للترشيح و عملية الترشيح و التجفيف أو الحرق لتحويل الراسب إلى شكل الصورة الموزونة. كما يراجع الطالب قاعدة حاصل الإذابة و تطبيقاتها للمركبات الشحيحة الذوبان. و أخيرا يتعرف الطالب على العمليات الحسابية لحساب كمية المادة المراد تقديرها مستخدما وزن الراسب و صيغته الكيميائية.

٢. خطوات التحليل الوزني:

يمكن تلخيص خطوات التحليل الوزني كما يلي:

٢ - ١ إذابة العينة Sample dissolution:

١. تجفف العينة لمدة ساعتين على الأقل عند درجة حرارة 100 - 120 درجة مئوية.

٢. تحسب تغيرات الوزن مثل فقدان الماء أو بعض المكونات المتطايرة

٣. تذاب العينة في المذيب المناسب.

٢ - ٢ المعالجة الأولية للمحلول:

أثناء هذه الخطوة تختار الظروف المناسبة لعملية الترسيب، مثلا:

١. الرقم الهيدروجيني.

٢. حجم المحلول.

٣. درجة الحرارة التي تقلل من ذوبانية الراسب.

٤. فصل المتدخلات.

٢ - ٣ الترسيب Precipitation:

الترسيب هو عزل المكون المطلوب تقديره عن بقية المكونات الموجودة في المحلول و ذلك عن طريق

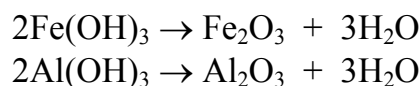
تكوين راسب للمادة المراد معايرتها.

٢ - ٤ التجفيف Drying أو الحرق Ignition:

يتم التجفيف عند درجة حرارة 100 - 120 درجة مئوية و لكن أثناء هذه العملية يمكن أن تتغير الصيغة الكيميائية لجزء من بعض الرواسب إلى صيغة أخرى و هذا يؤدي إلى تكوين مزيج من صيغتين كيميائيتين غير معروفتين و هذا بدوره يؤدي إلى خطأ في الحسابات.

مثال:

لتقدير الحديد و الألمنيوم يتم ترسيب هذه العناصر على هيئة هيدروكسيد الحديد $Fe(OH)_3$ و هيدروكسيد الألمنيوم $Al(OH)_3$ على التوالي. و تسمى هذه الهيدروكسيدات الصورة المترسبة Precipitated form أي بعبارة أخرى هي صيغة الراسب قبل التجفيف. أثناء التجفيف يتحول جزء من هذه الهيدروكسيدات إلى أكسيدات الحديد Fe_2O_3 و الألمنيوم Al_2O_3 كما يلي:



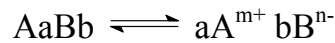
لتجنب تكوين مزيج من صيغتين كيميائيتين (هيدروكسيدات الحديد و الألمنيوم و أكاسيد الحديد و الألمنيوم في هذه المثال) يتم حرق Ignition هذه الرواسب في عند درجة حرارة عالية لكي يتحول الراسب من الصورة المترسبة إلى صورة واحدة ثابتة و تعرف هذه الصيغة بالصورة الموزونة Weighed form. و تمثل Fe_2O_3 و Al_2O_3 الصورة الموزونة في هذا المثال.

٣. صفات الرواسب في طرق التحليل الوزني:

١. يجب أن تكون قابلية ذوبان الراسب قليلة جدا (راسب شحيح الذوبان).
٢. يجب أن تكون بلورات الراسب ذات حجم مناسب، بحيث يمكن ترسيبها و لكن يجب أن لا تكون صغيرة جدا بحيث يمكن أن تمر عبر ثغرات بوتقة الترشيح Filter.
٣. يجب أن يبقى الراسب مستقرا أثناء المعايرة.
٤. يجب أن يكون العامل المرسل المستخدم خاصا إذ يعمل على ترسيب المادة المراد ترسيبها فقط.

٤ . قاعدة حاصل الإذابة Solubility Product Rule:

قاعدة حاصل الإذابة: إن حاصل ضرب التراكيز المولارية لمحلول إلكتروليت مشبع شحيح الذوبان مرفوع كل منهما إلى أس يساوي عدد أيوناته في صيغته الكيميائية ، يكون ثابتا عند درجة حرارة ثابتة. نفترض أن لدينا محلول إلكتروليت $AaBb$ مشبعا فإنه يحدث إتران بين الأيونات الموجودة في المادة و تلك الذائبة في المحلول.



عند تطبيق قانون فعل الكتلة (أو الاتزان الكيميائي) نجد أن ثابت الاتزان الكيميائي K يساوي:

$$K = \frac{[A^{m+}]^a \times [B^{n-}]^b}{[AaBb]} \quad (1)$$

$$[A^{m+}]^a \times [B^{n-}]^b = K[AaBb] \quad (2)$$

بما أن المادة $AaBb$ شحيحة الذوبان فإن تركيزها يبقى ثابتاً تقريبا. لنفترض أن k يساوي

$$:[AaBb]$$

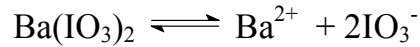
المعادلة (2) تصبح:

$$[A^{m+}]^a [B^{n-}]^b = kK \quad (3)$$

بما أن K و k ثابتان نحصل على ثابت جديد K_{sp} و هو ثابت حاصل الإذابة Solubility product : constant

$$K_{sp} = [A^{m+}]^a \times [B^{n-}]^b \quad (4)$$

مثال: طبق قاعدة حاصل الإذابة على الآتي:



بتطبيق قاعدة حاصل الإذابة نجد أن K_{sp} يساوي:

$$K_{sp} = [Ba^{2+}] \times [IO_3^-]^2$$

تمرين ١: احسب الذوبانية S لمركب كلوريد الفضة $AgCl$ علما بأن ثابت حاصل الإذابة لـ $AgCl$ يساوي:

$$K_{sp} = 1.02 \times 10^{-10}$$

الحل: نفترض أن ذوبانية $Ag^+ = S$ و $Cl^- = S$

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

$$K_{sp} = S \times S$$

$$K_{sp} = S^2$$

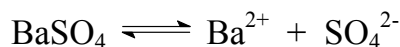
$$K_{sp} = 1.02 \times 10^{-10} = S^2$$

$$S = \sqrt{1.02 \times 10^{-10}} = 1.01 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

تمرين ٢: وجد أن كمية الذوبان لأيون الكبريتات SO_4^{2-} لمركب كبريتات الباريوم ($BaSO_4$) يساوي

$$1.14 \times 10^{-5} \text{ مول/لتر. احسب ثابت حاصل الإذابة لـ } BaSO_4 .$$

الحل: عند الاتزان الكيميائي يكون كبريتات الباريوم في اتزان مع أيوناته:



$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$K_{sp} = (1.14 \times 10^{-5}) \times (1.14 \times 10^{-5})$$

$$K_{sp} = 1.3 \times 10^{-10}$$

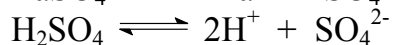
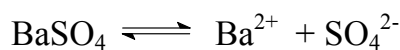
٥. العوامل التي تؤدي إلى ذوبانية المواد المترسبة:

١ - ٥ درجة الحرارة:

في معظم المواد نجد أن الارتفاع في درجة الحرارة تزيد في ذوبانية الراسب و بالتالي في حاصل الإذابة.

