

تجارب في الكيمياء التحليلية (التحليل الكمي الحجمي والوزني)

تأليف

م. مسعود فرج أبوستة
كلية العلوم الهندسية والتقنية / قسم علوم البيئة

مراجعة

د. محمد ميمون
كلية العلوم / جامعة سيها
قسم الكيمياء



قائمة المحتويات

الصفحة	الموضوع
	الباب الاول
8	مقدمة عن الكيمياء التحليلية
9	تحولات الأمان والسلامة داخل المعمل.
10	الأساليب المتبعة في إجراء التجارب العلمية في المعمل
10	محاليل الإسعافات الأولية في المعمل
11	الأجهزة و الأدوات الزجاجية المستخدمة في معمل الكيمياء التحليلية الكمية
22	تعريف الأحماض والقواعد وفق نظرية اريهينوس، لويس، برونشتد ولورى
23	ثابت التآين أو التفكك للأحماض والقواعد وثابت تآين الماء
25	العلاقة بين ثابت تآين الحمض وثابت تآين القاعدة
26	حساب الرقم الهيدروجيني (pH) لمحاليل الأحماض والقواعد
27	أمثلة محلولة
30	أسئلة علي الباب الاول
	الباب الثاني
32	التحليل الكمي الحجمي
32	العمليات الحسابية في التحليل الكمي الحجمي
39	بعض الامثلة المحلولة علي حسابات النسبة المئوية
40	الاوزان المكافئة والاوزان الجزيئية للمواد الكيميائية
45	المحاليل القياسية
48	امثلة لتحضير بعض المحاليل القياسية
57	التفاعلات الكيميائية في التحليل الكمي الحجمي
57	أقسام ومبادئ التحليل الكمي الحجمي
58	تصنيف المعايير الحجمية
59	الأدلة المستعملة في معايرت الحموضة والقلوية ونظرية عملها
60	نظرية عمل الأدلة
67	منحنيات معايرة الحموضة والقلوية
71	تطبيقات عملية علي معايرت التعادل (التجارب العملية)
87	امثلة محلولة علي معايرت التعادل
90	اسئلة ومسائل علي الباب الثاني

الباب الثالث

93	تعريف تفاعلات الأكسدة والاختزال.
94	العوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة
95	موازنة معادلات التأكسد والاختزال
96	رقم الأكسدة
100	منحنيات معايرة التأكسد والاختزال
103	تعيين نقطة النهاية في معايرات الأكسدة والاختزال
105	ميكانيكية عمل أدلة الأكسدة والاختزال
107	أهم العوامل المؤكسدة
113	طرق المعايرات اليودية أو اليودومترية
115	معايرة كارل فشر
115	تنظيم حالة التأكسد
116	أهم العوامل المختزلة
117	المختزلات الفلزية
119	معايرات مختزلة أخرى
120	تطبيقات عملية علي معايرات الأكسدة الاختزال
133	أمثلة محلولة علي معايرات الأكسدة الاختزال
136	اسئلة علي الباب الثالث

الباب الرابع

138	تعريف معايرات الترسيب
138	تفاعلات الترسيب
139	الطرق المستخدمة في معايرات الترسيب
141	تحديد نقطة التكافؤ في معايرات الترسيب
145	ميكانيكية عمل الدليل في معايرات الترسيب
145	منحنيات معايرات الترسيب
148	تطبيقات عملية علي معايرات الترسيب
156	أمثلة محلولة
158	أسئلة علي الباب الرابع

الباب الخامس

161	فكرة عامة عن تكوين الايونات المعقدة
162	ثابت الاستقرار
163	تفاعلات تكوين المعقدات
163	معايير تكوين المعقدات
164	المبادئ الأساسية لمعايير تكوين المعقدات
166	طرق معايير تكوين المعقدات باستخدام EDTA كمحلول قياسي
168	تحديد نقطة النهاية في معايير تكوين
172	منحنيات معايير تكوين المعقدات
176	تطبيقات عملية على معايير تكوين المعقدات
187	أمثلة محلولة
190	أسئلة علي الباب الخامس

الباب السادس

192	تعريف التحليل الكمي الوزني
192	عيوب التحليل الكمي الوزني
193	ميكانيكة الترسيب
194	بعض العوامل التي تؤثر في عملية الترسيب
195	خطوات التحليل الكمي الوزني
198	العمليات الحسابات في التحليل الكمي الوزني
199	أمثلة محلولة
201	تطبيقات على التحليل الكمي الوزني
205	تطبيقات عملية على التحليل الكمي الوزني
219	أسئلة علي لباب السادس

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وَقُلْ إِنَّمَا أَدَّبْتُ الْقُرْآنَ وَمَا أَدَّبُوهَا وَإِنَّمَا كُنَّا مِنْهَا صِدْقًا

صِدْقًا

أهداء

إلي والسيدي الكريمين ، وإلي كل اخواني
واخواتي، وإلي كل أساتذتي بجامعة سيدها
قسم الكيمياء ، وإلي كل أصدقائي وخاصة
مهندسين المعامل بكلية العلوم الهندسية
والتقنية ، ابراك، إلي كل طلبة وظائف كلية
العلوم الهندسية والتقنية ، ابراك، وإلي كل
طلبة العلم ، أهدي ثمرة جهود هذا العمل
المتواضع

المؤلف : مهندس مسعود أبوينة

المقدمة

بسم الله الرحمن الرحيم.....والصلاة والسلام علي أشرف الأنبياء والمرسلين سيدنا وحبيبنا محمد صلي الله عليه وسلم.

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

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

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

ويشمل هذا الكتاب ستة أبواب مع بعض الأشكال التوضيحية وبعض الجداول للثوابت المهمة لبعض المواد الكيميائية، فقد تمت الاستعانة ببعض المراجع العربية والاجنبية في ذلك. وفي نهاية هذه المقدمة أقول لكم أنني أتقبل أي نقد أو توجيه يهدف إلي مصلحة المسيرة العلمية والنهوض بها في بلادنا الحبيبة ، ونتمنا للجميع التوفيق والنجاح في هذا المجال.

كما إنني أتقدم بجزيل الشكر العميق والتقدير الكبير للكتور محمد ميمون المراجع ، وأ. د. الدكتور عبدالسلام محمد المثاني الذي أفادني بخبراته الكبير ولم يدخر وسعاً في مساعدتي وتوجيه ، كما أتقدم بخالص الشكر لأستاذ محمد فرج أبوستة الذي عمل علي المراجعة اللغوية للكتاب ، و.م. طه الزائدي الذي ساهم وعمل علي تصميم الغلاف ، كما انقدم بالشكر إلي مكتبة كلية العلوم الهندسية والتقنية - جامعة سبها ، والقائمين عليها ، ولا يفوتني إن اشكر كل من ساهم في طباعة هذا الكتاب ونامل أن يكون الله العلي القدير قد وفقنا في هذا العمل المتواضع للمساهمة في تطوير وتقديم العلوم في الوطن الحبيب ، والله ولي التوفيق.

المؤلف:م/مسعود ابوستة

الباب الأول

مقدمة عن الكيمياء التحليلية

1.1.1. مقدمة عن الكيمياء التحليلية:

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

2.1.1. الكيمياء التحليلية الوصفية أو النوعية:

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

3.1.1 . الكيمياء التحليلية الكمية:

هو فرع من فروع الكيمياء التحليلية يختص بالتقدير الكمي للعناصر، والشقوق الحمضية والقاعدية أو المركبات الموجودة في عينة ما وذلك عن طريق تقدير نسبة هذه العناصر أو الشقوق أو المركبات ، ويتم تقدير المركب تقديراً كميًا على صورة مركب بأكمله أو على صورة أحد نواتج تفاعله أو لجدي نواتج تفاعله ، فمثلاً يمكن تقدير المركبات التي تحتوي الفوسفور مثل فوسفات البوتاسيوم على هيئة نسبة مئوية للفوسفور أو نسبة مئوية لخامس أكسيد الفوسفور أو على هيئة فوسفات البوتاسيوم وذلك عند تطبيق تقنيات التحليل الكمي الوزني، (الترسيب) ، كذلك يمكن التعرف على كمية مادة ما وتعيين تركيزها في محلول مادة معينة عن طريق معايرتها بواسطة محلول مادة قياسية ، ويتم ذلك بتطبيق تقنيات التحليل الكمي الحجمي (المعايرة) ، ومن خلال ذلك يمكن تصنيف الكيمياء التحليلية الكمية إلى التحليل الكمي الحجمي، والتحليل الكمي الوزني ، وهذا الكتاب يوضح أسس الكيمياء التحليلية الكمية العملية حيث سنتناول طرق التحليل الكمي الحجمي (المعايرت) ، وتطبيقاته العملية ، وطرق التحليل الكمي الوزني وتطبيقاته العملية مع إعطاء بعض الأمثلة والتجارب العملية علي ذلك.

1. 2.1. تحوطات الأمان والسلامة داخل المعمل:

ألامام بتحوطات الامان والسلامة داخل المعمل من الامور المهمة الواجب مراعاتها فيجب مراعات التالي:

1. لبس معطف المعمل LabCoat، وإن يكون لونه أبيض، والتشديد على الطلبة لبس المعطف قبل دخول المعمل.

2. عدم العبث بالمواد الكيميائية وإضافتها إلى بعضها بعضاً إلا بدرجة مسبوقة وحضور مختص كمشرف المعمل

3. التعامل مع المحاليل المركزة والمواد السامة بحذر وحرص شديد

4. لا يتم استعمال الماصة بالفم في نقل محاليل الأحماض والقواعد المركز ومحاليل المواد السامة ، يتم نقل هذه المحاليل باستخدام الماصة الآلية أو باستخدام المخلخل المطاطي.

5. يمنع الأكل والشرب والتدخين داخل المعمل.

6. يجب عند إجراء تفاعل أو التعامل مع مواد ينتج عنها أبخرة ذات رائحة نفاذة أن تجر أي في خزانة سحب الغازات (دولاب الغازات).

7. أن تكون إضاءة المعمل وتهويته جيدة مع توفر ساحبات الهواء (الشفاطة) ، لتخلص من بعض الأبخرة المتسربة من خزانة سحب الغازات.

8. إعادة أغطية جميع الزجاجات المستخدمة ووضعها في المكان المخصص لها بعد الاستعمال مباشرة.

9. عند استعمال المواد الكيميائية يتم استعمال أقل كمية ممكنة ، ولا يتم إرجاع المتبقي إلى الزجاجاة الأصلية.

10. عند تخفيف الأحماض المركزة يجب إضافة الحمض إلى الماء وليس العكس على أن تتم الإضافة ببطء وتدرجياً مع التحريك المستمر.

11. أن تكون المياه الجارية في المعمل متوفرة باستمرار وبتدفق قوي.

12. لا يتم لبس الأحذية المفتوحة في المعمل للمحافظة على الرجلين عند سقوط مواد كاوية أو حارقة.

13. تناول الأدوات الزجاجية بحذر حتى لا تكسر للمحافظة عليها وحتى لا تسبب جروح.

14. الحذر الشديد عند استعمال الماصة بالفم في نقل المحاليل، وعليه يجب التأكد أن طرف الماصة مغمور في المحلول بعمق كافي قبل بدء سحب المحلول بالفم.

15. الغسل جيداً بالماء والصابون عند سقوط أي مادة كيميائية على الجسم وغسل اليدين جيداً بالماء الجاري والصابون بعد الإنهاء من المعمل.

16. المحافظة علي نظافة المعمل ، والتأكد دائماً من قفل صنوبر المياه والغاز ومفاتيح التيار الكهربائي.

17. إبلاغ مدرب المعمل عن أي خطأ يحدث أثناء التطبيقات العملية أو عند حدوث أي حادث أو أي إصابة للطالب في المعمل.

1. 3.1. الأساليب المتبعة في إجراء التجارب العلمية في المعمل:

الهدف الأساسي من التجارب العملية هو التعريف بالأسلوب العلمي علي التقنية اللازمة لإجراء قياسات كيميائية كمية ناجحة فإن إتباع الأساليب المعملية تعد أساساً لنواحي عملية متعددة ، هذا ومن المهم محاولة ربط التجارب بالمبادئ العملية الأساسية حتى يتم فهم التجارب فبال تفكير ومحاولة التفسير المنطقي يمكن التحقق من أهمية كل خطوة من خطوات التجربة ومدى أهميتها في عملية القياس والتقدير الكمي ، والنقاط التالية توضح أهم الأساليب المتبعة في إجراء التجارب المعملية:

1. المحافظة على مكان العمل نظيفاً ومرتباً ، ويجب أن يستغل وقت المعمل بكفاءة إذ يجب قراءة كل من طريقة التجربة والمبادئ الأساسية لها قبل دخول المعمل ، وكذلك يجب ترتيب ما سيتم عمله قبل إجراء العملي وليس أثناء العملي.
2. التأكد من وصحة القياس والدقة والتقليل من الأخطاء مأمكناً ، وذلك بتكرار التجربة أكثر من مرة
3. فهم خطوات التجربة والتأني في إجراء التجربة ويتم ذلك وبتتبعها وتطبيقها بصورة جيداً.
4. الاهتمام بكراسة المحاضرات العملية إذا أنها السجل لنتائج التجربة التي يمكن الرجوع إليها عند الحاجة.
5. الحذرا و اليقظة لأي حالة طارئة رغم أن جميع التجارب في التحليل الكمي الحجمي والكمي الوزني آمنة إذا تمت بالشكل المناسب وحسب الخطوات إلا إن احتمال الحوادث يظل قائماً ولا تجعل الإهمال سبباً في الحوادث.
6. في حالة تحضير المحاليل القياسية يجب مراعاة العلامة في الدورق القياسي ، فيجب إن يكون سطح المحلول (أي تقعر السائل) منطبقاً تماماً على العلامة ، وهذا يحتاج الى دقة عالية، حيث ويتم النظر في الدورق القياسي في مستوي أفقي بعد وضع الدورق على سطح مستوي
7. يجب التأكد من ذوبان المادة ذوباناً تاماً قبل نقلها إلى الدورق القياسي لاستكمال الحجم أثناء عملية التحضير للمحاليل القياسية

1. 4.1. محاليل الإسعافات الأولية في المعمل:

1. محلول البيكربونات الصوديوم المشبع:
يحضر بإذابة بيكربونات الصوديوم في كأس به 200مل ماء مغلي وتستمر إضافة البيكربونات إلى الكأس حتى درجة التشبع ثم يترك المحلول حتى يبرد في درجة حرارة الغرفة ، ثم يرشح المحلول ويتم جمع الراشح في قنينة نظيفة ويستعمل هذا المحلول ، عند استنشاق غاز Br_2 أو غاز Cl_2 تتم الغرغرة بمحلول البيكربونات المشبع.
2. محلول ملح الطعام $NaCl$ يتم تحضيره بغلي حوالي 100مل ماء مقطر في كأس سعته 500مل ثم يذاب فيه من (1 . 2 جم) ملح كلوريد الصوديوم النقي يغطي المحلول بغطاء زجاجي وعندما يبرد ينقل إلى قنينة ويستعمل هذا المحلول لغسل العين عند تعرضها لأبخرة مهيجة.
3. محلول ثاني كرومات الصوديوم $Na_2Cr_2O_7$
يحضر بإذابة (25جم) من المادة الصلبة في 500مل ماء ويستعمل هذا المحلول عند الإصابة

بالحروق الناتجة من الأحماض المركزة بعد الغسل جيداً بالماء.

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

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

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

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

بالإضافة للمحاليل السابقة ينصح بتواجد بعض الأغراض الأخرى للإسعافات الأولية مثل

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

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

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

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

الكواشف وغيرها من المحاليل اللازمة لأجراء التجارب ، بالإضافة إلى الاحتياج الي بعض الاجهزة مثل

الميزان وجهاز الماء المقطر ومقياس الأس الهيدروجيني والمجففات، وأفرن التحفيف ، أفران الترميد

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

. الدوارق العيارية (الدوارق القياسية)

هي أوعية زجاجية لها قعر مستوي وشكل كمثري ينتهي برقبة طويلة ضيقة، وجعلت الرقبة ضيقة بحيث

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

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

الدورق درجة حرارة معينة وهي عادة $(20^{\circ}C)$ ، وهي منقوش أيضاً على الدورق وتتوفر الدوارق العيارية أو

القياسية بسعات مختلفة من (5-5000مل) ، وتجهز الدوارق القياسية بأغطية زجاجية أو أغطية من

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



الشكل (1 . 1 . 5)

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

- 1 . غسل الدورق العياري بالماء المقطر عدة مرات ثم يجفف في فرن التجفيف .
 - 2 . عند تحضير محلول قياس يجب أن يتم إذابة المادة في كأس أولاً ثم ينقل المحلول كميّاً إلى الدورق القياسي
 - 3 . عدم تسخين المحاليل في الدورق القياسي لأي سبب
 - 4 . عدم تخزين المحاليل القياسية بعد تحضيرها في الدوارق القياسية .
- المخابير المدرجة**

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



الشكل (2 . 1 . 5)

الكؤوس .

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



الشكل (3 . 1 . 5)

الدوارق المخروطية .

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

1 فتحة الدورق ضيقة ، مما يساعد على منع تناثر المحلول المعايير خارج الدورق أثناء عملية الرج

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



الشكل (4 . 1 . 5)

. الأقماع

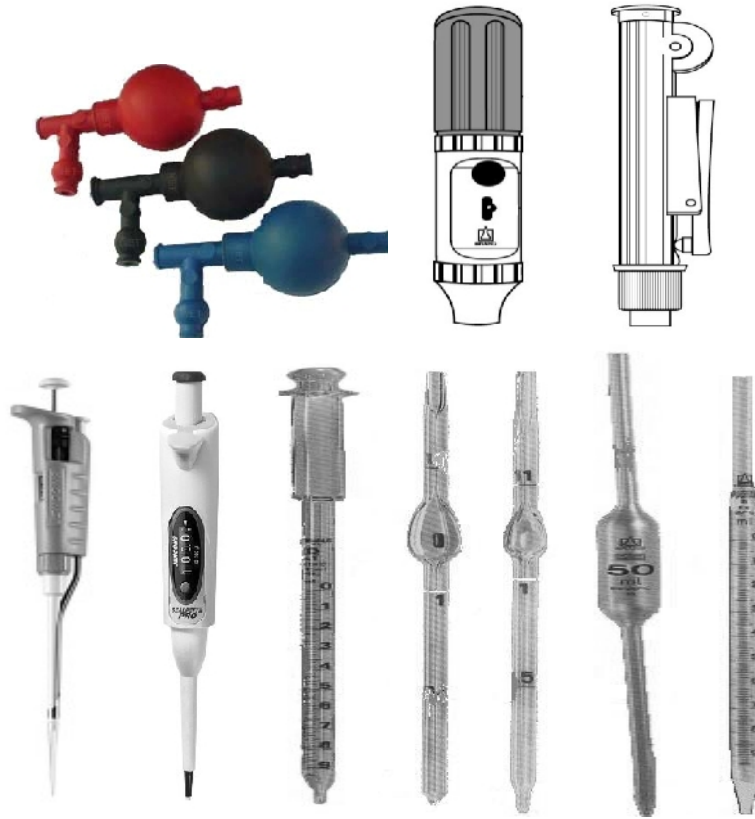
ويمكن أن تقسم إلى عدة أنواع ، أقماع الفصل ، وأقماع عادية ، وأقماع بوخنر ، وتستخدم أقماع الفصل في عملية الاستخلاص لفصل سائلتين أو أكثر وتتم هذه العملية في الغالب باستخدام المذيبات العضوية ، أما بالنسبة للأقماع العادية فهي تستخدم في عملية الترشيح العادي ، عن طريق أوراق الترشيح التي تثبت داخل القمع العادي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



الشكل (5 . 1 . 5)

. الماصات

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



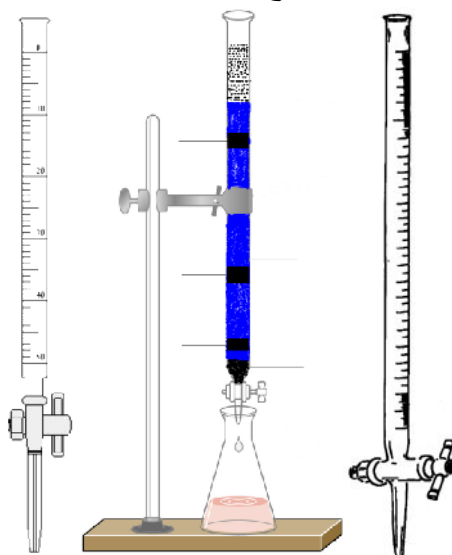
الشكل (5 . 1 . 6)

وعند استخدام الماصات يجب مراعاة التالي:

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

. السحاحات .

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



الشكل (7 . 1 . 5)

وعند استخدام السحاحة يجب مراعات الاتي:

- 1 . التأكد من نظافتها عن طريق غسلها جيدا بالماء العادي ثم الماء المقطر عدة مرات
 - 2 . يجب التأكد من كفاءة عمل صمام الصنبور (يجب ان يكون سهل الحركة)
 - 3 . يجب التأكد من تثبيت السحاحة بشكل صحيح أي إن تكون عمودية والتدريج مقابل للشخص
 - 4 . يجب ان يتم ملء السحاحة بوضع قمع في اعلا السحاحة و التأكد من أمتلاء الجزء تحت الصنبور
- 2 . أجهاز الماء المقطروالماء الخالي من الأيونات:

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

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



الشكل (5 . 1 . 8)

3 . الموازين :

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



الشكل (5 . 1 . 9)

. قواعد عامة لاستعمال الميزان:

- 1 . يراعى أن يكون وضع الميزان في مكان ثابت بعيد عن التيارات الهوائية والحركة
- 2 . لاتوضع مواد ساخنة علي الميزان
- 3 . يجب إن توضع المواد الكيماوية في جفنة الوزن ولاتوضع مباشراً علي الميزان
- 4 . تجنب تتأثر أوسكب المواد الكيماوية أثناء الوزن علي الميزان
- 5 . تشغيل الميزان يجب إن يتم بعناية ولطف وخطوة بخطوة بدون حركة عنيفة أو فجائية

. التدريب على استعمال الموازين

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

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

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



الشكل (10 . 1 . 5)

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

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

5 . أفران التجفيف والترميد

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

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



الشكل (5 . 1 . 11)

6 . البوائق:

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



الشكل (5 . 1 . 12)

7 . أجهزة التسخين

وتنقسم أجهزة التسخين إلى نوعين:

. أجهزة التسخين المباشر وهي مواقد اللهب والمواقد الكهربائية (المسخنات الكهربائية)

أجهزة التسخين غير المباشرة وتشمل الحمامات المائية والرملية والحمامات الزيتية

مواقد اللهب: تعتبر المواقد من أهم الأدوات التي يحتاجها فني معمل التحليلية من أهم أنواعها موقد بنزن وموقد ميكرو، ويستخدم موقد بنزن كمصدر للهب مباشر في التجارب التي تحتاج إلى تسخين ويمكن الحصول على درجة حرارة أقل من 600°C من موقد بنزن وهي درجات حرارة عالية نسبياً ، كما موضح في الشكل (5 . 1 . 13A) ، أما بالنسبة لموقد ميكرو فيتألف من رأس من البلاستيك وبه نظام متطور للأحترق يسمح بتنظيم دخول الهواء والغاز مما يسمح بالحصول على درجات حرارة عالية تتراوح ما بين 1100°C و 1200°C والشكل (5 . 1 . 13B) يوضح شكل موقد ميكرو .



الشكل (5 . 1 . 13B)



الشكل (5 . 1 . 13A)

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



الشكل (5 . 1 . 14)

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

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

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

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



الشكل (5 . 1 . 15)

8 . أجهزة قياس الأس الهيدروجيني:

مفهوم الأس الهيدروجيني: يعبر عن نشاط وفعالية أيون الهيدروجين في المحاليل المائية ، أي إنه يعبر عن قوة تركيز أيون الهيدروجين أو ما يعرف بدرجة حموضة المحلول ويتراوح مدى الأس الهيدروجيني للمحاليل من (1 - 14) فمدى pH للمحلول الحمضي من (1-7) ومدى pH للمحلول القاعدي (7-14) والمحلول المتعادل قيمته $pH=7$ ، ويعد جهاز pH من أهم الأجهزة التي تستخدم بشكل يومي في معمل الكيمياء التحليلية ، وذلك لأن قيم الأس الهيدروجيني لوسط التفاعل أو لمحاليل المواد المدروسة مهمة جدا ولها تأثير مباشر في النتائج المعملية ويعتبر قياس قيمة pH للمحاليل الخاضعة للتحليل هي الخطوة الأولى في عملية التحليل عمليا فحمضية أو قلوية العينة هي التي تحدد الأسلوب اللازم إتباعه عمليا لتحليل العينة فنجد في بعض الأحيان إن قيمة pH للعينة لاتوافق الأسلوب المتبع في التجربة لذلك يتم تعديلها تبعا لشروط التجربة الشكل (5 . 1 . 16)

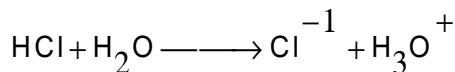


الشكل (5 . 1 . 16)

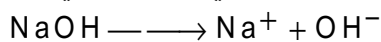
1.6.1. تعريف الأحماض والقواعد وفق نظرية أرهينوس ، لويس ، برونشتد ولورى:

. تعريف أرهينوس Arrhenius definition

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

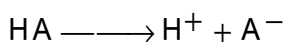


وعرفت القاعدة من قبل أرهينوس بأنها المادة التي إذا ذابت في الماء أعطت أيونات الهيدروكسيد OH^-

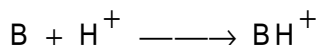


. تعريف برونشتد ولورى Bronted – Lowry definition

كما رأى كل من برونشتد ولورى كل على انفراد تعريف الحمض بالمادة (جزئ أو ايون) التي تستقبل البروتونات.

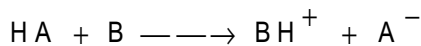


قاعدة مقابلة بروتون حمض



حمض مقابل بروتون قاعدة

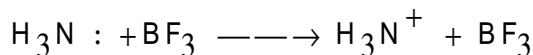
ويصبح التفاعل الكلي لقاعدة وحمض كالآتي :



قاعدة حمض قاعدة حمض

. تعريف لويس Lewis definition

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

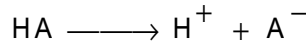


حمض قاعدة

1.6.2. ثابت التآين أوالتفكك للأحماض والقواعد وثابت تآين الماء:

1. ثابت تأين الحمض

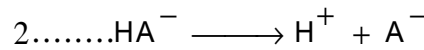
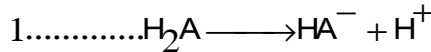
ويرمز له بالرمز K_a بالنسبة للأحماض أحادية القاعدية أي الحمض الذي يحتوى على بروتون واحد (ذرة هيدروجين واحدة) ويتأين جزئي الحمض وفقا للمعادلة الاتية في خطوة واحدة



ثابت التأين يعطى بالعلاقة التالية:

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

أما بالنسبة للأحماض ثنائية القاعدية (H_2A) فنتأين على خطوتين وفقا للمعادلات التالية



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

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

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

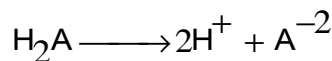
وثابت التأين للحمض الثنائي القاعدية هو حاصل ضرب ثابت تأين الخطوة الاولى في ثابت تأين الخطوة الثانية

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

$$K_{a_1} \times K_{a_2} = \frac{[HA^-][H^+]}{[H_2A]} \times \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

$$K_{a_1} \times K_{a_2} = \frac{[H^+]^2 [A^{2-}]}{[H_2A]}$$

وعند كتابة معادلة تأين الحمض ثنائي القاعدية في خطوة واحدة



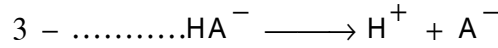
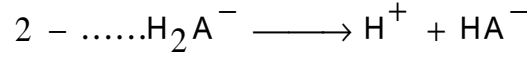
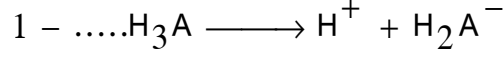
$$K_a = \frac{[H^+]^2 [A^{2-}]}{[H_2A]}$$

فإن ثابت التأين ثمثلة المعادلة التالية:

وهي نفس ثابت تأين حاصل ضرب $(K_{a1} \times K_{a2})$ $\therefore K_a = K_{a1} \times K_{a2}$

ومن أمثلة الأحماض ثنائية القاعدية (H_2SO_4 & H_2CO_3)

أما بالنسبة للأحماض ثلاثية القاعدية فنتأين على ثلاث خطوات كما توضح المعادلات التالية



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

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

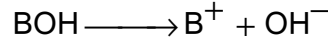
$$K_a = K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3}$$

ومن أمثلة الأحماض ثلاثية القاعدية حمض الفوسفوريك H_3PO_4

2. ثابت التأين للقواعد

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

تحتوي على أيون هيدروكسيد واحد



ويعبر عن ثابت التأين للقاعدة بالعلاقة التالية:

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

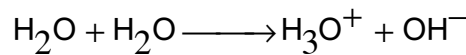
ومن أمثلة هذه القواعد NH_4OH , KOH , $LiOH$, $NaOH$

3. ثابت تأين الماء

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

(إمفوتريّة)، وتتأين المذبيبات الأمفوتريّة مثل الماء تأيناً ذاتياً حيث تعمل بعض جزيئات الماء كحمض و

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



ويمكن كتابة ثابت الاتزان لهذه المعادلة كالآتي:

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

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

$$\therefore K[H_2O]^2 = [H_3O^+][OH^-]$$

وحيث أن المقدار $K[H_2O]^2$ ثابت ويطلق عليه ثابت تأين الماء ويرمز له بالرمز (Kw)

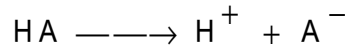
$$\therefore Kw = [H_3O^+][OH^-]$$

ولقد أثبت علمياً أن قيمة (Kw) تساوي 1×10^{-14} عند درجة حرارة $25^\circ C$

$$[H_3O^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

1. 6. 3. العلاقة بين ثابت تأين الحمض وثابت تأين القاعدة (Kb & Ka)

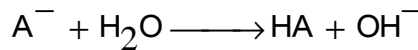
لوا فترضنا أن الحمض HA يتأين وفق للمعادلة التالية



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

فان ثابت التآين هو

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



$$2 \dots \dots \dots K = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-][H_2O]}$$

وثابت التآين لهذا التفاعل

ونظراً لثبات تركيز الماء فان المعادلة (2) تصبح

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

وبضرب المعادلة 3 × المعادلة 1 ينتج الأتي

$$Ka \times Kb = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \times \frac{[HA][OH^-]}{A^-}$$

$$Ka \times Kb = [H^+][OH^-] = Kw$$

Kw تمثل ثابت تأين الماء وهو ثابت يساوي 10^{-14}

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

$$\therefore pKw = pKa + pKb = 14$$

$$\therefore pH + pOH = 14$$

1. 6. 4. حساب الرقم الهيدروجيني (pH) لمحاليل الأحماض والقواعد:

أولاً . الحمض القوي:

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

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

ثانياً . القاعدة القوية:

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

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

ومنها يمكن حساب قيمة (pH) كالاتي:

$$\therefore pH + pOH = 14$$

$$\therefore pH = 14 - pOH$$

ثالثاً . الحمض الضعيف:

وهو حمض غير تام التأين مثل معظم الأحماض العضوية فإن عيارية الحمض تزيد عن تركيز أيون الهيدروجين $[H^+]$ ويتم حساب قيمة (pH) لهذه الأحماض كالاتي:

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

حيث K_a ثابت تأين الحمض الضعيف C_a تركيز الحمض الضعيف

رابعاً . القاعدة الضعيفة:

هي قاعدة غيرتامة التأين وبذلك نجد أن تركيزها يزيد كثيرا عن تركيز أيون الهيدروكسيد $[OH^-]$ ويتم حساب قيمة (pH) لهذه القواعد كالاتي:

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

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

حيث K_b ثابت تأين القاعدة الضعيفة

C_b تركيز القاعدة الضعيفة

خامساً . المحاليل المنظمة

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

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

1 . 6 . 5 . أمثلة محلولة:

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

$$[\text{OH}^-] = 0.05\text{N}$$

$$\therefore \text{pOH} = -\log(0.05) = 1.30$$

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

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

$$\text{pH} = 14 - 1.30 = 12.7$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

الحل

نحسب أولاً عدد مللي مكافئات الحمض والقاعدة

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

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

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

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

حسب نتائج المتحصل عليها نجد أن عدد مللي مكافئات القاعدة أكبر من عدد مللي مكافئات الحمض لذلك فالمحلول الناتج قلوي التأثير

حساب عيارية المحلول النهائي (المحلول القاعدي الفائض)

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

$$\text{عدد مللي مكافئات القاعدة الفائضة} = 75 - 25 = 50 \text{ مللي مكافئات}$$

$$\text{عدد مللي مكافئات القاعدة الفائضة} = \text{حجم المحلول الكلي} \times \text{العيارية الجديدة (عيارية الفائضة)}$$

$$\text{عيارية الفائض} = \frac{\text{عدد مللي مكافئات القاعدة الفائضة}}{\text{الحجم الكلي للمحلول}}$$

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

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

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

حسب قيمة (pH) للمحلول:

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

$$\therefore \text{pOH} = -\log(0.125) = 0.9030$$

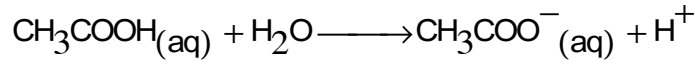
$$\therefore \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

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

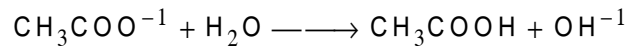
$$\therefore \text{pH} = 14 - 0.9030 = 13.097$$

بما أن المحلول قاعدي فإن

مثال 5. احسب الـ (pH) لمحلول CH_3COOH الذي تركيزه 0.1M وثابت التفكك لحمض الخليك يساوي 1.8×10^{-5}
الحل



تركيز الملح عند الذوبان = 0.1M



التركيز عند الاتزان.....(x).....(x).....(0.1-x)

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

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

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

ثابت تأين الملح

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

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

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

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

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

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

حساب (pH) للوسط يتم كالاتي:

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

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

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

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

أسئلة علي الباب الاول

- س1 . عرف الكيمياء التحليلية ثم عدد فروعها ؟
- س2 . ماهي تحوطات الإمان والسلامة داخل المعمل ؟
- س3 . اذكر أهمية كل من محاليل الموادالتالية
محلول بيكربونات الصوديوم المشبع.
محلول حمض اليوريك.
محلول ثاني كرومات البوتاسيوم.
- س4 . تكلم عن الأدوات والأجهزة التالية
الدوارق القياسية . المخابرمدرجة . الساحات . المجففات
. الماصات . أجهزة التسخين . جهاز pHميتتر
- س5 . تكلم عن الرقم الهيدروجيني pH لمحاليل الأحماض والقواعد الضعيفة ؟
- س6 . وضح العلاقة بين K_a & K_b
- س7 . احسب قيمة pH لمحلول حمض الهيدروكلوريك تراكيز ه
0.05M . 1
 $1.3 \times 10^{-5}M$. 2
- س8 . احسب تركيز أيون الهيدروجين لمحلول له قيمة $pH = 4.8$
- س9 . عرف المحلول المنظم ثم وضح كيف يتم حساب pH للمحاليل المنظم ثم وضح أي المحاليل الآتيةيعتبر محلولاً منظمًا ولماذا؟
- ا . $NH_4Cl + CH_3COOH$
ب . $CH_3COONa + CH_3COOH$
ج . $Na_2HPO_4 + H_3PO_4$
د . $NH_4Cl + NH_3$
هـ . $Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4$
- س10 . وضح لى ماتشيرإليه الرموزالتالية
 $[H^+]$, pH , K_w , pK_a , pK_b ,
- س11 . احسب قيمة pH لمحلول 36% (بالوزن) لحمض الهيدروكلوريك إذا علمت أن كثافة الحمض 1.20 جم/ملى لتر .
- س12 . احسب قيمة pH لمحلول 10% (بالوزن) من NaOH 1.40 جم/ملى لتر