٢ - ٥ تأثير الأيون المشترك:

نفترض أننا أضفنا H_2SO_4 إلى BaSO_4 في محلوله مشبع.



الأيون المشترك في هذا المثال هو أيون الكبريتات SO_4^{2-} و الذي يتفاعل مع Ba^{2+} ليعطي كبريتات

الباريوم غير المتفكك و لهذا يقلل الأيون المشترك من ذوبانية المادة المترسبة.

٣ - ٥ حجم الجسيمات:

كلما كانت الجسيمات صغيرة الحجم كلما كانت الذوبانية عالية.

٤ - ٥ إضافة المواد العضوية المذيبة القابلة للامتزاج:

مثال الإيثانول و الميثانول: تقلل هذه المذيبات من ذوبانية المادة المترسبة الغير عضوية و السبب في

ذلك هو أن المذيبات العضوية لها قطبية أقل من قطبية الماء.

٦. حسابات التحليل الوزني:

يمكن إيجاد كمية المادة المجهولة سواء كانت عنصرا أو مركبا أو أيونا عن طريق حساب

كمية المادة من وزن الراسب و المعامل الوزني Gravimetric factor.

١ - ٦ المعامل الوزني Gravimetric factor:

يحسب المعامل الوزني (GF) Gravimetric factor كما يلي:

$$GF = \frac{\text{MW (or atomic weight) of analyte}}{\text{MW of weighed substance}} \times \frac{a}{b}$$

علما بأن:

MW : الوزن الجزيئي.

analyte : المادة المراد تقديرها.

Weighed substance : المادة الموزونة.

a : عدد مولات المادة المراد تقديرها.

b : عدد مولات المادة الموزونة.

يوضح الجدول ١ كيفية حساب المعامل الوزني لبعض الأمثلة.

جدول ١: أمثلة عن كيفية حساب المعامل الوزني

المعامل الوزني		المادة الموزونة	المادة المراد تقديرها
		AgCl	Cl ⁻
		Fe ₂ O ₃	Fe
		Hg ₅ (IO ₆) ₂	HgO

٦-٢ تقدير كمية المادة المراد تقديرها:

تحسب كمية المادة المراد تقديرها كالآتي:

$$\text{Weight of analyzed substance (g)} = \text{GF} \times \text{weight of precipitate (g)}$$

٦-٣ طريقة حساب النسبة المئوية للمادة المراد تقديرها:

تحسب النسبة المئوية للمادة المراد تقديرها كالآتي:

$$\text{Weight \% of analyzed substance} = \frac{\text{GF} \times \text{weight of precipitate (g)}}{\text{weight of sample (g)}} \times 100$$

تمرين: احسب وزن أيون الكلوريد و نسبته المئوية الموجودة في 0.204 جرام من راسب كلوريد الفضة (AgCl) علما بأن الوزن الجزيئي لـ AgCl يساوي 143.3 و الوزن الذري لـ Cl يساوي 35.5 و وزن العينة يساوي 0.5 جرام.

الحل:

$$\text{GF} = \frac{35.5}{143.3}$$

$$\text{GF} = 0.2478$$

$$\text{Weight of Cl}^- = 0.2478 \times 0.204$$

$$\text{Weight of Cl}^- = 0.05 \text{ g}$$

$$\text{Cl}^- (\%) = \frac{0.2478 \times 0.204}{0.5} \times 100 = 10.11\%$$

امتحان ذاتي

أجب على الأسئلة التالية :

١. اذكر خطوات التحليل الوزني.
٢. اذكر صفات الرواسب في التحليل الوزني.
٣. احسب الذوبانية (S) لكرومات الفضة Ag_2CrO_4 علما بأن ثابت حاصل الإذابة لهذا المركب الشحيح الذوبان يساوي $K_{sp} = 1.9 \times 10^{-12}$.
٤. أذيت عينة وزنها 0.2010 جرام و تم ترسيب Fe على شكل Fe_2O_3 و وجد أن وزنه يساوي 0.1106 جرام. احسب وزن عنصر الحديد و نسبته المئوية في العينة المذابة.

إجابة الامتحان الذاتي

١. (أ) إذابة العينة ، (ب) المعالجة الأولية للمحلول ، (ج) الترسيب ، (د) التجفيف أو الحرق.

٢.

١. يجب أن تكون قابلية ذوبان الراسب قليلة جدا (راسب شحيح الذوبان).

٢. يجب أن تكون بلورات الراسب ذات حجم مناسب، بحيث يمكن ترسيبها و لكن يجب

أن لا تكون صغيرة جدا بحيث يمكن أن تمر عبر ثغرات بوتقة الترشيح (Filter).

٣. يجب أن يبقى الراسب مستقرا عند درجة حرارة المعايرة.

٤. يجب أن يكون العامل المرسل المستخدم خاصا إذ يعمل على ترسيب المادة المراد ترسيبها

فقط.

٣. الصرة المترسبة تعبر عن صيغة الراسب قبل التجفيف أم الصورة الموزون فهي صيغة الراسب بعد التجفيف أو الحرق.

٤. $S = 7.8 \times 10^{-5}$ مولار.

٥. وزن الحديد = 0.07735 جرام ، النسبة المئوية للحديد = 38.49 % .

المراجع:

١. إبراهيم زامل الزامل ، محمد عبد العزيز الحجاجي ، سعد عبد العزيز الطمرة و محمود محمد بان:
الكيمياء التحليلية (التحليل الحجمي و التحليل الوزني) ، الطبعة الثالثة ، دار الخريجي للنشر و التوزيع ،
١٤١٩ هـ.

2. G.D Christian: Analytical Chemistry, 5th edition, John Wiley & Sons, Inc, International edition, 1994.

3. G.H. Jeffrey, J. Bassett, J. Mendham, R.C. Denney: Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, 5th edition, Longman Scientific & Technical, 1989.