الباب الثاني

التحليل الكمي الحجمي

التحليل الكمي الحجمي Volumetric analysis

2.1.1. التحليل الكمي الحجمي

يعتبر التحليل الكمي الحجمي هو أحد الطرق المفيدة في الكيمياء التحليلية الكمية حيث أنه طريقة سريعة وذات دقة عالية وسهلة التطبيق ، ويُعرف التحليل الكمي الحجمي بأنه طريقة من طرق الكيمياء التحليلية الكمية التي عن طر يقهليتم تقدير كمية العناصر أوالجذورالحامضية والقاعدية أوالمركبات الموجودة في محلول عينة ما وذلك عن طريق تقدير أو حساب تركيزهذه العناصروالجذور أوالمركبات تقديراً كميّاً أو حساب نسبتها المئوية في العينة ، ويستعمل في هذه الحالة طرق مباشر وغير مباشرة ويعبر عن هذه الكمية بوحدات مختلفة منها(مكافئ/لتر، مول/لتر، جم/لتر، ميكروجرام/ملي ، والنسبة المئوية)

2.1.2. العمليات الحسابية في التحليل الكمي الحجمي:

. طرق التعبير عن التركيز:

تعتمد طرق التعبير عن التركيز علي وحدات فيزيائية (كالجرام ومشتقاته أوالملي لتر ومشتقاته)و علي وحدات كيميائية (كالمول ومشتقاته أو المكافئ ومشتقاته) ، لذا يمكن التعبير عن التركيز في التحليل الكمي الحجمي بالعديد من الوحدات مثل العيارية ، المولارية،التركيز بالجرام لكل لتر والجزء في المليون (ملي جرام لكل لتر) والجزء في البليون(ميكروجرام لكل ملي) والنسبة المئوية ، ويمكن أن نعتبر هذه الوحدات هي الوحدات الأساسية في التحليل الكمي الحجمي التي يعبر بها عن التراكيز في حسابات التحليل الكمي الحجمي أي حساب كمية المواد في العينة المدروسة

1. العيارية Normality

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

$$N = \frac{wt_g}{Eq.Wt} \times \frac{1000}{V_{ml}} = eq/L$$

حيث:

Wt وزن المذاب أو (وزن المادة المذابة)

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

V حجم المحلول

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

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

حيث:

d الكثافة (Density)

% النسبة المئوية

Eq.Wt الوزن المكافئ للحمض اوالقاعدة المركزة

ويمكن تبسيط العلاقة السابقة لتصبح كالآتي:

$$N = \frac{d \times \frac{0}{100}}{\text{Eq.Wt}} \times 10 = \text{eq/L}$$

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

عدد المكافئات = العيارية (مكافئ/لتر) × الحجم (لتر)

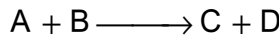
$$\frac{\text{عدد المكافئات (مكافئ)}}{\text{الحجم (لتر)}} = \text{التركيز العياري}$$

الوزن بالجرام = عدد المكافئات (مكافئ) × الوزن المكافئ (جم/مكافئ)

الوزن بالجرام = العيارية (مكافئ/لتر) × الحجم (لتر) × الوزن المكافئ (جم/مكافئ)

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

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



وعليه نجد دائماً عند استخدام التركيز العياري أن:

عدد مكافئات المادة A = عدد مكافئات المادة B

إذاً نجد إن حجم A (لتر) × عيارية A = حجم B (لتر) × عيارية B

$$N_A \times V_{A(L)} = N_B \times V_{B(L)}$$

وذلك عند نقطة التكافؤ وبطريقة أخرى يمكن كتابة ما يلي:

عدد ملليمكافئات المادة A = عدد ملليمكافئات المادة B

إذاً حجم A (مل) × عيارية A = حجم B (مل) × عيارية B

$$N_A \times V_{A(mL)} = V_{B(mL)} \times N_B$$

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

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

عدد المليمكافئات = العيارية (ملمكافئ/مل) × الحجم (مل)

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

الوزن بالملجرام = عدد المليمكافئات × الوزن المكافئ (ملجم/ملمكافئ)

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

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

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

$$\text{حجم B (مل)} \times \text{عيارية B} = \frac{\text{وزن المادة A (ملجم)}}{\text{الوزن المكافئ للمادة A (ملجم/ملمكافئ)}}$$

$$\frac{W t_{(A)(\text{mg})}}{\text{Eq. Wt}_{(A)(\text{mg/meq})}} = V_{B(\text{ml})} \times N_{B(\text{meq/L})}$$

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

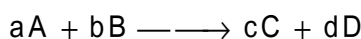
$$100 \times \frac{\text{حجم B (مل)} \times \text{عيارية B (ملمكافئ/مل)} \times \text{الوزن الملمكافئ (ملجم/ملمكافئ)}}{\text{وزن العينة (ملجم)}} = \text{A \%}$$

$$\% \text{A} = \frac{V_{B(\text{ml})} \times N_{B(\text{meq/ml})} \times \text{Eq. Wt}_{(\text{mg/meq})}}{Wt_{(\text{sample})}} \times 100$$

2 . المولارية Molarity

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

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



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

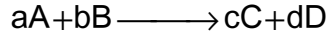
عدد المولات = المولارية (مول/لتر) × الحجم (لتر)

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

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

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

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



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

C, D النواتج

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

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

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

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

$$\frac{\text{الوزن (ملجم)}}{\text{الوزن الجزيئي (ملجم/مول)}} = \text{عدد المولي مولات}$$

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

$$\frac{\text{عدد الملمولات (مللمول)}}{\text{الحجم (مل)}} = \text{التركيز المولاري}$$

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

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

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

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

حيث: d الكثافة (Density) Mol.Wt الوزن الجزيئي (جم/مول)

% النسبة المئوية

وهذا القانون يستخدم لحساب مولارية محاليل الأحماض والقواعد المركزة

ويمكن تبسيط هذه العلاقة كالاتي:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ويعبر التركيز بالجرام/لتر عن قوة المحلول ويمكن حساب قوة المحلول ايضاً عند استخدام التركيز

العياري أو المولاري في عملية الحسابات كالاتي:

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

مثال 1. بعد إجراء عملية معايرة لمحلول حمض الكبريتيك المجهول بواسطة محلول قياسي من كربونات الصوديوم حتى الوصول الى نقطة التكافؤ باستخدام دليل المثلي البرتقالي وبعد حساب مولارية الحمض وجد إنها تساوى 1مكافئ/لتر حسب الآتي:

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

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

الحل

التركيز المعطى يساوي (1N) يتم تحويل العيارية ألي مولارية من خلال العلاقة التالية

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

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

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

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

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

التركيز بالمللجرام/2000 مل

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

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

4. النسبة المئوية

تستخدم النسبة المئوية بشكل في التعبير عن تراكيز المحاليل في التحليل الكمي الحجمي وخاصة في التحليل الكمي الوزني وهي من الوحدات الأساسية مثل العيارية والمولارية وتنقسم النسبة المئوية إلي:

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

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

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

1. النسبة المئوية الوزنية

وتعرف بأنها النسبة بين وزن المادة المذابة بالجرام إلي وزن المحلول بالجرام في 100 مل.

$$\% = \frac{W_t \text{ (substance)}}{W_t \text{ (solution)}} \times 100$$

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

الصوديوم Na_2SO_4

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

مثال 2. احسب النسبة المئوية لمحلول حضر بإذابة 15 جم من نترات الفضة في ماء خالي من

الايونات حجمه 100 مل علما بان كثافة الماء هي 1 حجم/سم³

الحل

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

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

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

∴ وزن المذيب = $1 \times 100 = 100$ جم

وزن المحلول بالكامل = وزن المذيب + وزن المذاب (المادة المذابة)

وزن المحلول بالكامل = $15 + 100 = 115$ جم

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

2 . النسبة المئوية الحجمية

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

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

مثال 1. تمت اضافة 10 جم من محلول مادة عضوية كثافته 1.5 حجم/سم³ الي 90 جم من الماء

المقطر فاصبحت كثافة المحلول 1.10 حجم/سم³ احسب النسبة المئوية الوزنية والحجمية

الحل

وزن المحلول = وزن المادة المذابة + وزن المذيب = $10 + 90 = 100$ جم

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

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

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

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

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

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

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

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

3 . النسبة المئوية الوزنية الحجمية

وهي النسبة بين وزن المادة المذابة بالجرام الي حجم المحلول بالمل في 100

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

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

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

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

في واحد لتر بوحدة الملجرام

وزن السكر = النسبة المئوية للسكر \times حجم المذيب

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

$$50 \times 1000 = 50000mg$$

. بعض الامثلة المحلولة علي حسابات النسبة المئوية:

مثال 1. إحسب عدد ملجرامات كلوريد البوتاسيوم في 500مل من المحلول اذا علمت ان النسبة

الوزنية الحجمية هي (0.859%)

الحل

عدد ملجرامات KCl = % \times الحجم (مل) \times 1000

$$\therefore Wt_{mg} = \frac{0.85}{100} \times 500 \times 1000 = 4295mg$$

مثال 2. إحسب مولارية محلول من كربونات الصوديوم تركيزه 20% ($\frac{W}{V}$) في حجم 250مل ماء مقطر

الحل

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

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

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

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

مثال 3. إحسب التركيز بالملي مول لمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 15% $\frac{Wt}{V}$ في حجم مقداره 250 مل ماء مقطر؟

$$\therefore Wt_g = \% \times V_{ml} \quad \text{الحل:}$$

$$Wt_g = \frac{15}{100} \times 250 = 37.5g$$

$$M = \frac{Wt}{Mol.wt} \times \frac{1000}{V_{ml}}$$

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

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

2. 1. الأوزان المكافئة والأوزان الجزيئية للمواد الكيميائية:

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

. الوزن الجزيئي الجرامي للمادة:

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

مثال. أحسب الوزن الجزيئي لكاربونات الصوديوم وحمض الفوسفوريك إذا علمت أن الوزن الذري (H=1 و P=31 و O=16 و C=12 و Na=23)

الحل

يتم كتابة الصيغة الكيميائية لكاربونات الصوديوم Na_2CO_3

$$\text{الوزن الجزيئي} = (16 \times 3) + 12 + (23 \times 2) = 106 \text{ جم/مول}$$

الصيغة الكيميائية لحمض الفوسفوريك H_3PO_4

$$\text{الوزن الجزيئي} = (16 \times 4) + 31 + (1 \times 3) = 98 \text{ جم/مول}$$

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

. الوزن المكافئ الجرامي للمادة:

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

أ. الوزن المكافئ الجرامي للأحماض:

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

ب. الوزن المكافئ الجرامي للقواعد:

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

ج. الوزن المكافئ الجرامي للأملاح الحامضية والقاعدية:

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي الجرامي للملح}}{\text{تكافؤ أحد الشقين} \times \text{عدد}} = \text{الوزن المكافئ للأملاح}$$

وتكافؤ الشقين تعني الشق الموجب وهو الشق القاعدي ، الشق السالب وهو الشق الحمضي
د. الوزن المكافئ الجرامي للمواد المؤكسدة والمختزلة:

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

ودائماً في عمليتي الأكسدة والاختزال عدد الإلكترونات المكتسبة يساوي عدد الإلكترونات المفقودة، والجدول (2. 2. 1) ، (2. 2. 2) يوضح طريقة حساب الوزن المكافئ لبعض المواد المؤكسدة والمختزلة.

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

الوزن المكافئ للمادة المختزلة	مجموع التغير في رقمي التأكسد	الفرق بين رقمي التأكسد	رقم التأكسد الجديد للعنصر	نتائج الأكسدة	رقم تأكسد العنصر المؤتأكسد	أاليون القائم بالاختزال	المادة المختزلة
$\frac{\text{FeSO}_4}{1}$	$1 = 1 \times 1$	1	3 +	Fe^{+3}	2 +	Fe^{+2}	FeSO_4
$\frac{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2}$	$2 = 2 \times 1$	1	4 +	CO_2	3 +	$\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
$\frac{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1}$	$1 = 2 \times 0.5$	0.5	2.5 +	$\text{S}_4\text{O}_6^{-2}$	2 +	$\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
$\frac{\text{SnCl}_2}{2}$	$2 = 1 \times 2$	2	4 +	Sn^{+4}	2 +	Sn^{+2}	SnCl_2

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

المادة المؤكسدة	أليون القائم بألاكسدة	رقم تأكسد العنصر المختزل	نتاج الاختزال	رقم التأكسد الجديد للعنصر	الفرق بين رقمي التأكسد	مجموع التغير في رقمي التأكسد	الوزن المكافئ للمادة المؤكسدة
$\frac{\text{KMnO}_4}{5}$	MnO_4^{-1}	7+	Mn^{+2}	2+	٤	5=1×5	الوزن المكافئ للمادة المؤكسدة
$\frac{\text{KMnO}_4}{1}$	MnO_4^{-1}	7+	MnO_4^{-2}	6+	1	1=1×1	الوزن المكافئ للمادة المؤكسدة
$\frac{\text{KMnO}_4}{3}$	MnO_4^{-1}	7+	MnO_2	4+	3	3=1×3	الوزن المكافئ للمادة المؤكسدة
$\frac{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$	6+	Cr^{+3}	3+	٣	6=2×3	الوزن المكافئ للمادة المؤكسدة
$\frac{\text{I}_2}{2}$	I^{-1}	صفر	I^{-1}	1-	١	2=2×1	الوزن المكافئ للمادة المؤكسدة
$\frac{\text{H}_2\text{O}_2}{2}$	O^{-}	1-	O^{-2}	2-	1	2=2×1	الوزن المكافئ للمادة المؤكسدة
$\frac{\text{FeCl}_3}{1}$	Fe^{+3}	3+	Fe^{+2}	2+	١	1=1×1	الوزن المكافئ للمادة المؤكسدة

هـ . الوزن المكافئ الجرامي للمادة في تفاعلات الترسيب:

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي الجرامي للمادة}}{\text{تكافؤ الأيون المشترك في الترسيب}} = \text{الوزن المكافئ الجرامي للمادة}$$

و. الوزن المكافئ الجرامي للمادة في تفاعلات تكوين المعقدات:

الوزن المكافئ للمادة في تفاعلات تكوين المعقدات هو الوزن الذي يحرر أو يتفاعل أو يكافئ كيميائياً جرام ذري واحد من أيون موجب أحادي التكافؤ أو نصف جرام ذري من أيون موجب ثنائي التكافؤ أو ثلث جرام ذري من أيون موجب ثلاثي التكافؤ.... الخ

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي الجرامي للمادة}}{\text{تكافؤ الأيون المرجب في المعقد}} = \text{الوزن المكافئ}$$

. أمثلة على حساب الوزن المكافئ الجرامي لبعض المواد

مثال 1. إحصب الوزن المكافئ للمواد الكيميائية الآتية:

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

الوزن المكافئ لحمض الكبريتيك H_2SO_4 حسب التعريف السابق للأوزان المكافئة نجد أن الوزن الجزئي لحمض الكبريتيك = 98 جم/مول
ومن الصيغة الجزئية نجد أن الحمض يحتوي على عدد 2 هيدروجين

$$\frac{\text{الوزن الجزئي للحمض}}{2} = \text{الوزن المكافئ للحمض } H_2SO_4$$

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

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

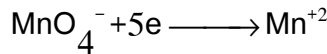
$$\frac{\text{الوزن الجزئي}}{\text{تكافؤ أحد الشقين} \times \text{عدد}} = \text{الوزن المكافئ} \quad \& \quad \frac{\text{الوزن الجزئي}}{\text{لهيدروكسيد البديل}} = \text{الوزن المكافئ}$$

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

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

الوزن المكافئ لبرمنجانات البوتاسيوم $KMnO_4$

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



الفرق بين رقمي الأكسدة = 5

$$\frac{\text{الوزن الجزئي للبرمنجانات}}{5} = \text{الوزن المكافئ لـ } KMnO_4$$

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

الوزن المكافئ لثاني كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$

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



الفرق بين رقمي الاكسدة=6

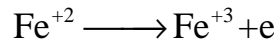
$$\frac{\text{الوزن الجزيئي لثاني كرومات البوتاسيوم}}{6} = \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ الوزن المكافئ لـ}$$

$$\text{الوزن الجزيئي (K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 39.1 \times 2 + 51.9 \times 2 + 16 \times 7 = 294 \text{ جم/مكافئ}$$

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

الوزن المكافئ لكبريتات الحديدوز (FeSO₄)

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



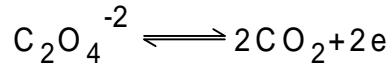
الفرق بين رقمي التأكسد=1

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

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

الوزن المكافئ لحمض الأوكساليك H₂C₂O₄

حمض الاكساليك مادة مختزلة في تفاعلات الأوكسدة و الاختزال نجد أن الكربون الثلاثي يتأكسد إلى الكربون الرباعي والحمض يحتوي على ذرتي كربون بذلك نجد أن عدد الإلكترونات المفقودة 2



الفرق بين رقمي التاكسد=2

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

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

2 . 3 . 1 . المحاليل القياسية:

يعتمد التحليل الكمي الحجمي على استخدام محاليل معلومة التركيز يطلق عليها المحاليل القياسية وهي تنقسم إلى قسمين قياسية أولية وقياسية ثانوية (ذات تركيز تقريبي)
 . المواد القياسية الأولية: وتمتاز المواد القياسية الأولية بالآتي
 . يجب أن تكون المادة ذات نقاوة عالية.
 . تبقى المادة القياسية الأولية في حالة استقرار دائم عند درجات الحرارة الاعتيادية وعند التجفيف .
 . يجب أن تكون ذات وزن جزئي عالي نسبياً .
 . لا تتميع عند تعرضها للهواء الجوي أثناء عملية الوزن.
 . لا تتأكسد بالهواء ولا تتفاعل مع غاز CO₂ .
 . سهولة الكشف عن الشوائب الموجودة بالمادة القياسية الأولية ويجب إن لا يزيد مجموع الشوائب عن (0.01-0.02%)

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

في الواقع من الصعوبة وجود المادة القياسية المثالية التي تتوفر فيها جميع هذه الشروط، ولكن من الناحية العملية هنالك العديد من المواد التي يمكن استعمالها كمواد قياسية أولية مثل كربونات الصوديوم، بيكربونات الصوديوم، ويستعملان في معايرت الحموضة والقلوية غترات الفضة، كلوريد الصوديوم ويستعملان في معايرت الترسيب، ثاني كرومات البوتاسيوم، يودات البوتاسيوم اكسالات الصوديوم وتستعمل هذه المواد في معايرت الأكسدة والاختزال،

ايتيلين ثنائي أمين رباعي حمض الخليك ثنائي الصوديوم ويستعمل في معايرت تكوين المعقدات.

2.3.2 تحضير المحاليل القياسية الأولية:

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

والوزن بالجرام = الحجم باللتر × العيارية (مكافئ/لتر) × الوزن المكافئ (جم/لتر)

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

حيث:

Wt الوزن (جم) .

V الحجم المطلوب التحضير فيه باللتر (حجم الدورق القياسي)

N العيارية (مكافئ/ لتر)

Eq. Wt الوزن المكافئ الجرامي للمادة (جم/ مكافئ)

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

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

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

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

حيث Wt الوزن (جم)

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

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

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

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

&

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

ملاحظة:

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

وهي المواد الكيميائية التي لا تتوفر بها شروط المواد القياسية الولية، فهذه المواد لا تتوفر بصورة نقية وصعبة الوزن وقد تكون مادة متميعة أو مادة متطايرة مثل برمنجنات البوتاسيوم ثاني كرومات البوتاسيوم وتستعمل في معايرات الأكسدة والاختزال هيدروكسيد الصوديوم، هيدروكسيد البوتاسيوم حمض الهيدروكلوريك ، حمض الخليك وهذه المواد تستعمل في معايرات الحموضة والقلوية واليود ، ثيوكبريتات الصوديوم ويستعمل في المعايرات اليودومترية.

2. 3. 3 تحضير المحاليل القياسية الثانوية:

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

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

تبعاً للخطوات التالية:

- الخطوة الأولى يتم حساب عيارية أو مولارية المحلول الحمض أو القاعدة لمركزة ويتم ذلك باستخدام العلاقات الآتية

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

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

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

% النسبة المئوية للحمض أو القاعدة المركزة.

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

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

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

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

حيث:

N_1 و M_1 عيارية أو مولارية الحمض المركز قبل التخفيف.

V_1 الحجم اللازم تخفيفه للحصول على تركيز المحلول القياسي.

N_2 و M_2 عيارية أو مولارية المحلول القياسي المطلوب تحضيره.

V_2 حجم المحلول القياسي المطلوب تحضيره.

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

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

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

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

حساب عيارية الحمض المركز:

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

حساب الحجم اللازم تخفيفه للحصول على التركيز المطلوب من قانون التخفيف

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

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

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

يتم تجهيز دورق قياسي سعة 250مل وينظف جيداً ثم يوضع به حوالي 50 مل ماء مقطر ثم يتم نقل الحجم المحسوب سابقاً بدقة بواسطة ماصة قياسية آلية إلى الدورق القياسي ثم اكمل الحجم بالماء المقطراً إلى العلامة، ثم يرجح الدورق جيداً بذلك نحصل على محلول قياسي من حمض H_3PO_4 0.1N
مثال 2. أحسب عدد الجرامات اللازم لتحضير محلول قياسي من Na_2CO_3 تركيزه 1000mmol/lm في حجم 0.1 لتر، ثم أحسب عدد الملترات اللازم تخفيفه ومن هذا المحلول للحصول على محلول قياسي تركيزه 50mmol/100ml في حجم مقداره 1 لتر.

الحل

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

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

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

$$Wt_g = V_L \times M \times \text{Mol.Wt}$$

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

يتم وزن هذه الوزن بدقة على ميزان حساس تم تدأب هذه الوزن في كأس بواسطة الماء المقطر من ثم تتقيل كميّاً إلى دورق قياسي سعة 100 ml ، ويكمل الحجم بالماء المقطر حتى العلامة، ويرجح الدورق جيداً ثم ينقل إلى زجاجة لحفظ هذا المحلول ، وبعد تحضير المحلول الاول يتم حساب الحجم اللازم تخفيفه من المحلول الاول للحصول على المحلول الثاني (50 mmol/100ml) في حجم مقداره 50 مل

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

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

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

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

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

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

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

الحل:

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

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

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

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

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

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

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

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

$V_1 = 33.33$ مل ، يؤخذ هذا الحجم بالماصة إلى الدورق القياسي سعة 50 مل ثم يكمل الحجم بالماء المقطر إلى العلامة

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

الحل

$$M_{\text{mol/L}} = \frac{Wt_g}{\text{MOI.Wt}} \times \frac{1000}{V_{\text{ml}}} \quad \text{نحسب مولارية المحلول القياسي من القانون}$$

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

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

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

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

نحسب الحجم اللازم تخفيفه من المحلول القياسي السابق للحصول على المحلول القياسي الثاني وذلك

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \dots\dots\dots \text{بأستخدام قانون التخفيف}$$

$$M_1 \text{ تركيز المحلول القياسي الأول} = 0.5 \text{ مول/لتر}$$

$$V_1 \text{ الحجم المطلوب تخفيف للحصول على المحلول القياسي.}$$

$$M_2 \text{ تركيز المحلول القياسي الثاني المطلوب تحضيره.}$$

$$V_2 \text{ حجم المحلول القياسي الثاني يساوي } 2500 \text{ ml}$$

$$\therefore 0.5 \times V_1 = 0.25 \times 2500$$

$$\therefore V_1 = \frac{0.25 \times 2500}{0.5} = 1250 \text{ ml}$$

يتم أخذ هذا الحجم بواسطة الماصة إلى دورق قياسي، ويكمل الحجم بالماء الخالي من الأيونات حتى العلامة ثم يرج المحلول جيداً ويحفظ في زجاجة بنية.

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

عند إذابة الوزن الجزيئي للمادة في حجم 1 لتر ماء مقطر نحصل على تركيز (1مول/لتر) من المادة

و عند إذابة الوزن المكافئ في حجم 1 لتر ماء مقطر نحصل على تركيز (1مكافئ/لتر) من المادة

من خلال هذه الحقيقة يمكن إن نحصل على علاقات تستخدم في حساب الوزن اللازم لتحضير المحاليل

القياسية في حجم واحد لتر بالنسبة للمواد الصلبة

$$\text{الوزن بالجرام} = \text{الوزن الجزيئي للمادة} \times \text{تركيز المحلول}$$

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

$$\therefore Wt_g = V_L \times N \times Eq.Wt$$

$$\therefore Wt_g = 1 \times 0.05 \times 40 = 2_g$$

طريقة الحل الأولى:

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

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

$$\therefore Wt_g = 40 \times 0.05 = 2_g$$

لا يتم تطبيق هذه الطريقة الا في حالة تحضير المحاليل القياسية في حجم 1 لتر فقط بعد معرفة الوزن اللازم لتحضير المحلول القياسي في حجم 1 لتر يمكن حسب الوزن اللازم لتحضير هذا المحلول القياسي في أي حجم آخر ببساطة كالآتي:
نطبق على نفس المثال السابق إذا كان المطلوب تحضير محلول قياسي من NaOH تركيزه 0.05N في حجم 100 مل.

الوزن اللازم للحصول على هذا التركيز في حجم 1 لتر ÷ 10 نحصل على الوزن اللازم للحصول على هذا التركيز في حجم 100 مل.

$$Wt_{g/100ml} = \frac{2}{10} = 0.2 g / 100 ml$$

$$2g \quad \text{توجد} \quad 1000 ml$$

$$xg \quad \text{توجد} \quad 100 ml$$

$$\therefore xg = 0.2g$$

عند حساب الوزن اللازم للحصول على التركيز المطلوب في حجم مقداره 1 لتر فبعد ذلك يمكن تحضير هذا المحلول في أي حجم حسب الحاجة (الوزن/2 لتحضير في حجم 500ml، الوزن/4 لتحضير في حجم 250ml ، الوزن/10 لتحضير في حجم 100ml ، الوزن/20 لتحضير في حجم 50ml ، الوزن/40 لتحضير في حجم 25ml ، الوزن/50 لتحضير في حجم 20ml ، الوزن/100 لتحضير في حجم 10ml)
مثال 6. حضر المحاليل القياسية الآتية من كلوريد الصوديوم 0.01 ، 0.02 ، 0.5 ، 0.005 مول/لتر في حجم مقداره 1 لتر.

الحل

الوزن الجزيئي الجرامي لكلوريد الصوديوم 58.5 = جم/مول

عند إذابة الوزن الجزيئي في حجم لتر ماء مقطر نحصل على محلول تركيزه 1 مول/لتر

بذلك يمكن أن نحسب الوزن اللازم لتحضير المحاليل المطلوبة السابقة في حجم 1 لتر كالآتي:

عند إذابة 58.5 جم في 1000 مل نحصل على محلول قياسي تركيزه 1 مول/لتر ومنها يمكن حساب

الوزن اللازم لتحضير بقية المحاليل كالآتي:

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

أو

$$58.5g \quad \text{تعطي} \quad 1 \text{ mol /L}$$

$$xg \quad \text{تعطي} \quad 0.01 \text{ mol/L}$$

$$\therefore xg = 0.585g$$

الوزن اللازم لتحضير محلول قياسي تركيزه 0.01 مول/لتر = 0.585 جم

يتم إذابة هذا الوزن في حجم 1 لتر ماء مقطر ويكمل الحجم بالماء المقطر حتى العلامة

. تحضير المحلول القياسي (0.02mol/L) $Wt_g = 0.02 \times 58.5 = 1.17g$
أو

58.5g	تعطي	1mol/L
Xg	تعطي	0.02mol/L

∴ $xg = 1.17g$

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

. تحضير المحلول القياسي (0.5mol/L) $Wt_g = 0.5 \times 58.5 = 29.25g$
أو

58.5g	تعطي	1 mol/L
xg	تعطي	0.5 mol/L

∴ $xg = 29.25g$

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

. تحضير المحلول القياسي (0.005mol/L) $Wt_g = 0.005 \times 58.5 = 0.2925g$
أو

58.5g	تعطي	1mol/L
xg	تعطي	0.005 mol/L

∴ $xg = 0.2925g$

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

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

الحل:

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

عند إذابة الوزن الجزئي من Na_2CO_3 1 لتر	نحصل على 0.5 مول/لتر
	2	
عند إذابة الوزن الجزئي من Na_2CO_3 1 لتر	نحصل على 0.25 مول/لتر
	4	
عند إذابة الوزن الجزئي من Na_2CO_3 1 لتر	نحصل على 0.1 مول/لتر
	10	
عند إذابة الوزن الجزئي من Na_2CO_3 1 لتر	نحصل على 0.05 مول/لتر
	20	

..... نحصل على 0.02 مول/لتر	$\frac{\text{عدد ذرات الوزن الجزيئي من } 1\text{Na}_2\text{CO}_3}{50}$
..... نحصل على 0.01 مول/لتر	$\frac{\text{عدد ذرات الوزن الجزيئي من } 1\text{Na}_2\text{CO}_3}{100}$
..... نحصل على 0.005 مول/لتر	$\frac{\text{عدد ذرات الوزن الجزيئي من } 1\text{Na}_2\text{CO}_3}{200}$

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

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

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

ومن بعد ذلك يمكن حساب الحجم اللازم تخفيفه للحصول أي تركيز عياري أو مولاري

مثال 8. إذا علمت أن مولارية حمض HCl تساوي عياريته وعيارية الحمض المركز تساوي 12 مكافئ/لتر تقريباً، أحسب الحجم اللازم تخفيفه من الحمض في حجم 1000 مل للحصول على التركيز الاتية، 0.01 مول /لتر، 0.05 مول /لتر، 0.1 مكافئ/لتر،

الحل

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

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

$$12 \times V_1 = 1 \times 1000$$

$$V_1 = \frac{1 \times 1000}{12} = 83.3333 \text{ml}$$

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

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

. تحضير 0.01 مول /لتر من HCl في 1 لتر

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

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

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

ينقل هذا الحجم بواسطة الماصة القياسية من محلول الحمض المركز إلي دورق قياسي ثم يخفف

إلى 1 لتر نحصل على محلول قياسي من HCl تركيزه 0.01 مول/لتر

. تحضير 0.05 مول/لتر من HCl في 1 لتر

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

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

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

يتم نقل هذا الحجم من محلول الحمض المركز، ويخفف إلى حجم 1 لتر بذلك نكون قد حصلنا على

محلول قياسي تركيزه 0.05 مول/لتر من حمض HCl

. تحضير 0.5 مكافئ/لتر من HCl في 1 لتر

بما أن الوزن المكافئ يساوي الوزن الجزيئي عليه فإن مولارية الحمض تساوي عيارية الحمض لذلك يكون

الحجم 83.3333 مل هو الحجم اللازم للحصول على محلول قياسي 1 عياري من الحمض في 1 لتر.

إذاً لتحضير تركيز 0.5 مكافئ / لتر.