4. D.A. Skoog, D.M. West and F.J. Holler, Analytical Chemistry – An Introduction, Saunders College Publishing 6th edition, International edition, 1994. □

فهرس

الوحدة الثالثة : التحليل الوزني

٨٤	١ - مقدمة
٨٤	٢ - خطوات التحليل الوزني
٨٤	٢ - ١ إذابة العينة
٨٤	٢ - ٢ المعالجة الأولية للمحلول
٨٤	٢ - ٣ الترسيب
٨٥	٢ - ٤ التجفيف أو الحرق
٨٥	٣ - صفات الرواسب في طرق التحليل الوزني
٨٦	٤ - قاعدة حاصل الإذابة
٨٨	٥ - العوامل التي تؤدي إلى ذوبانية المواد المترسبة
٨٨	٥ - ١ درجة الحرارة
٨٨	٥ - ٢ تأثير الأيون المشترك
٨٨	٥ - ٣ حجم الجسيمات
٨٨	٥ - ٤ إضافة المواد العضوية المذيبة القابلة للامتزاج
٨٨	٦ - حسابات التحليل الوزني
٨٨	٦ - ١ المعامل الوزني
٩٠	٦ - ٢ تقدير كمية المادة المراد تقديرها
٩٠	٦ - ٣ طريقة حساب النسبة المئوية للمادة المراد تقديرها
٩١	امتحان ذاتي
٩٢	إجابة الامتحان الذاتي
٩٣	المراجع



أساسيات الكيمياء التحليلية

مبادئ التحليل النوعي النظرية

مبادئ التحليل النوعي النظرية

٤

الجدارة:

أن يكون الطالب قادرا على وصف الأسس النظرية للتحليل النوعي.

الأهداف:

عندما تكتمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:
وصف طرق تكوين الرواسب لكاتيونات المجموعات الأولى إلى الخامسة.
وصف كيفية إذابة الرواسب.

الوقت المتوقع:

٦ ساعات.

متطلبات الجدارة:

١. معرفة ما سبق دراسته في "جميع الحقائق السابقة".
٢. مراجعة قاعدة حاصل الإذابة.
٣. مراجعة قانون الاتزان الكيميائي.

١. مقدمة:

إن الضرورة تستدعي إلى التعرف على المواد الكيميائية في مجالات متعددة كالزراعة و الصناعة والصحة والبيئة . و فرع الكيمياء المتخصص في التعرف على مكونات المواد هو التحليل النوعي الذي يهتم بالمبادئ النظرية والخطوات العملية وجميع التقنيات التي تستخدم للتعرف على مكونات المادة عناصر كانت أو مركبات نقية بسيطة أو خليط.

إن العمليات التي تُتبع في التحاليل النوعية قد تكون سهلة نسبياً مثل التعرف على الأيونات غير العضوية الشائعة، وقد تكون في منتهى التعقيد مثل التحليل النوعي الدقيق للسبائك والمعادن والخامات والمنتجات الصناعية والطبيعية وغيرها من المخاليط المعقدة. و يستخدم الدارس للتحاليل الكيميائية النوعية، بصورة أساسية، حاسة البصر للاستدلال على حدوث التفاعلات الكيميائية و ذلك بمشاهدة تكوين الرواسب في محاليل الاختبار أو تغير ألوانها أو تصاعد الغازات الملونة أو عديمة اللون منها. وقد تستخدم حاسة الشم ولكن بحذر شديد للتعرف على هذه الغازات المتصاعدة.

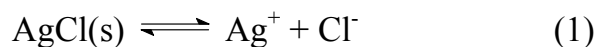
الهدف الأساسي من هذه الوحدة هو تعريف الطالب بالأسس النظرية للتحليل النوعي.

٢. قاعدة حاصل الإذابة Solubility product rule:

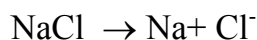
راجع قاعدة حاصل الإذابة في الصفحة ٨٢ (الوحدة الثالثة).

٣. تأثير الأيون المشترك Common ion effect:

نفترض أن لدينا مركب كلوريد الفضة AgCl في اتزان كيميائي مع أيوناته (في ماء مقطر):



أضيف لهذا المحلول ملح كلوريد الصوديوم NaCl.



يزداد تركيز الكلوريد في التفاعل العكسي (1) الذي يندفع من اليمين إلى اليسار مسببا بذلك زيادة تركيز كلوريد الفضة غير المتفكك. الأيون Cl^- في هذا المثال يسمى بالأيون المشترك.

مثال:

احسب الذوبانية S لمركب يوديد الرصاص PbI_2 بعد إذابته في محلول نترات الرصاص $Pb(NO_3)_2$ تركيزه 0.1 مولار. $K_{sp}(PbI_2) = 1.4 \times 10^{-8}$.

الحل:

٤ .	٥ . التراكيز قبل إضافة يوديد الرصاص	٦ . التراكيز المضافة من يوديد الرصاص	٧ . التراكيز في محلول نترات الرصاص بعد إضافة يوديد الرصاص
٨ . Pb^{2+}	٩ . 0.1	١٠ . +S	١١ . $0.1+S \approx 0.1^*$
١٢ . I^-	١٣ . 0.0	١٤ . +2S	١٥ . 2S

* هنا نفترض أن S صغير جدا مقارنة مع 0.1.

حسب قاعدة حاصل الإذابة $K_{sp}(PbI_2)$ يساوي:

$$K_{sp} = [Pb^{2+}] \times [I^-]^2$$

نعوض K_{sp} و تركيز كل من Pb^{2+} و I^- من الجدول أعلاه:

$$K_{sp} = (0.1)(2S)^2 = 1.4 \times 10^{-8}$$

$$4S^2 = 1.4 \times 10^{-7}$$

$$S^2 = 3.5 \times 10^{-8}$$

$$S = 1.9 \times 10^{-4} \text{ M}$$

٤. تكوين الرواسب :Formation of precipitates

نستخلص من قاعدة حاصل الإذابة أن تكوين راسب يحدث في حالة كون قيمة حاصل ضرب تراكيز الأيونات الذائبة أعلى من قيمة ثابت حاصل الإذابة K_{sp} .

$$[A^{m+}]^a \times [B^{n-}]^b > K_{sp}$$

مثال: هل يترسب كلوريد الفضة (عند 25 درجة مئوية) إذا كان تركيز كل من Ag^+ و Cl^- يساوي 1×10^{-4} مولار.

الحل:

من الملحق (١) نجد أن $K_{spAgCl} = 1.7 \times 10^{-10}$ عند 25 درجة مئوية.

$$[Ag^+] \times [Cl^-] = (1 \times 10^{-4}) \times (1 \times 10^{-4})$$

$$[Ag^+] \times [Cl^-] = 1 \times 10^{-8}$$

بما أن قيمة $[Ag^+] \times [Cl^-]$ أعلى من K_{spAgCl} ، يحدث ترسيب لكلوريد الفضة.

٤ - ١ ترسيب الكلوريدات :Precipitation of chlorides

يستخدم حمض الهيدروكلوريد المخفف لترسيب كلوريدات فلزات المجموعة الأولى: Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} .

مثال: ترسيب الفضة

نعلم من الملحق (١) أن ثابت حاصل الإذابة لكلوريد الفضة يساوي 1.7×10^{-10} و لكي يترسب أيون الفضة

على شكل كلوريد يجب أن يكون $[Ag^+] \times [Cl^-]$ أكبر من 1.7×10^{-10} .

نفترض أننا أضفنا كمية من HCl المخفف إلى 0.1 مولار من أيونات الفضة حتى أصبح تركيز أيونات

Cl^- يساوي 0.01 مولار. في هذا المثال أيون الكلوريد هو الأيون المشترك.