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

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

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

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

تركيزه 0.5 مكافئ/ لتر

ومن خلال ماسبق نكون قد توصلنا الي العلاقة التي يمكن منها حساب الحجم اللازم تخفيفه من الحمض

المركزه أو القاعدة المركزه للحصول علي محلول قياسي تركيزه 1eq/L أو 1mol/L في حجم 1لتر

$$\frac{1000}{\text{عيارية أو مولارية المحلول المركز}} = \text{الحجم اللازم تخفيفه من محاليل الأحماض والقواعد المركزه}$$

ولتحضير محاليل قياسي تركيزها أقل من 1مول/لتر أو 1 مكافئ/لتر من محاليل الاحماض أو القواعد

المركزة في حجم 1لتر، نستخدم العلاقة التالية لحساب الحجم اللازم تخفيفه لتحضير هذه المحاليل

الحجم اللازم تخفيفه في 1لتر للحصول علي التركيز المطلوب = تركيز المحلول × حجم المحلول المركز

اللازم تخفيفه للحصول علي تركيز 1 عياري في 1لتر

مثال. كم عدد الملترات من حمض الهيدروكلوريك المركز ألابزم تخفيفه في حجم مقداره واحد لتر للحصول علي التراكيز التالية علماً بأن مولارية الحمض المركز 12مول/لتر

ب . 0.05 مولاري

أ. 0.1 مولاري

ج . 0.025 مولاري

الحل:

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

$$\text{الحجم اللازم تخفيفه في حجم 1 لتر للحصول علي 0.1 مولاري} = 83.333 \times 0.1 = 8.3333 \text{ مل}$$

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

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

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

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

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي لملح للمادة}}{\text{الوزن الجزيئي للمادة المراد تحضير محلول منها}} = \text{الوزن بالجرام}$$

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

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

الحل:

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي لملح للمادة}}{\text{الوزن الجزيئي للصوديوم}} = \text{الوزن بالجرام}$$

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

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

مثال 2. أحسب عدد الجرامات من ملح كلوريد البوتاسيوم اللازم أذابته في حجم واحد لتر للحصول علي المحاليل القياسية التالية:

1 . محلول قياسي من كلوريد البوتاسيوم تركيزه (100ppm ، 250ppm)

2 . محلول قياسي للبوتاسيوم تركيزه (50ppm، 500ppm)

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

الحل:

$$Wt_g = \frac{Mol.Wt_{(Salt)}}{Mol.Wt_{(Material)}} = \frac{74.6}{74.6} = 1g \dots\dots\dots 1$$

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

$$Wt_g = \frac{1}{10} = 0.1g \dots\dots\dots 100ppm$$

الوزن اللازم لتحضير 100ppm التركيز المولاري لهذا المحلول يساوي 0.001340482M

$$Wt_g = \frac{1}{4} = 0.25g \dots\dots\dots 250ppm$$

الوزن اللازم لتحضير 250ppm التركيز المولاري لهذا المحلول يساوي 0.003351206M

$$Wt_g = \frac{74.6}{39.1} = 1.906928389g \dots\dots\dots 2$$

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

$$Wt_g = \frac{1.906928389}{20} = 0.095396419g \dots\dots\dots 50ppm$$

الوزن اللازم لتحضير 50ppm بوتاسيوم التركيز المولاري لهذا المحلول يساوي 0.001278772M

$$Wt_g = \frac{1.906928389}{2} = 0.953964194g \dots\dots\dots 500ppm$$

الوزن اللازم لتحضير 500ppm بوتاسيوم التركيز المولاري لهذا المحلول يساوي 0.012787723M

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

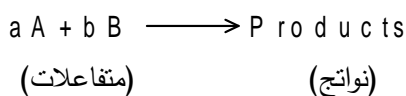
خلال تطورات الكيمياء التحليلية تفوقت طرق التحليل على طرق اخرى من حيث التطبيقات العملية ،وتتميز هذه الطرق بانها مبنية على تفاعلات كيميائية اكثر منها على خواص فيزيائية وتنقسم التفاعلات الكيميائية ذات الاهمية التحليلية الي اربعة اقسام

- 1 . تفاعلات الاحماض و القواعد (تفاعلات التعادل)
- 2 . تفاعلات لأ كسدة و الأختزال
- 3 . تفاعلات الترسيب
- 4 . تفاعلات تكوين المعقدات

وهذه التفاعلات لها شروط لكي تكون تفاعلات مناسبة للأ استخدام في التحليل الكيميائي وهذه

الشروط تتمثل في الاتي:

- 1 . يجب ان يكون التفاعل كمي
- 2 . يجب ان يكون التفاعل محددً لان ذلك مهم في عملية حساب كميات المواد في التفاعل
- 3 . يجب ان يكون التفاعل سريعاً وهذه الخاصية مهمة في عمليات المعايرة
- 4 . يجب توفر طريقة سهلة وواضحة لتتبع سير التفاعل او لتحديد نهاية التفاعل وبشكل عام يمكن تمثيل تفاعل ما بالمعادلة التالية:



وعند اكتمال التفاعل يميل نحو حدوث الاتي:

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

لذ لك عند اختيار تفاعل للاستعمال في التحليل الكيميائي فأن هذه الصفات مرغوبة

2 . 5 . 1 . أقسام ومبادئ التحليل الكمي الحجمي:

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

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

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

أن المبادئ العامة في التحليل الكمي الحجمي هو المعايرة أو التسحيح ، وتتم هذه العملية بأخذ جزء معلوم من محلول المادة المراد تحليلها في دورق مخروطي (دورق المعايرة) ثم إضافة إليه محلول مادة قياسية معلومة التركيز (العياري أو المولاري) من السحاحة قطرة قطرة حتى يكتمل التفاعل بين المادة المحللة والمادة القياسية ، بالوصول إلى نقطة التكافؤ أو نقطة النهاية ويتم الاستدلال على نقطة التكافؤ بأستخدام الأدلة الخاصة لكل تفاعل ، (الادلة البصرية اللونية) او عن طريق قياس فرق الجهد للمحلول

. شروط المعايرة:

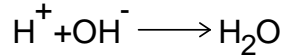
- 1 . يجب أن يكون التفاعل متزنًا وهذا يعني يجب أن تمثل عملية تفاعل المادة المحللة أو المادة المراد تحليلها والمادة القياسية معادلة كيميائية موزونة.
- 2 . يجب أن يكون التغير واضحاً في صفات المحلول عند انتهاء التفاعل أي عند الوصول إلى نقطة التكافؤ وهذا التغير يكون واضحاً في لون المحلول أو تغير واضح عند قيمة فرق الجهد
- 3 . يجب أن يكون التفاعل تام وغير عكسي بحيث يكون توازن التفاعل متجهاً إلى تكوين النواتج
- 4 . يجب أن يكون التفاعل سريعاً ومكتمل وعدم وجود تفاعلات جانبية

2 . 6 . 1 . تصنيف المعايرات الحجمية:

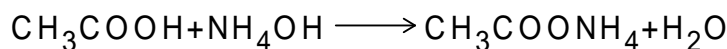
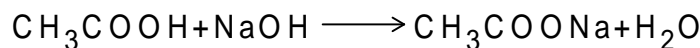
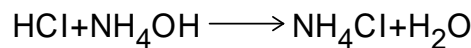
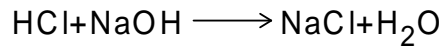
- يمكن تقسيم المعايرات الحجمية إلى أربعة أقسام تبعاً للتفاعلات الكيميائية
- معايرات الحموضة والقلوية (معايرات التعادل) Acid Base Titration
 - معايرات الأكسدة والاختزال Oxidation – Reduction Titration
 - معايرات الترسيب Precipitation Titration
 - معايرات تكوين المعقدات Cp complexometric Titration

2 . 6 . 2 . معايرات الحموضة والقلوية (معايرات التعادل)

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



وعلى هذا الأساس يكون ناتج تفاعل الحمض مع القاعدة ملحاً وماء على حسب درجة قوة الحامض والقاعدة وضعفهما وهذا الناتج يكون عند نقطة محددًا يطلق عليها نقطة النهاية أو نقطة التكافؤ (وهي النقطة التي يتساوى عندها كميتي الحمض والقاعدة ، وتنقسم معايرات الحموضة والقلوية إلى خمسة أنواع (معايرة حمض قوى مع قاعدة قوية- معايرة حمض قوى مع قاعدة ضعيفة . معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية . معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة . معايرات مخاليط الأحماض والقواعد) والمعادلات الآتية توضح ذلك:



2 . 6 . 3 . الأدلة المستعملة في معايرات الحموضة والقلوية ونظرية عملها مدى تغير لونها:

تعريف أدلة الحموضة والقلوية (أدلة التعادل)

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

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

الكيميائي والاسم الشائع وطريقة التحضير

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

دونالد . ج . بيتريزيك وكلايد و . فرانك .

2 . 6 . 4 . نظرية عمل الأدلة:

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

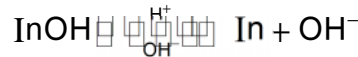
. النظرية الأيونية لاستوالد:

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



وطبقاً لقاعدة لوشاتيلية فعند إضافة قاعدة (OH^-) ينزاح التفاعل نحو اليمين لتعويض النقص في (H^+) بذلك يزداد التفكك ويصبح لونه أحمر وهو لون (In^-) المتفكك ، أما عند إضافة حامض (H^+) فإن التفاعل ينزاح نحو اليسار لزيادة (H^+) وتتكون جزيئات الدليل العديمة اللون

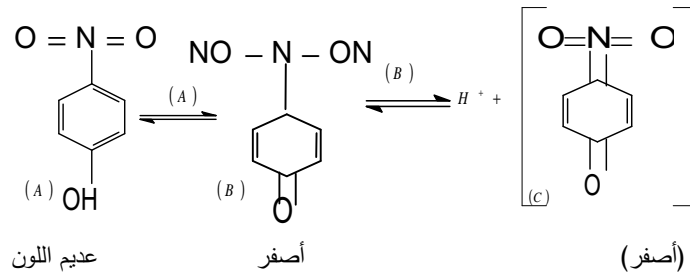
ويحدث نفس الشيء بالنسبة للمثيل البرتقالي وهو قاعدة ضعيفة (InOH) ويتفكك وفقاً للمعادلة الآتية:



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

. النظرية الكروموفورية الأيونية:

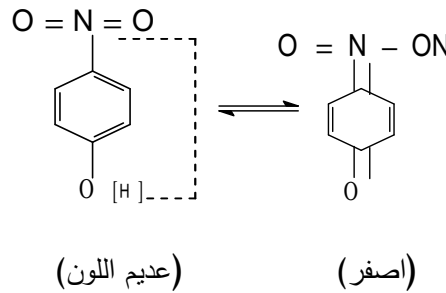
تعتمد هذه النظرية على تأين الدلائل في المحلول ويختلف لونها في الوسط الحمضي عنها في الوسط القاعدي مثال ذلك (دليل البارابينتروفينول) حيث يوجد المحلول في حالة توازن إيزوميرين (A, B) وحالة أيون ، فعند إضافة حمض (H^+) يتجه التفاعل نحو اليسار وينتج الأيزومير (A) العديم اللون ، أما عند إضافة قاعدة (OH^-) فيتجه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



. النظرية الكروموفورية:

وسميت بالكروموفورية لوجود مجاميع كروموفورية ضمن تركيب جزيئية الدليل مثل (النيترو، والأزرو، والكاربونيل) ، تعتمد هذه النظرية على تغير تركيب جزيئية الدليل عند إضافة حامض أو قاعدة أي يحدث تغير أروميري للجزيئية (ترتيب المجموعات) ، أو اختفاء هذه المجاميع مما يؤدي لتغير في لون الدليل ، بالإضافة إلى مجاميع مساعدة هي الأوكسوكرومات مثل مجموعة الهيدروكسيل والأمين أو مشتقاته التي تساعد على إظهار عمل الكروموفورات بطريقة أوضح أو تغير في ترتيب الجزيئات مثل ذلك

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

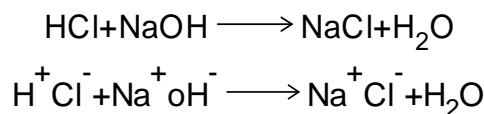


2. 6. 5. مدى تغير لون الدليل:

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

. معايرة حمض قوى مع قاعدة قوية:

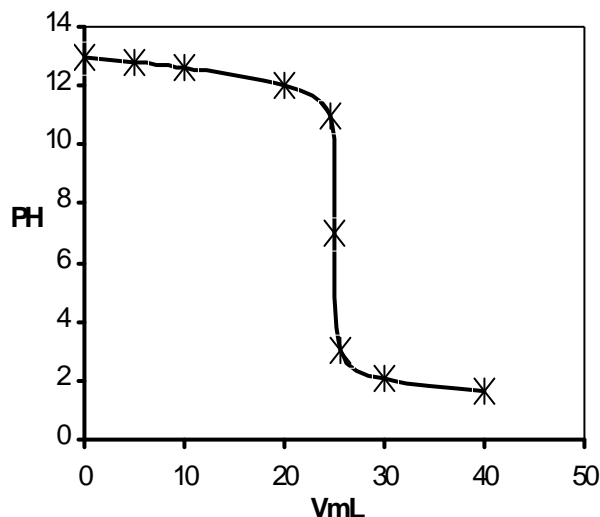
عند معايرة حمض قوى مع قاعدة قوية نجد أن المادة المحللة (المادة المراد تحليلها) والمادة القياسية تتأين كاملاً كما في معايرة حمض الهيدروكلوريك ، وهيدروكسيد الصوديوم حسب المعادلة التالية:



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

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

(6.2 1)



ومن منحنى المعايرة نلاحظ الآتي:

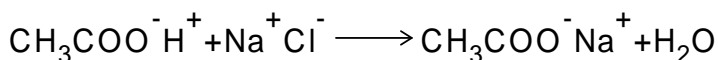
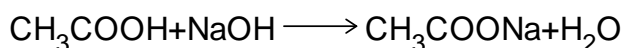
1. تقع نقطة التكافؤ عند $pH=7$ لأن الملح الناتج NaCl محلوله متعادل.

2. تتغير قيمة pH ببطء شديد في بداية المعايرة.

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

. معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية:

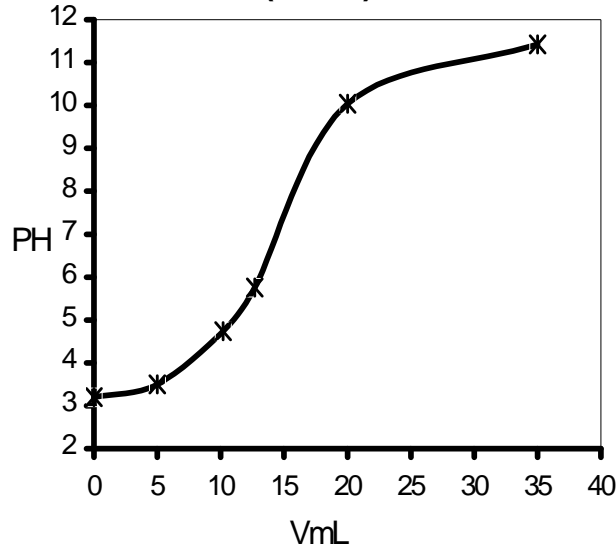
وكمثال على هذا النوع من المعايير معايرة حمض CH_3COOH حمض الخليك حمض ضعيف مع قاعدة قوية NaOH هيدروكسيد الصوديوم والمعادلة الآتية توضح التفاعل:



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

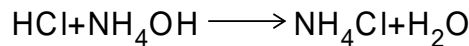
، وعليه نجد أن مدى تغير الدليل يقع عند قيمة $pH=7$ إلى $pH=10$ وهذا يتلاءم مع دليل الفينول نفتالين ، وفي الحقيقة لا يمكن استخدام دليل الفينول نفتالين في المحاليل المخففة التي تركيزها في حدود 10^{-3} مول/لتر، وسبب ذلك لأن نقطة تكافؤ معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية تكون قاعدية وكلما ضعف تركيز الحمض قلت Ka وزادت قيمة Kb ، حينذاك تكون نقطة التكافؤ أكثر قاعدية (الشكل 2 - 2 . 6) يوضح منحنى معايرة الحمض الضعيف مع القاعدة القوية

(2 2 . 6)

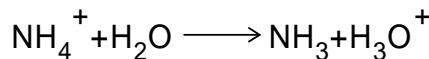
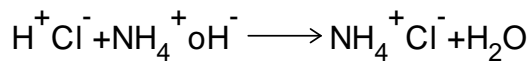


ومن خلال هذا المنحنى نلاحظ الآتي:

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



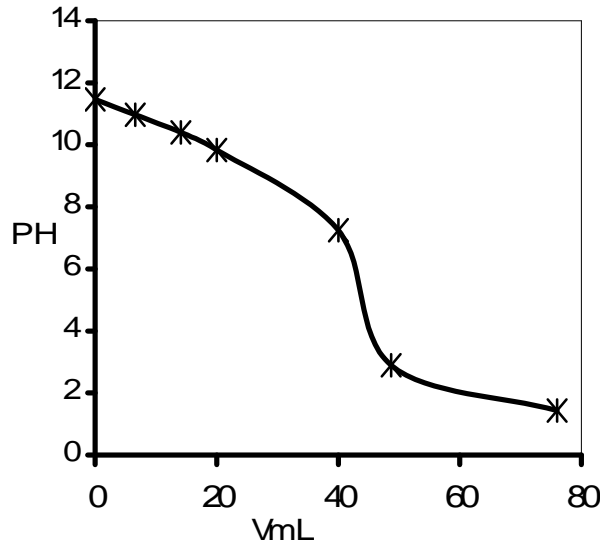
معادلة التفاعل



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

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

(6.2 3)



ومن خلال هذا المنحنى يمكن أن نلاحظ الآتي:

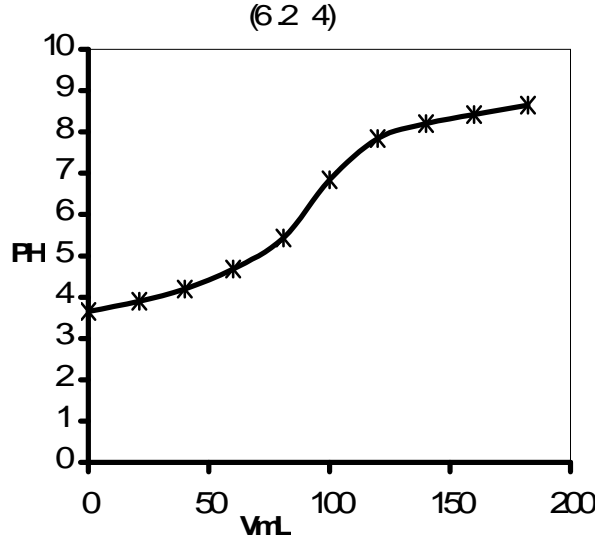
- 1 . تقع نقطة التكافؤ في وسط حمضي ضعيف عند $pH = 5.3$ ويرجع ذلك إلى تميؤ الملح الناتج NH_4Cl والمكون من شق حمضي قوي وشق قاعدي ضعيف ولذا فإن محلوله حمضي .
 - 2 . قفزة المعايرة صغيرة فهي تقع ما بين ($pH = 4$ إلى $pH = 6.5$) وفي حالة معايرة قاعدة أضعف من محلول الأمونيا فإن قفزة المعايرة تضيق أكثر ويصعب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

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

1. نقطة التكافؤ تقع عند ($pH = 7$) أي وسط متعادل ويرجع ذلك إلى تميؤ الملح الناتج من خلات الأمونيوم (CH_3COONH_4) ، ولما كانت قيمة ثابت تأين حمض الخليك يساوي تقريباً ثابت تأين هيدروكسيد الأمونيوم $K_a \approx K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ، فإن نقطة التكافؤ تقع عند ($pH = 7$) ، ويمكن أن تقع نقطة التكافؤ عند pH آخر خلاف $pH = 7$ وفقاً لثابتي تأين كل من القاعدة والحمض الضعيفين
- 2 . التغير في الرقم الهيدروجيني قرب نقطة التكافؤ يكاد يكون غير ملاحظ لأن قفزة المعايرة

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

هذه المعايرة.



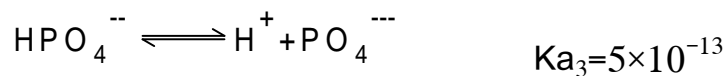
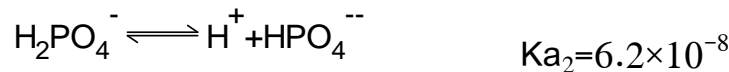
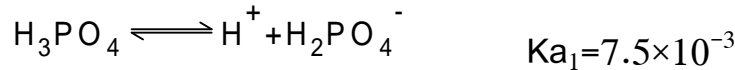
. معايرة الأحماض متعددة القاعدية مع قاعدة قوية:

ما معنى أحماض متعددة القاعدية ؟

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

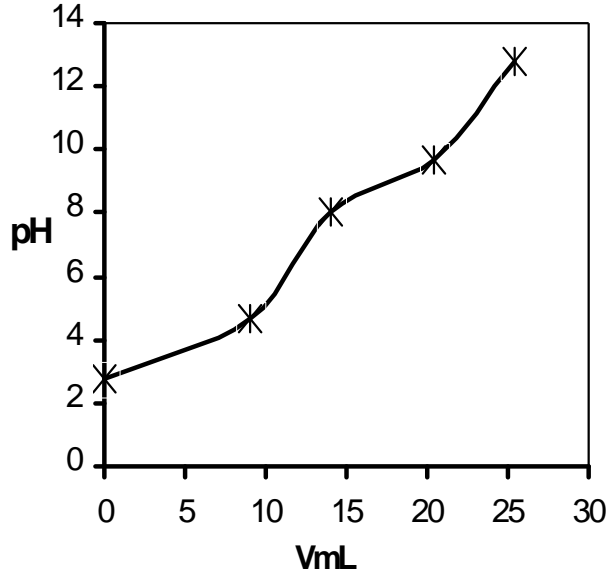
حمض ضعيف H_3PO_4 حمض الكربونيك حمض ضعيف H_2CO_3

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



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

(6.2 5)



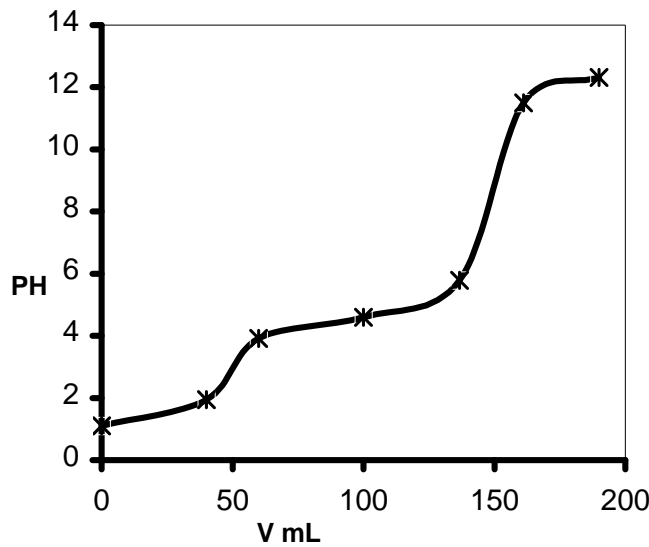
ومن خلال منحنى المعايرة نلاحظ الآتي:

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

2. 6. 6. معايرات مخاليط الأحماض و القواعد:

يمكن إجراء معايرة لمخاليط الأحماض أو القواعد على خطوات عند وجود اختلاف واضح في قوتها، ويجب أن يكون الاختلاف في قيم K_a أو K_b (ثابت تفكك الحمض أو ثابت تفكك القاعدة) بصورة عامة لا يقل عن (10^4) حيث يتم معايرة الحمض القوي أولاً معطياً انكساراً في قيمة pH عند نقطة التكافؤ الأولى ويتبعه معايرة الحمض الضعيف ليحدث انكسار آخر في قيمة pH عند نقطة التكافؤ الثانية ، والشكل (6 . 2 . 6) يوضح منحنى معايرة خليط مكون من حمض ($CH_3COOH + HCl$) مع قاعدة $NaOH$ من خلال المنحنى نلاحظ إن يبقى محلول $HOAc$ و $NaCl$ عند نقطة التكافؤ HCl أي نقطة التكافؤ الأولى وعندئذ تصبح نقطة التكافؤ حمضية ، أما بعد نقطة التكافؤ فتثبت منطقة المحلول المنظم ($OAc^-/HOAc$) وهذا يؤدي إلى خفض الانكسار في قيمة pH لحمض HCl ثم يصبح الباقي من منحنى المعايرة مشابهاً تماماً لمنحنى معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية أي معايرة حمض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم السالفة

(6.2 6)



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

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

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

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

يتم إجراء معايرة بين محلول قياسي حمضي معلوم التركيز العياري أو المولاري مع ومحلول قياسي قاعدي معلوم التركيز المولاري أو العياري و المثال التالي يوضح عملية رسم منحنيات معايرات التعادل.

مثال. ارسم منحى معايرة 25 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.1N) مع حمض الهيدروكلوريك (0.1N) عند أضافة الحجم التالية (40. 30 . 25 . 20 . 10 . 5 . 0)

الخطوة الأولى:

حساب قيمة pH قبل إضافة حمض HCl عند إضافة 0.0 مل من حمض الهيدروكلوريك.

وبما أن المحلول المعاير هو قاعدة قوية فهي تفكك تفكك كاملا وعليه يمكن حساب قيمة pOH

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

ومنها يمكن حساب pH قبل أي إضافة كالتالي:

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

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

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

الخطوة الثانية:

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

قيمة pH بعد إضافة 5 مل من HCl

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

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

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

$$N_2 = 0.0667 \text{ N} = 0.0667$$

$$\text{pOH} = -\log(0.0667) = 1.173$$

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

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

يتم حساب تركيز NaOH في الحجم الكلى الجديد

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

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

$$N_2 = 0.0428$$

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

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

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

يتم حساب تركيز NaOH الجديد في الحجم الكلى الجديد

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

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

$$N_2 = 0.0111$$

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

$$pH = 14 - 1.954 = 12.04$$

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

تركيز NaOH الجديد في المحلول الكلي

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

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

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

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

$$pH = 14 - 3 = 11$$

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

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

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

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

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

وهذا التركيز يعبر عن تركيز الحمض المتبقى في المحلول

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

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

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

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

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2 \quad \text{تركيز HCl المتبقى في المحلول}$$

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

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

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

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

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

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2 \quad \text{تركيز الحمض في الحجم الكلي}$$

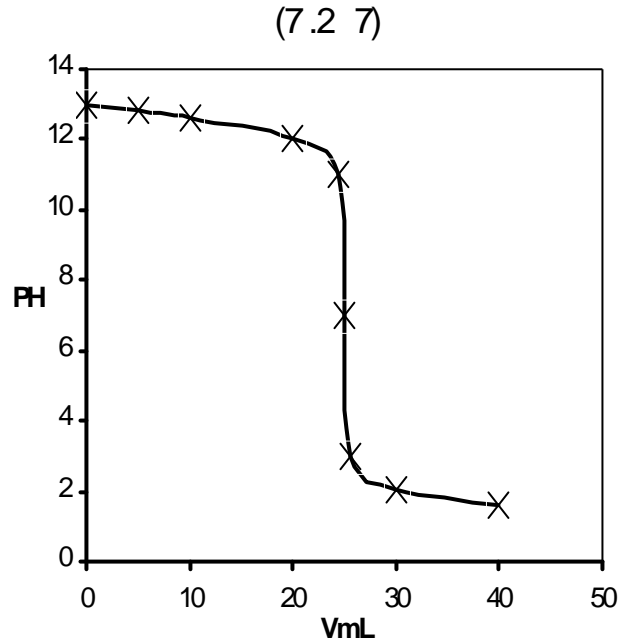
$$0.1 \times 15 = N_2 \times 65$$

$$\therefore N_2 = 0.0230$$

$$\therefore [H^+] = 0.0230$$

$$\therefore \text{pH} = -\log 0.0230 = 1.638$$

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



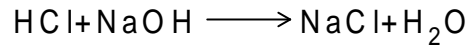
1. 8. 2. تطبيقات عملية على معايرات التعادل (التجارب العملية)

التجربة (1)

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

الهدف من التجربة:

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



معادلة التفاعل

المواد والأدوات المطلوبة:

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

والحصول على محلول قياسي من حمض الهيدروكلوريك بدقة صعب لأنه مادة قياسية ثانوية ولكي يستخدم كمحلول قياسي في المعايرة يتم ضبط عياريته، حيث يتم معايرته بواسطة محلول قياسي أولي مثل Na_2CO_3 كربونات الصوديوم باستخدام . دليل الميثيل البرتقالي

. محلول عينة مجهولة من هيدروكسيد الصوديوم.

. دليل فينول نفتالين.

. سحاحة . حامل السحاحة . ماصة قياسية حجم 25 و 50 مل . دورق مخروطي سعة 250مل . كأس سعة

400 مل . ساق زجاجية

خطوات التجربة:

. نظف أدوات التجربة بالماء العادي ثم الماء المقطر .

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

. إملاء السحاحة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم واضبط الحجم علي صفر التدريج ،ويجب التأكد من شيئين أحدهما امتلاء الجزء السفلي من السحاحة (ما تحت الصنبور) ، وثانيهما عدم وجود فقاعات هوائية داخل السحاحة .

. انقل بالماصة القياسية حجم من محلول حمض الهيدروكلوريك القياسي 0.15N مقداره 25مل إلى الدورق

المخروطي . أضف إلى الدورق قطرتين أو ثلاث من دليل الفينول نفتالين ولاحظ ماذا يحدث للمحلول .

. إبداء عملية المعايرة بتقريب محلول NaOH من السحاحة علي الدورق المخروطي قطرة قطرة مع الرج المستمر، واستمر في المعايرة حتى يتغير لون المحلول إلى اللون الوردي، وسجل الحجم المستهلك من السحاحة وليكن V_A .

. كرر الخطوات السابقة بعد أن تغسل دورق المعايرة جيداً بالماء العادي ثم المقطر وسجل الحجم المستهلك

من السحاحة وليكن V_B ، أعد خطوات التجربة مستخدماً دليل الميثيل البرتقالي ثم قارن بين العيارية في حالة الدليلين.

الحسابات:

يتم حساب متوسط الحجم لهيدروكسيد الصوديوم (V_1)

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

نفرض أن الحجم = 23.9V₁ مل

$$\therefore N_1 \times V_{1(\text{base})} = N_2 \times V_{2(\text{acid})} \quad \text{عيارية هيدروكسيد الصوديوم}$$

$$\therefore N_1 \times 23.9 = 0.15 \times 25$$

$$\therefore N_1 = \frac{0.15 \times 25}{23.9} = 0.156 \text{ eq/L}$$

حساب التركيز بالملجر ام/لتر (ppm) & وبالملجرام/5مل

$$C_{\text{g/L}} = N \times \text{Eq.Wt}$$

$$\therefore C_{(\text{g/L})} = 0.156 \times 40 = 6.24 \text{ g/L}$$

$$\therefore C_{(\text{mg/L})} = 6.24 \times 1000 = 6240 \text{ mg/L}$$

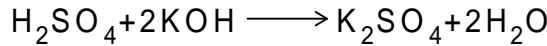
$$C_{(\text{mg/5ml})} = \frac{C_{(\text{mg/L})}}{200} = \frac{6240}{200} = 31.2 \text{ mg/5ml}$$

التجربة (2)

معايرة محلول حمض H₂SO₄ مجهول التركيز باستخدام محلول قياسي من هيدروكسيد البوتاسيوم تركيزه (7500 ميكرومكافي/50مل)

الهدف من التجربة:

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



معادلة التفاعل

. المواد والأدوات المطلوبة:

. محلول حمض الكبريتيك مجهول التركيز

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

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

. دليل الميثيل البرتقالي أو الفينول نفتالين

خطوات التجربة:

. اغسل أدوات المعايرة الزجاجية بالماء العادي ثم الماء المقطر ، و يتم غسل السحاحة بكمية قليلة من محلول

حمض الكبريتيك المستعمل في المعايرة ، ثم إملاء السحاحة بالمحلول حتى علامة الصفر مع ملاحظ عدم

وجود فقاعات هوائية في السحاحة والتأكد من امتلاء الجزء السفلي (تحت الصنبور)

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

من دليل الميثيل البرتقالي

. إبدأ عملية المعايرة بتنقيط محلول الحمض قطرة قطرة، حتى يتغير لون المحلول إلى اللون الأحمر (إي حتى

الوصول إلى نقطة التكافؤ) وسجل الحجم المستهلك من السحاحة وليكن V_A (حجم حمض الكبريتيك

(H₂SO₄)

كرر الخطوات السابقة بعد تنظيف الأدوات جيداً وعاير من جديد وسجل حجم حمض H_2SO_4 المستهلك من السحاحة وليكن V_B

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

يتم أخذ متوسط الحجم

ونفرض أنه V_1 تساوي 19.5 مل .

. الحسابات:

حساب عيارية حمض الكبريتيك المجهول ويتم ذلك باستخدام العلاقة التالية:

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

بما أن تركيز محلول KOH بوحدة الميكرومكافئ/50مل لذلك يجب تحويلها إلى الوحدة الأساسية مكافئ/لتر ويتم ذلك كالاتي

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

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

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

إذاً عيارية حمض

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

حساب التركيز بالنسبة لحمض الكبريتيك بـ (ميكروجرام/ 5 مل)

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

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

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

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

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

التجربة (3)

معايرة محلول مجهول التركيز لحمض الهيدروكلوريك HCl بواسطة محلول قياسي من محلول كربونات

الصوديوم (1ملي مكافئ/5مل)

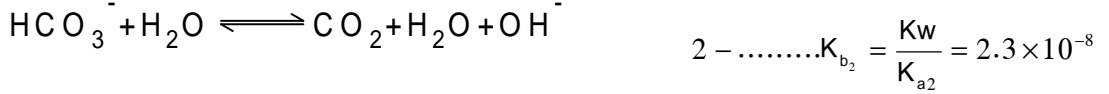
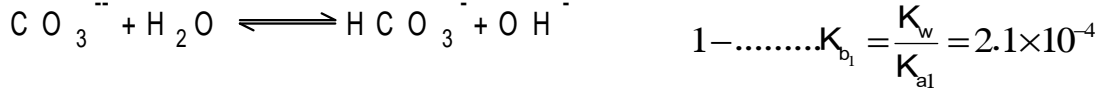
الهدف من التجربة:

تعيين عيارية وكمية حمض الهيدروكلوريك HCL بالوحدات المختلفة وذلك عند معايرته بواسطة محلول

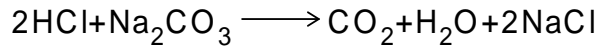
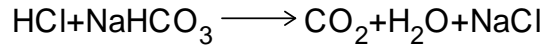
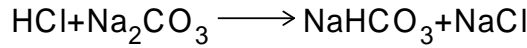
قياسي أولى من كربونات الصوديوم.

معادلة التفاعل:

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



ويمكن معايرة كربونات الصوديوم لإعطاء نقاط نهاية نتيجة الإضافة التدريجية من البروتونات لتكوين CO_2 و HCO_3^-



المعادلة النهائية

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

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

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

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

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

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

السبب الأول إن هذا الدليل حساس تجاه غاز ثاني أكسيد الكربون مما يؤدي ألي التأثير علي تحديد نقطة التكافؤ بدقه ولتخلص من ثاني أكسيد الكربون يتم تسخين محلول الكربونات قبل إجراء عملية المعايرة السبب الثاني دليل الفينول نفتالين يعطي نصف الحجم الكلي من الحمض اللازم لمعادلة كل الكربونات . المواد والأدوات المطلوبة :

. محلول قياسي من كربونات الصوديوم 0.1 N عياري

. محلول حمض الهيدروكلوريك مجهول التركيز

. دليل الفينول نفتالين و دليل الميثيل البرتقالي

. السحاحة وحامل السحاحة . ماصة قياسية حجم 25 مل . دورق مخروطي سعة 250 مل . كأس سعة 400

مل . ساق زجاجية . سخان كهربائي

خطوات التجربة :

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

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

. إملأ السحاحة بمحلول حمض الهيدروكلوريك المجهول وأضبط المحلول على صفر التدرج مع ملاحظة

عدم وجود أي فقاعات هواء في السحاحة وأمتلاء الجزء السفلي من السحاحة (ما تحت الصنبور)

. إبداء عملية المعايرة بتنقيط محلول الحمض من السحاحة على الدورق المخروطي قطرة قطرة مع الرج

المستمر ، وعندما تقترب من نقطة التكافؤ فيجب أن تكون إضافة بطيئة جداً واستمر في إضافة الحمض

قطرة قطرة ببطء حتى يتغير لون المحلول من الأحمر إلى عديم اللون ، وسجل الحجم المستهلك من الحمض

وليكن V_1

. كرر الخطوات السابقة مع استبدال دليل الفينول نفتالين بدليل الميثيل البرتقالي . ولاحظ لون المحلول في

حالة هذا الدليل (المحلول لونه أصفر) وعاير المحلول بإضافة محلول الحمض من السحاحة حتى

الوصول إلى نقطة التكافؤ أي (حتى يتغير لون المحلول من الأصفر إلى الأحمر) وسجل الحجم المستهلك

من الحمض وليكن V_2

الحسابات:

حساب عيارية حمض الهيدروكلوريك HCl في حالة دليل الفينول نفتالين ودليل الميثيل البرتقالي

عند استخدام دليل phph نجد إن حجم حمض HCl المستهلك من السحاحة يكافئ نصف الكربون فقط.

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

$$\therefore 2V_{1(\text{HCl})} \equiv \text{CO}_3^{-2}$$

$$N_1 \times V_{1(\text{HCl})} = N_2 \times V_{2(\text{CO}_3^{-2})}$$

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

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

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

$$V_{\text{HCl}} \equiv \text{CO}_3^{-2}$$

$$N_1 \times V_{1(\text{HCl})} = N_2 \times V_{2(\text{CO}_3^{-2})}$$

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

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

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

حساب التركيز بالجرام / 5مل

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

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

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

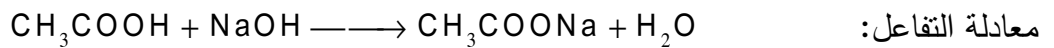
حساب التركيز بالملي مكافئ / $\frac{1}{10}$ لتر

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

تجربة (4) :

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

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



المواد والأدوات المطلوبة:

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

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

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

. دليل الفينول نفتالين .