نحسب $K(Ag^+, Cl^-)$:

$$K(\text{Ag}^+, \text{Cl}^-) = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 0.1 \times 0.01$$

$$K(\text{Ag}^+, \text{Cl}^-) = 1 \times 10^{-3}$$

نجد أن $K(\text{Ag}^+, \text{Cl}^-) > K_{sp}(\text{AgCl})$ وبالتالي نستنتج أنه تحدث ترسيب لأيون الفضة.

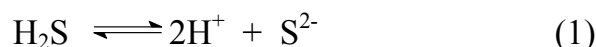
٤ - ٢ ترسيب الكبريتيدات Precipitation of sulfides:

يستخدم كبريتيد الهيدروجين لترسيب كاتيونات المجموعة الثانية، Cu^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+}

في وسط حامضي كما يستخدم كذلك لترسيب كاتيونات المجموعة الرابعة، Zn^{2+} , Sn^{4+} , Hg^{2+} , Bi^{3+}

في وسط قاعدي. Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

يتفكك كبريتيد الهيدروجين H_2S كالتالي:



ثابت التفكك لـ H_2S يساوي:

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2 \times [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad (2)$$

لقد وجد أن K يساوي 1.1×10^{-23} كما أن تركيز المحلول المشبع لكبريتيد الهيدروجين عند درجة حرارة 25 درجة مئوية يساوي 0.1 مولار.

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2 \times [\text{S}^{2-}]}{0.1} = 1.1 \times 10^{-23}$$

$$[\text{H}^+]^2 \times [\text{S}^{2-}] = 1.1 \times 10^{-22}$$

نجد أن $[\text{S}^{2-}]$ يساوي:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{1.1 \times 10^{-22}}{[\text{H}^+]^2} \quad (3)$$

و يظهر واضح من المعادلة السابقة أن تركيز S^{2-} يزداد حين ينخفض تركيز H^+ و ينخفض عندما يزداد تركيز H^+ .

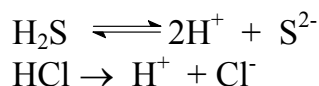
٤ - ٢ - ١ ترسيب كاتيونات المجموعة الثانية:

لكي تترسب كاتيونات المجموعة الثانية يجب من تخفيض تركيز S^{2-} لأن ثابت حاصل الإذابة لكبريتيدات هذه المجموعة صغيرة جدا:

مثال:

$$\begin{aligned} K_{sp}(CdS) &= 1 \times 10^{-28} \\ K_{sp}(Bi_2S_3) &= 1 \times 10^{-97} \\ K_{sp}(CuS) &= 9 \times 10^{-36} \\ K_{sp}(HgS) &= 4 \times 10^{-53} \end{aligned}$$

يتم ترسيب كاتيونات هذه المجموعة بإضافة HCl المخفف.



حسب مبدأ لي شاتيليه Le Chatelier، عند إضافة HCl المخفف يزداد تركيز H^+ و يندفع التفاعل من اليمين إلى اليسار و ينخفض تركيز أيون الكبريتيد. سنشرح فيما يلي سبب تخفيض تركيز S^{2-} .

لنفترض أن تركيز المحلول أصبح يساوي 0.3 مولار بعد إضافة الكاشف HCl. نجد أن تركيز S^{2-} في المعادلة (3) يساوي:

$$\begin{aligned} [S^{2-}] &= \frac{1.1 \times 10^{-23}}{[H^+]} \\ [S^{2-}] &= \frac{1.1 \times 10^{-23}}{0.3^2} \\ [S^{2-}] &= 1.2 \times 10^{-26} \end{aligned}$$

نحسب حاصل ضرب تراكيز كبريتيدات لفلزات المجموعة الثانية علما بأن ، من التجارب التطبيقية ، عند ترسيب فلزات هذه المجموعة يكون تركيز الفلز أقل من 1.0×10^{-10} مولار.

نفترض أن M^{2+} هو الفلز المترسب و MS هو كبريتيد هذا الفلز:

$$K_{sp}(MS) = [M^{2+}] \times [S^{2-}]$$

$$K_{sp}(MS) = (1 \times 10^{-4}) \times (1.2 \times 10^{-22})$$

$$K_{sp}(MS) = 1.2 \times 10^{-26}$$

تترسب كبريتيدات المجموعة الثانية لأن قيمة حاصل ضرب تراكيز الأيونات أكبر من ثابت حاصل الإذابة.

ملاحظة: لا تترسب كبريتيدات المجموعة الرابعة لأن ثابت حاصل الإذابة لهذه المركبات أكبر من 1.2×10^{-26} .

٤-٢-٢ ترسيب المجموعة الرابعة:

لكي تترسب كاتيونات المجموعة الرابعة (على شكل كبريتيدات) يجب رفع تركيز S^{2-} لأن ثابت حاصل الإذابة لهذه الكبريتيدات عالي جدا:

$$K_{sp}(ZnS) = 1 \times 10^{-21}$$

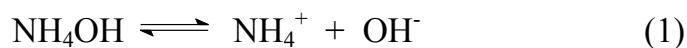
$$K_{sp}(MnS) = 1.4 \times 10^{-15}$$

$$K_{sp}(NiS) = 3.0 \times 10^{-19}$$

$$K_{sp}(CoS) = 5.0 \times 10^{-22}$$

يتم رفع تركيز الكبريتيد نتيجة تخفيض تركيز H^+ عند إضافة محلول منظم يحتوي على هيدروكسيد الأمونيوم و كلوريد الأمونيوم $: NH_4OH + NH_4Cl$

يتفكك NH_4OH كالآتي:



و يتفكك H_2S كالآتي:



عند إضافة NH_4OH إلى محلول كبريتيد الهيدروجين ينخفض تركيز H^+ (بسبب تفاعل H^+ مع OH^-) و يندفع التفاعل في (2) من اليسار إلى اليمين و هذا يؤدي إلى زيادة تآين كبريتيد الهيدروجين و بالتالي إلى زيادة تركيز الكبريتيد S^{2-} مما يجعل الحاصل الأيوني لفلزات المجموعة الرابعة يفوق ثابت حاصل ذوبانها و بذلك يتم توفير شروط الترسيب فتترسب كبريتيدات فلزات هذه المجموعة.

ملاحظة: يتسبب إضافة هيدروكسيد الأمونيوم في ترسيب فلزات المجموعة الرابعة و كذلك المغنيسيوم (المجموعة السادسة) على شكل هيدروكسيدات و لذلك يضاف محلول كلوريد الأمونيوم (في المحلول المنظم) لتخفيض من تركيز أيونات الهيدروكسيد لمستوى لا يسمح بترسيب هذه الهيدروكسيدات.

٤ - ٣ ترسيب الهيدروكسيدات: Precipitation of hydroxides

يستفاد كذلك من قاعدة حاصل الإذابة في ترسيب فلزات المجموعة الثالثة على شكل هيدروكسيدات: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} . يستخدم محلول منظم من $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ لترسيب فلزات هذه المجموعة.

بالرغم من صغر درجة التآين لهيدروكسيد الأمونيوم إلا أن تركيز أيون الهيدروكسيد يكفي لترسيب فلزات المجموعة الثالثة و الرابعة و الخامسة و كذلك المغنيسيوم. لذا يضاف كلوريد الأمونيوم بسبب تخفيض تركيز OH^- إلى الحد الذي تترسب فيه إلا فلزات المجموعة الثالثة.

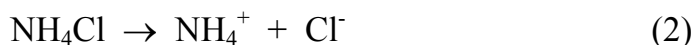
٤ - ٤ ترسيب الكربونات Precipitation of carbonates

يستخدم كربونات الأمونيوم Ammonium carbonate لترسيب كاتيونات المجموعة الخامسة (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}) على هيئة كربونات في وجود محلول منظم يتكون من هيدروكسيد الأمونيوم وكلوريد الأمونيوم.

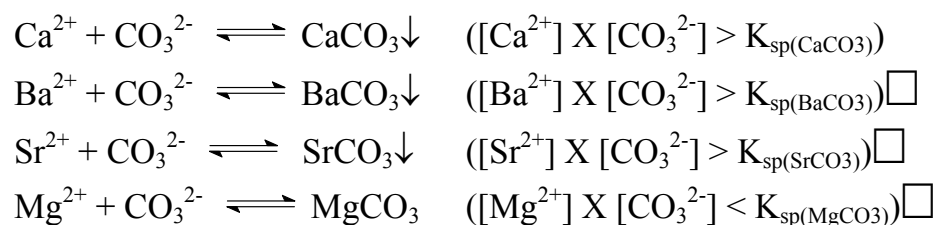
يتفكك كربونات الأمونيوم كالآتي:



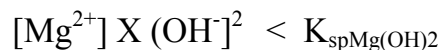
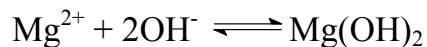
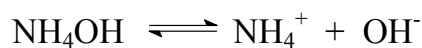
كما يتفكك كلوريد الأمونيوم كالآتي:



من المعادلات (1) و (2) نلاحظ أن تأثير الأيون المشترك NH_4^+ يجعل تركيز أيون CO_3^{2-} منخفضا لكي يتجاوز الحاصل الأيوني ثابت حاصل الإذابة لكربونات المجموعة الخامسة فقط و يعجز للوصول إلى الحد الذي يترسب فيه كربونات المغنيسيوم ، و يبقى كربونات المغنيسيوم ذائب في المحلول كما هو موضح في المعادلات التالية:



للأيون المشترك كذلك تأثير آخر على تركيز أيون الهيدروكسيد حيث يجعل تركيزه منخفضا و لا يتجاوز التركيز الأيوني قيمة ثابت حاصل الإذابة لهيدروكسيد المغنيسيوم فلا يترسب كما هو موضح في المعادلات التالية:



٥. إذابة الرواسب:

إذابة الرواسب يعتمد على تخفيض قيمة حاصل ضرب تراكيز الأيونات حتى يصبح أقل من ثابت حاصل الإذابة K للمركب.



فإذا أردنا إذابة راسب ما في محلوله المشبع يجب تخفيف تركيز إحدى الأيونات أو كليهما. كما يمكن إذابة الراسب بواسطة تخفيف المحلول بإضافة المزيد من المذيب غير أن هذا غير ممكن من الناحية العملية في غالب الحالات.

و في التحليل النوعي نلجأ إلى تطبيق إحدى الطرق التالية لإذابة الرواسب:

١. تكوين إلكتروليت ضعيف.

٢. تكوين راسب.

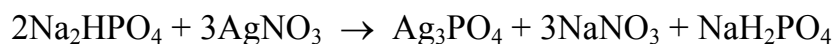
٣. تكوين أيون معقد.

٤. تغيير تكافؤ الأيون.

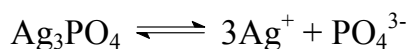
٥ - ١ تكوين إلكتروليت ضعيف Formation of a weak electrolyte:

مثال: الكشف عن أيونات الفوسفات بإضافة نترات الفضة.

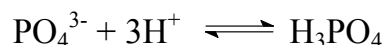
عند إضافة الكاشف AgNO_3 يترسب الفوسفات على هيئة Ag_3PO_4 :



و يكون الراسب Ag_3PO_4 في اتزان مع أيوناته كالتالي:



يذوب الراسب Ag_3PO_4 في حمض النيتريك المخفف كآلي: يتفاعل أيون الفوسفات PO_4^{3-} مع H^+ ليعطي H_3PO_4 كما هو موضح في المعادلة:



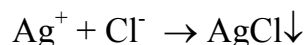
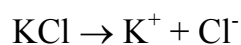
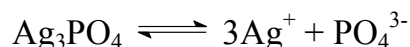
فينخفض تركيز PO_4^{3-} وبالتالي $[Ag^+]^3 \times [PO_4^{3-}]$ الذي يصبح أقل من K_{sp} وهكذا نوفر شروط إذابة الراسب Ag_3PO_4 . ويمكن كتابة عملية إذابة هذا الراسب كآلي:



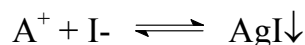
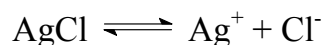
٥ - ٢ تكوين راسب Formation of a precipitate:

مثال: إذابة فوسفات الفضة Ag_3PO_4 في محلول كلوريد البوتسيوم KCl تركيزه 0.2 مولار.

عند إضافة KCl للمحلول المشبع من فوسفات الفضة ، يتكون راسب كلوريد الفضة كما هو موضح في المعادلات التالية:



و لإذابة الراسب AgCl يضاف محلول يوديد الصوديوم NaI و يترسب يوديد الفضة:

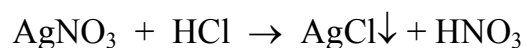


يذوب AgCl و يترسب AgI للسبب التالي: K_{sp} ليوديد الفضة (8.5×10^{-17}) أقل من K_{sp} لكلوريد الفضة (1.7×10^{-10}).

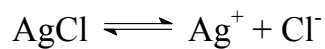
٥ - ٣ تكوين أيون معقد :Formation of a complex ion

مثال: إذابة الراسب كلوريد الفضة AgCl.

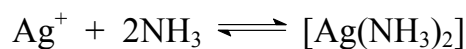
يترسب أيون الفضة بواسطة كاشف حمض HCl المخفف كما يلي:



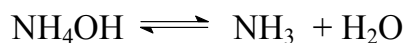
و يكون الراسب كلوريد الفضة في اتزان مع أيوناته:



لا يذوب AgCl في حمض النيتريك و لكن يذوب في هيدروكسيد الأمونيوم NH₄OH وفق المعادلة التالية:



و يتم الحصول على الأمونيا من محلول هيدروكسيد الأمونيوم حسب المعادلة:



و في هذه العملية يقل تركيز Ag⁺ إلى الحد الذي يكون فيه حاصل تراكيز أيونات

الكلوريد و الفضة أقل من K_{sp} لكلوريد الفضة:

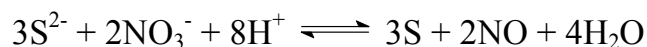
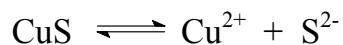


٥ - ٤ تغيير تكافؤ الأيون Valence change of an ion :

في بعض الحالات لا يمكن الحصول على مذيب مناسب يمكن أن يتفاعل مع أحد أيونات المادة المراد إذابتها كما هو الحال في طرق إذابة الرواسب في الأمثلة السابقة (أ و ب و ج). وفي هذه الحالات يُلجأ إلى حدوث تفاعل بهدف التخلص من أحد أيونات الراسب.