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

خطوات التجربة :

. نظف أدوات التجربة بالماء المقطر جيداً

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

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

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

. إبداء عملية المعايرة بتنقيط محلول هيدروكسيد الصوديوم قطرة قطرة مع الرج على محلول

الحمض المجهول حتى الوصول إلى نقطة نهاية المعايرة حتى يتغير لون المحلول إلى اللون

الأحمر وسجل الحجم المستهلك من السحاحة وليكن (V_1) ولنفرض أنه يساوي $V_1 = 26.5\text{ml}$
. كرر عملية المعايرة مرة أخرى وسجل الحجم المستهلك من السحاحة وليكن (V_2)

ولنفرض أنه يساوي $V_2 = 26.10\text{ml}$

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

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

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

حساب عيارية الحمض

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

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

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

التركيز بالملي مكافئ/0.5مل

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

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

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

عدد مللي مكافئات الحمض في 25 مل = الحجم × العيارية

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

وزن الحمض بالملجرام = عدد المكافئات × الوزن المكافئ

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

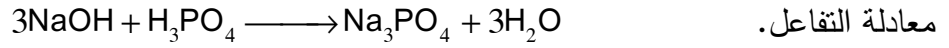
$$\text{Wt}_{(\text{mg})} = 2.625 \times 60 = 157.5 \text{ mg}$$

$$\text{Wt}_{(\text{g})} = \frac{2.625 \times 60}{1000} = 0.1575 \text{ g}$$

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

التجربة (5)

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



الهدف من التجربة :

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

. المواد والأدوات المطلوبة :

. محلول حمض الفوسفوريك مجهول التركيز .

. محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم يحضر هذا المحلول بأذابة 3.00×10^5 كجم في كل 0.005 لتر ماء مقطر

. دليل الفينول نفتالين ودليل الميثيل البرتقالي .

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

خطوات التجربة:

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

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

أضف إلى الدورق قطرتين من دليل الفينول نفتالين .

. أبداً عملية المعاير بتقريب محلول هيدروكسيد الصوديوم من السحاحة قطرة قطرة مع الرج المستمر، واستمر في عملية المعايرة حتى يتغير لون المحلول في دورق المعايرة من عديم اللون إلى اللون الأحمر أي حتى الوصول إلى نقطة التكافؤ الأولى سجل الحجم المستهلك من السحاحة (حجم هيدروكسيد الصوديوم القياسي V_1 وليكن

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

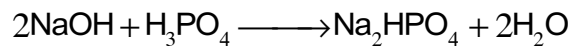
الخطوة الأولى في عملية الحسابات هي معرفة تركيز المحلول القياسي المستخدم في المعايرة

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

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

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

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



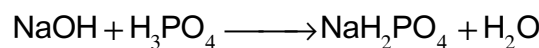
$$V_{(\text{ph.ph})} \equiv \frac{2}{3} \text{H}_3\text{PO}_4 \quad \text{عند استخدام دليل الفينول نفتالين}$$

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

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

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

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



$$V_{(\text{ph.ph})} \equiv \frac{1}{3} \text{H}_3\text{PO}_4 \quad \text{عند استخدام دليل الميثيل البرتقالي}$$

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

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

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

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

عيارية حمض الفوسفوريك في حالة استخدام دليل الفينول نفتالين:

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

$$\therefore N_1 \times 20 = 0.15 \times \frac{3}{2} V_2$$

$$\therefore N_1 = \frac{0.15 \times \frac{3}{2} V_2}{20} = \text{eq / L}$$

عيارية حمض الفوسفوريك في حالة استخدام دليل الميثيل البرتقالي:

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

$$\therefore N_1 \times 20 = 0.15 \times 3 V_2$$

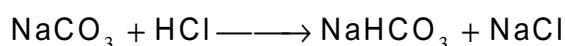
$$\therefore N_1 = \frac{0.15 \times 3 V_2}{20} = \text{eq / L}$$

تجربة (6)

معايرة خليط من كربونات وبيكربونات الصوديوم مع محلول حمض هيدروكلوريك القياسي

الهدف من التجربة:

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

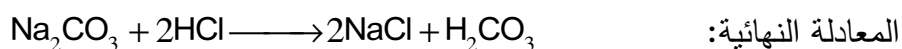
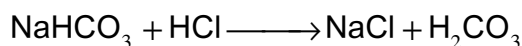


. عند استخدام دليل (ph.ph)

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

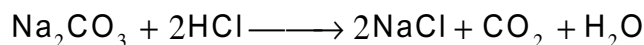
$$V_{(\text{ph.ph})} \equiv \frac{1}{2} \text{CO}_3^{-2}$$

ويستخدم دليل الميثيل البرتقالي لتعيين نقطة النهاية الثانية في المرحلة الثانية



المعادلة النهائية:

لاحظ إن حمض الكربونيك هو عبارة ثاني اكسيد الكربون الذائب في الماء بذلك يمكن كتابة المعادلة علي



النحو التالي:

. عند استخدام دليل (MO)

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

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

. المواد والأدوات المطلوبة:

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

. محلول عينة مجهولة تحتوي على خليط كربونات وبيكربونات الصوديوم

. دليل الفينول نفتالين ودليل الميثيل البرتقالي

. السحاحة . حامل السحاحة . ودورق المعايرة سعة 250ml . كأس سعة 400 مل ماصة قياسية 25مل . ساق

زجاجية

. خطوات التجربة:

. زن بدقة (1.5جم) من نموذج الخليط المجفف عند درجة حرارة $110C^0$ لمدة ساعة.

. انقل الوزنة إلى كأس سعة 400 مل تم تذاب العينة في كمية قليلة من الماء المقطر تم انقل محلول العينة

كمياً إلى دورق قياسي سعة 250مل وأكمل الحجم بالماء المقطر إلى العلامة ثم رج الدورق جيداً لكي

يتجانس المحلول

. انقل الماصة 25مل من محلول الخليط إلى دورق المعايرة (الدورق المخروطي) تم أضف إلى الدورق

قطرتين من دليل الفينول نفتالين ، ولاحظ لون المحلول

. إملاء السحاحة بمحلول الحمض القياسي (محلول حمض الهيدروكلوريك) وأضبط المحلول على صفر

التدريج ويجب التأكد من عدم وجود فقاعات هوائية في السحاحة

. عاير محلول الخليط بتقريب محلول الحمض من السحاحة قطرة قطرة مع الرج المستمر ، أستمر في المعايرة

حتى يتغير لون المحلول (من اللون الأحمر إلى عديم اللون) سجل الحجم المستهلك من السحاحة وليكن

(V_1 مل)

. على نفس المحلول في الدورق المخروطي (دورق المعايرة) أضف قطرتين من دليل الميثيل البرتقالي ولاحظ

لون المحلول، واستمر في المعايرة بتقريب المحلول القياسي على محلول الخليط قطرة قطرة حتى يتغير لون

المحلول من الأصفر إلى البرتقالي ، وسجل الحجم المستهلك من السحاحة وليكن (V_2 مل) علماً بأن حجم

الميثيل البرتقالي يحسب من بداية المعايرة (أى من صفر التدريج)

أعد عملية المعايرة مرة أخرى باتباع نفس الخطوات السابقة

الحسابات: الخطوة الاولى هي معرفة تركيز المحلول القياسي الحمضي المستخدم في المعايرة

$$\therefore C g / L = N \times E q . W t$$

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

حساب متوسط الحجم في حالة كل دليل .

حساب متوسط حجم HCl في المرحلة الأولى (في حالة دليل الفينول نفتالين)

(وهذا يمثل الحجم الذي يكافئ نصف الكربونات)

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

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

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

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

حساب عيارية الكربونات:

$$2 \times V_{(ph.ph)} \equiv CO_3^{-2} \quad \text{حجم HCl الذي يكافئ كل الكربونات}$$

$$N_1 \times V_1 (acid) = N_2 \times V_2 (Base)$$

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

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

حساب عيارية البيكربونات:

$$V_{2(M.O)} - 2 V_{1(ph.ph)} \equiv HCO_3^{-1} \quad \text{حجم HCl الذي يكافئ البيكربونات}$$

$$N_1 \times V_{1(acid)} = N_2 \times V_2 (Base)$$

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

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

حساب النسبة المئوية لكلاً من (الكربونات والبيكربونات)

$$\% Na_2CO_3 = \frac{2 V_{1(HCl)} \times 0.1 \times \frac{Eq. Wt (Na_2CO_3)}{10^3}}{Wt_{(sample)}} \times 100$$

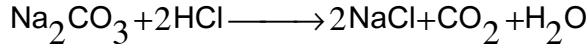
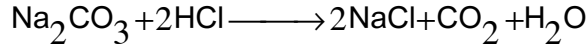
$$\% NaHCO_3 = \frac{(V_2 - 2V_1)_{(HCl)} \times 0.1 \times \frac{Eq. Wt (NaHCO_3)}{10^3}}{Wt_{(sample)}} \times 100$$

ملاحظة:

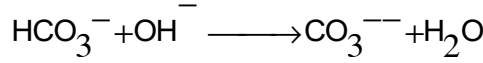
يمكن إجراء هذه التجربة بصورة منفصلة (أي تتم المعايرة في خطوتين) ويتم ذلك بأخذ 25 مل في حالة دليل الفينول فتالين ثم يتم تنظيف الدورق المخروطي جيداً بالماء المقطر و بقليل من محلول الخليط ثم نأخذ 25 مل جديدة من الخليط في حالة دليل الميثيل البرتقالي ، وتتبع هذه الطريقة عندما تكون نسبة الكربونات في الخليط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

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

البرتقالي لتمييز نقطة نهاية التفاعل حجم الحمض = V_1



2. ثم بعد ذلك يضاف حجم معلوم (25مل) من محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم (0.1N) الخالي من CO_2 الي جزء آخر مساو ل حجم محلول الخليط السابق حيث يعمل محلول هيدروكسيد الصوديوم علي تحويل كل البيكربونات الي كربونات



وبعد ذلك يضاف محلول 10% كلوريد الباريوم، (10مل تقريبا) الي المحلول الساخن لترسيب الكربونات علي هيئة كربونات باريوم وعندئذ يتم معايرة الزيادة من هيدروكسيد الصوديوم مع HCl القياسي بأستخدام دليل الفينول فتالين حجم الحمض المستهلك = V_2

3 يتم معايرة محلول البلانك حيث يتم أخذ 25مل من الماء المقطر و 25مل من NaOH القياسي و 10مل من BaCl_2 ومعايرته مع حمض HCl القياسي بأستخدام دليل الفينول فيثالين حجم الحمض المستهلك = V_3

الحسابات:

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

V_2 حجم معايرة الزيادة من NaOH

V_3 حجم معايرة البلانك

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

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

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

تجربة (7)

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

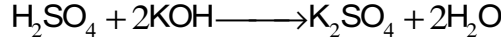
الهدف من التجربة:

تعيين مولارية كلاً من حمض البكربتيك وحمض الفوسفوريك والتركيز بالجرام/ لتر والوحدات الاخرى وتتم المعايرة بأستخدام دليلين (دليل الفينول فتالين ودليل الميثيل البرتقالي) وهذه المعايرة تتم على مرحلتين

المرحلة الأولى (في حالة استخدام دليل الفينول نفتالين)

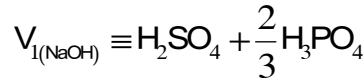
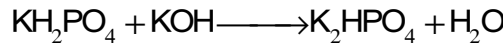
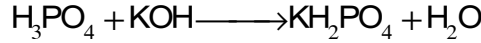
المرحلة الثانية (في حالة استخدام دليل الميثيل البرتقالي)

المرحلة الأولى: عند استخدام دليل الفينول نفتالين نجد أن حجم هيدروكسيد البوتاسيوم المستهلك من السحاحة يكافئ كل الكبريتيك وثلاثي الفوسفوريك ومعادلات التفاعل توضح ذلك



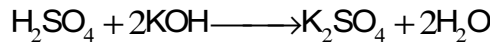
من المعادلة نجد أن حمض الكبريتيك يتأين في خطوة واحدة لأنه حمض قوي بالرغم من وجود بروتونين بذلك نجد أن هذا الحمض في المعايرة يعطي نقطة نهاية واحدة لأن يتأين البروتون الأول تماماً (أي تأين تام) ويتبع ذلك تأين للبروتون الثاني تأين تام لأنه يعتبر بروتون حمض قوي أيضاً.

نجد أن حمض الفوسفوريك يتفكك في هذه المرحلة في خطوتين حيث يتأين البروتون الأولي ليعطي ملح فوسفات أحادي البوتاسيوم ثنائي الهيدروجين تم يتبع ذلك تأين البروتون الثاني ليعطي ملح فوسفات ثنائي البوتاسيوم أحادي الهيدروجين وهذا يمثل ثلاثي الحمض والذي تظهره المرحلة الأولى عند استخدام دليل الفينول نفتالين.



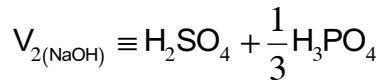
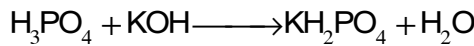
المرحلة الثانية :

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



حمض الكبريتيك في هذه الخطوة أيضاً يتأين في خطوة واحدة كما في المرحلة الأولى

في هذه المرحلة نجد أن يحدث تأين لبروتون واحد من بروتونات الحمض فقط ليعطي ملح فوسفات ثنائي الهيدروجين أحادي البوتاسيوم وهذه يظهر تأين ثلاث الحمض فقط في هذه المرحلة



. المواد والأدوات المطلوبة:

. محلول من حمض الكبريتيك وحمض الفوسفوريك مجهول التركيز .

. محلول قياسي من هيدروكسيد البوتاسيوم (0.15 M)

. دليل الفينول نفتالين ودليل الميثيل البرتقالي .

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

سعة 25 مل . ساق زجاجية . كأس سعة 400ml

خطوات التجربة:

- . نطف أدوات التجربة جيداً بالماء المقطر ويتم غسل السحاحة بقليل من محلول هيدوكسيد البوتاسيوم .
- . بعد تنظيف السحاحة إملأء السحاحة بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم القياسي واضبط المحلول على صفر التدرج . وتأكد من عدم وجود فقاعات هوائية في السحاحة
- . بالماسة خذ (25 مل) من محلول الخليط الحمضي في دورق المعايرة، ثم أضف إلى الدورق المخروطي قطرتين من دليل الفينول نفتالين
- . عاير محلول الخليط الحمضي بتنقيط محلول هيدروكسيد البوتاسيوم من السحاحة قطرة قطرة مع الرج المستمر حتى يتغير لون المحلول من عديم اللون إلى الأحمر وسجل الحجم المستهلك وليكن V_1 وهو الحجم المستهلك للوصول إلى نقطة التكافؤ (نقطة النهاية)
- . نطف الدورق المخروطي بالماء المقطر جيداً ثم بقليل من محلول الخليط الحمضي
- . تم بواسطة الماسة خذ 25 مل من محلول الخليط الحمضي في دورق المعايرة (دورق المخروطي) تم أضف قطرتين من دليل الميثيل البرتقالي .

- . أضبط محلول هيدروكسيد البوتاسيوم على صفر التدرج في السحاحة ، تم ابدأ بعملية المعايرة بتنقيط محلول هيدروكسيد البوتاسيوم القياسي قطرة قطرة مع الرج المستمر عقب كل قطرة واستمر في المعايرة حتى يتغير لون المحلول من الأحمر إلى الأصفر وسجل الحجم المستهلك من السحاحة وليكن V_2 وهو الحجم المستهلك للوصول إلى نقطة التكافؤ (نقطة النهاية).
- أعد نفس الخطوات السابقة وسجل الحجم المستهلك في حالة كل دليل وليكن V_3 في حالة دليل الفينول نفتالين و V_4 في حالة دليل الميثيل البرتقالي
- الحسابات

حساب متوسط الحجم المستهلك في حالة دليلين

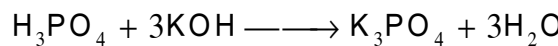
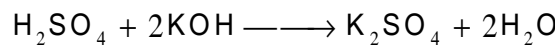
الحجم المستهلك في حالة دليل الفينول نفتالين

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

الحجم المستهلك في حالة دليل الميثيل البرتقالي

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

حساب مولارية كلاً من حمض الكبريتيك والفسفوريك



- من معدلات التفاعل نجد أن 2 مول من هيدروكسيد البوتاسيوم تكافئ 1مول من حمض الكبريتيك و 3 مول من هيدروكسيد البوتاسيوم تكافئ 1مول من حمض الفسفوريك، ولكي نستطيع حساب مولارية كلاً من الحمضين لابد أن يتساوى عدد مللي مولات الحمض مع عدد مللي مولات القاعدة.

مولارية حمض الكبريتيك

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

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

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

مولارية حمض الفوسفوريك

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

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

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

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

توضيح كيفية حساب الحجم اللازم لمعادلة كل الكبريتيك وكل الفوسفوريك:

$$\therefore V_{1(\text{KOH})} \equiv \frac{2}{3} \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \dots \text{ph.ph}$$

$$\therefore V_{2(\text{KOH})} \equiv \frac{1}{3} \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \dots \text{M.O}$$

حجم هيدروكسيد البوتاسيوم الذي يكافئ الكبريتيك:

$$2V_2 - V_1 \equiv \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$2V_2 \equiv 2 \times \frac{1}{3} \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$$

$$V_1 \equiv \frac{2}{3} \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$\therefore 2V_2 - V_1 \equiv \text{H}_2\text{SO}_4$$

حجم هيدروكسيد البوتاسيوم الذي يكافئ الفوسفوريك:

$$3V_1 - 3V_2 \equiv \text{H}_3\text{PO}_4$$

$$V_1 \equiv 3 \times \frac{2}{3} \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$$

$$V_2 \equiv 3 \times \frac{1}{3} \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$$

$$\therefore 3V_1 - 3V_2 \equiv \text{H}_3\text{PO}_4$$

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

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

ملاحظة:

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

هيدروكسيد البوتاسيوم.

2. 9. 1. امثلة محلولة علي معايرات التعادل:

1. أخذ 5مل من حمض الفوسفوريك التجاري ثم خففت في دورق قياسي حجمه (Xمل) ثم حلت 50 مل منها عن طريق المعايرة باستخدام محلول قياسي من NaOH، حضر هذا المحلول بإذابة (0.004 كجم) من هيدروكسيد الصوديوم في حجم 1000مل ماء مقطر، وبعد انتهاء المعايرة والوصول إلي نقطة النهاية وجد أن حجم NaOH المستهلك من السحاحة والذي يكافئ حمض H_3PO_4 مقداره (18.334مل) وذلك عند استخدام دليل المثل البرتقالي أو مقداره (36.667مل) عند استخدام دليل الفينول نفتالين علماً بأن عيارية الحمض التجاري المركز 44N أحسب:

1. التركيز العياري لعينة الحمض.

2. التركيز بالميكرومكافئ/1 مل.

3. ما هو حجم الدورق القياسي (Xمل) الذي تمت فيه تخفف عينة الحمض.

الحل

± يتم حساب التركيز العياري من العلاقة

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

حمض قاعدة

$$N = \frac{Wt_{(g)}}{Eq.Wt \times V_{(l)}}$$

تركيز NaOH القياسي

قبل التطبيق في هذه العلاقة يتم تعديل الوزن من 0.004كجم إلي جم

$$Wt = 0.004 \times 1000 = 4g$$

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

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

يتم حساب العيارية بالنسبة لـ H_3PO_4 عند استخدام دليل M.O

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

كل الفوسفوريك

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

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

$$0.1 \times 55.00 = N_2 \times 50$$

$$N_{2(H_3PO_4)} = \frac{0.1 \times 55.00}{50} = 0.1100eq/L$$

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

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

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

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

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

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

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

حساب التركيز بالميكرو مكافئ / 1 مل

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

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

$$44 \times 5 = 0.1100 \times V_2 \quad (\text{مل}) \text{ حجم الدورق القياسي الذي تم فيه التخفيف}$$

$$\therefore V_2 = \frac{44 \times 5}{0.1100} = 2000 \text{ml}$$

•• الدورق القياسي سعة 2000 مل

2 محلول خليط من Na_2CO_3 و NaHCO_3 حضر بأذابة 1.006 جم من كربونات وبيكربونات في نصف لتر ماء مقطر، وأكمل الحجم حتى العلامة وأخذ منه 25 مل وحللت عن طريق المعايرة باستخدام محلول من HCl تركيزه 0.05 عياري باستخدام دليل الفينول نفتالين والميثيل البرتقالي وبعد الوصول إلي نقطة النهاية الأولى والثانية وجد أن حجم HCl عند استخدام دليل الفينول نفتالين يساوي 4.725 مل وحجم HCl عند استخدام دليل الميثيل البرتقالي يساوي 21.4 مل ، أحسب النسبة المئوية لكربونات الصوديوم وبيكربونات الصوديوم في العينة علما بان الوزن الجزئي لكربونات الصوديوم = 106 جم/مول ، الوزن الجزئي لبيكربونات الصوديوم = 84 جم/مول الوزن الجزئي لحمض الهيدروكلوريك = 36.5 جم/مول الحل

حساب عيارية Na_2CO_3 عند استخدام دليل ph.ph

$$V_{1(\text{HCl})} \equiv \frac{1}{2} \text{Co}_3 \equiv 4.725 \text{ الكربونات نصف الكافي الذي يكافئ}$$

$$V_{1(\text{HCl})} \equiv \text{Co}_3 = 4.725 \times 2 = 9.45 \text{ml حالة}$$

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

$$0.05 \times 9.45 = N_2 \times 25$$

$$N_2 = \frac{0.05 \times 9.45}{25} = 0.0189 \text{mol/L}$$

النسبة المئوية لـ Na_2CO_3

يتم حساب وزن الكربونات في العينة

$$N_1 \times V_1 = \frac{Wt}{Eq.Wt}$$

$$0.0189 \times 500 = \frac{Wt}{\frac{53}{1000}}$$

$$\therefore Wt = 0.5008 \text{ g}$$

$$\%_{(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{0.5008}{1.006} \times 100 = 49.78\%$$

حساب عيارية NaHCO_3

حجم HCl الذي يكافئ البيكربونات يساوي حجم HCl في حالة المثل البرتقالي (V_2) سالب (حجم HCl في حالة دليل الفينول نفتالين $\times 2$)

$$V_{\text{HCl}} \equiv \text{HCO}_3 = V_2 - 2V_1$$

$$V_{\text{HCl}} = 21.4 - 9.45 = 11.95 \text{ ml}$$

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

$$0.05 \times 11.95 = N_2 \times 25$$

$$N_2 = \frac{0.05 \times 11.95}{25} = 0.0239 \text{ mol/L}$$

النسبة المئوية لـ NaHCO_3

يتم حساب وزن البيكربونات في العينة

$$N_1 \times V_1 = \frac{Wt}{\text{Eq.Wt}} (\text{HCO}_3^{-1})$$

$$0.0239 \times 500 = \frac{Wt}{\frac{84}{1000}}$$

$$Wt = 0.0239 \times 500 \times 0.084 = 1.0038 \text{ g}$$

النسبة المئوية لـ NaHCO_3

$$\%_{(\text{HCO}_3^{-1})} = \frac{1.0038}{1.006} \times 100 = 99.78\%$$

اسئلة ومسائل علي الباب الثاني

- س1 . عرف الاتي 1 . التحليل الكمي الحجمي
- 2 . نقطة التكافؤ
- 3 . المولارية
- 4 . العيارية
- 5 . الوزن المكافئ
- 6 . المحلول القياسي
- 7 . الوزن الجزيئي

س2 . وضع الخطوات المتبعة لتحضير المحاليل القياسية التالية :

1. محلول 0.1N من حمض الفوسفوريك
2. حلول 0.25 M من بيكربونات الصوديوم

س3 . احسب الوزن المكافئ للمركبات الاتية: كرومات البوتاسيوم - حمض الاكزاليك نترات الفضة هيدروكسيد الحديد اليود ثاني كرومات البوتاسيوم.

س4 . عرف المعايرة وماهي شروط المعايرة ؟

س5 . عرف ادلة الحموضة و القلوية ثم تكلم عن نظرية عمل الادلة ؟

س6 . يعتمد لون الدليل في معايرات الحموضة والقلوية علي قيمة PH للمحلول ناقش ذلك

س7 . ضع علامة صح امام العبارة الصحيحة وعلامة خطأ امام العبارة الخاطئة

1 . تقع نقطة تكافؤ معايرة حمض HCl مع NaOH في وسط حمضي عندا $PH=3$

2 . حمض الكبريتيك حمض متعدد القاعدية يتفكك علي مراحل لذلك نجد له اكثر من نقطة تكافؤ اثناء المعايرة

3 . في معايرات مخاليط الاحماض والقواعد يجب ان يكون هناك فرق بين قوة الحمضين او قوة القاعدتين

4 . عند معايرة خليط حمضي مكون من H_2SO_4 و H_3PO_3 بواسطة محلول قياسي قاعدي باستخدام دليل

الفينول فيثالين وجدا ان حجم محلول القاعدة القياسي الذي يكافي كل الفوسفوريك وتلثي الكبريتيك

5 . معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة تعتبر من المعايرات المرضية والغير واضحة .

6 . الوزن الكافي لبرمنجانات البوتاسيوم في وسط حمضي = $\frac{MOI.Wt}{6}$

7 . تعتبر برمنجانات البوتاسيوم و اليود من المواد القياسية الاولية

8 . يعبر عن وحدة المولارية (بمكافيء/لتر، مللي مكافيء/مل)

س8 . ارسم منحنى معايرة 50مل من حمض HCl 0.1 M مع NH_4OH

0.1 M ثم بين اين تقع نقطة التكافئ ومهو الدليل المناسب لهذه المعايرة

س9 . اذا علمت ان 20مل من محلول حمض الخليك يحتاج الي 15.9مل من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه

0.1N، علما بان الوزن الجزيئ لحمض الخليك = 60.05 جم/مول، احسب الأتي:

1. احسب عيارية و مولارية حمض الخليك
2. احسب التركيز بالميكروجرام/ $\frac{1000}{1000}$

3 . احسب حجم الحمض اللازم لمعادلة 50مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم

س10 . احسب عدد الملجرامات من حمض الكبريتيك التي تكافئ 45مل من (0.015 N) من هيدروكسيد

البوتاسيوم علما بأن الوز الجزيئ لحمض الكبريتيك = 98 جم /مول

س11 . عينة تزن 0.602 جرام تحتوى علي خليط من كربونات و بيكربونات الصوديوم و مواد اخرى تمت

معايرة محلول العينة مع 0.106 N من حمض الهيدروكلوريك فوجدا انه يحتاج الي 40.2مل الي نقطة نهاية

دليل الفينول فيثالين و الي 95.4مل الي نقطة نهاية دليل الميثيل البرتقالي احسب النسبة المئوية لكلا من

كربونات الصوديوم وبيكربونات الصوديوم في الخليط

الباب الثالث

معايير الأكسدة والاختزال

معايير الأكسدة والاختزال

(Oxidation – Reduction Titrations)

1.3.1. تعريف تفاعلات الأكسدة والاختزال:

هي التفاعلات الكيميائية التي يحدث فيها تغير في حالة تأكسد المواد المتفاعلة (أي التفاعلات التي يتم فيها انتقال للإلكترونات من المادة المختزلة إلى المادة المؤكسدة) وتسمى عملية اكتساب الإلكترونات (اختزال) وعملية فقدان الإلكترونات فتسمى (تأكسد) وتفاعل الأكسدة والاختزال عمليتان مترافقتان متلازمتان، إذ لا يحدث اختزال بدون تأكسد ولا يحدث تأكسد بدون اختزال
كذلك يجب أن يكون عدد الإلكترونات المفقودة مساوياً لعدد الإلكترونات المكتسبة وتسمى المادة التي يحدث فيها نقص في حالة التأكسد (أي المادة التي تكتسب الإلكترونات) عاملاً مؤكسداً، أما المادة التي يحدث فيها زيادة في حالة التأكسد (أي المادة التي تفقد الإلكترونات) عاملاً مختزلاً.

والمعادلات الآتية توضح تفاعلات الأكسدة والاختزال بصورة عامة:



مثال:



يتضح من المثال السابق إن عنصر السيريوم حدث له اختزال من السيريوم الرباعي إلى السيريوم الثلاثي نتيجة إكتسابه إلكترون، لذلك فإن السيريوم (عامل مؤكسد) وأما بالنسبة للحديد حدث له عملية أكسدة فتحول الحديد الثنائي إلى الحديد الثلاثي نتيجة فقده إلكترون، لذلك فإن الحديد (عامل مختزل) ومعايير الأكسدة والاختزال لها أهمية كبيرة لوجود الكثير من العناصر التي لها أكثر من حالة تأكسد واحدة مستقرة ولكن نجاح معايير التأكسد والاختزال تتوقف على وجود مواد مؤكسدة ومختزلة في العينة بمقدار كمي وهي في حالة أكسدتها المنخفضة أو المرتفعة ، ومن ثم فإن معظم طرق تحليل عينات المواد غير عضوية التي تعتمد على معايير الأكسدة والاختزال تتطلب كخطوة أولى (أي خطوة تمهيدية) تعديل حالة الأكسدة للعينة ، وكذلك يجب أن يكون التفاعل سريع ومستمر حتى الاكتمال كذلك يجب توفر كواشف للكشف عن نقطة نهاية المعايرة ، أن الكواشف والظروف المستعملة في هذه المعايير يجب أن لا تتدخل في عملية المعايرة ولا تؤثر في نتائج التحليل، ومعايير الأكسدة و الاختزال يمكن أن تعطينا نتائج دقيقة لذلك تستخدم عموماً لتحليل كميات ضئيلة الا أنه عند استعمال الطرق الكهروكيميائية فإن مجال تركيز المواد المطلوب تحليلها يمكن أن يصبح أوسع بكثير .

ومن عيوب معايير الأكسدة والاختزال في التطبيقات العملية ميلها إلى البطء لذلك تحتاج الي توفير حافز مناسب لزيادة سرعة التفاعل، فمثلاً أن أفضل طريقة لمعايرة المحلول Ce^{+4} السيريوم الرباعي هي المعايرة مع المادة القياسية الأولية كأكسدة الزرنينخ (As_2O_3) ويستخدم (ثلاثي - 1 & 10 فينثرولين حديد (II)) كدليل لهذه المعايرة وهذا التفاعل بطيء جداً فإن النتائج التي يتم الحصول عليها تكون غير مرضية ولكن عند إضافة أكسيد الازمسيوم (OsO_4) فإنه يعمل كحافز بتالي تصبح سرعة التفاعل مناسبة و نحصل علي نتائج جيدة ومن الصعب أن نعمم مواصفات المحفز المفيد لتفاعلات الأكسدة والاختزال ففي بعض التفاعلات يقوم الحمض بمهمة الحافز وفي تفاعلات أخرى تقوم القاعدة أو الأيونات الفلزية بمهمة الحافز وهناك بعض التفاعلات سريعة لا تحتاج إلى حافز، مثل تلك التي تحدث بين كل من الأزواج الآتية اليود مع الثيوكبريتات ($S_2O_3^{-2}$ & I_2) والحديد مع السيريوم (Ce^{+4} & Fe^{+2}) وتفاعل الأكسدة والاختزال المناسبة للتطبيقات العملية في التحليل الكمي الحجمي (المعايير) يجب إن تتوفر

فيها بعض الشروط منها

. عدم حدوث تفاعلات جانبية في هذا التفاعل

. أن يكون التفاعل سريعاً وغير عكسي ويكتمل عند نقطة التكافؤ النهائية

. استخدام دليل مناسب أو، أي طريقة أخرى لتحديد نقطة التكافؤ بسهولة

3. 2. 1. العوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة:

وتشمل العوامل المؤكسدة اللافلزات مثل (الفلور F الكبريت S والايونات الموجبة مثل الفضة Ag^+ والهيدروجين H^+) وكذلك أيونات العناصر في حالة التأكسد العالية مثل (الحديد الثلاثي Fe^{+3} والنحاس الثنائي Cu^{+2})، أما بالنسبة للعوامل المختزلة فتشمل العناصر التي لها قابلية على تكوين أيونات موجبة مثل الخارصين Zn والبوتاسيوم K وأيونات العناصر في حالة التأكسد الواطئة مثل الحديد الثنائي Fe^{+2} ، هذا ويمكن القول بأن مجال استخدام العوامل المختزلة كمعايير في التطبيقات المختلفة أضيق من مجال استخدام المعايير المؤكسدة ويرجع ذلك إلى الاسباب التالية:

1. الفرق في الاستقرار بين النوعين فالعوامل المؤكسدة أكثر استقراراً من العوامل المختزلة

2. العوامل المختزلة تكون عرضة للتأكسد بالهواء الجوي و تغلب على هذه المشكلة يتم معايرة المحلول المعيار (المحلول القياسي) قبل استعماله.

إن الخطوة الأولى في عملية تقدير المواد الغيرعضوية بواسطة معايرات الأكسدة والاختزال هي موازنة معادلات التفاعل (أي موازنة الألكترونات المفقودة والمكتسبة)، لأن العمليات الحسابية في معايرات الأكسدة والاختزال تعتمد على موازنة التفاعلات، وذلك لأن عدد مولات المادة المؤكسدة والمادة المختزلة تدخل في العمليات الحسابية، أي إن معرفة النسبة المولية لتفاعل الأكسدة والاختزال هي الأساس في العملية الحسابية للتقدير الكمي للمواد الغيرعضوية في معايرات الأكسدة والاختزال، وذلك عند استخدام التركيز المولاري في العمليات الحسابات

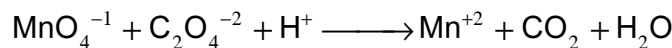
3.3. 1. موازنة معادلات التأكسد والاختزال:

. طريقة نصف التفاعل

. طريقة عدد التأكسد

وفي هذا المثال نوضح الخطوات المتبعة لموازنة المعادلة بطريقة نصف التفاعل

. يتم كتابة المعادلة التي توضح التفاعل الأساسي للأكسدة والاختزال بشكل غير موازن

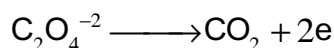
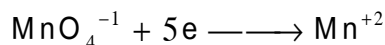


. يتم تقسيم التفاعل إلى تفاعلين تفاعل (أكسد واختزال)

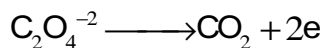
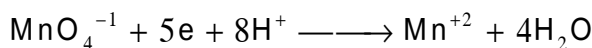


. ويتم توضيح عدد الإلكترونات المكتسبة في نصف تفاعل الاختزال وعدد الإلكترونات المفقودة في نصف

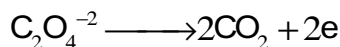
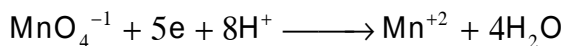
تفاعل التأكسد



. يتم موازنة الهيدروجين بإضافة H_2O لأن التفاعل جرى في وسط حمضي

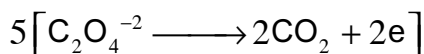
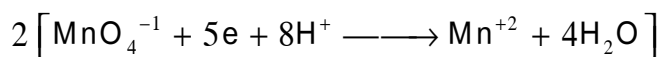


. يتم موازنة الشحنة في نصفي التفاعل

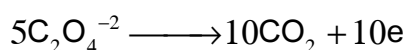
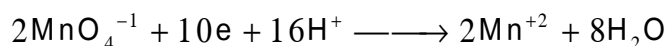


. يتم مساواة عدد الإلكترونات في نصفي التفاعل وذلك بضرب معادلة تفاعل الاختزال في عدد الكثرونات

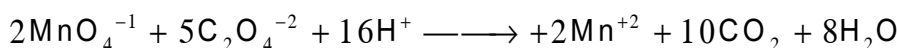
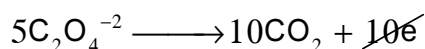
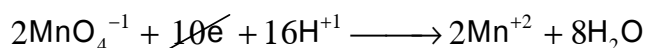
التأكسد وضرب معادلة تفاعل الأكسدة في عدد إلكترونات الاختزال



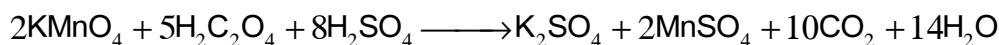
فيصبح نصفي التفاعل كالآتي



. يتم جمع نصفي التفاعل



. يتم إضافة الأيونات الغير مشتركة في عملية الأكسدة والاختزال لنحصل على المعادلة النهائية



3. 2. رقم الأكسدة:

هو عدد الشحنات الموجبة والسالبة التي تحملها ذرة واحدة من العنصر أو مجموعة ذرية نتيجة فقدانها أو اكتسابها إلكتروناتاً أو أكثر ، ويحسب رقم تأكسد ذرة للعنصر أو مجموعة الذرية في مركب ، بمعرفة التركيب الجزيئي للمركب ، واتباع القواعد التالية:

. رقم تأكسد الذرة المتعادلة يساوي صفراً.

. رقم تأكسد المركبات يساوي صفراً لان جزيئات المركبات متعادلة

. رقم تأكسد الأيونات الموجبة يساوي عدد الشحنات الموجبة التي يحملها

- . رقم تأكسد الأيونات السالبة يساوى عدد الشحنات السالبة التي يحملها .
- . رقم تأكسد المجموعات الذرية تساوى مجموعات الشحنات التي تحملها المجموعة الذرية ولتسهيل ذلك اليك أرقم التأكسد لبعض ذرات العناصر، والمجموعات الذرية في مركباتها.
- . رقم تأكسد الاكسجين في جميع مركباته يساوي (2) ، فيما عدا فوق الاكاسيد يساوى (1+) مثل فوق أكسيد الهيدروجين وفوق أكسيد الصوديوم.
- رقم تأكسد الهيدروجين في جميع مركباته يساوى (1+) فيما عدا هيدريدات الفلزات مثل هيدريدالصوديوم،هيدريد البوتاسيوم (1+)
- . رقم تأكسد أيونات الفلزات احادية التكافؤ يساوى (1+) مثل الصوديوم،البوتاسيوم، الفضة.
- . رقم تأكسد أيونات الفلزات ثنائية التكافؤ يساوى (2+) مثل الكالسيوم والماغنسيوم والخرصين.
- . رقم تأكسد أيونات الفلزات ثلاثية التكافؤ يساوى (3+) مثل الالومنيوم.
- رقم تأكسد أيونات اللافلزات أحادية التكافؤ يساوى (1+) مثل الكلور، البروم، الفلور.
- رقم تأكسد أيون النيترات النيتريت في أملاحها يساوى (1+) مثل نترات الصوديوم، ونترات البوتاسيوم ونيتريت الصوديوم.
- . رقم تأكسد أيون الكبريتات في أملاحها يساوي (2) مثل كبريتات الصوديوم ، وكبريتات الكالسيوم.
- . رقم تأكسد أيون الكربونات في أملاحها يساوي(2) مثل كربونات الصوديوم ، كربونات البوتاسيوم.
- . رقم تأكسد أيون الفوسفات في أملاحها يساوى (3+) مثل فوسفات الصوديوم وفوسفات الكالسيوم.
- . رقم تأكسد أيون البرمنجانات في أملاحها يساوى (1+) مثل برمنجانات البوتاسيوم.
- . رقم تأكسد أيون البيكربونات في أملاحها يساوي(1+) مثل بيكربونات الصوديوم وبيكربونات البوتاسيوم.
- رقم تأكسد أيون ثاني كرومات في أملاحها يساوي (2) مثل ثاني كرومات البوتاسيوم ، ثاني كرومات الصوديوم.
- . رقم تأكسد أيون الكرومات في أملاحها يساوى (2) مثل كرومات البوتاسيوم.
- . رقم تأكسد أيون الاكسالات في املاحها يساوي (2) مثل اكسالات الصوديوم ، واكسالات البوتاسيوم.
- . رقم تأكسد أيون اليودات في أملاحها يساوى (1+) مثل يودات البوتاسيوم.
- . رقم تأكسد أيون ثايوكبريتات في أملاحها يساوى (2) مثل ثايوكبريتات الصوديوم.
- . رقم تأكسد أيون سيانيد أملاحه يساوى (1+) مثل سيانيد البوتاسيوم ، سيانيد الصوديوم.
- رقم تأكسد أيون ثايوسيانات في أملاحها يساوي(1+) مثل ثايوسيانات البوتاسيوم ، ثايوسيانات الصوديوم وثايوسيانات الامونيوم.
- . رقم تأكسد أيون الهيدروكسيد في أملاحها يساوي(1+) مثل هيدروكسيد الصوديوم ، هيدروكسيد البوتاسيوم.
- . رقم تأكسد أيون الامونيوم في أملاحها يساوي (1+) مثل هيدروكسيد الامونيوم ، كلوريد الامونيوم.
- رقم تأكسد أيون الخلات في أملاحه يساوي (1+) مثل خلات الصوديوم ، خلات النحاس، خلات البوتاسيوم.

. أمثلة على حساب أرقام التأكسد لبعض ذرات العناصر، ومجموعات الذرية

1 . احسب رقم تأكسد الكلور في المركبات التالية:

كلوريد الالومنيوم ($AlCl_3$) ، كلورات البوتاسيوم ($KClO_3$)

. ∴ مجموع ارقام تأكسد $AlCl_3$ = صفر

$$0 = 3 + Cl_3 ∴$$

$$-1 = \frac{-3}{3} = Cl ∴ \quad 3Cl_3 ∴ =$$

. ∴ مجموع ارقام تأكسد $KClO_3$ = صفر

$$0 = 1 + Cl + (2 \times 3) ∴$$

$$+5Cl = ∴ \quad 5 = 1 \quad (+6) \quad Cl = ∴$$

2 . احسب رقم تأكسد المنجنيز في المركبات التالية:

برمنجانات البوتاسيوم ($KMnO_4$) ، ثاني اكسيد المنجنيز (MnO)

. ∴ رقم تأكسد $KMnO_4$ = صفر

$$0 = 1 + Mn + (2 \times 4) ∴$$

$$+7Mn = ∴ \quad 7 = 1 \quad (+8) \quad Mn = ∴$$

$$صفر Mn = + (2) ∴$$

$$صفر MnO = ∴ ∴$$

$$+2Mn = ∴$$

3 . احسب رقم تأكسد الكروم في المركبات التالية:

كرومات البوتاسيوم (K_2CrO_4) ، اني كرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$) كبريتات الكروم ($Cr_2(SO_4)_3$)

$$صفر K_2CrO_4 = ∴ ∴ \quad صفر = (+1 \times 2) Cr + (2) \times 4 ∴ ∴$$

$$+6 ∴ Cr = \quad +6 = 2 \quad (+8) \quad ∴ Cr =$$

$$صفر $K_2Cr_2O_7$ = ∴ ∴ \quad صفر = (+1 \times 2) + Cr_2 + (2 \times 7) ∴ ∴$$

$$صفر = 2 + Cr_2 + (14) ∴ ∴$$

$$+6 = ∴ Cr \quad 12 = 2 \quad (+14) ∴ Cr_2 =$$

$$صفر $(Cr_2(SO_4)_3)$ = ∴ ∴ \quad صفر $Cr_2 = 2 + (6 + (2 \times 4)) \times 3 ∴ ∴$$$

$$صفر $Cr_2 = + (2) \times 3$$$

$$+3 = \frac{+6}{2} = ∴ Cr \quad +6 ∴ Cr_2 =$$

4 . احسب رقم تأكسد الكربون في المركبات التالية

ثاني اكسيد الكربون CO_2 أول اكسيد الكربون CO واكسالات البوتاسيوم $K_2C_2O_4$

$$CO_2 = \text{صفر} \therefore \quad \text{صفر} = C + (2 \times 2)$$

$$+4C = \therefore$$

$$0 = C + (-2) \therefore \quad CO = \text{صفر} \therefore$$

$$+2 = C \therefore$$

$$K_2C_2O_4 = \text{صفر} \therefore \quad \text{صفر} = (+1 \times 2) + C_2 + (2 \times 4)$$

$$C_2 = +2 + (8) \therefore \quad \text{صفر} = C_2$$

$$+3 = \frac{+6}{2} = C \therefore$$

5. احسب رقم تأكسيد الكبريت في المركبات التالية:

ايون الثايوكبريتات $S_2O_3^{2-}$ ، حمض الكبريتيك H_2SO_4 كبريتيد الهيدروجين H_2S

$$-2 = S_2O_3^{2-} \therefore \quad 2 = S_2 + (2 \times 3)$$

$$2 = S_2 + (6) \therefore$$

$$+4 = 6 + (2) \therefore S_2$$

$$= +2 = \frac{+4}{2} \therefore S + 4S_2 = \therefore$$

$$H_2SO_4 = \text{صفر} \therefore \quad \text{صفر} = (+1 \times 2) + S + (2 \times 4)$$

$$\text{صفر} = 2 + S + (8) \therefore$$

$$+6S = \therefore$$

$$H_2S = \text{صفر} \therefore \quad S = +1 \times 2 = \therefore S = 2 \therefore$$

6. احسب رقم تأكسد الحديد في المركبات التالية:

كلوريد الحديدك $FeCl_3$ كبريتات $FeSO_4$

$$FeCl_3 = \text{صفر} \therefore \quad \text{صفر} = Fe + (3 \times 1)$$

$$+3 \therefore Fe = \text{صفر} = Fe + (3) \therefore$$

$$FeSO_4 = \text{صفر} \therefore \quad \text{صفر} = Fe + 6 + (2 \times 4)$$

$$\text{صفر} = Fe + 6 + (8)$$

$$\text{صفر} = Fe + (2)$$

$$+2 = \therefore Fe$$

7. احسب رقم تأكسد الأكسجين في المركبات لتالية

الماء H_2O فوق اكيد الهيدروجين H_2O_2 ايون النترات NO_3^{-1}

$$0 = 1 \times 2 + \dots \text{ صفر}$$

$$2 \dots 0 =$$

$$0_2 = 1 \times 2 + \dots \text{ صفر}$$

$$O_2 = 2 + \dots \text{ صفر}$$

$$2O_2 = \dots$$

$$-1 = \frac{-2}{2} = \dots 0$$

$$\pm \dots N + O_3 =$$

$$\pm = 5 + O_3 \dots$$

$$(5) + (\pm) \dots O_3 =$$

$$\dots 0 = -2 = \frac{-6}{3}$$

$$H_2O = \dots \text{ صفر}$$

$$H_2O_2 = \dots \text{ صفر}$$

$$-1 = NO_3^{-1} \dots$$

3 . 4 . 1 . منحنيات معايرة التأكسد والاختزال:

يتم رسم منحنيات الأكسدة والاختزال بالاستعانة بمعادلة نرنست ويعبر منحنى المعايرة عن التغير في تركيز المادة المراد تعيينها ، وذلك بدلالة المادة القياسية ، وتوضح معادلة نرنست العلاقة بين الجهد والتركيز بذلك يمكن تمثيل منحنى معايرة الأكسدة والاختزال برسم العلاقة بين ملترات المادة القياسية (يمكن أن يكون عاملاً مختزلاً أو مؤكسداً) وقيم الجهد التي تقابل كل إضافة ، ويتم حساب الجهد باستخدام معادلة نرنست التي توضحها العلاقة التالية.

$$E = E^{\circ}_{(OX.Red)} + \frac{0.059}{n} \text{Log} \frac{[OX]^a}{[Red]^b}$$

حيث تحسب قيم هذا الجهد مع التغير في تركيز محتويات الخلية أثناء المعايرة ويستخدم نصف الخلية القياسي (H^+/H_2) لتقوم بدور نصف خلية مقارنة، أما في المعمل فيستخدم قطب الكالوميل المشبع كقطب مقارنة وذلك للحصول على منحنى المعايرة في التجارب العملية.
أن الوسيلة المناسبة لتوضيح هذه الحسابات هو استخدام تفاعل السيريوم الرباعي Ce^{+4} مع الحديد الثنائي

Fe⁺²(الحديدوز)

. مثال

عند معايرة 100مل من محلول الحديدوز Fe⁺² (0.1N) مع محلول السيريوم الرباعي Ce⁺⁴ (0.1N) في وجود حمض الكبريتيك (1N) H₂SO₄ ثابت الاتزان لهذا التفاعل:

$$\therefore \text{LogK} = \frac{nE^\circ_{(\text{cell})}}{0.059}$$

$$\text{LogK} = \frac{n(E^\circ_{\text{Ce}} - E^\circ_{\text{Fe}})}{0.059} = \frac{1(1.44 - 0.68)}{0.059}$$

$$\therefore K = 8.71 \times 10^{11}$$

ومن مقدار قيمة (K) الكبيرة نستنتج أن التفاعل تام.

الجهد الابتدائي:

يتكون المحلول في البداية من Fe⁺² فقط ربما توجد كمية قليلة جداً من Fe⁺³ نتيجة التأكسد بواسطة الهواء الجوي لذلك فإن حساب الجهد الأولي هنا ليس له معنى حقيقي (أي لا يوجد تأكسد واختزال فلا يوجد جهد أولي)

. الجهد عند اضافة 10 مل من السيريوم (Ce⁺⁴)

في البداية مللي مولات الحديدوز Fe⁺² = 100 × 0.1 = 10 مللي مول

مللي مولات السيريوم عند اضافة (10مل) = 10 × 0.1 = 1 مللي مول

المتبقي من الحديدوز في المحلول الكلي (110 مل) = 9مل

$$\frac{9}{110} = [\text{Fe}^{+2}] \therefore \text{تركيز الحديدوز}$$

المتكون من الحديديك في المحلول الكلي (110مل) = 1مل

$$\frac{1}{110} = [\text{Fe}^{+3}] \therefore \text{تركيز الحديديك}$$

$$E_{\text{Fe}} = 0.68 + \frac{0.059}{1} \log \frac{\frac{1}{110}}{\frac{9}{110}} = 0.623V$$

. الجهد عند اضافة 35 مل من السيريوم Ce⁺⁴

في البداية مللي مولات الحديدوز Fe⁺² = 100 × 0.1 = 10 مللي مول

مللي مولات السيريوم عند اضافة (35مل) = 35 × 0.1 = 3.5 مللي مول

المتبقي من الحديدوز في المحلول الكلي (135 مل) = 6.5 مللي مول

$$\frac{6.5}{135} = [\text{Fe}^{+2}] \therefore \text{تركيز الحديدوز}$$

المتكون من الحديديك في المحلول الكلي (135 مل) = 3.5 مللي مول

تركيز الحديدك

$$\frac{3.5}{135} = [\text{Fe}^{+3}] \therefore$$

$$E_{\text{Fe}} = 0.68 + \frac{0.059}{1} \log \frac{\frac{3.5}{135}}{\frac{6.5}{135}} = 0.664\text{V}$$

. الجهد عند منتصف المعايرة: أي عند إضافة 50 مل من السيريوم الرباعي Ce^{+4} (0.1N) فسيكون الجهد

في البداية مللي مولات الحديدوز $\text{Fe}^{+2} = 100 \times 0.1 = 10$ مللي مول

مللي مولات السيريوم عند اضافة (50مل) $= 50 \times 0.1 = 5$ مللي مول

المتبقي من الحديدوز في المحلول الكلي (150 مل) $= 5$ مللي مول

$$\frac{5}{150} = [\text{Fe}^{+2}] \therefore$$

تركيز الحديدوز

المتكون من الحديدك في المحلول الكلي (150 مل) $= 5$ مللي مول

$$\frac{5}{150} = [\text{Fe}^{+3}] \therefore$$

تركيز الحديدك

$$E_{\text{Fe}} = 0.68 + \frac{0.059}{1} \log \frac{\frac{5}{150}}{\frac{5}{150}} = 0.68\text{V}$$

كما يمكن حساب الجهد عند أي إضافة قبل نقطة النهاية بالطريق نفسها .

. الجهد عند إضافة 85 مل من السيريوم Ce^{+4}

في البداية مللي مولات الحديدوز $\text{Fe}^{+2} = 100 \times 0.1 = 10$ مللي مول

مللي مولات السيريوم عند اضافة $= 85 \times 0.1 = 8.5$ مل

المتبقي من الحديدوز Fe^{+2} في المحلول الكلي (185) $= 2.5$ مللي مول

$$\frac{2.5}{185} = [\text{Fe}^{+2}] \therefore$$

تركيز الحديدوز

المتكون من الحديدك Fe^{+2} في المحلول الكلي (185) $= 8.5$ مللي مول اذا

$$\frac{8.5}{185} = [\text{Fe}^{+2}] \therefore$$

تركيز الحديدك

$$E_{\text{Fe}} = 0.68 + 0.059 \log \frac{\frac{8.5}{185}}{\frac{2.5}{185}} = 0.711\text{V}$$

. الجهد عند نقطة التكافؤ:

الجهد عند نقطة التكافؤ أي إضافة (100مل) من محلول السيريوم الرباعي Ce^{+4}

$$[\text{Fe}^{+2}] = [\text{Ce}^{+4}] \quad [\text{Fe}^{+3}] = [\text{Ce}^{+3}]$$

ولما كان:

$$E_{Ce} = 1.44 + \frac{0.059}{1} \text{Log} \frac{[Ce^{+4}]}{[Ce^{+3}]}$$

$$E_{Fe} = 0.68 + \frac{0.059}{1} \text{Log} \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$$

وفي حالة التوازن تصبح القيمة لكل من $E_{Ce} = E_{Fe}$ متساوية وبالجمع نحصل على:

$$\therefore 2E = 1.44 + 0.68 + 0.059 \text{Log} \frac{[Ce^{+4}][Fe^{+3}]}{[Ce^{+3}][Fe^{+2}]}$$

$$\therefore E = \frac{1.44 + 0.68}{2} = 1.06V$$

. الجهد بعد نقطة التكافؤ:

عند إضافة (10مل) من السيريوم Ce^{+4} زيادة (أي إضافة 110 مل)

في البداية مللي مولات $Ce^{+3} = 100 \times 0.1 = 10$ مللي مول

المتكون مللي مولات $Ce^{+4} = 10 \times 0.1 = 1$ مللي مول

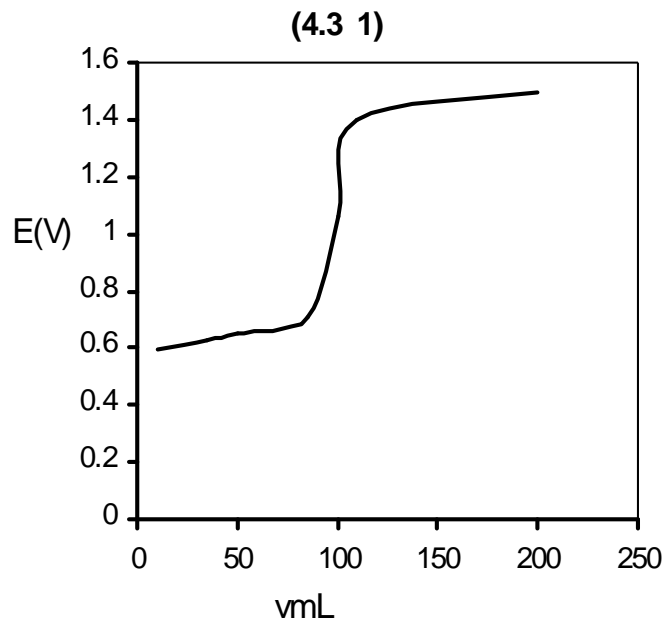
$$E_{Ce} = 1.44 + 0.059 \text{Log} \frac{1}{\frac{210}{10}} = 1.381V$$

. الجهد عند إضافة 100 مل من Ce^{+4} زيادة

$$[Ce^{+3} = Ce^{+4}]$$

$$\therefore E = 1.44 + 0.059 \text{Log} \frac{[Ce^{+4}]}{[Ce^{+3}]} = 1.44V$$

الشكل (1 . 3 . 4) يوضح منحنى معايرة الحديدوز (Fe^{+2}) مع السيريوم الرباعي (Ce^{+4})



3 . 5 . 1 . تعين (أو تمييز) نقطة النهاية في معايرات الأكسدة والاختزال:

يتم تمييز نقطة النهاية في معايرات الأكسدة والاختزال عن طريق قياس جهد المحلول باستخدام قطب مناسب ومن ثم رسم هذا الجهد مع حجم المحلول المعايير (المحلول المضاف) ولكن، كما هو الحال في المعايرات الأخرى من الأفضل والأنسب استخدام الدلائل البصرية، وهي ماتعرف بأدلة معايرات الأكسدة و الاختزال والتي يمكن تقسيمها الي الآتي:

. الدلائل الذاتية:

وهي عبارة عن مواد اكسدة او اختزال يتغير لونها عند نقطة التكافؤ و هذه المواد تعد نفسها دليلاً كما في حالة برمجانبات البوتاسيوم ($KMnO_4$) حيث يزول لونها عند المعايرة وقبل نقطة التكافؤ نتيجة اختزالها إلى المنجنيز الثنائي (Mn^{+2})، ولكن بإضافة قطرة زائدة بعد نقطة التكافؤ يتلون المحلول بلون قرمزي واضح (وردي خفيف) وهو لون البرمجانبات .
. الدلائل الخاصة:

وهي عبارة عن مركبات كيميائية تتفاعل مع إحدى مواد المعايرة بصورة خاصة ومن أمثلتها دليل النشأ الذي يكون معقداً أزرق مع اليود (I_2) ويختفي اللون باختفاء اليود ويعود اللون بعودة اليود، كما يسلك أيون الثايسيانات (SCN^-) كدليل خاص في معايرة الحديد الثلاثي (الحديديك) حيث يكون (SCN^-) مركباً معقداً أحمر اللون مع الحديد الثلاثي ويختفي اللون باختفاء الحديد الثلاثي نتيجة لاختزاله إلى الحديد الثنائي (الحديدوز).

. دلائل التأكسد والاختزال الحقيقية:

وهي عبارة عن مركبات عضوية يختلف لونها في الصورة المتأكسدة عن لونها في الصورة المختزلة كما هو الحال في دلائل التعادل ويتغير لون الدليل تبعاً لتغير الجهد.



وبتطبيق معادلة نيرنست

$$E = E^{\circ}_{(OX.Red)} + \frac{0.059}{n} \text{Log} \frac{[OX]^a}{[Red]^b}$$
$$\frac{n(E - E^{\circ}_{(In)})}{0.059} = \text{Log} \frac{[In_{(OX)}]}{[In_{(Red)}]}$$

من ترتيب المعادلة السابقة يتبين أن نسبة تركيب اللونين يتغير بتغير الجهد، وبما أن العين البشرية تستطيع

التمييز بين لونين إذا كانت النسبة بينها (10:1) لهذا فعند تعويض هذه النسبة أو مقلوبها في المعادلة السابقة نحصل على ما يلي:

$$\frac{n(E - E^{\circ}_{(In)})}{0.059} = \text{Log} \frac{1}{10} \qquad \frac{n(E - E^{\circ}_{(In)})}{0.059} = \text{Log} \frac{10}{1}$$

$$E = E^{\circ}_{(In)} \pm \frac{0.059}{n}$$

أي أن مدى عمل الدليل يقع بين

$$\frac{0.059}{n} \text{ جهد القطب القياسي للدليل} - \text{ وبين } \frac{0.059}{n} \text{ جهد القطب القياسي للدليل} +$$

ولغرض اختيار الدليل المناسب لأية عملية معايرة تأكسد . اختزال لابد من توفر شرطين

. معرفة جهد القطب الدليل القياسي (E°_{In}) والجدول (1 . 3 . 5) يوضح الجهد القياسي لبعض الدلائل:

. معرفة جهد التفاعل (E) عند نقطة التكافؤ .

لو طبق ذلك على المثال السابق (معايرة الحديدوز Fe^{+2} مع السيريوم الرباعي Ce^{+4}) نجد أن جهد الخلية عند نقطة التكافؤ يساوي (1.1 فولت) لذلك فإن (E°_{In}) المطابق له من الجدول (6)، (1.11 فولت) وهذا الجهد يطابق جهد دليل معقد (10,1) فينانترولين الحديد) وهو الدليل المناسب لهذه المعايرة.

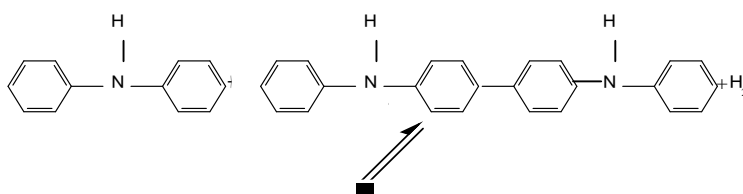
الجدول (1 . 3 . 5) يوضح الجهد القياسي لبعض الدلائل:

الدليل	لون الشكل المتأكسد	لون الشكل المختزل	الجهد الذي يتحول فيه اللون
مقعد نثرو 10.1 - فينانترولين الحديد (II)	أزرق	أحمر	+1.25 فولت
مقعد 10.1 - فينانترولين الحديد	أزرق	أحمر	+1.11 فولت
حامض ثنائي فنيل أمين السلفون	أحمر بنفسي	عديم اللون	+0.85 فولت
الميثيلين الأزرق	أزرق	عديم اللون	+0.28 فولت

3. 5. 2. ميكانيكية عمل أدلة الأكسدة والاختزال:

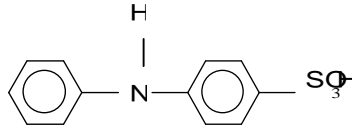
- دليل معقد (10.1 - فينانترولين الحديدوز): تعد الفينانترولينات مجموعة من دلائل الأكسدة . والاختزال المعروفة، حيث ترتبط ذرات النيتروجين القاعدية لهذه المركبات مع أيون الحديدوز وعناصر أخرى بروابط تناسقية وتكون معقدات كلينية مستقرة ويمتاز هذا الدليل بميزات عديدة مما جعلته من أهم الأدلة المفضلة فلا يتحلل محلوله بسرعة ، كما إن لونه يتغير بسرعة وبصورة واضحة ، إمكانية استخدام عدد كثير من مشتقات الفينانترولين كأدلة.

- دليل فنيل أمين ومشتقاته: وهو من أول الأدلة المعروفة ويتفاعل مع العوامل المؤكسدة والمختزلة وفق المعادلة الآتية.



داي فينيل بنزادين البنفسجي

من المعادلات السابقة نجد إن ثنائي فينيل أمين يتأكسد أولاً إلى مركب ثنائي فينيل البنزوين عديم اللون ثم في الخطوة الثانية يتأكسد إلى ثنائي فينيل البنزادين البنفسجي، وقيمة $E^0_{In} = 0.76 (+)$ فولت، ومن عيوبه كدليل انه قليل الذوبان في المحاليل المائية، الا إنه يذاب في حمض الكبريتيك للحصول على ثنائي فينيل السلفون، الجدول (2 - 3 . 5) يوضح أهم أدلة الاكسدة والاختزال الشائعة الأ استخدام في التطبيقات العملية لمعايرات الأكسدة والاختزال



ثنائي فينيل السلفون

الجدول (2 . 3 . 5) دلائل التأكسد والاختزال الشائعة الاستعمال:

الدليل	لون الحالة (المختزلة)	لون الحالة (المؤكسد)	تحضير الدليل
أزرق ميثلين	عديم اللون	أزرق	2جم/لتر H_2O
1 نافتول . 2 . حامض سلفونيك إندوفينول	عديم اللون	أحمر	.
4 . إيثوكسي . 2، ثنائي أمينوازو . بنزين	أحمر	أصفر شاحب	.
ثنائي فينيل أمين أو ثنائي أمين بنزادين	عديم اللون	بنفسجي أو أخضر	محلول أجرام في 100مل $H_2SO_4(18N)$

	أحمر بطول موجة 510 نانومتر	عديم اللون	حامض N ميثيل ثنائي فينيلأمين . بارا . سلفونيك
3 جرام من الملح في 1 لتر H ₂ O	بنفسجي أو أخضر	عديم اللون	حمض ثنائي فينيل أمين سلفونيك
	بنفسجي	عديم اللون	بارا . نيتروثنائي فينيل أمين
1 جرام من الملح في 1 لتر لمحلول (0.01N) Na ₂ CO ₃	أحمر وردي	عديم اللون	حامض N . فينيل انثرانيليك
1ر5 غم صبغة/100مل من محلول (0.025N) FeSO ₄	أزرق شاحب	أحمر بطول موجة 510 نانومتر	معدارثو . فينانثرولين حديدوز (فيروين)
1ر17 غم صبغة /100مل من محلول (0.025N) FeSO ₄	أزرق شاحب	أحمر بنفسجي بطول موجة 510نانومتر	معد نيترو . ارثو . فينانثرولين حديدوز (نيتروفروين)

3. 6. 1. أهم العوامل المؤكسدة:

الجدول (3 - 3 . 6) يوضح أهم العوامل المؤكسدة التي يمكن استخدامها كمواد قياسية أولية أو ثانوية في معايرات الأكسدة والاختزال

الجدول (3 . 3 . 6) العوامل المؤكسدة المستعملة كمواد قياسية في معايرات الأكسدة والاختزال.

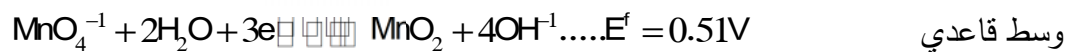
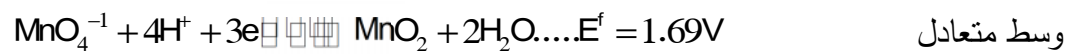
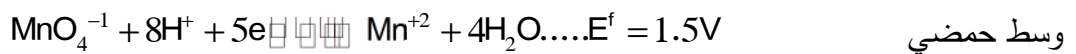
الكاشف	الوسط	تفاعل نصف الخلية	نوع الكاشف	E ^f (V)
KMnO ₄	حامضي	$MnO_4^{-1} + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{+2} + 4H_2O$	قياسي ثانوي	+1.5v
KMnO ₄	متعادل	$MnO_4^{-1} + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	قياسي ثانوي	+1.7v
K ₂ Cr ₂ O ₇	حامضي	$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{+3} + 7H_2O$	قياسي أولي	+1.3v

Ce(SO ₄) ₂	حامضي	$Ce^{+4} + 1e \rightleftharpoons Ce^{+3}$	قياسي ثانوي	+1.4 ±.7v
KIO ₃	حامضي	$IO_3^{-1} + 6H^+ + 2Cl^{-1} + 4e \rightleftharpoons ICl_2^{-1} + 3H_2O$	قياسي أولي	+1.2
KBrO ₃	حامضي KBr+	$BrO_3^{-1} + Br + 6H^+ \rightleftharpoons 3Br_2 + 3H_2O$ $Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br$	قياسي أولي	+1.1
NaOCl	متعادلي قاعدي	$OCl^{-1} + H_2O + 2e \rightleftharpoons Cl^{-1} + OH^{-1}$	قياسي ثانوي	0.9
FeCl ₃	حامضي	$Fe^{+3} + 1e \rightleftharpoons Fe^{+2}$	قياسي ثانوي	+0.8
H ₂ O ₂	حامضي متعادلي	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	قياسي ثانوي	+1.8

. يعتمد جهد الكاشف على قيم pH للمحاليل ، وعلى ظروف أخرى في التجربة .

1. برمجانبات البوتاسيوم:

تعتبر برمجانبات البوتاسيوم معاييراً مؤكسداً قوياً متعدد الاستعمالات ولها تطبيقات خاصة تعتمد على استعمالها في محاليل حامضية أو متعادلة أو قاعدية ، وذلك لأن قوتها كعامل مؤكسد تتغير مع اختلاف حامضية المحلول (أي تتغير بتغير وسط التفاعل) ، والمعادلات الآتية توضح أنصاف تفاعلات أكسدة برمجانبات البوتاسيوم في الأوساط المختلفة.



و العامل الآخر الذي يجعلها متعددة الاستعمال كونها تعمل كدليل ذاتي، فأول إضافة من MnO_4^{-1} بعد نقطة التكافؤ تلون المحلول بلون أحمر وريدياً خفيف.

ومن عيوب برمجانبات البوتاسيوم $KMnO_4$

. عدم توفرها كمادة قياسية أولية

. ترسب ثاني أكسيد المنجنيز MnO_2 أثناء تحضير محاليلها ، لذلك يجب إن يرشح محلول البرمجانبات بعد

تحضيره مباشرة وقبل استعماله

. لا يمكن حفظ محاليلها لفترة طويلة وخصوصاً عند حفظها في زجاجة غير معتمة ومعرضة للضوء ، لأن

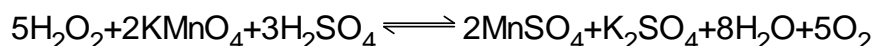
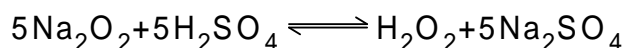
الضوء يحفز عملية أختزال المنجنيز السباعي في البرمجانبات ألي منجنيز ثنائي في ثاني أكسيد المنجنيز

MnO_2 ، لهذا يفضل تخزين محاليل البرمجانبات في الظلام ، كذلك يجب معايرة محاليل البرومجانبات

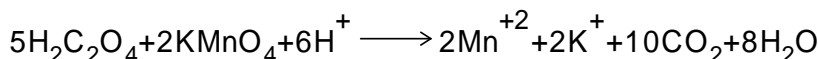
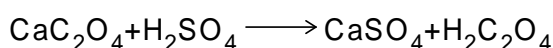
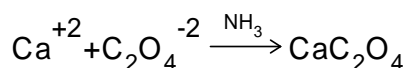
$KMnO_4$ من فترة إلى أخرى.

. بعض الأمثلة لاستعمالات برمجانبات البوتاسيوم ($KMnO_4$)

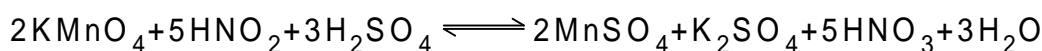
تستعمل (KMnO₄) في معايرات الحجمية لتقدير كثيراً من المركبات في الوسط الحامضي والقاعدي والمتعادل، حيث يعتبر أهم تطبيقاتها فائدة تقدير الحديد (Fe) & المنجنيز (Mn) والبروكسيدات (فوق الأكاسيد) وكثيراً من أيونات المعادن بعد تحويلها إلى أوكزالات .
حيث أن الكثير من أيونات المعادن المختلفة تكون أوكزالات قليلة الذوبان بحيث يتم معايرة أيون الأوكزالات السالبة بسهولة مع (KMnO₄) ، والمعادلات التالية توضح تفاعل البرمنجانات مع فوق الأكاسيد في وجود حمض الكبريتيك (وسط حمضي)



والمعادلات التالية توضح معايرة أيونات المعادن بعد تحويلها إلى إكزالات.