مثال: إذابة كبريتيدات النحاس و الرصاص و البزموت (معدا كبريتيد الزئبق):

تذوب هذه الكبريتيدات في حمض النيتريك و في هذه العملية يتأكسد أيون الكبريتيد S^{2-} ليعطي عنصر الكبريت S و تذوب الكبريتيدات كما هو موضح في المعادلات الآتية:



امتحان ذاتي

أجب على الأسئلة التالية :

١. عبر عن K_{sp} لمركب هيدروكسيد الألومينيوم $Al(OH)_3$.
٢. هل يترسب كلوريد الفضة إذا كان تركيز كل من الفضة و الكلوريد يساوي 0.001 مولار؟
٣. أجب ب (صح) أو (خطأ).
 - أ. تترسب المجموعة الأولى على هيئة كلوريدات.
 - ب. تترسب كبريتيدات المجموعة الثانية في وسط قاعدي.
 - ج. تترسب المجموعة الثالثة في وسط حامضي.
 - د. يذوب الراسب إذا كان حاصل ضرب تراكيز أيوناته أقل من K_{sp} لهذا الراسب.
 - هـ. يحدث ترسيب إذا كان K_{sp} أعلى من حاصل ضرب تراكيز الأيونات المكونة للراسب.
٤. ما هو الغرض من إضافة كلوريد الأمونيوم أثناء ترسيب كاتيونات المجموعة الثالثة؟
٥. اذكر طرق إذابة الرواسب.

إجابة الامتحان الذاتي

$$1. \quad K_{sp} = [Al^{3+}] \times [OH^{-}]^3$$

٢. لكي يرسب كلوريد الفضة يجب أن تكون قيمة $[Ag^{+}] \times [Cl^{-}]$ أكبر من K_{sp} .

من الملحق (١) نجد أن K_{sp} لكلوريد الفضة يساوي 1.7×10^{-10} و بما أن قيمة $[Ag^{+}] \times [Cl^{-}]$ (التي تساوي 1.0×10^{-6}) هي أكبر من قيمة K_{sp} فيحدث ترسيب لكلوريد الفضة.

٣. أ - صح ، ب - خطأ ، ج - خطأ ، د - صح ، هـ - خطأ.

٤. بالرغم من صغر درجة التآين لهيدروكسيد الأمونيوم إلا أن تركيز أيون الهيدروكسيد يكفي لترسيب فلزات المجموعة الثالثة والرابعة والخامسة وكذلك المغنيسيوم. لذا يضاف كلوريد الأمونيوم بسبب تخفيض تركيز OH^{-} إلى الحد الذي تترسب فيه إلا فلزات المجموعة الثالثة.

٥. (١) تكوين إلكتروليت ضعيف ، (٢) تكوين راسب (٣) تكوين أيون معقد و (٤) تغيير تكافؤ الأيون.

المراجع:

١. عواض الحصادي ، سهل النقاش ، بدر الدين إبراهيم أحمد ، عبد المنعم عبدالرؤوف ، محمد المختار عبدالعزيز و مرعي العجيلي: الأسس النظرية و العملية للتحليل النوعي ، الطبعة الأولى ، جامعة قار يونس ، بنغازي ، ١٩٩٤ م .

فهرس

الوحدة الرابعة : مبادئ التحليل النوعي النظرية

٩٦	١ - مقدمة
٩٦	٢ - قاعدة حاصل الإذابة
٩٦	٣ - تأثير الأيون المشترك
٩٨	٤ - تكوين الرواسب
٩٨	٤ - ١ ترسيب الكلوريدات
٩٩	٤ - ٢ ترسيب الكبريتيدات
١٠٠	٤ - ٢ - ١ ترسيب كاتيونات المجموعة الثانية
١٠١	٤ - ٢ - ٢ ترسيب المجموعة الرابعة
١٠٢	٤ - ٣ ترسيب الهيدروكسيدات
١٠٣	٤ - ٤ ترسيب الكربونات
١٠٤	٥ - إذابة الرواسب
١٠٤	٥ - ١ تكوين إلكتروليت ضعيف
١٠٥	٥ - ٢ تكوين راسب
١٠٦	٥ - ٣ تكوين أيون معقد
١٠٧	٥ - ٤ تغيير تكافؤ الأيون
١٠٨	امتحان ذاتي
١٠٩	إجابة الامتحان الذاتي
١١٠	المراجع

الملحق (١): ثوابت حاصل الإذابة K_{sp} (عند 25 درجة مئوية)

K_{sp}	المركب	الأيون
1.7×10^{-10}	AgCl	الكلوريدات
1.6×10^{-5}	PbCl ₂	
2.0×10^{-18}	Hg ₂ Cl ₂	
3.2×10^{-25}	AuCl ₂	البروميديات
5.0×10^{-15}	AgBr	
2.1×10^{-6}	PbBr ₂	
8.5×10^{-17}	AgI	اليوديدات
1.4×10^{-8}	PbI ₂	
3.5×10^{-8}	MgCO ₃	الكربونات
9.0×10^{-9}	CaCO ₃	
9.3×10^{-10}	SrCO ₃	
8.9×10^{-9}	BaCO ₃	
7.4×10^{-14}	PbCO ₃	
1.0×10^{-97}	Bi ₂ S ₃	الكبريتيدات
1.0×10^{-28}	CdS	
9.0×10^{-36}	CuS	
8.0×10^{-28}	PbS	
1.410^{-15}	MnS	
4.0×10^{-53}	HgS	
1.0×10^{-49}	Ag ₂ S	
1.0×10^{-21}	ZnS	
7.1×10^{-12}	Mg(OH) ₂	الهيدروكسيدات
6.5×10^{-6}	Ca(OH) ₂	
2.0×10^{-15}	Fe(OH) ₂	
1.1×10^{-36}	Fe(OH) ₃	
2.0×10^{-33}	Al(OH) ₃	
5.0×10^{-26}	Sn(OH) ₂	
1.2×10^{-11}	Mn(OH) ₂	
1.6×10^{-14}	Ni(OH) ₂	
4.8×10^{-20}	Cu(OH) ₂	
4.5×10^{-19}	Zn(OH) ₂	
2.0×10^{-4}	CaSO ₄	الكبريتات
3.2×10^{-7}	SrSO ₄	
1.5×10^{-9}	BaSO ₄	
6.3×10^{-7}	PbSO ₄	
1.5×10^{-5}	Ag ₂ SO ₄	
1.0×10^{-4}	CaCrO ₄	الكرومات
2.4×10^{-10}	BaCrO ₄	
1.9×10^{-12}	Ag ₂ CrO ₄	
1.8×10^{-14}	PbCrO ₄	
2.3×10^{-3}	Ag ₂ C ₂ H ₃ O ₂	