في العادة يمكن إجراء ترسيب الأوكزالات كميأ بإضافة أوكزالات الأمونيوم ومحلول امونيا، ويرتشح الراسب الذي يعاني من عملية الترسيب المشترك ويغسل الراسب ويذاب في حمض الكبريتيك ويعاير بعد الذوبان بواسطة برمنجانات البوتاسيوم، وتعد هذه الطريقة طريقة مفيدة وبخاصة في تقدير الكالسيوم في إملحه مثل كربونات الكالسيوم بالرغم من الدقة العالية لهذه الطريقة إلا إن الكالسيوم يقدر غالباً بالمعايرة مع المحلول القياسي من (EDTA) وذلك لسرعة هذه الطريقة وعدم معاناتها من أخطاء الترسيب المشترك، ويمكن أستخدام برمنجانات البوتاسيوم في تعيين النيتريت بأكسدتها في وسط حمضي من حمض الكبريتيك المخفف بمحلول البرمنجانات كما في المعادلة الآتية:



وتستخدم برمنجانات البوتاسيوم أيضاً كعامل مؤكسد لكل من الأحماض متعدد الكربوكسيل، وأحماض هيدروكسي كربوكسيل، وحمض البوريك وحمض الفروميك، والفورمالدهيد، وحمض أسكوربيك (فيتامين C)، والبولي فينولات، وفي معظم هذه الحالات تتم المعايرة بطريقة المعايرة العكسية (Backtitration) فضلاً عن استخدام طريقة المعايرة المباشرة والجدول (4 . 3 . 6) يوضح أهم تطبيقات برمنجانات البوتاسيوم (KMnO₄) في الوسط الحمضي والقاعدي والمتعادل

البرمنجانات في وسط متعادل		البرمنجانات في وسط حمضي		البرمنجانات في وسط حمضي	
$\text{MnO}_4^{-1} + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{MnO}_4^{-1} + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}$		$\text{MnO}_4^{-1} + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}$	
نتائج التفاعل	الأيون المراد تقديره	نتائج التفاعل	الأيون المراد تقديره	نتائج التفاعل	الأيون المراد تقديره

MnO ₂	Mn ⁺²	SbO ₄ ⁻³	Sb ⁺³	CO ₂	H ₂ C ₂ O ₄
البرمنجانات في وسط قاعدي MnO ₄ ⁻¹ + 3e + 2H ₂ O ⇌ MnO ₂ + 4OH ⁻		Fe(CN) ₆ ⁻³	Fe(CN) ₆ ⁻⁴	CO ₂	MC ₂ O ₄
نتاج التفاعل	الأيون المراد تقديره	VO ₃ ⁻	VO ⁺²	HNO ₃	HNO ₂
IO ₄ ⁻¹	IO ₃ ⁻¹	MoO ₄ ⁻²	MO ⁺³	ASO ₄ ⁻³	AS ⁺³
IO ₄ ⁻¹	I ⁻¹	UO ₂ ⁺²	U ⁺⁴	Br ₂	Br ⁻
CNO ⁻	CN ⁻	Ti ⁺⁴	Ti ⁺³	Sn ⁺⁴	Sn ⁺²
SO ₄ ⁻²	SO ₃ ⁻²	Nb ⁺⁵	Nb ⁺³	O ₂	H ₂ O ₂
SO ₄ ⁻²	HS ⁻	ICN(CN ⁻¹)	I ⁻¹	Fe ⁺³	Fe ⁺²

الجدول (6 . 3 . 4) أهم تطبيقات برمنجانات البوتاسيوم (KMnO₄) في الوسط الحمضي والقاعدي والمتعادل

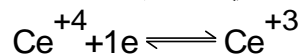
. حيث (M) = (Pb⁺², Ag⁺¹, Ce⁺⁴, Sr⁺², Ba⁺², Th⁺⁴, La⁺³, Co⁺², Zn⁺², Ca⁺², Mg⁺²)

2 . السيريوم الرباعي Ce⁺⁴

بعض الأمثلة لاستعمالات السيريوم الرباعي (Ce⁺⁴)

يستخدم السيريوم الرباعي (Ce⁺⁴) غالباً على شكل ملح الكبريتات مذابة في H₂SO₄ ، ويحصل على أفضل النتائج عندما يكون تركيز الحمض (H₂SO₄) حوالي 0.5 عياري أو أكثر ، وتجدر الإشارة إلى أنه لا يمكن استخدام السيريوم الرباعي (Ce⁺⁴) في وسط قاعدي ، وذلك لترسب السيريوم على شكل ملح الهيدروكسيد ، وبالرغم من محاليل السيريوم الرباعي يتميز بلون أصفر غامق إلا أنه لا يستخدم عادة كدليل ذاتي ، وعليه فيلزم استخدام دليل أكسدة وأختزال لوني ، أو مقياس الجهد ، أو أي طريقة أخرى للكشف عن نقطة النهاية (نقطة التكافؤ) ، وتكمن أهمية كبريتات السيريوم Ce(SO₄)₂ في كونها مادة قياسية أولية ، ومحاليلها مستقرة لفترة غير محدودة تقريباً ، ولا يتأثر استقرارها بتركيز حمض الكبريتيك (H₂SO₄) ، كذلك يتضمن تفاعلها ناتجاً واحد عديم اللون ، بحالة تأكسد واحدة وهو السيريوم الثلاثي Ce⁺³ ، ويمكن استخدام السيريوم الرباعي (Ce⁺⁴) في كثير من المعايير التي استخدمت فيها البرمنجانات (KMnO₄) ، ويمكن معايرة محاليل المعايير (محاليل Ce⁺⁴) مع أكسيد الزرنيخ (As₂O₃) (ويستعمل حمض الأوزميك أو أيون اليوديد كعامل محفز) ، أو أكزالات الصوديوم أو الحديد النقي بعد إذابته وتعديل حالة تأكسده إلى (Fe⁺²) أو كبريتات الحديدوز الأمونيومية . وأدلة الأكسدة والأختزال اللونية التي تستخدم عادة لهذه المعايير هي فيروين أو 5 ، 6 ثنائي ميثيل فيروين ، أو حامض -N- فينيل انثرانيليك ، والجدول (5 - 3 . 6) يوضح بعض تطبيقات كبريتات السيريوم الرباعي .

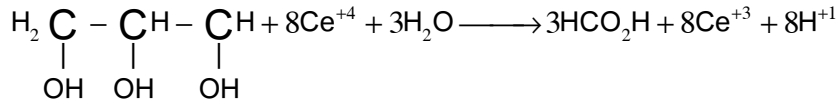
الجدول (6 . 3 . 5) التطبيقات التي يستخدم فيها كبريتات السيريوم في وسط حمضي



الأيون المراد تقديره	نتاج التفاعل	الأيون المراد تقديره	نتاج التفاعل
----------------------	--------------	----------------------	--------------

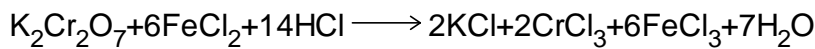
SO_4^{-2}	$\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$	CO_2	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
UO_2^{+2}	U^{+4}	Fe^{+3}	Fe^{+2}
AsO_4^{-3}	As^{+3}	NO_3^-	NO_2^-
Ti^{+4}	Ti^{+3}	Cu^{+2}	$\text{Cu}^+(\text{HCL})$
$\text{Fe}(\text{CN})^{-3}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$	MoO_4^{-2}	MO^{+5}
Cr^{+3}	Cr^{+2}	TeO^{-2}	Te^{+4}
VO_3^-	VO^{+2}	Ce^{+4}	Ce^{+3}
		O_2	H_2O_2

وكبريتات السيريوم الرباعي $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ، مفيدة أيضاً لتحليل (1، 2 . دايلول) وتكون نواتج التفاعلات في هذه الحالة حامض الفروميك وكيتونات. فمثلاً يتكسر الجليسرول عند تفاعله مع السيريوم الرباعي كالتالي:

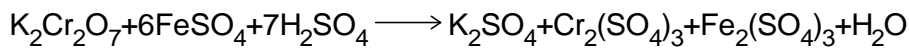


3 . داي كرومات البوتاسيوم $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

تعتبر داي كرومات البوتاسيوم عاملاً مؤكسداً ولكنها أقل من برمنجانات البوتاسيوم KMnO_4 وسحح سيريوم الرباعي وتتميز دايكرومات البوتاسيوم عن البرمنجانات البوتاسيوم بأنها مادة قياسية أولية يمكن الحصول عليها نقية جداً كما تتميز بنبات محاليلها حيث أنها مستقرة في الوسط الحمضي، وثابتة تجاه أيون الكلوريد ومن مساوي داي كرومات البوتاسيوم أن أيون الكرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ ، أيوم الكروم Cr^{+3} يتخذان ألواناً شديدة برتقالي وخضراء على التوالي، ولا تستعمل داي كرومات البوتاسيوم كدليل ذاتي لتعيين نقطة النهاية في معايراتها، ولكن يتم تعيينها بأستعمال دلائل سلفونات ثنائي فينيل أمين الصوديوم في وجود حمض الفوسفوريك (H_3PO_4) كذلك يمكن أستعمال دليل (5، 6 ثنائي ميثيل الفيروين وحامض - N . فينيل الاترانيليك) وتستعمل داي كرومات البوتاسيوم غالباً في تحليل الحديدوز (Fe^{+2}) في وجود حامض الهيدروكلوريك كما هو موضح في المعادلة التالية:

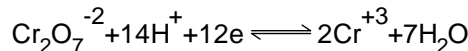


كما يمكن تقدير الحديدوز في وجود حمض الكبريتيك H_2SO_4 كما في المعادلة الآتية



والجدول (6 . 3 . 6) يوضح بعض تطبيقات داي كرومات البوتاسيوم المباشرة و الغيرمباشرة

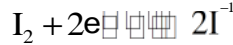
والجدول (6 . 3 . 6) تطبيقات داي كرومات البوتاسيوم في وسط حمضي



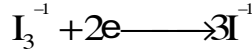
نوع المعايرة	الناتج	الأيون المقدر
--------------	--------	---------------

معايرة مباشرة	Fe ⁺³	Fe ⁺²
معايرة غير مباشرة	Cr ₂ O ₇ ⁻²	Cr ⁺³
معايرة غير مباشرة	Cl ⁻	ClO ₃ ⁻

4. الهالوجينات Halogens أن نصف التفاعل لزوج التأكسد والاختزال (I₂ & I⁻¹) مفيد جداً في التحاليل الكيميائية الكمية ويكون جهد الاختزال لزوج التأكسد والاختزال هذا حوالي (0.53V) وتحتل هذه القيمة منتصف جدول جهود الاختزال والمعادلة التالية توضح نصف التفاعل لليود



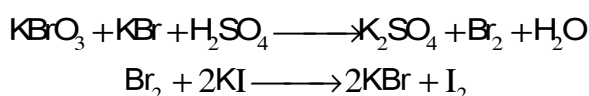
ويتمتع اليود (I₂) بدرجة كافية من القوة ليكون عاملاً مؤكسداً ، فهو يتفاعل مع كل من العوامل المختزلة القوية والعوامل المختزلة المتوسطة القوة، ويعتبر اليود من المواد المؤكسدة الضعيفة ،ويمكن إن يستخدم اليود (I₂) في معايرة العوامل المختزلة بطريقة مباشرة أو بطريقة غير مباشرة، ولقد أصبحت المعايير التي يستخدم فيها اليود من المعايير الشائعة التطبيق وتشكل عنواناً بحد ذاتها ويطلق عليها المعايير اليودمترية أو اليودية، ويستخدم اليود في التطبيقات العملية في المعايير على شكل محلول يحتوي على أيون أيودييد، وبالتالي فإن اليود يتواجد في هذا المحلول على شكل الأيون المعقد (I₃⁻¹) وأن نصف التفاعل يمكن كتابته بصورة صحيحة كما موضح بالمعادلة، ولكن دائماً تستخدم الصيغة (I₂)



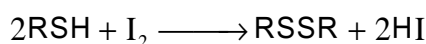
أن زوج الأكسدة والاختزال (I₂ & I⁻¹) لا يحتوي على أيون الهيدروجين إلا أنه حساس لقيم الأس الهيدروجين (pH) في محاليله فإذا كانت pH المحلول أكبر من (8) فإن جزء من اليود يختزل بينما يؤكسد الجزء الآخر ليعطي (IO₃⁻, I⁻¹) على التوالي، أما إذا كان المحلول حامضياً فيؤكسد أيون اليودييد ببطء بواسطة أكسجين (O₂) الهواء الجوي معطياً اليود (I₂) ويمكن تحفيز عملية الأكسدة بواسطة الضوء لبعض من الأيونات الفلزية المختلفة، وحيث أن اليود يتصف بدرجة كافية من التطاير فمن المتوقع ، أن تكون الكمية المفقودة منه بالتبخر، ذات قيمة محسوسة ومن خصائصه أيضاً أنه قليل الذوبان في الماء إلا أن هذه الذائبية تزداد بوجود أيون اليودييد وذلك لتكون الأنيون (I₃⁻¹)، ويتصف محلول اليود المخفف بلون أصفر شاحب وقد وجد بالخبرة العملية أن بداية ظهور هذا اللون أثناء المعايرة تعد مؤشر إلى بدء زيادة كمية اليود عن حاجة التفاعل ، وبالتالي يمكن الاعتماد على ظهور اللون الأصفر كدليل يشير إلى نقطة النهاية في هذه المعايرة ، ويستخدم النشأ كدليل في معايرات اليود لأنه يكون معقد أزرق غامق مع اليود ويمكن ملاحظة هذا اللون بسهولة عندما تكون التراكيز قليلة جداً ، وعليه فإن النشأ يعد دليلاً مفضلاً لهذه المعايرات ، وكذلك يمكن استخدام اليود في تقدير بعض المركبات العضوية حيث يتم إضافة زيادة من اليود ثم تقدير الزيادة من اليود حيث يتم معايرة الزيادة مع ثيوكبريتات الصوديوم القياسي وكمثالاً علي ذلك تقدير حمض الاسكوريك ومركبات الزرنيخ (As⁺³) العضوية وحمض اليوريك وكواشف جرينيارد (R-Mg) وبعض الكيتونات الميثيلية (R-CO-R) والاسيتالدهيد (RCHO) ، ويعد البروم بالإضافة إلى اليود مفيداً جداً في التحليل الكيميائي

الكمي ، وتتضمن التطبيقات الرئيسية التي يستخدم فيها البروم كعامل مؤكسد ، تعين المجموعات الوظيفية العضوية كميًا ، هذا وليس من المفيد استخدام الكلور واليود بدلاً من البروم في مثل هذه التفاعلات وذلك لتداخل بعض التفاعلات الجانبية واختلاف فعالية الأوليفينات تبعاً لتركيبها وغالباً ماتستخدم أحماض لويس كمواد محفزة مثل AlBr_3 و Hg (II) و Ag(I)

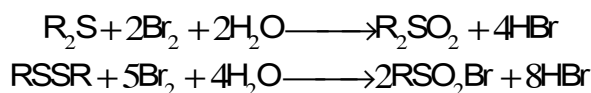
وكذلك يمكن تقدير الفينولات والامينات الاروماتية بتفاعلها مع البروم (Br_2) وذلك إضافة بروميد البوتاسيوم (KBr) صلباً ومحلول قياسي من برومات البوتاسيوم (KBrO_3) وبعد انتهاء التفاعل يقدر البروم المتبقي بإضافة يوديد بوتاسيوم (KI) الذي بدوره يحرر اليود الذي يقدر بواسطة ثيوكبريتات الصوديوم القياسية ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).



كما يمكن استعمال البروم واليود في التحليل الكمي لبعض مركبات الكبريت العضوية مثل تعين الميركابتن (mercaptan) الذي يتفاعل مع اليود على النحو التالي:



ولا تستخدم المعايرة المباشرة في هذه الطريقة ، وإنما تضاف كمية فائضة من اليود (I_2) ثم يتم معايرة الزيادة المتبقية من اليود مع ثيوكبريتات الصوديوم ويمكن تقدير كبريتيدات ثنائية إلكيل وثنائي الكبريتيدات بعد إضافة البروم باستخدام $\text{I}^- / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ و $\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-$ كما توضح المعادلات التالية:

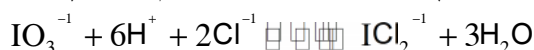


كما يمكن استخدام البروم ، في تقدير سلفوناميد وحمض الاسكوربيك وبعد اليود مفيداً في تقدير حمض الاسكوربيك ومركبات الزرنيخ العضوية ذات التأكسد الثلاثي وحمض اليوريك ، ويعد أيون اليوديد مفيداً لتحليل البيروكسيدات العضوية التي تتضمن أحماض البيروكسي ، وثنائي أسيل وثنائي ألكيل البيروكسيدات وألكيل الهيدروبيروكسيدات

5. يودات البوتاسيوم وبرومات البوتاسيوم:

يتميز هذان الملحان بأنهما مواد قياسية أولية وتمثلان عوامل مؤكسدة أقوى من اليود، و تتميز أيضاً بأنهما مواد مستقرة تجاه المواد العضوية مثل أوراق الترشيح والأحماض العضوية والكحولات ، ومحاليلها المائية مستقرة تماماً، والجدول (7 . 3 . 6) يوضح بعض الأيونات التي يمكن تعيينها بواسطة يودات البوتاسيوم مع ملاحظة أن بعض الطرق تتطلب ضبط لتركيز أيون الهيدروجين بحرص. بينما تتصف طرق أخرى بتفاعل بطئ قرب نقطة التكافؤ.

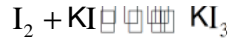
جدول (7 . 3 . 6) تطبيقات يودات البوتاسيوم (KIO_3) (وسط حمضي)



الأيون المراد تقديره	الناتج	الأيون المراد تقديره	الناتج
As ⁺³	AsO ₄ ⁻³	Fe ⁺³	Fe ⁺²
Sb ⁺³	SbO ₄ ⁻³	N ₂	N ₂ H ₄
I ⁻ (Cl ⁻)	I (Cl ₂ ⁻)	SO ₄ ⁻² + CN ⁻	CNS ⁻
I ₂ (Cl ₂)	I (Cl ₂ ⁻)	SO ₄ ⁻²	SO ₃ ⁻²
Sn ⁺²	Sn ⁺⁴	SO ₄ ⁻²	S ₂ O ₃ ⁻²
Tl ⁺	Tl ⁺³	SO ₄ ⁻²	S ₄ O ₆ ⁻²
Hg ₂ Cl ₂	HgCl ₂		

3. 6. 2. طرق المعايرات اليودية أو اليودمترية:

يعتبر محلول اليود من المحاليل المؤكسدة وهناك تفاعلات يختزل فيها اليود، وأخرى ينطلق فيها اليود، تقسم الطرق اليودية إلى نوعين من المعايرات النوع الأول المعايرات الأيوديمترية (Iodimetry) والنوع الثاني المعايرات الأيودومترية (Iodometry) والفرق بين النوعين ناتج من أن النوع الأول يستخدم فيها اليود بطريقة مباشرة أي باستخدام محلول اليود القياسي الذي يحضر بأذابة اليود الصلب في محلول يوديد البوتاسيوم (10%) كما هو موضح في المعادلات التالية:



أما في النوع الثاني فينتج اليود من تفاعل كيميائي ناتج عن أكسدة أيون اليوديد السالب (I⁻) الذي يضاف على صورة ملح يوديد البوتاسيوم (KI) بواسطة مادة مؤكسدة مثل أيون الحديد الثلاثي أو أيون النحاس الثنائي



ويتم تطبيق هذه المعايرات بطريقتين الطريقة المباشرة والتي يتم فيها إضافة اليود بكمية متكافئة إلى محلول المادة المختزلة كما توضح المعادلة:



ومن أهم التطبيقات العملية لهذه الطريقة هي تعيين عنصر ألانتومون في خاماته حيث يعمل اليود على أكسدة ألانتومون الثلاثي (Sb⁺³) إلى ألانتومون الخماسي (Sb⁺⁵):



وتمثل طرق المعايرات المباشرة لليود طرق المعايرات الأيوديمترية (Iodimetry) والجدول (8 . 3 . 6) يوضح

أهم الأيونات التي يمكن تقديرها بطريقة المعايرة المباشرة بواسطة اليود

الجدول (8 . 3 . 6) تطبيقات اليود في المعايرات المباشرة



الأيون المقدر	الناتج
As ⁺³	AsO ₄ ⁻³
Sb ⁺³	SbO ₄ ⁻³
Sn ⁺²	Sn ⁺⁴

S	HS
SO ₄ ⁻²	SO ₂
S ₄ O ₆ ⁻²	S ₂ O ₃ ⁻²
N ₂	N ₂ H ₄
S	كبريتيد المعادن

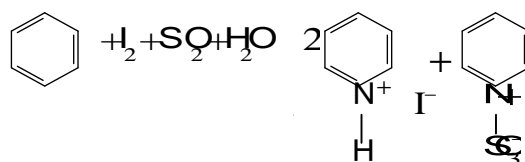
أما الطريقة الغير مباشرة فهي تمثل طريقة المعايرات الأليودومترية (Iodometry) وتتم هذه الطريقة بأضافة زيادة من محلول اليود إلي محلول المادة المختزلة ، ثم يتم معايرة الزيادة من اليود في المحلول بواسطة محلول قياسي من ثايوكبريتات الصوديوم ، $I_2 + 2S_2O_3^{-2} \rightleftharpoons 2I^{-1} + S_4O_6^{-2}$ ، وتتم هذه المعايرة في وسط حمضي أو متعادل ، والجدول (6 .3 .9) يوضح أهم المواد المختزلة التي يمكن تقديرها بهذه الطريقة

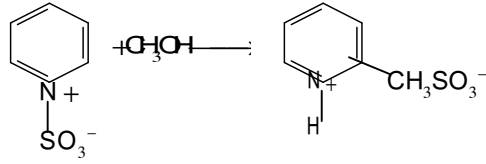
جدول (6 .3 .9) اهم المواد المختزلة التي يتم تقديرها بالطريقة الغير مباشرة

الأيون المقدر	الناتج	الأيون المقدر	الناتج
Fe(CN) ₆ ⁻³	Fe(CN) ₆ ⁻⁴	IO ₄ ⁻¹	I ₂
MnO ₄ ⁻¹	Mn ⁺²	IO ₃ ⁻¹	I ₂
Ce ⁺⁴	Ce ⁺³	BrO ₃ ⁻	Br
Cr ₂ O ₇ ⁻²	Cr ⁺³	ClO ₃ ⁻	Cl
Fe ⁺³	Fe ⁺²	HClO ⁻	Cl
Cu ⁺²	Cu ⁺¹	Cl ₂	Cl
O ₃	O ₂ ⁻	Br ₂	Br
H ₂ O ₂	H ₂ O	I ⁻¹	I ₂
MnO ₂	Mn ⁺²	NO ₂ ⁻¹	NO
Ti(III) في محلول حمضي	Ti ⁺³ \rightleftharpoons Ti ⁺⁴ + 1e	ASO ₄ ⁻³	AsO ₃
Cr(II) في محلول حمضي	Cr ⁺² \rightleftharpoons Cr ⁺³ + 1e	SbO ₄ ⁻⁴	SbO ₃

3.6.3 معايرة كارل فشر:

يعد كاشف كارل فشر مسحاً مفيداً في تقدير كميات قليلة من الماء، ويتكون الكاشف من خليط اليود وثاني أكسيد الكبريت المذابين في خليط (ميثانول - بيريدين) يتفاعل الكاشف مع الماء تبعاً للخطوات الموضحة بالمعادلات الكيميائية التالية.



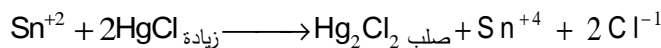
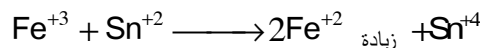


يتأكسد ثاني أكسيد الكبريت SO_2 بواسطة اليود I_2 في وجود الماء لتكوين ناتج البريديين . ثالث أكسيد الكبريت الذي يتفاعل بدوره مع الميثانول لتكوين كبريتات مثل البريدييوم.

وتكون نسبة التفاعل واحد مول يود I_2 لكل جزء من الماء H_2O ، ويتفاعل الكاشف كارل فشر بسرعة مع الماء ويمكن استخدامه في طريقة المعايرة المباشرة حيث أن الزيادة الأولى من اليود تعطي للمحلول لوناً أصفر ويمكن استخدام المعايير دليلاً ذاتياً، ويكون تميز نقطة النهاية صعباً على الكثير من الأشخاص، ويتطلب ذلك خبرة عملية ، وكاشف كارل فشر المثلي غير مستقر ويجب معايرته دائماً، ويمكن تحضير كاشف أكثر استقراراً بتعويض الميثانول بأيثيلين جلايكول أحادي مثيل إيثر $(\text{CH}_3-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ وبعد الماء النقي أو طرطرات الصوديوم ثنائية ماء التبلور في مذيب الميثانول محاليل قياسية أولية مفيدة، ويمكن باستخدام معايرة كارل فشر تقدير مياه التميؤ والماء في المذيبات العضوية والماء الممتص.

3. 6. 4. تنظيم حالة التأكسد:

كما سبق وذكرنا يجب أختزال النموذج إلى حالة تأكسد صغيرة قبل معايرته مع المؤكسد ، وذلك بإضافة كمية زائدة من العامل المختزل إلى المحلول بعد إذابة النموذج لحفظ حالة تأكسد النموذج ، كما يجب إزالة الزيادة من العامل المختزل والتي قد تتفاعل مع المعايير المؤكسد ، ويتم إزالة الزيادة من وسط التفاعل بطرق متعددة وهذه الطرق موضحة بالجدول (10 - 3. 6) ، وتنظيم حالة التأكسد تتم بواسطة مركبات أوفلزات مختزلة وهي تستخدم لتنظيم النموذج ألي حالة تأكسد صغيرة ، ويتبين من جهد الاختزال التقريبي الموضحة بنفس الجدول المذكور أن الخارصين Zn يكون أكثر قدرة على الاختزال من المواد الأخرى ، أن المركباين هيدروكسيل أمين ، الهيدروكلوريد وكلوريد القصدير مفيدان في اختزال الحديد الثلاثي Fe(III) إلى الحديد الثنائي Fe(II) ، كما يستعمل هيدروكسيل أمين الهيدروكوريك أيضاً لاختزال النحاس الثنائي إلى النحاس الأحادي ، ويعتبر هيدروكسيل أمين الهيدروكلوريد $(\text{NH}_2\text{OH}.\text{Cl})$ عاملاً مختزلاً معتدلاً القوة وهو الذي يجب إزالته بطريقة المعايرة ولا يمكن إجراء ذلك ببساطة ولهذا فإنه لا يستعمل غالباً في طرق المعايرة وعلى أية حال فإنه مناسب الاستعمال في تقدير الحديد والنحاس بالطريقة الطيفية باستخدام الفانثرولين ككاشف يعمل على تكوين معقدات ملونة مع الحديد الثنائي Fe(II) والنحاس الأحادي Cu^+ وعلى العكس من ذلك حيث يزال كلوريد القصدير SnCl_2 بإضافة كلوريد الزئبق HgCl_2 وتكون التفاعلات عند اختزال الحديد كما يأتي:



بما أن قابلية ذوبان كلوريد الزئبق غير كافية فإنه يتداخل في معايرة الحديد الثنائي (Fe(II) مع المعايرة المؤكسدة ، أما في حالة وجود زيادة كبيرة من كلوريد القصدير (SnCl₂) فمن المحتمل أن يحدث تفاعل آخر ممثلاً في المعادلة التالية:

$$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Sn}^{+2} \longrightarrow 2\text{Hg} + \text{Sn}^{+4} + \text{Cl}^{-1}$$

ويتم الاستدلال على وجود زيادة من SnCl₂ بتكون راسب أسود أو رمادي ، ويتداخل الزئبق عند استخدام الدايكرومات أو البرمنجانات معايراً و بالرغم من عدم وجود أشارة تدل على أنجاز تفاعل كلوريد القصدير (SnCl₂) مع الحديد الثلاثي Fe⁺³ في محلول حمض الهيدروكلوريك ، فيجب أن يؤخذ وجود الكلوريد بعين الاعتبار عند اختيار المعايير المؤكسد.

جدول (10 . 3 . 6) يوضح ظروف الاختزال لبعض العوامل المختزلة وطرق إزالة الزيادة من العامل المختزل

العامل المختزل	فرق جهد الاختزال التقريبي	ظروف إزالة الزيادة
Ag	+ 0.8 V	ترشيح
Bi	+ 0.2 V	ترشيح
Na ₂ SO ₃ SO ₂	+ 0.2 V	غليان في الحمض
NH ₂ OH.HCl	.	.
SnCl ₂	+ 0.15 V	تأكسد بواسطة HgCl ₂
H ₂ S	+ 0.14 V	غليان
Na ₂ S ₂ O ₃	.	غليان
Pb	- 0.13 V	ترشيح
Cd	- 0.4 V	ترشيح
Zn	+ 0.77 V	ترشيح

3. 6 . 5. أهم العوامل المختزلة:

يعد مجال استخدام تطبيق معايرات الاختزال أقل اتساعاً من معايرات المؤكسدة والسبب في ذلك هو استقرار معايرات الاختزال حيث أن جميع العوامل المختزلة المفيدة تميل إلى تأكسد هوائي (أي بواسطة أكسجين الهواء الجوي) وكلما كان العامل المختزل جيداً زاد ميله للتفاعل مع الأوكسجين ويمكن التغلب على هذه المشكلة بمعايرة المعايير باستمرار لضبط تركيزه أما في الحالات الشديدة فيمكن حماية المعايير من الأكسجين بخزنة تحت هواء جوي مشبع بالنيتروجين ، والجدول (11 . 3 . 6) يبين قائمة بالمعايرات المختزلة الشائعة الاستعمال.

جدول (11 . 3 . 6) قائمة بالعوامل المختزلة المستعملة كمواد قياسية ومعايرات

الكاشف	وسط التفاعل	التفاعل النصفى	الجهد القياسي E ^A (V)
FeSO ₄ .(NH ₄) ₂ SO ₄ .6H ₂ O ^(B)	حمضي	Fe ⁺³ + 1e ⁻ ⇌ Fe ⁺²	+ 0.8
Fe ^(B)	حمضي	Fe ⁺³ + 1e ⁻ ⇌ Fe ⁺²	+ 0.8

FeSO ₄ ^(B)	حمضي	$Fe^{+3} + 1e \rightleftharpoons Fe^{+2}$	+ 0.8
As ₂ O ₃ ^(B)	حمضي	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	+ 0.6
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	متعاد	$S_4O_6^{-2} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{-2}$	+ 0.1
Cr ²⁺ (يحضر عند المعايرة)	حمضي	$Cr^{+3} + 1e \rightleftharpoons Cr^{+2}$	- 0.4
Ti ³⁺	حمضي	$Ti^{+4} + 1e \rightleftharpoons Ti^{+3}$	+ 0.1
KI ^(B)	حمضي، متعاد، قلوي	$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^{-1}$	+ 0.6
K ₄ Fe(CN) ₆ ^(B)	حمضي	$Fe(CN)_6^{-3} + 1e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{-4}$	+ 0.4
Na ₂ C ₂ O ₄ ^(B)	حمضي ضعيف، متعاد	$2CO_2 + 2e \rightleftharpoons C_2O_4^{-2}$	- 0.5
SnCl ₂	حمضي	$Sn^{+4} + 2e \rightleftharpoons Sn^{+2}$	+ 0.1
H ₂ S	حمضي	$S + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S$	+ 0.1

A . يعتمد الجهد على pH وظروف التجربة الأخرى، B متوفر على هيئة قياسي أولي.

3. 6. 6. المختزلات الفلزية:

تتميز المختزلات الفلزية بسهولة وذلك لإمكانية إزالتها من النظام كما تستخدم في تحضير المعايير، بالإضافة إلى تنظيم حالة تأكسد النموذج، ويمكن استخدام المختزلات الفلزية أما على صورة فلزات حرة أو على صورة مملغمات مثل مملغم الخارصين (Hg-Zn) ومملغم الفضة (Hg-Ag) ومع أن استخدام كلا الصورتين متشابهة في التطبيقات العملية إلا أن المملغمات تؤدي إلى اختزال تام وتكون كمية الفلز المستخدمة اقل (أي إن عملية الاختزال أسرع) ويمكن أيضا إعادة استخدام المملغم مرات عديدة كذلك ليس من الضروري إجراء معايرت ضبط لها ، وتتلخص طريقة استخدام هذه المختزلات الفلزية ، بملاء أنبوب زجاجي بقطع صغيرة من مملغم الخارصين ، ثم تمرر العينة (تكون عادة محمضة بحمض الهيدروكلوريك أو الكبريتيك) خلال العمود بسرعة لا تتجاوز (25 مل/ دقيقة) ، يستخدم محلول حمضي لغسل المملغم ، وتخليص ما تبقى من العينة فيه ، ويجمع سائل العينة وسائل الغسيل معاً ، ثم تجرى عملية المعايرة ، ومن أهم هذه المختزلات الفلزية:

. مملغم الخارصين كعامل مختزل: يعد مملغم الخارصين عامل مختزل فعال يمكن استخدامه في تحضير محاليل لأيونات التيتانيوم الثلاثي (Ti⁺³) و الكروم الثنائي (Cr⁺²) التي تعمل بدورها كعوامل مختزلة مفيدة ، كذلك يعمل هذا المختزل على إزاحة أيونات كل من Cu و Ag من محلول العينة وذلك باختزالها إلى الصورة الفلزية من شروط استخدام هذا المختزل خلو محلول العينة من حمض النيتريك (HNO₃) ، لأن الحمض يختزل إلى (NH₂OH) ، والذي بدوره يتفاعل مع المعايير المؤكسد، كذلك يجب أن لا تحتوي العينة على

بعض المواد العضوية مثل الأخلات ، ويمكن إزاحة هذه المواد إن وجوده في العينة بتسخين العينة مع حمض الكبريتيك المركز حتى تتصاعد أبخرة الحامض وذلك قبل أن تمرر العينة خلال العامل المختزل. وتتميز كثيراً من نواتج الاختزال بالخاصين بشدة نشاطها ، أي أنها غير مستقرة مثل التيتانيوم الثلاثي Ti^{+3} والكروم الثنائي Cr^{+2} فتجميع نواتج الاختزال هذه ، أما تحت النيتروجين ، وأن تمرر في محلول يعمل كوسيط لحفظها مثل محلول الحديدك (محلول Fe^{+3}) ، فمثلاً عند تعين التيتانيوم (Ti) يمرر محلوله خلال المختزل مباشرة إلى محلول الحديدك (محلول Fe^{+3}) حيث يعمل التيتانيوم على اختزال الحديدك Fe^{+3} إلى الحديدوز Fe^{+2} بصورة متكافئة ويتم معايرة الحديدوز الناتج باستعمال عامل مؤكسد مناسب ، وحيث لا يمكن فصل التيتانيوم الثلاثي منفرداً وذلك لشدة نشاطه.

- مملغم الفضة كعامل مختزل: إن مملغم الفضة كعامل مختزل هو أقل قدرة على الاختزال من مملغم الخارصين والسبب في ذلك يرجع إلى أن الفضة تكون مغطاة بطبقة من كلوريد الفضة لهذا السبب يفضل دائماً استخدام حمض الهيدروكلوريك على حمض الكبريتيك كوسط حمضي عند استخدام مملغم الفضة ، و الجدول (6 . 3 . 12) يوضح أهم المختزلات الفلزية ونواتج تفاعلاتها

الجدول (6 . 3 . 12) المختزلات الفلزية

النواتج		الأيونات الفلزية
Ag(HCl)	Zn(H ₂ SO ₄)	
Fe^{+2}	Fe^{+2}	Fe^{+3}
لا يحدث تفاعل	Ti^{+3}	Ti^{+4}
Cr^{+3}	Cr^{+2}	$Cr_2O_7^{-2}$
Mn^{+2}	Mn^{+2}	MnO_4^{-1}
Mo^{+5}	Mo^{+3}	MoO_4^{-2}
VO^{+2}	V^{+2}	VO_3^{-1}
U^{+4}	U^{+4} , U^{+3}	UO_2^{+2}
Cu^{+1} (على صورة معقد)	Cu^0	Cu^{+2}
لا يحدث تفاعل	Ag^0	Ag^{+1}
لا يحدث تفاعل	لا يحدث تفاعل	Al^{+3}

3 . 6 . 7 . معايير مختزلة أخرى:

تعد كل من أيونات التيتانيوم الثلاثي والكروم الثنائي والقصدير الثنائي عوامل مختزلة قوية ، وبالتالي يمكن استخدامها كمواد معايرة ، ومع ذلك فمن الصعوبة بمكان استخدام هذه المواد في التطبيقات العملية وذلك للأسباب التالية:

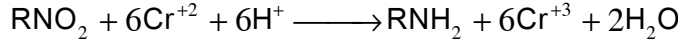
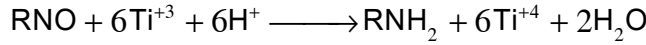
. ميلها الشديد في التفاعل مع أكسجين الهواء الجوي.