الملحق (٣): الكاتيونات و الأنيونات الشائعة

Anion	Name of Anion	
Br ⁻	Bromide	البروميد
Cl ⁻	Chloride	الكلوريد
F ⁻	Fluoride	الفلوريد
H ⁻	Hydride	الهيدريد
I ⁻	Iodide	اليوديد
N ³⁻	Nitride	النيتريد
S ²⁻	Sulfide	الكبريتيد
O ₂ ⁻	Oxide	الأوكسيد
S ₂ ⁻	Phosphide	الفوسفيد

Cation	Name of Cation	
Al ³⁺	Aluminum	
Ba ²⁺	Barium	
Bi ³⁺	Bismuth	
Cd ²⁺	Cadmium	
Ca ²⁺	Calcium	
Cu ⁺	Copper(I) or cuprous	
Cu ²⁺	Copper(II) or cupric	
Au ³⁺	Gold(III)	
H ⁺	Hydrogen	
Fe ²⁺	Iron(II) or ferrous	
Fe ³⁺	Iron (III) or ferric	
Pb ²⁺	Lead(II) or plumbous	
Pb ⁴⁺	Lead(IV) or plumbic	
Li ⁺	Lithium	
Mg ²⁺	Magnesium	
Hg ₂ ²⁺	Mercury(I) or mercurous	
Hg ²⁺	Mercury(II) or mercuric	
Ni ²⁺	Nickel(II)	
K ⁺	Potassium	
Ag ⁺	Silver	
Na ⁺	Sodium	
Sr ²⁺	Strontium	
Sn ²⁺	Tin (II) or stannous	
Sn ⁴⁺	Tin(IV) or stannic	
Zn ²⁺	Zinc	

Anion	Name of polyatomic anion	
C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	Acetate	الخليك
NH ₄ ⁺	Ammonium	الأمونيوم
CO ₃ ²⁻	Carbonate	الكربونات
ClO ₃ ⁻	Chlorate	الكلورات
ClO ₂ ⁻	Chlorite	الكلورايت
CrO ₄ ²⁻	Chromate	الكرومات
CN ⁻	Cyanide	السيانيد
SCN ⁻	Thiocyanate	الثايوسيانات
Cr ₂ O ₇ ²⁻	Dichromate	البيكرومات
HCO ₃ ⁻	Hydrogen carbonate or bicarbonate	البيكربونات
HSO ₄ ⁻	Hydrogen sulfate or bisulfate	كبريتات الهيدروجين
HSO ₃ ⁻	Hydrogen sulfite or bisulfite	كبريتيت الهيدروجين
OH ⁻	Hydroxide	الهيدروكسيد
ClO ⁻	Hypochlorite	الهيبوكلورات
NO ₃ ⁻	Nitrate	النترات
NO ₂ ⁻	Nitrite	النترت
C ₂ O ₄ ²⁻	Oxalate	الأوكسالات
ClO ₄ ⁻	Perchlorate	البيروكلورات
MnO ₄ ⁻	Permanganate	البرمنجنات
PO ₄ ³⁻	Phosphate	الفوسفات
SO ₄ ²⁻	Sulfate	الكبريتات
SO ₃ ²⁻	Sulfite	الكبريتيت
S ₂ O ₃ ²⁻	Thiosulfate	الثايوكبريتات

المراجع:

١. إبراهيم زامل الزامل ، محمد عبد العزيز الحجاجي ، سعد عبد العزيز الطمرة و محمود محمد بان: الكيمياء التحليلية (التحليل الحجمي و التحليل الوزني) ، الطبعة الثالثة ، دار الخريجي للنشر و التوزيع ، ١٤١٩ هـ.
٢. عواض الحصادي ، سهل النقاش ، بدر الدين ابراهيم أحمد ، عبد المنعم عبدالرؤوف ، محمد المختار عبدالعزيز و مرعي العجيلي: الأسس النظرية و العملية للتحليل النوعي ، الطبعة الأولى ، جامعة قار يونس، بنغازي ، ١٩٩٤ م .
3. G.D Christian: Analytical Chemistry, 5th edition, John Wiley & Sons, Inc, International edition, 1994.
4. G.H. Jeffrey, J. Bassett, J. Mendham, R.C. Denney: Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, 5th edition, Longman Scientific & Technical, 1989.
5. D.A. Skoog, D.M. West and F.J. Holler, Analytical Chemistry – An Introduction, Saunders College Publishing 6th edition, International edition, 1994.

المحتويات

الوحدة الأولى : عمليات التحليل الكيميائي

٢	١- مقدمة
٢	٢ - التحليل الكيميائي و أنواعه
٢	٢ - ١ التحليل النوعي
٢	٢ - ٢ التحليل الكمي
٣	٢ - ٢ - ١ التحليل الكمي الكيميائي
٣	٢ - ٢ - ٢ التحليل الكمي الآلي
٤	٣ - عمليات التحليل الكيميائي
٤	٣ - ١ تحديد المشكلة
٥	٣ - ٢ أخذ العينة
٥	٣ - ٢ - ١ أخذ عينات الماء
٥	٣ - ٢ - ٢ أخذ عينات التربة
٦	٣ - ٣ تحضير العينة
٧	٣ - ٤ فصل المتداخلات
٧	٣ - ٥ القياسات
٨	٣ - ٦ الحسابات و التقارير
٩	امتحان ذاتي
١٠	إجابة الامتحان الذاتي
١١	المراجع

الوحدة الثانية: التحليل الحجمي

الفصل الأول: مدخل إلى التحليل الحجمي

١٤	١ - مقدمة
١٥	٢ - نقطة النهاية
١٥	٢ - ١ نقطة النهاية
١٥	٢ - ٢ نقطة التكافؤ
١٦	٣ - متطلبات المعايرة
١٦	٤ - المحاليل القياسية
١٦	٤ - ١ المادة القياسية الأولية
١٦	٤ - ١ - ١ الشروط الواجب توافرها للمادة القياسية الأولية
١٦	٤ - ١ - ٢ أمثله للمواد القياسية الأولية
١٧	٤ - ٢ المادة القياسية الثانوية
١٧	٥ - أنواع التفاعلات المستخدمة في التحليل الحجمي
١٨	٦ - حسابات المعايرة
١٩	٧ - الحسابات الأساسية
١٩	٧ - ١ المول
١٩	٧ - ٢ كيفية إيجاد وزن المول للمركبات

الفصل الثاني: معايرات الأحماض والقواعد معايرات التعادل

٢٠	١ - مقدمة
٢٠	٢ - تعريف الأحماض و القواعد
٢٠	٢ - ١ تعريف أريهينوس
٢١	٢ - ٢ تعريف برونشند و لوري