. يجب تحضيرها قبل استعمالها مباشرة.

. يتم حفظها تحت غطاء من النيتروجين.

. يجب معايرتها وضبط تركيزها من وقت إلى آخر

ولكن يمكن استخدامها لتحليل مجموعتي النيتروز والنيترو كما هو موضح في المعادلات التالية:



كما يبرز من بين هذه العوامل المختزلة محلول الحديد الثنائي (Fe^{2+}) الذي غالباً ما يستخدم كعامل مختزل ولكن ليس كمعايير، إذ من المعتاد أن تضاف كمية محددة وفائضة من محلول الحديد الثنائي إلى العامل

المؤكسد وتعابير بعد ذلك الكمية زائدة من الحديد الثنائي بمحلول قياسي لعامل مؤكسد والجدول

(13 . 3 . 6) يبين العوامل المؤكسدة التي يمكن تعيينها بهذا الأسلوب التقني.

جدول (6 . 3 . 13) تطبيقات الحديد الثنائي (الحديدوز Fe^{2+})

(التفاعل): Fe^{3+} + الناتج → زيادة Fe^{2+} + العامل المؤكسد

(المعايرة): ناتج للمعايرة + Fe^{3+} → المعايير المؤكسد + زيادة Fe^{2+}

الناتج	الأيون المقدر
Cl^{-1}	ClO_3^{-1}
NO	NO_3^{-1}
H_2O	H_2O_2
VO_2^{+2}	VO_3^{-1}
Ce^{+3}	Ce^{+4}
Mn^{+2}	MnO_4^{-1}
Cr^{+3}	CrO_7^{-2}

3 . 7 . 1 . تطبيقات عملية علي معايرات الأوكسدة و الاختزال:

جميع هذه التطبيقات العملية الممثلة في التجارب التالية سوف تتم فيها الحسابات باستخدام التركيز المولاري (مول/لتر) وعليه يجب الأخذ في الاعتبار وزن معادلة تفاعل الأوكسدة والاختزال الذي يمثل المعايرة ، لأن عملية الحسابات عند استخدام التركيز المولاري تعتمد على النسب المولية (يعتمد على عدد المولات بالنسبة للمواد المؤكسدة والمواد المختزلة)

التجربة (1)

تقدير مولارية وتركيز برمنجانات البوتاسيوم (KMnO_4) عن طريق معايرتها بمحلول قياسي من أوكزالات

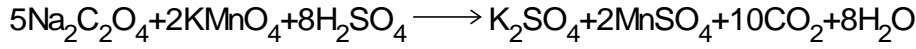
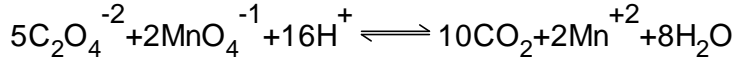
الصوديوم ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) تركيزه 0.05M

الهدف من التجربة:

حساب التركيز المولاري والتركيز بالوحدات المختلفة لبرمنجانات البوتاسيوم عند معايرتها بمحلول قياسي من اكزالات الصوديوم القياسية (0.05M) وتجري هذه التجربة لضبط عيارية محلول برمنجات البوتاسيوم لأنها

مادة قياسية ثانوية

معادلة التفاعل:



. المواد والأدوات المطلوبة:

. محلول قياسي لأكزالات الصوديوم (0.05M)

. محلول برمنجانات البوتاسيوم مجهول التركيز.

يحضر بإذابة (7.902 جم تقريباً من برمنجانات البوتاسيوم) في 1 لتر ماء خالي من الأيونات ويسخن المحلول لمدة نصف ساعة بدرجة أقل من درجة الغليان ثم يرشح المحلول على صوف زجاجي ثم ينقل الراشح إلى زجاجة بنية اللون وتخزن في مكان مظلم (حتى لا يتم اختزالها إلى ثاني أكسيد المنجنيز).

. محلول حمض الكبريتيك (2 M)

. الدليل (لايوجد دليل في هذه المعايرة لان البرمنجانات دليل ذاتي)

. السحاحة . دورق مخروطي . الماصة قياسية . كأس سعة 400 مل . حامل السحاحة . ساق زجاجية . سخان

كهربائي . دورق قياسي سعة 1000 مل

خطوات التجربة:

حضر محلول قياسي (0.05 M) من اكزالات الصوديوم النقية

- ويتم تحضيرها بإذابة (6.7 جم) من ملح اكزالات الصوديوم ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) في 1 لتر ماء خالي من

الأيونات وبواسطة الماصة القياسية خذ 50 مل من المحلول القياسي من اكزالات الصوديوم في دورق

مخروطي ثم أضف إليه 15 مل من حمض الكبريتيك (H_2SO_4 2M)

- بعد تنظيف السحاحة بالماء المقطر تنظف بقليل من محلول البرمنجانات المجهولة التركيز ثم إملاء

السحاحة بمحلول البرمنجانات وأضبط المحلول على صفر التدريج وتأكد من عدم وجود فقاعات هوائية

وتأكد من امتلاء الجزء السفلي تحت الصنبور .

. سخن محلول الاكزالات في الدورق المخروطي حتى درجة (60°C) (إلى قرب الغليان) .

. ابدأ عملية المعايرة بتقطيع محلول برمنجانات البوتاسيوم قطرة قطرة على محلول اكزالات الصوديوم الساخن

واستمر في عملية المعايرة حتى يصبح لون المحلول بنفسجي محمر (وردياً قاتماً) ورج المحلول جيداً حتى

تبات اللون وإذا تم وزال اللون من المحلول إلى درجة (60°C) ثم أستمر في تقطيع محلول البرمنجانات مع

الرج حتى الحصول على اللون بنفسجي محمر فاتح لا يزول بالرج وسجل الحجم المستهلك من البرمنجانات

.
- أعد عملية المعايرة ثلاثة مرات ثم أحسب متوسط الحجم بالنسبة لبرمنجانات البوتاسيوم المستهلك من السحاحة

ملاحظة: عند تكون راسب بني أثناء عملية المعايرة فإن ذلك يدل على أن المحلول الموجود في دورق المخروطي بارد أو كمية حمض الكبريتيك المضافة غير كافية وللتغلب على ذلك يتم تسخين المحلول مرة أخرى أو إضافة مزيد من الحمض ثم تستمر في عملية المعايرة .
الحسابات:

من معادلة التفاعل الموزونة نجد أن $2\text{mol KMnO}_4 \equiv 5\text{mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
عدد مللي مولات البرمنجانات = عدد مللي مولات الاكزالات

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

ولكي يتم تكافؤ عدد مللي مولات..... يتم ضرب عدد مللي مولات البرمنجانات $5 \times (M_1 \times V_1)$

..... وعدد مللي مولات الاكزالات $2 \times (M_2 \times V_2)$

$$5 \times (M_1 \times V_1)_{\text{KMnO}_4} = 2 \times (M_2 \times V_2)_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

ثم نعوض بالقيم في المعادلة

$$5(M_1 \times V_1)_{\text{KMnO}_4} = 2(0.05 \times 50)_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$\therefore M_{\text{KMnO}_4} = \frac{2(0.05 \times 50)}{5 \times (V_1)} = \text{mol/L}$$

حيث V_1 متوسط حجم برمنجانات البوتاسيوم من السحاحة بعد المعايرة بعد حساب المولارية يتم حساب التركيز بالوحدات المختلفة حسب المطلوب.

التجربة (2)

تقدير مولارية وتركيز ثاني كرومات البوتاسيوم ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) كعامل مؤكسد بمعايرته مع محلول قياسي من كبريتات الحديدوز والأمونيوم تركيزه $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.025M)
الهدف من التجربة:

إيجاد مولارية والتركيز بالوحدات المختلفة لمحلول مجهول من ثاني كرومات البوتاسيوم ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) عن طريق معايرات الأكسدة والاختزال بواسطة محلول قياسي من كبريتات الحديدوز والأمونيوم .
المواد والأدوات المطلوبة:

. محلول مجهول التركيز من ($K_2Cr_2O_7$)

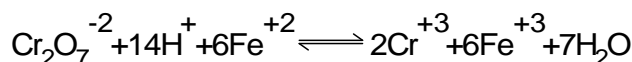
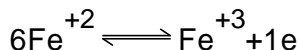
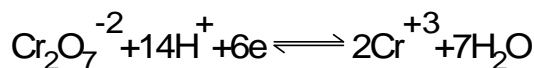
. محلول قياسي من كبريتات الحديدوز والأمونيوم (0.025 M مول / لتر)

. دليل ثنائي فنيل أمين . يحضر بإذابة 1 جم في 100 مل حمض كبريتيك مركز

. خليط من حمضي الكبريتيك والفسفوريك المركزين بنسبة (1:1)

. سحاحة حامل السحاحة - ماصة قياسية - ورق مخروطي - كأس سعة 400 مل . ساق زجاجية

معادلة التفاعل:



خطوات التجربة:

. نطف أدوات التجربة بالماء المقطر جيداً وبقليل من المحاليل المستخدمة.

. بعد تنطف السحاحة بقليل من محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم المستعمل في المعايرة ، أملأ السحاحة

حتى علامة الصفر التأكد من عدم وجود فقاعات هواء اخلها وأمتلاء الجزء ماتحت الصنبور .

. خذ بالماصة 25 مل من محلول كبريتات الحديدوز والأمونيوم القياسي 0.025M في ورق المعايرة، ثم

أضف إلى الدورق 10 مل من خليط حمض الكبريتيك والفسفوريك (حيث يعمل هذا الخليط على وضوح لون

الدليل عند نقطة نهاية التفاعل).

. أضف إلى الدورق قطرتين من دليل ثنائي فنيل أمين.

. أبدأ عملية المعايرة بتقطيع محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم من السحاحة قطرة ، قطرة مع الرج على

محلول كبريتات الحديدوز والأمونيوم واستمر في المعايرة حتى يتغير لون المحلول في الدورق القياسي إلى

اللون الأرجواني أي حتي الوصول إلى نقطة التكافؤ . وسجل الحجم المستهلك من السحاحة (Vml)

. كرر الخطوات السابقة ثلاث مرات ثم أحسب متوسط الحجم المستهلك من السحاحة .

الحسابات:

من معادلة التفاعل الموزونة نجد أن..... $1 \text{ mol } (K_2Cr_2O_7) \equiv 6 \text{ mol } (Fe^{+2})$

$$M_1 \times V(K_2Cr_2O_7) = M_2 \times V_2 (Fe^{+2})$$

$$6(M_1 \times V_1) = 1(M_2 \times V_2)$$

ثم نعوض بالقيم في المعادلة :

$$6 (M_1 \times V_1)_{(K_2Cr_2O_7)} = (0.025 \times 25)_{(Fe^{+2})}$$

$$\therefore M_{1(K_2Cr_2O_7)} = \frac{0.025 \times 25}{6 (V_1)} = \text{mol/L}$$

حيث (V_1) متوسط حجم ثنائي كرومات البوتاسيوم المستهلك من السحاحة بعد حساب المولارية يتم حساب

التركيز بالمول/100مل و التركيز بالملجرام /1مل و التركيز بالمول/0.5ترو التركيز بالملجرام/20مل

التجربة (3)

تحليل عينة من خام الحديد تقدير النسبة المئوية و كمية الحديد في هذه العينة باستخدام محلول قياسي من ثنائي كرومات البوتاسيوم (0.025 مول/لتر) .

. الهدف من التجربة:

تعين مولارية وتركيز الحديد في خاماته أو في محلول عينة ما تحوي الحديد وذلك عن طريق المعايرة باستخدام محلول قياسي من ثاني كرومات البوتاسيوم (0.025 مول/ لتر)، تحتوي خامات الحديد بصورة عامة على أشكال عديدة من الحديد بعضها يحتوي على ($FeSiO_3$ & FeS & $FeCO_3$ & Fe_3O_4 &) Fe_2O_3 & FeO) وهي على التوالي أكسيد الحديدوز، أكسيد الحديد، أكسيد الحديد المغناطيسي، كربونات الحديدوز، كبريتيد الحديد ، سلكات الحديدوز وعند تحليل عينة من خام الحديد تتم عملية التحليل كالاتي:

. يتم إذابة خام الحديد .

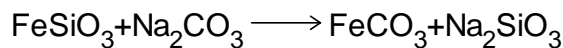
. اختزال الحديد إلى حديدوز وذلك باستخدام عامل مختزل .

. يتم التخلص من زيادة العامل المختزل .

. تجري عملية المعايرة مع المحلول القياسي المستخدم .

. المواد والأدوات المطلوبة

. محلول خام الحديد يتم تجهيزه بسحق الخام إلى مسحوق ناعم كما يجب حرقه في بوتقة حرق لمدة عشرة دقائق وذلك للتخلص من المواد العضوية ، ثم يذاب مسحوق الخام في حمض الهيدروكلوريك (HCl) ويزداد سهولة الذوبان بإضافة قليل من كلوريد القصديروز، ثم يرشح المحلول نظراً لوجود بعض السليكات غير الذائبة التي يتم صهرها بعد الترشيح مع كربونات الصوديوم ليتكون ناتج له قابلية الذوبان في الحمض كما في المعادلة الآتية:



. حمض الهيدروكلوريك (1:1)

- محلول كلوريد القصديروز الذي يحضر بإذابة 15جم من $(SnCl_2 \cdot 2H_2O)$ في 100مل من حمض الهيدروكلوريك .

. محلول كلوريد الزئبق المشبع

. حمض الكبريتيك المخفف (1 : 5)

. حمض الفوسفوريك (85%)

. محلول قياسي من ثنائي كرومات البوتاسيوم (0.025 مول/لتر)

. محلول دليل ثنائي فينيل الأمين الذي يحضر بإذابة 1جم من الدليل في 100مل حمض الكبريتيك المركز

. خطوات التجربة:

تجهيز محلول العينة المجهولة من خام الحديد ويتم ذلك كالآتي:

. سخن (3 جم) من خام الحديد لمدة ساعة عند درجة حرارة 110°C ثم برده في مجفف ، ثم زن بدقة وزنه مقداره (0.35 جم) من الخام المجفف وأنقله إلى كأس سعة 400 مل ، ثم أضف إليه 30 مل حمض الهيدروكلوريك (1:1) ثم غطي الكأس بزجاجة ساعة وسخن محتويات الكأس إلى قرب درجة الغليان لمدة تتراوح ما بين (45 – 60 دقيقة) . ثم اتركه لمدة نصف ساعة على صفيحة ساخنة (سخان كهربائي على أقل درجة حرارة) حتى يذوب كل الخام الموجود في الكأس (أي حتى تختفي كل المادة الداكنة وتتحول إلى مادة صلبة عديمة اللون)

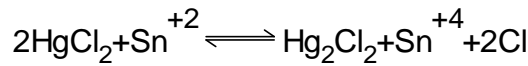
. رشح محتويات الكأس وأغسل قعر زجاجة الساعة بالماء المقطر داخل قمع على الدورق القياسي ثم أغسل القمع وأكمل الحجم إلى 250 مل بالماء المقطر حتى العلامة ورج المحلول للتجانس.

. خذ 50 مل من محلول خام السابق التحضير في دورق مخروطي سعة 400 مل ثم أضف إليه 5 مل من حمض الهيدروكلوريك المركز ثم سخن إلى قرب درجة الغليان.

. بواسطة قطارة أضف قطرات متعاقبة من كلوريد القصديروز الحديث التحضير الذي يعمل على اختزال كل أيونات الحديد في عينة الخام إلى أيون حديدوز (أي حتى يختفي لون أيون الحديد المصفر) ثم أضف زيادة قطرة أو قطرتين من كلوريد القصديروز .

. برد المحلول باستخدام ماء الصنبور ، وأضف بسرعة 10 مل من محلول كلوريد الزئبقيك المشبع مع ملاحظة أن هذا المحلول (سام جداً) لهذا يضاف من أسطوانة مرجة أو بواسطة ماصة آلية ولا يتم إضافته بالماصة العادية لأي سبب .

يجب ملاحظة تكون راسب أبيض حيري بكميات صغيرة عند إضافة كلوريد الزئبقوز المشبع وهذا الراسب هو ناتج التفاعل التالي:



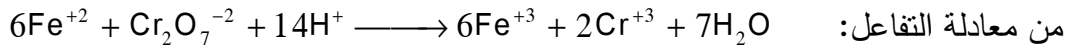
وإذا حدث ولم يتكون راسب رمادي أو أسود فيجب إهمال هذا المحلول وحده والبدء بالعمل على محلول جديد.

. أضف إلى الدورق المخروطي (200 مل) ماء مقطرو (10 مل) حمض الكبريتيك مخفف (1:5) و (5 مل) من حمض الفوسفوريك المركز، حيث يعمل حمض الفوسفوريك وحمض الكبريتيك على وضوح لون الدليل عند نقطة التكافؤ.

. أضف 6 قطرات من دليل ثنائي فينيل الأمين

. إبدأ عملية المعايرة بتقسيط محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم القياسي (0.025) قطرة قطرة مع الرج المستمر حتى يتغير لون المحلول عند نقطة التكافؤ إلى اللون البنفسجي المزرق وسجل الحجم المستهلك من السحاحة من $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ، كرر التجربة ثلاثة مرات ثم أحسب متوسط الحجم المستهلك.

الحسابات:



$$6\text{mol}(\text{Fe}) \equiv 1\text{mol}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

$$M_1 \times V_1(\text{Fe}) = M_2 \times V_2(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

$$1(M_1 \times V_1)(\text{Fe}) = 6(M_2 \times V_2)(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

$$1(M_1 \times V_1)_{(\text{Fe})} = 6(M_2 \times V_2)_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}$$

$$\therefore M_{1(\text{Fe})} = \frac{6(M_2 \times V_2)_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}}{V_1} = \text{mol/L}$$

بعد حساب المولارية يتم حساب التركيز بالمللي مول / 10 مل & بالمليجرام / 0.1 لتر

$$C_{(\text{mmol}/10\text{ml})} = \frac{M_{(\text{mol}/\text{L})} \times 10^3}{100} = \text{mmol}/10\text{ml}$$

$$C_{(\text{mg}/0.1\text{L})} = \frac{M_{(\text{mol}/\text{L})} \times \text{MOI.Wt}_{(\text{g}/\text{mol})} \times 10^3}{10}$$

حساب النسبة المئوية للحديد في عينة الخام المدروسة

عدد مللي مولات الحديد = عدد مللي مولات ثاني كرومات البوتاسيوم

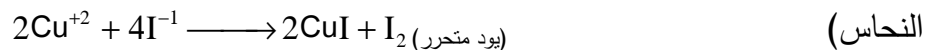
$$6(M_1 \times V_1)_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} = \frac{\text{Wt}_g}{\text{MOI.Wt}}(\text{Fe})$$

$$\% \text{Fe} = \frac{\text{Wt}_g(\text{Fe})}{\text{Wt}_g(\text{sempel})} \times 100$$

التجربة (4)

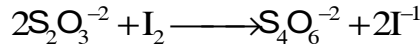
تقدير النحاس في أحد أملاحه الذائبة بطريقة المعايرات اليودية (بأستخدام محلول 10% من يوديد البوتاسيوم).

الهدف من التجربة: تعيين مولارية وتركيز أيون النحاس في محلول إحدى أملاحه الذائبة مثل (كبريتات



يتفاعل كاتيون النحاس الثنائي (II) مع أنيون اليوديد طبقاً للمعادلة السابقة حيث يتكون راسب أبيض من يوديد النحاس ، وهذا الراسب لس له أي تأثير على معايرة اليود المتحرر من التفاعل السابق والذي تتم معايرته بواسطة محلول قياسي من ثايوكبريتات الصوديوم $0.05\text{M} (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ ويتم التفاعل بين

اليود المتحرر وثايوكبريتات الصوديوم وفقاً للمعادلة الآتية



ويستخدم دليل النشا كدليل في هذه المعايرة حيث يكون اليود مترابك أزرق مع دليل النشا ويزول هذا اللون عند نقطة نهاية التفاعل (نقطة التكافؤ)

أم أملاح النحاسيك تتفاعل مع يوديد البوتاسيوم حيث يترسب يوديد النحاسيك أولاً ويتحلل مباشرة إلى يوديد النحاسوز (CuI) وهو عبارة عن راسب أبيض ويود 2 حيث يدوب اليود في زيادة محلول يوديد البوتاسيوم ملوناً المحلول باللون البني المحمر ويعاير اليود المتحرر بواسطة محلول قياسي من ثايوكبريتات الصوديوم (Na₂S₂O₃.5H₂O) وهذه المعايرة هي معايرة يودية غير مباشرة .
المواد والأدوات المطلوبة:

. محلول كبريتات نحاس مجهولة التركيز

. محلول 10% من يوديد البوتاسيوم ، ويحضر بإذابة 10جم من ملح يوديد البوتاسيوم في 100مل ماء مقطر

. ثايوسيانات البوتاسيوم أو ثايوسيانات الأمونيوم (5%)

. حمض الكبريتيك أو حمض الهيدروكلوريك (5 N)

. يودات البوتاسيوم KIO₃ قياسي (0.05 M) تستخدم لضبط مولارية محلول ثايوكبريتات الصوديوم القياسي

. محلول ثايوكبريتات الصوديوم القياسي (0.05 M) ويتم ضبط مولاريتها عن طريق معايرتها بواسطة يودات

البوتاسيوم المضاف إليها محلول يوديد البوتاسيوم (15مل) ليحرر (3I₂) ثلاثة جزيئات من اليود الذي

يعاير بواسطة ثايوكبريتات الصوديوم ويتم حساب مولارية الثايوكبريتات لضبط مولاريتها

. الدليل (محلول النشا) الذي يحضر بمزج (2جم) من النشا القابل للذوبان و 10 جم من يوديد الزئبق مع

قليل من الماء المقطر ثم أضف العالق ببطئ إلى لتر من الماء المقطر المغلي ويتم استعماله كل (5 مل

من محلول النشا لكل 100مل من محلول العينة)

. السحاحة . حامل السحاحة . ماصة قياسية . دورق المعايرة . كأس زجاجية سعة 400مل . ساق زجاجية .

سخان كهربائي

. خطوات التجربة:

. إملأ السحاحة بمحلول ثايوكبريتات الصوديوم القياسي حتى صفر التدرج مع ملاحظة عدم وجود فقاعات

هواء والتأكد من امتلاء الجزء ما تحت الصنبور .

. أنقل بالماصة 50 مل من محلول كبريتات النحاس المجهول التركيز إلى دورق مخروطي سعة 250 مل ثم

أضف إلى الدورق 2 مل من حمض الكبريتيك والهيدروكلوريك (5N)

. أضف إلى الدورق المخروطي (15 مل من محلول يوديد البوتاسيوم 10% ولاحظ ماذا يحدث للمحلول)

. إبدء عملية المعايرة لليود المتحرر في الدورق المخروطي بواسطة محلول الثايوكبريتات القياسي بتنقيط

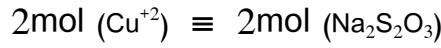
المحلول من السحاحة قطرة قطرة مع الرج واستمر في عملية المعايرة حتى يصبح لون المحلول أصفر

شاحب.

- اصف إلى الدورق (5مل من محلول النشا) و10مل من محلول تاسوسيانات البوتاسيوم أو ثايوسيانات الامونيوم ورج الدورق جيداً لكي يتمزج الخليط واستمر في عملية المعايرة بالاستمرار في تنقيط محلول الثايوكبريتات من السحاحة قطرة ، قطرة مع الرج حتى يزول اللون الأزرق ويصبح لون المحلول شفاف ولولن الراسب أبيض

الحسابات:

من معادلات التفاعل السابقة الذكر نجد أن:



$$2(M_1 \times V_1)_{(\text{Cu}^{+2})} = 2(M_2 \times V_2)_{(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}$$

بما أن عدد المولات متساوية بالنسبة لمواد الأكسدة والاختزال فتصبح الحسابات كالآتي:

$$M_1 \times V_1(\text{Cu}^{+2}) = M_2 \times V_2 (\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3)$$

$$M_{1(\text{Cu}^{+2})} = \frac{M_2 \times V_2(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{V_1} = \text{mol/L}$$

$$\therefore M_{1(\text{Cu}^{+2})} = \frac{0.05 \times V_2}{50} \text{ mol/L}$$

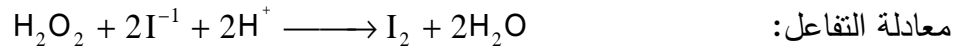
ومنها يمكن حساب تركيز النحاس بالوحدات المختلفة حسب المطلوب

التجربة رقم (5)

تعيين كمية فوق أكسيد الهيدروجين في عينة تجارية

. الهدف من التجربة:

تقدير مولارية فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2) وحساب التركيز بالوحدات المختلفة وذلك عند معايرتها بواسطة المعايرات اليودية باستخدام محلول 10 % من محلول يوديد البوتاسيوم الذي يعمل على تحرير اليود (I_2) المستخدم في المعايرة .



يتفاعل فوق أكسيد الهيدروجين مع أنيون اليوديد في وسط حمضي طبقاً للمعادلة السابقة ولكن هذا التفاعل بطيء نسبياً ولكن تزداد سرعته بزيادة تركيز الحمضي ولكن يمكن ان يصبح هذا التفاعل لحظياً وذلك عند

إضافة 3 قطرات من محلول موليبيدات الأمونيوم ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$) تركيزه 20%

ولكن محلول موليبيدات الأمونيوم يساعد على أكسدة حمض الهيدرويوديك (HI) بأكسجين الهواء الجوي مما يضطر لإجراء المعايرة في هذه الحالة في جو خامل من ثاني أكسيد الكربون (CO_2) أو غاز النيتروجين

(N₂) وتتميز الطرق اليودية عن البرمنجانات البوتاسيوم بأنها لا تتأثر إلى حد ما بالمواد التي تسبب استقرار فوق أكسيد الهيدروجين (وهي المواد التي تضاف إلى التحضيرات التجارية والمواد الحافظة) مثل حمض البوريك (H₃BO₃) وحمض السلسليك والجليسرول مما يجعل المعايرة بالبرمنجانات قليلة الدقة وكثير الأخطاء

. الأدوات والمواد المطلوبة:

. محلول فوق أكسيد الهيدروجين التجاري.

. محلول 10% محلول يوديد البوتاسيوم.

. محلول حمض الكبريتيك (2 N).

. محلول ثيوكبريتات الصوديوم القياسي (0.05 M).

. دليل النشأ

. محلول مولبيدات الأمونيوم ((NH₄)₂Mo₄) تركيزه (3%)

. السحاحة . حامل السحاحة . ماصة قياسية . دورق المعايرة . كأس زجاجية سعة 400 مل .

ساق زجاجية

. خطوات التجربة:

- خذ 25 مل بالماصة من محلول فوق أكسيد الهيدروجين التجاري المخفف بأخذ 15 مل من المحلول الأصلي في 250 مل ماء مقطر في دورق المعايرة.

. أضف إلى الدورق المخروطي 10 مل من حمض الكبريتيك (2N) ورج الدورق جيداً

- أضف إلى الدورق المخروطي 10 مل من محلول يوديد البوتاسيوم 10% ورج المحلول جيداً، ثم اترك المحلول لفترة 15 دقيقة وهو مغطى، ويمكن بدلاً من الانتظار لمدة 15 دقيقة يمكن إضافة 3 قطرات من محلول مولبيدات الأمونيوم (3%) في هذه الحالة لا يتم الانتظار بل تتم المعايرة مباشرة ويمكن الحصول على نتائج أفضل عند إضافة بعض مكعبات صغيرة من الثلج الجاف قبل إضافة مولبيدات الأمونيوم .

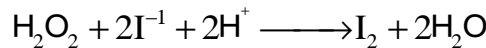
. إملأ السحاحة بمحلول نيوكبريتات الصوديوم القياسية (0.05 M) بعد تنظيفها جيداً بالماء المقطر .

. إيدء عملية المعايرة لليود المتحرر بمحلول النيوكبريتات القياسي وعندما يخف لون اليود أضف 5 مل من محلول النشأ وأكمل المعايرة إلى أن يتحول لون المحلول من الأزرق إلى عديم اللون (الشفاف) ، وسجل الحجم المستهلك من السحاحة

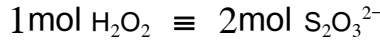
. كرر التجربة ثلاثة مرات وسجل الحجم في كل مرة ثم خذ متوسط القراءات .

الحسابات:

من معادلة تفاعل فوق أكسيد الهيدروجين مع أيون اليوديد نجد أنه يحرر مول واحد من اليود



ومن المعادلات 1 & 2 نجد أن:



$$M_1 \times V_1(\text{H}_2\text{O}_2) = M_2 \times V_2(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

$$2(M_1 \times V_1)(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 M_2 \times V_2 (\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

$$M_{1(\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{(M_2 \times V_2)_{(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}}{2(V_1)} = \text{mol/L}$$

حساب التركيز بالميكرومول/مل

$$C_{(\mu\text{mol}/1\text{ml})} = \frac{\text{mol/L} \times 10^3}{1000} = \mu\text{mol/ml}$$

حساب التركيز بالملي جرام / 5 مل

$$C_{(\text{mg}/5\text{ml})} = \frac{\text{mol/L} \times \text{Mol.Wt} \times 10^3}{200} = \text{mg}/5\text{ml}$$

تجربة (6)

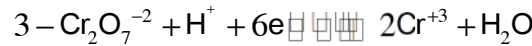
تحليل خليط من ايونات الحديدوز Fe^{+2} والحديديك Fe^3 باستخدام محلول قياسي من ثاني كرومات البوتاسيوم 0.05 مول/لتر

تعتمد فكرة هذه التجربة على تقدير ايون الحديدوز بمعايرة مباشرة باستخدام محلول ثاني كرومات البوتاسيوم في وجود حمض الهيدروكلوريك المخفف + 1مل من حمض الفوسفوريك المركز في وجود ثنائي فينيل أمين ، تم يختزل ايون الحديديك بواسطة الهيدروجين النشط الناتج من ذوبان قطع الزنك في حمض الهيدروكلوريك ويتم بذلك تقدير الحديد الكلي (الحديدوز الموجود أصلا في العينة + الحديدوز الناتج من عملية اختزال الحديديك)

. الهدف من التجربة:

تقدير مولارية وتركيز ايونات الحديد الثنائي والثلاثي في عينة ما عن طريق المعايرة باستخدام محلول قياسي من ثاني كرومات البوتاسيوم 0.05 مول/لتر

معادلات التفاعل:



. الأدوات والمواد المطلوبة للتجربة:

. محلول عينة تحتوي على الحديد الثنائي والحديد الثلاثي

. محلول قياسي من ثاني كرومات البوتاسيوم قياسي 0.05 مول/لتر

. دليل ثنائي فينيل امين

. محلول حمض HCl مخفف

. محلول حمض H_3PO_4 مركز

. سحاحة . ماصة قياسية . دورق مخروطي . كأس سعة 400 مل . حامل سحاحة . ساق زجاجية . خطوات التجربة

نظف أدوات التجربة جيدا بالماء العادي ثم الماء المقطر ثم املاً السحاحة بمحلول القياسي مع التأكد من عدم وجود فقاعات هواء وامتلاء الجزء ما تحت لصنبور واضبط لحجم على صفر التدرج . خذ 25 مل من محلول عينة الحديد المجهولة في دورق المعايرة ثم أضف إليه 10 مل من محلول HCl المخفف + 1 مل من حمض H_3PO_4 المركز . ثم أضف قطرات من دليل ثنائي فينيل أمين

. أبدأ عملية المعايرة بتقريب محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم القياسي قطرة قطرة مع الرج على محلول العينة واستمر في عملية التقطير حتى يتغير لون المحلول إلى اللون البنفسجي وكرر هذه الخطوة ثلاثة مرات ثم خذ متوسط الحجم من ثاني كرومات البوتاسيوم القياسي وليكن V_1

. خذ 25 مل من محلول عينة الحديد المجهولة في دورق المعايرة ثم أضف إليه 20 مل من HCl مخفف + قطع من الزنك ويتم أداية قطع الزنك ثم يضاف 1 مل من حمض H_3PO_4 المركز ثم أضف بعد ذلك قطرات من دليل ثنائي كرومات البوتاسيوم القياسي قطرة قطرة مع الرج على محلول العينة حتى يتغير لون المحلول إلى اللون البنفسجي كرر عملية المعايرة ثلاثة مرات ثم حد متوسط الحجم من ثاني كرومات البوتاسيوم القياسي وليكن V_2

الحسابات:

$V_1 \equiv Fe^{+2}$ (الحديدوز) الذي يكافئ الحديد الثنائي $K_2Cr_2O_7$ تمثل حجم V_1

$$\therefore 6 \text{ mol } (Fe^{+2}) \equiv 1 \text{ mol } (Cr_2O_7^{-2})$$

$$\therefore 1 (M_1 \times V_1)_{(Fe^{+2})} = 6 (M_2 \times V_2)_{(Cr_2O_7^{-2})}$$

$$\therefore M_1 = \frac{6 (M_2 \times V_2)}{25} = \text{mol/L}$$

$V_2 - V_1 \equiv Fe^{+3}$ (الحديديك) الذي يكافئ الحديد الثلاثي $K_2Cr_2O_7$ تمثل حجم $V_2 - V_1$

$$6 \text{ mol } (Fe^{+3}) \equiv 1 \text{ mol } (Cr_2O_7^{-2})$$

$$1 (M_1 \times V_1)_{(Fe^{+3})} = 6 (M_2 \times V_2)_{(Cr_2O_7^{-2})}$$

$$M_1 = \frac{6 (M_2 \times V_2)}{25} = \text{mol/L}$$

حساب تركيز الحديد الثنائي والثلاثي (الحديد الكلي)

$$C \text{ mg/L} = M_{(\text{mol/L})} \times 55.85 \times 10^3 = \text{mg/L}$$

تجربة (7)

تقدير مولارية وتركيز ثايوكبريتات الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ باستخدام محلول قياسي من يودات البوتاسيوم KIO_3 0.02 مول/لتر تعتمد فكرة هذه التجربة على عملية أكسدة الثايوكبريتات بواسطة اليود المتحرر من تفاعل يوديد البوتاسيوم مع يودات البوتاسيوم في وسط حمض



حيث يتحرر من هذا التفاعل 3 مول من اليود ثم يتم اختزال اليود المتحرر بواسطة محلول الثيوكبريتات



. الأدوات والمواد المطلوبة

. محلول قياسي من يودات البوتاسيوم KIO_3 تركيزه 0.02 مول/لتر

. عينة مجهولة من محلول ثايوكبريتات الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

. محلول 10% من يوديد البوتاسيوم او ملح يوديد البوتاسيوم.

. محلول حمض الهيدروكلوريك المخفف 2مول/لتر.

. دليل النشأ.