٢١	٣ - ٢ تعريف لويس
٢٢	٣ - معايرة حامض قوي مع قاعدة قوية
٢٤	٤ - معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية
٢٥	٥ - معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة
٢٦	٦ - معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة
٢٧	٧ - أدلة معايرات الأحماض والقواعد
٢٧	٧ - ١ قانون الاتزان الكيميائي
٢٨	٧ - ٢ تفسير عمل أدله التعادل
٣٠	٧ - ٣ أهم الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل

الفصل الثالث: معايرات الترسيب

٣١	١ - مقدمة
٣١	٢ - المعايرات التي تتضمن الفضة
٣١	٢ - ١ طريقة موهر
٣٣	ملاحظات هامة عن طريقة موهر
٣٣	٢ - ٢ طريقة فولهارد
٣٣	٢ - ٢ - ١ الطريقة المباشرة
٣٤	٢ - ٢ - ٢ الطريقة غير المباشرة
٣٧	٢ - ٣ طريقة فاجان

الفصل الرابع: معايرات الأكسدة والاختزال

٣٩	١ - مقدمة
٣٩	٢ - تعريف الأكسدة و الاختزال
٣٩	٢ - ١ الأكسدة

٣٩	٢ - الاختزال
٤٠	٣ - العامل المؤكسد و العامل المختزل
٤٠	٣ - ١ العامل المؤكسد
٤٠	٣ - ٢ العامل المختزل
٤٠	٤ - عدد الأكسدة
٤١	٥ - المعادلات النصفية
٤١	٥ - ١ أمثلة لمعادلات نصفية
٤١	٥ - ٢ في وسط حمضي
٤٢	٥ - ٣ استخدام المعادلات النصفية للحصول على معادلة كاملة
٤٤	٦ - منحيات معايرات الأكسدة والاختزال
٤٥	٧ - العوامل المؤكسدة و طبيعتها
٤٥	٧ - ١ برمنجنات البوتاسيوم
٤٦	٧ - ٢ السيريوم الرباعي
٤٧	٧ - ٣ بيكرومات البوتاسيوم
٤٧	٧ - ٤ برومات البوتاسيوم
٤٨	٧ - ٥ اليود
٤٨	أ - الطرق المباشرة
٤٨	ب - الطرق غير المباشرة
٥٠	٨ - العوامل المختزلة و تطبيقاتها
٥٠	٨ - ١ محاليل الحديد الثنائي
٥١	٨ - ٢ ثيوكبريتات البوتاسيوم
٥١	٩ - أدلة معايرات الأكسدة و الاختزال
٥١	٩ - ١ الدليل الذاتي
٥٢	٩ - ٢ الأدلة النوعية

٥٢	٩ - ٣ أدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية
	الفصل الخامس: المعايير التي تتضمن تكوين مركب معقد
٥٥	١ - مقدمة
٥٥	٢ - أنواع المعقدات
٥٥	٢ - ١ المعقدات أحادية السن
٥٦	٢ - ٢ المعقدات ثنائية السن
٥٧	٢ - ٣ المعقدات متعددة السن
٥٧	٣ - المعايير التي يستخدم فيها إدتا
٥٨	٤ - تأثير الرقم الهيدروجيني على معايير
٦٠	٥ - أدلة معايير المركبات المعقدة
٦٠	٥ - ١ خصائص أدلة معايير المركبات المعقدة
٦٠	٥ - ٢ أمثله الأدلة المستخدمة
٦١	ب . طريقة عمل دليل
٦٣	٦ - أنواع معايير
٦٣	٦ - ١ المعايرة المباشرة
٦٣	٦ - ٢ المعايرة الخلفية
٦٤	٦ - ٣ معايير المخاليط
٦٦	امتحان ذاتي رقم (١)
٦٧	امتحان ذاتي رقم (٢)
٦٨	امتحان ذاتي رقم (٣)
٦٩	امتحان ذاتي رقم (٤)
٧٠	امتحان ذاتي رقم (٥)
٧١	إجابة الامتحان الذاتي رقم (١)
٧٢	إجابة الامتحان الذاتي رقم (٢)

٧٣	إجابة الامتحان الذاتي رقم (٣)
٧٥	إجابة الامتحان الذاتي رقم (٤)
٧٦	إجابة الامتحان الذاتي رقم (٥)
٧٨	المراجع

الوحدة الثالثة: التحليل الوزني

٨٤	١ - مقدمة
٨٤	٢ - خطوات التحليل الوزني
٨٤	٢ - ١ إذابة العينة
٨٤	٢ - ٢ المعالجة الأولية للمحلول
٨٤	٢ - ٣ الترسيب
٨٥	٢ - ٤ التجفيف أو الحرق
٨٥	٣ - صفات الرواسب في طرق التحليل الوزني
٨٦	٤ - قاعدة حاصل الإذابة
٨٨	٥ - العوامل التي تؤدي إلى ذوبانية المواد المترسبة
٨٨	٥ - ١ درجة الحرارة
٨٨	٥ - ٢ تأثير الأيون المشترك
٨٨	٥ - ٣ حجم الجسيمات
٨٨	٥ - ٤ إضافة المواد العضوية المذيبة القابلة للامتزاج
٨٨	٦ - حسابات التحليل الوزني
٨٨	٦ - ١ المعامل الوزني
٩٠	٦ - ٢ تقدير كمية المادة المراد تقديرها
٩٠	٦ - ٣ طريقة حساب النسبة المئوية للمادة المراد تقديرها
٩١	امتحان ذاتي
٩٢	إجابة الامتحان الذاتي

٩٣

المراجع

الوحدة الرابعة : مبادئ التحليل النوعي النظرية

٩٦

١ - مقدمة

٩٦

٢ - قاعدة حاصل الإذابة

٩٦

٣ - تأثير الأيون المشترك

٩٨

٤ - تكوين الرواسب

٩٨

٤ - ١ ترسيب الكلوريدات

٩٩

٤ - ٢ ترسيب الكبريتيدات

١٠٠

٤ - ٢ - ١ ترسيب كاتيونات المجموعة الثانية

١٠١

٤ - ٢ - ٢ ترسيب المجموعة الرابعة

١٠٢

٤ - ٣ ترسيب الهيدروكسيدات

١٠٣

٤ - ٤ ترسيب الكربونات

١٠٤

٥ - إذابة الرواسب

١٠٤

٥ - ١ تكوين إلكتروليت ضعيف

١٠٥

٥ - ٢ تكوين راسب

١٠٦

٥ - ٣ تكوين أيون معقد

١٠٧

٥ - ٤ تغيير تكافؤ الأيون

١٠٨

امتحان ذاتي

١٠٩

إجابة الامتحان الذاتي

١١٠

المراجع

١١٠

الملاحق

١١٢

الملاحق

١١٥

المراجع

المحتويات

تقدر المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني الدعم

المالي المقدم من شركة بي آيه إي سيستمز (العمليات) المحدودة

GOTEVOT appreciates the financial support provided by BAE SYSTEMS

BAE SYSTEMS