. السحاحة . حامل السحاحة . ماصة قياس حسب الحجم المطلوب . كأس سعة 400 مل . دورق مخروطي

250 مل . ساق زجاجية

. خطوات التجربة

. نظف أدوات التجربة جيدا بالماء العادي ثم الماء المقطر.

. أملا السحاحة بمحلول ثايوكبريتات الصوديوم واضبط الحجم على صفرا التدرج مع التأكد من عدم وجود فقاعات هواء وامتلاً الجزء ما تحت الصنبور.

. خذ بواسطة الماصة القياسية 25 مل من محلول يودات البوتاسيوم في الدوق المخروطي ثم اضع اليه 10 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك المخفف (1جم) من يوديد البوتاسيوم ورج المحلول جيداً.

. أبدأ عملية المعايرة بتقطيع محلول الثايوكبريتات من السحاحة قطرة قطرة مع الرج المستمر حتى يصبح لون المحلول اصفر (يتحول من اللون النبي المحمر إلي اللون الأصفر).

. يضاف دليل النشأ قطرات ولاحظ ظهور اللون الأزرق ثم استمر في عملية المعايرة حتى يختفي اللون الأزرق تماماً ويصبح المحلول عديم اللون.

. سجل الحجم المستهلك اعد التجربة ثلاثة مرات ثم خذ متوسط الحجم الثلاثة وليكن X مل من الثايوكبريتات

. الحسابات:

من معادلات التفاعل نجد أن..... $1\text{mol}_{(\text{I}_2)} \equiv 2\text{mol}_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$

ومن تفاعل يودات البوتاسيوم مع يوديد البوتاسيوم نجد ان يتحرر 3 مول يود



$$1\text{mol}_{(I_2)} \equiv 6\text{mol}_{(Na_2S_2O_3)}$$

$$6(M_1 \times V_1) = 1(M_2 \times V_2)$$

$$\therefore 6(0.02 \times 25) = (M_2 \times V_2)$$

$$\therefore M_2 = \frac{6(0.02 \times 25)}{V_2} = \text{MOI/L}$$

$$C_{\text{mg/1ml}} = \frac{M \times \text{Mol.Wt} \times 10^3}{10^3} = \text{mg/1ml}$$

تجربة (8)

تعين تركيز أيون الكالسيوم في خام الحجر الجيري .
الهدف من التجربة:

يعتبر تعين الكالسيوم في خام الحجر الجيري من التطبيقات الهامة لمعايير الأكسدة والاختزال الغير مباشرة، بأستخدام محلول قياسي من برمنجانات البوتاسيوم .
الأدوات والمواد المطلوبة للتجربة:

. صخور من خام الحجر الجيري

. حمض الهيدروكلوريك المركز

. حمض كبريتيك مركز

. حمض كبريتيك (6M)

. السحاحة . حامل السحاحة . ماصة قياسية . دورق المعايرة . دورق قياسي سعة 100مل، و250مل . سخان

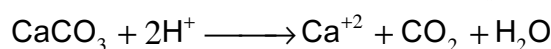
كهربائي . كأس زجاجية سعة 400مل . ساق زجاجية . ورق ترشيح . قمع ترشيح . هاون

. خطوات التجربة:

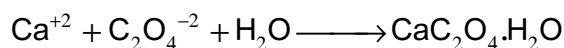
. بواسطة الميزان الحساس خذ وزنة معينة من خام الحجر الجيري ثم أسحقها جيداً في الهاون

. أنقل العينة ألي الكأس الزجاجية ثم دوبها في حمض الهيدروكلوريك المركز مع التسخين، فيعمل الحمض

علي تحويل كل أيونات الكالسيوم ألي كلوريد كالسيوم



. يرسب كل الكالسيوم علي هيئة أكزالات كالسيوم



. يتم ترشيح الراسب ويغسل جيداً بواسطة محلول مخفف من أكزالات الامونيوم

. يذاب الراسب في حمض الكبريتيك المركز فيتحول راسب أكزالات كالسيوم ألي حمض الاكزاليك



. تجرى عملية معايرة لحجم معين من الحمض الناتج بواسطة محلول قياسي من برمنجانات البوتاسيوم في

وسط حمض

. يتم تقدير كمية الكاسيوم وتركيزه في عينة الخام علي صورة حمض الاكزاليك

. أمثلة محلولة:

مثال 1. أخذ 1مل من محلول عينة من ثاني كرومات البوتاسيوم وخففت في 50مل ماء مقطر ثم تمت معايرة 25 مل من محلول العينة المخففة بواسطة محلول قياسي من ثايوكبريتات الصوديوم تركيزه 0.05 مول/لتر ولقد وجد ان الحجم اللازم من ثايوكبريتات الصوديوم للوصول إلي نقطة نهاية المعايرة يساوي 15 مل احسب الأتي:

1 . مولارية ثاني كرومات البوتاسيوم المخففة.

2 . مولارية محلول العينة من ثاني كرومات البوتاسيوم

3 . احسب حجم ثايوكبريتات الصوديوم الذي يعادل 50مل من محلول ثاني كرومات البوتاسيوم المخففة
الحل:



من معادلة التفاعل الموزنة: 1مول من ثاني كرومات البوتاسيوم \equiv 6 مول من ثايو كبريتات الصوديوم.

$$1(M_1 \times V_1)_{(\text{S}_2\text{O}_3^{-2})} \equiv 6(M_2 \times V_2)_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2})}$$

$$\therefore 1(0.05 \times 15) = 6(M_2 \times 25)$$

$$\therefore M_2 = \frac{0.05 \times 15}{6 \times 25} = 0.005 \text{ mol / L}$$

مولارية محلول ثاني كرومات البوتاسيوم 0.005مول/لتر

حساب مولارية العينة من ثاني كرومات البوتاسيوم

$$\text{معامل التخفيف} = \frac{50}{1} = 50$$

∴ المولارية = 0.05 = معامل التخفيف = 50 × 0.05 = 0.25 مول/لتر

حساب حجم الثايوكبريتات الصوديوم

$$1(M_1 \times V_1)_{(\text{S}_2\text{O}_3^{-2})} = 6(M_2 \times V_2)_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2})}$$

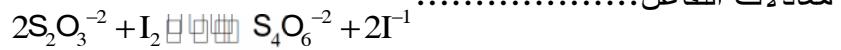
$$1(0.05 \times V_1)\text{S}_2\text{O}_3^{-2} = 6(0.005 \times 50)$$

$$V_{1(\text{S}_2\text{O}_3^{-2})} = \frac{6(0.005 \times 50)}{0.05} = 30 \text{ ml}$$

مثال 2 . أذيت عينة من خام النحاس وزنها 0.952جم في خليط من حمض (HNO₃ + HCl) المركز ثم خفف المحلول في حجم 25 مل ماء مقطر وتمت معايرة اليود المتحرر (I₂) بواسطة محلول قياسي من Na₂S₂O₃ تركيزه 0.065 مول/لتر وتطلبت المعايرة حجم مقداره 30.50 مل من محلول Na₂S₂O₃ للوصول الي نقطة نهاية التفاعل ،أحسب النسبة المئوية للنحاس في العينة علما بان الوزن الجزئي للنحاس

63.5جم

الحل



من معادلات التفاعل نجد ان 2 مول من النحاس تكافئ 2 مول من الثايوكبريتات

$$M_1 \times V_{1(\text{S}_2\text{O}_3^{-2})} = \frac{\text{Wt}_{(\text{Cu}^{+2})}}{\text{Mol.Wt}_{(\text{Cu}^{+2})}}$$

$$0.65 \times 30.5 = \frac{\text{Wt}_{(\text{Cu}^{+2})}}{63.5}$$

$$\therefore \text{Wt}_{(\text{Cu}^{+2})} = \frac{125.888.75}{1000} = 0.12588875\text{g}$$

$$\% \text{Cu} = \frac{0.12588875}{0.952} \times 100 = 13.223\%$$

مثال . 3

أخذ في دورق المعايرة 100 مل من محلول قياسي من كبريتات الحديدوز والامونيوم المتميئة $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، المحضرة بأذابة 391.9 ملجم من الملح الصلب في حجم 100 مل ماء مقطر تمت معايرة هذا المحلول بواسطة محلول من ثاني كرومات البوتاسيوم في وسط حمضي فوجد إن حجم ثاني كرومات البوتاسيوم اللازم للوصول ألي نقطة نهاية دليل ثنائي فينيل أمين يساوى 35.5 مل أحسب التركيز المولاري لمحلول ثاني كرومات البوتاسيوم، التركيز بالملي مول/100 مل، وحجم كبريتات الحديدوز والامونيوم الذى يعادل 71 مل من محلول ثاني كرومات البوتاسيوم بوحدة اللتر.

الحل:

$$\therefore \text{Wt} = \frac{3919}{1000} = 0.3919\text{g}$$

$$\therefore M_{(\text{mol/L})} = \frac{\text{Wt}_{(\text{g})}}{\text{Mol.Wt}} \times \frac{1000}{V_{(\text{ml})}}$$

$$\therefore M_{(\text{mol/L})} = \frac{0.3919}{391.9} \times \frac{1000}{100} = 0.01\text{mol/L}$$

من معادلة التفاعل نجد إن

$$6(M_1 \times V_1)_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2})} = 1(M_2 \times V_2)_{(\text{Fe}^{+2})}$$

$$\therefore 6(M_1 \times 35.5)_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2})} = 1(0.01 \times 100)$$

$$\therefore M_{1(\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2})} = \frac{0.01 \times 100}{6 \times 35.5} = 0.00469\text{mol/L}$$

$$C_{(\text{mmol}/100\text{ml})} = \frac{M_{(\text{mol/L})} \times 1000}{10} \text{mmol}/100\text{ml}$$

$$\therefore C_{(\text{mmol}/100\text{ml})} = \frac{0.00469 \times 10^3}{10} = 0.469\text{mmol}/100\text{ml}$$

حجم كبريتات الحديدوز والامونيوم بوحدة اللتر

$$6(0.00469 \times 71)_{(Cr_2O_7^{2-})} = (0.01 \times V_1)_{(Fe^{+2})}$$

$$\therefore (V_1)_{(Fe^{+2})} = \frac{1.99794}{0.01} = 199.794 \text{ ml}$$

$$\therefore (V_1)_{(Fe^{+2})} = \frac{199.794 \text{ ml}}{1000} = 0.199794 \text{ L}$$

اسئلة علي الباب الثالث

س1/ ما هو الفرق بين تفاعلات التعادل وتفاعلات الأكسدة والاختزال واذكر أمثلة توضح الفرق بينهما؟
س2/ وضح باختصار ميكانيكية عمل الأدلة في معايرات التأكسد والاختزال مع ذكر أهم الأدلة الشائعة الاستخدام؟

س3/ اكتب معادلة التفاعل موزونة لكلا من المعايرات الاتية مع توضيح وسط التفاعل والعامل المؤكد والحاصل المختزل

ب . معايرة $KMnO_4$ مع As_2O_3

أ . معايرة $KMnO_4$ مع $Na_2C_2O_4$

ج . معايرة $K_2Cr_2O_7$ مع كبريتات الحديدوز الامونيوم

س4/ علل لما يأتي

1. تستخدم المعايرات المؤكسدة في مجالات أوسع من المعايرات المختزلة.
2. عند المعايرات التي تستخدم فيها برمنجانات البوتاسيوم $KMnO_4$ لا يتم فيها استخدام دليل .
3. غالبا ما يتم تحضير دليل فنيل أمين بإذابته في حمض الكبريتيك المركز
4. ترشيح برمنجانات البوتاسيوم عند استخدامها في معايرات الأكسدة والاختزال بالإضافة إلي تخزينها في مكان مظلم

5 . لا يستخدم الكلور أو اليود بدلا من البروم كعامل مؤكسد لتقدير المجموعات الوظيفية العضوية كميًا؟

س5/ تكلم عن يودات البوتاسيوم وبرومات البوتاسيوم كعوامل مؤكسدة في معايرات الأكسدة والاختزال

س6/ تكلم عن الهالوجينات كمواد أكسدة واختزال ؟

س7/ تكلم بالتفصيل عن معايرة كارل فشر

س8/ احسب مولارية برمنجانات البوتاسيوم إذا علمت أن 23.4مل من البرمنجانات تعادل 250 مل من

اكزلات الصوديوم المحضرة بإذابة 0.001863 كجم من هذه المادة في 250 مل ماء خالي من الايونات

س9/ تمت إذابة 10.0 جرام من احد خامات الحديد في حجم 500ml ماء مقطر ثم عویر 20 مل من هذا

المحلول بواسطة محلول قياسي من برمنجانات البوتاسيوم تركيزه 0.002 M ، فوجد أن الحجم اللازم للوصول

إلى نقطة التكافؤ = (107.2 مل) من برمنجانات البوتاسيوم احسب وزن الحديد بالجرام في الخام والنسبة

المئوية؟

س10/ تكلم عن يودات البوتاسيوم و برومات البوتاسيوم كعوامل مؤكسدة في معايرات الأكسدة والاختزال

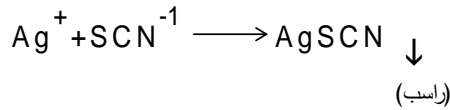
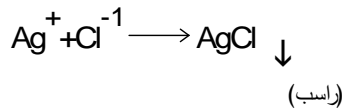
الباب الرابع

معايير الترسيب

معايير الترسيب

4. 1. 1. تعريف معايير الترسيب

هي تلك المعايير التي تتم فيها معايرة مادة بواسطة محلول قياسي مرسب وتشمل معايير الترسيب تفاعلات الترسيب التي تعتمد على اتحاد الايونات لتكوين راسب أثناء التفاعل



وتعتبر معايير الترسيب من طرق التحليل الكمي والحجمي القديمة جداً فمثلاً عام 1832 عين، جاي لوساك أيون الفضة بالكلوريد، وفي بداية القرن التاسع عشر كانت طريقة تكوين التعكير تستعمل بنجاح لتعيين الوزن الذري للفضة والكلوريد.

وتعتمد معايير الترسيب أساساً على تكوين راسب أو أملاح شحيحة الذوبان في تقدير أيونات مثل أيون الكلوريد و أيون البروميد و أيون اليوديد و أيون الثايسيانات، وذلك باستخدام محلول قياسي من الفضة، كما توجد أيضاً معايير ترسيب لا تستخدم فيها الفضة كمحلول قياسي، وهي طرق محدودة التطبيق نسبياً، تحدث عملية الترسيب لمادة ما إذا بلغ حاصل تكوين الأيون قيمة اكبر من حاصل الأذابة (Ksp) لهذه المادة.

4. 2. 1. تفاعلات الترسيب:

تتوقف هذه التفاعلات على اتحاد الايونات السالبة و الموجبة لتكوين راسب محدد التركيب الكيميائي وهذه التفاعلات لا يحدث فيها تغيير في تكافؤ المواد المتفاعل وتستخدم هذه التفاعلات بسهولة في التحليل الكمي الحجمي فليس مهم فصل الراسب إذا كان الكاشف يتفاعل كميًا مع المادة المراد تقديرها. وفي هذه التفاعلات يشترط أن يكون الوصول إلي حالة الاتزان بين الراسب وايوناته في المحلول بسرعة لان البطئ في الوصول إلي حالة الاتزان يؤدي إلي زيادة حجم المعايير (المحلول القياسي) وهذا بدوره يؤدي إلي شرط مهم جداً وأساسي في تفاعل الترسيب وهو يجب أن يكون حاصل الادابة للراسب اقل من 10^{10} يعنى حاصل الادابة للراسب صغير جداً مما يؤدي إلي بطئ ذوبان الراسب (نتاج التفاعل). كما يجب تحديد نقطة نهاية التفاعل بسهولة ودقة ويجب أن تكون واضحة لان نقطة التكافؤ هي العامل الحاسم والأساسي في معايير الترسيب ،وهناك العديد من تفاعلات الترسيب التي أصبحت معروفة إلا أنها ليست جميعها مناسبة لمعايير الترسيب والسبب في ذلك هو عدم تحقيق شرط أو أكثر من شروط تفاعلات الترسيب ، إن أكثر معايير الترسيب استعمالاً في التطبيقات العملية هي معايير الهاليدات أو الهالوجينيات (اليود والبروم والكلور)، وأشباه الهاليدات (أيون السيانيد والثايوسبانات والكبريتيد) مع ايون الفضة أو العكس، وكذلك معايرة ايون الكبريتات مع ايون الباريوم أو العكس.

4. 3. 1. الطرق المستخدمة في معايير الترسيب:

يمكن تقسم طرق معايير الترسيب تبعاً لنوع العامل المرسب

1. القياسي الفضي (المعايير الفضية)

2. القياسي الزئبقي (المعايير الزئبقية).

3. القياسي السيانيدي (المعايير السيانيدية).

وهناك معايير أخرى مثل معايرة الكبريتات مع كلوريد الباريوم و الجدول (1. 4. 3) يوضح بعض

تطبيقات طرق معايير الترسيب و العوامل المرسبة والمواد المراد تقديرها بهذه العوامل.

وتتم معايرة المادة المراد تحليلها في هذه الطرق بواسطة محلول قياسي ككاشف ومرسب

وهذه الطرق لها عدة شروط أهمها:

1. أن يكون الترسيب سريعاً.

2. أن يكون الراسب غير قابل للذوبان في وسط الترسيب.

3. ألا تتأثر النتائج بعملية الامتزاز التي يمكن أن تحدث.

4. أن يكون هناك دليل مناسب للكشف عن نقطة النهاية.

والجدول (1. 4. 3) يوضح بعض المواد المرسبة والمواد المراد تقديرها.

المادة المراد تقديرها	المادة المعايرة
$Br^{-1}, Cl^{-1}, SCN^{-1}, CN^{-1}$	$Hg(NO_3)_2$

AgNO ₃	CN ⁻¹
KCN	Cu ⁺² , Hg ⁺² , Ni ⁺²

1 . القياسي الفضي:

وهي المعايير التي يستخدم فيها محلول قياسي من نترات الفضة AgNO₃ كعامل ترسيب ، وتستخدم هذه الطرق لمعايرة الهاليدات (كلور ، بروم ، يود) ، واشباه الهاليدات (السيانيد ، والكبريتيد، والثايوسيانات) ويمكن أيضا تعيين الفضة في محاليلها باستعمال محلول قياسي من كلوريد الصوديوم أو البوتاسيوم، وتنقسم معايرت الفضة الى قسمين:

1 . معايرت مباشرة.

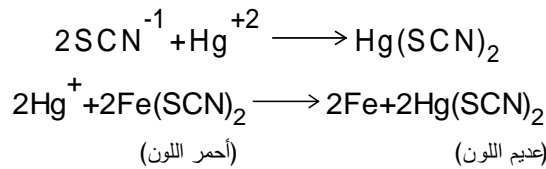
2 . معايرت غير مباشرة.

ويتم في النوع الأول معايرة محلول الهاليد مباشرة مع محلول نترات الفضة القياسي حتى الوصول إلى نقطة النهاية.

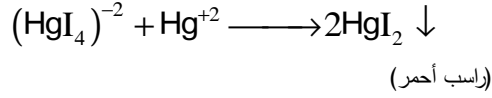
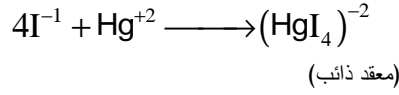
أما النوع الثاني فيتم بإضافة زيادة من محلول نترات الفضة القياسي تم يتم معايرة الزيادة من نترات الفضة القياسي بواسطة محلول قياسي من (ثايوسيانات البوتاسيوم أو ثايوسيانات الأمونيوم).

2 . القياسي الزئبقي:

وهذه الطريقة تمثل المعايرت التي يستعمل فيها محلول نترات أو بيركلورات الزئبقيك وذلك لأن هذه الأملاح تامة التأين عكس أملاح الزئبقيك الأخرى ، ويمكن استخدام محلول الزئبقيك القياسي في تقدير الكلوريدات والبروميدات والثايوسيانات التي تكون رواسب من كلوريدات وبروميدات وثايوسيانات الزئبقيك وهي أملاح ضعيفة التأين ، وعند استعمال هذه طريقة لتقدير كميات قليلة من الكلوريدات في وسط حامضي يستخدم محلول نيتروبروسيد الصوديوم (Na₂Fe(CN)₅ NO) كدليل لأنه يكون مع أيون الزئبقيك ملحا قليل الذوبان في الماء وهذا بدوره يسبب عكارة للمحلول عند نقطة نهاية التفاعل، أما في حالة الثايوسيانات فيستعمل شب الحديدك كدليل ونقطة نهاية التفاعل هي النقطة التي يختفي فيها لون ثايوسيانات الحديدك الأحمر من المحلول كما في المعادلات الآتية:

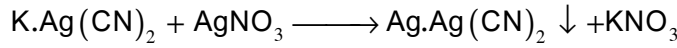
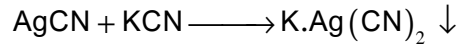
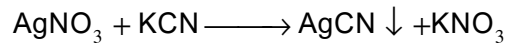


كما تستعمل طريقة القياسي الزئبقي لتقدير اليودات بمعايرتها مع محلول الزئبقيك القياسي فيتكون أولاً مركب معقد ذائب وعند نقطة نهاية التفاعل يظهر راسب احمر هو يوديد الزئبقيك الأحمر

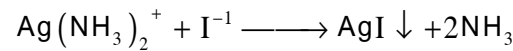
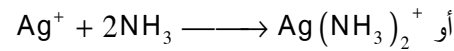
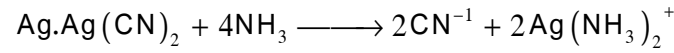


3 . القياسي السيانيدي:

وبهذه الطريقة يمكن تعيين محاليل السيانيد باستخدام محلول قياسي من نترات الفضة ويطلق على هذه الطريقة طريقة (ليبيج) أو طريقة التعكير، وتعتمد هذه الطريقة على ظهور عكارة في المحلول عند نقطة النهاية حيث بعاير محلول السيانيد بمحلول قياسي من نترات الفضة وفي بداية التسحيح يتكون راسب ابيض من سيانيد الفضة سرعان ما يذوب بالرج في زيادة من السيانيد ليكون مركب فضو سيانيد البوتاسيوم ، وعند نقطة النهاية حيث ينفذ أيون السانيد فان إضافة قطرة من نترات الفضة يسبب ظهور عكارة في المحلول عند نقطة النهاية بسبب تكون راسب فضو سيانيد الفضة كما هو موضح في المعادلات الاتية:

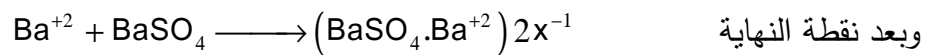
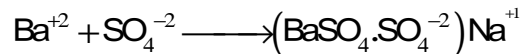


ومن عيوب هذه الطريقة صعوبة تعيين نقطة التعكير بالضبط ويمكن التغلب على هذه الصعوبة بإضافة قليل من محلول الامونيا ويوديد البوتاسيوم كدليل حيث يمنع محلول الامونيا ترسب فضو سيانيد الفضة ويترسب بدلا منه يوديد الفضة الأصفر للدلالة على نقطة النهاية كما توضح المعادلات الاتية



4 . معايرات الكبريتات مع كلوريد الباريوم

يمكن تقدر الكبريتات بتسحيحها مع ايون الباريوم وذلك باستخدام دليل الامتزاز (الأيزارين الأحمر والثورين) عند pH=3.5 (وسط حمضي قوى) في خليط من الماء والكحول ، حيث تعطى كبريتات الباريوم راسباً شديداً الامتزاز يبقى معلقاً في المحلول ويمكن تمثيل المعايرة قبل نقطة النهاية بالمعادلة التالية:



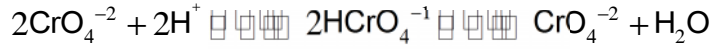
فالدليل يحل محل (x^{-1}) في المعادلة السابقة لان الدليل يعمل عمل أيون سالب ،بذلك يمكن رؤية نقطة النهاية بسهولة وذلك بمجرد تبدل لون المحلول من الأصفر إلي الوردي ويحدث التغير على سطح الراسب

4. 1. 4. تحديد نقطة التكافؤ في معايرات الترسيب:

أن تعين نقطة التكافؤ لمعايرة الترسيب هو العامل الحاسم والمهم في هذه المعايرة وهناك عدة طرق لتحديد نقطة التكافؤ (نقطة نهاية التفاعل) فيمكن أن نحدد هذه النقطة باستخدام أدلة اللون أو بالطرق الآلية وذلك عن طريق قياس فرق الجهد، وتعتبر الطرق الآلية أفضل الطرق بشكل عام للتعرف على نقطة التكافؤ، وتتم هذه الطريقة باستخدام قطب مناسب وجهاز مقياس الجهد أما بالنسبة لأدلة اللون فيستخدم نوعان من الدلائل: النوع الأول دلائل تكون مركبات ملونة مع المعايير عند وجوده في حالة الزيادة، أما النوع الثاني فيسمى أدلة الامصاص أو أدلة الامتزاز وهذه الأدلة يحدث لها امتزاز أو ادمصاص فجأة على سطح الراسب عند نقطة التكافؤ وذلك بسبب خواص الراسب عند نقطة التكافؤ ويتغير لون الدليل عند الامصاص.

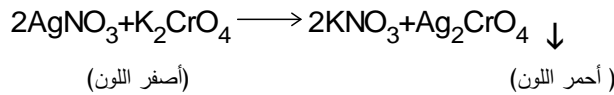
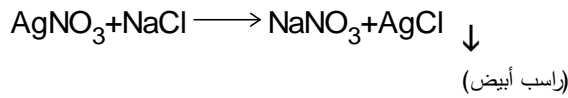
1. النوع الأول: الدلائل التي تتفاعل مع المعايير (المحلول القياسي) وهناك عدد من الأمثلة على هذا النوع من الدليل ويمكن اعتبار طريقة موهر لتقدير الكلوريد مثلاً على هذا النوع حيث يتم معايرة الكلوريد مع محلول قياسي من نترات الفضة وتضاف كرومات البوتاسيوم كدليل.

وتعتبر طريقة موهر مفيدة في تقدير الكلوريد في المحاليل المتعادلة أو القاعدي الضعيف جداً (7.5-8) pH ولا تصلح المعايرة في الوسط الحمضي لأن في الوسط الحمضي يحدث التفاعل التالي



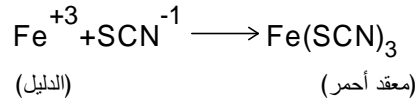
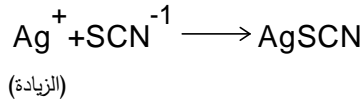
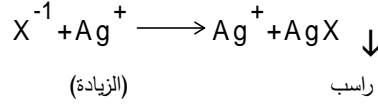
حيث إن (HCrO_4^{-1}) حمض ضعيف لذلك يقلل من تركيز أيون الكرومات مما يؤدي إلي عدم تكوين الراسب الملون، وتعتمد طريقة موهر على تكوين مركب ملون غير دائم عند نقطة التكافؤ، ويتكون هذا المركب الملون غير الدائم نتيجة تفاعل أيون الفضة مع دليل كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 عند نقطة النهاية ليكون مركباً غير دائم ذا لون بني محمر

وتحدث عملياً نقطة النهاية بعد نقطة التكافؤ بقليل وذلك بسبب الزيادة القليلة من أيون الفضة (Ag^+) اللازمة لترسيب كمية كافية من كرومات الفضة (Ag_2CrO_4) من أجل رؤية الراسب الأحمر فوق لون المحلول الأصفر وراسب كلوريد الفضة (AgCl) ويمكن تصحيح الأخطاء التجريبية وذلك بعمل تجربة لنموذج لا يحتوي على أيون الكلوريد ويحتوي على الدليل فقط وله نفس حجم العينة وعند الحسابات يتم طرح حجم هذه العملية من حجم معايرة أيون الكلوريد والمعادلات التالية توضح التفاعلات التي تتم في هذه الطريقة.

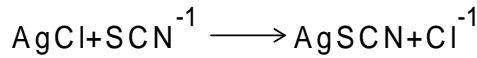


. أما المثال الثاني على هذا النوع من الدلائل فهو طريقة (فولهارد) وهي طريقة غير مباشرة لتقدير الايونات السالبة (أيون الكلوريد و أيون البروميديو أيون اليوديد) وتعتمد هذه الطريقة على تكوين متراكب ملون دائم عند نقطة التكافؤ في وسط حمضي (حمض نيتريك مخفف) حيث تتم إضافة زيادة معلومة من محلول نترات الفضة القياسي (AgNO_3) لترسيب أيون السالب تم تقدر الزيادة من نترات الفضة غير المتفاعلة وذلك

بالمعايرة العكسية (الخلفية) مع محلول قياسي من ثايوسيانات البوتاسيوم (KSCN) أو ثايوسيانات الامونيوم (NH₄SCN) ويتم التعرف على نقطة النهاية (نقطة التكافؤ) بإضافة دليل شب الحديدك (كبريتات الحديدك النشاردية) Fe₂(SO₄)₃·(NH₄)₂SO₄·24H₂O ويفضل استخدام هذا الملح من أملاح الحديدك لضعف تميؤه فعند نقطة التكافؤ يكون معقداً أحمر ذاتياً مع أول زيادة من المعايير



عند تطبيق طريقة فولهارد لتقدير الأيونات السالبة (اليوميد والكلوريد واليوديد) تحدث بعض التداخلات بين الرواسب المتكونة للأيونات السالبة والمحلول القياسي المعايير (ثايوسيانات البوتاسيوم أو ثايوسيانات الامونيوم)، وهذا التداخل يعتمد على ذوبانية الراسب حيث يحدث هذا التداخل عندما تكون ذوبانية الراسب أكبر من ذوبانية الثايوسيانات، فعند تقدير البروميد واليوديد نجد إن راسب بروميد الفضة ويوديد الفضة أقل ذوبانية من ثايوسيانات البوتاسيوم أو ثايوسيانات الامونيوم وفي هذه الحالة لا يحدث تداخل يؤثر على نقطة التكافؤ بينما عند تقدير أيون الكلوريد نجد أن ذوبانية راسب كلوريد الفضة أكبر من ذوبانية المحلول القياسي المعايير (محلول الثايوسيانات) في هذه الحالة سيحدث تداخل نتيجة تفاعل كلوريد الفضة مع المحلول القياسي المعايير ليعطي نقطة نهاية متداخلة كما هو الحال مع كلوريد الفضة



وللتغلب على هذه المشاكل يتم إجراء الآتي:

1. إضافة كمية قليلة من النيتروبنزين إلى المحلول مع الرج حيث يعطى النيتروبنزين سطح الراسب ويمنعه من التفاعل مع الثايوسيانات.
2. يمكن ترشيح راسب AgCl قبل إجراء المعايرة
3. يمكن إضافة نترات البوتاسيوم (KNO₃) كمادة مجمعة للراسب إلى المحلول تم يغلى المحلول لمدة 5 دقائق ويعاير بعد تبريده مباشرة إذا يمنع وجود نترات البوتاسيوم امتزاز أيونات الفضة مرة أخرى ويساعد الغليان على (تجليب) راسب كلوريد الفضة وإضعاف قابلية التفاعل مع (SCN⁻¹)

2. النوع الثاني: أدلة الادمصاص أو (أدلة الامتزاز)

وتسمى هذه الطريقة بطريقة فاجان وأدلة الامتزاز هي عبارة عن أصباغ عضوية تتميز أو تدمص عند نقطة التكافؤ على سطح الراسب فتكسبه لوناً مميزاً وهي نوعان

أ. أدلة امتزاز حمضية مثل الفلورسين والايوسين وتستخدم على صورة أملاح صوديومية

ب - أدلة امتزاز قاعدية مثل الرودامين وتستخدم على صورة أملاح هالوجينية ومن خصائص أدلة الامتزاز أو الامصاص اختلاف لون الليل المدمص عن لون الدليل غير المدمص، ويعتبر هذا الاختلاف دليلاً لإكمال المعايرة ، ويمكن تفسير ذلك بان الدليل يعطى معقداً ملوناً مع ايون الفضة (Ag^{+1}) ويكون ضعيفاً ليتوجد في المحلول ولكنه يدمص أو يمتز على سطح الراسب (يصبح غير ذائب) وتعتبر قيمة الاس الهيدروجين pH مهمة جداً فعندما تكون قيمتها قليلة جداً فسوف يؤدي ذلك إلي تفكك الدليل تفككا قليلاً وهو عادة ما يكون حمضيا ضعيفا لكي يدمص أو يمتز على شكل ايون سالب كما أنه عند قيم معينة من pH لا يحدث ادمصاص أو امتزاز للدليل بقوة كبيرة أو يحل محل الايون السالب المراد تقديره مثل (Cl^{-1}) في الطبقة المدمصة الأولية قبل الوصول إلي نقطة التكافؤ وهذا يعتمد على درجة ادمصاص الايون السالب على الراسب كمثال على ذلك يعطى ايون البروميد (Br^{-1}) راسباً عديم الذوبان مع الفضة (Ag^{+1}) ويدمص بشدة لهذا يجب استخدام دليل شديد الامصاص معه، ويمكن خفض درجة ادمصاص الدليل بزيادة الحامضية فكلما كان الدليل أقوى حامضية كلما زاد مدى pH التي عندها يحدث الامصاص ، وبين الجدول (2 . 4 . 4) ، قائمة لبعض دلالات الامصاص ويمكن أن نستخدم دليل الفلورسين كدليلاً لأي من الهاليدات عند pH=7 ، وذلك لعدم قدرته على إزاحة أي واحداً من هذه الهاليدات عند pH=7 ، إن الدليل ثنائي كلوروفلورسين يعمل على إزاحة ايون (Cl^{-1}) عندما pH=7 ولكن لا تحدث هذه الإزاحة عند pH=4 ، لذلك نجد أن النتائج منخفضة في حالة إجراء المعايرة عندما pH=7 ولا يمكن استعمال دليل الايوسين في معايرة الكلوريد عند أي pH بسبب أدمصاصه بشدة عالية وعند استخدام أدلة الامتزاز يجب أن يكون الدليل المستخدم له شحنة معاكسه لشحنة الايون المستخدم كمعاير (كمحلول قياسي) لهذا فانه يدمص أو يمتز بعد نقطة التكافؤ مباشرة، ويراعى أن تتم عملية المعايرة ما أمكن بعيداً عن الضوء المباشر نظراً لحساسية هاليدات الفضة الشديدة لضوء.

جدول رقم (2 . 4 . 4) دلالات الامصاص أو الامتزاز

المحلول	المعايرة	الدليل
pH=(7-8)	أيون (Cl^{-1}) مع ايون (Ag^{+1})	فلوريسين
pH=4	ايون (Cl^{-1}) مع ايون (Ag^{+1})	ثنائي كلوروفلوريسين
pH=(4-5)	أيون SCN^{-1} مع ايون (Ag^{+1})	بروموكريسول الاخضر
pH = 2	أيون (Ag^{+1}) مع ايون ($SCN^{-1}, I^{-1}, Br^{-1}$)	أيوسين
وسط حمضي	أيون (Ag^{+1}) مع (Cl^{-1})	المثيل البنفسجي
$HNO_3 \leq (0.3M)$	أيون (Ag^{+1}) مع ايون (Br^{-1})	رادامين جي
pH = (1.5 - 3.5)	(SO_4^{-2}) مع (Ba^{+2})	ثورين
محلول $HNO_3 = (0.1M)$	ايون (Hg^{+2}) مع (Cl^{-1})	بروموفينول الازرق

محلول متعادل $\text{HNO}_3 = (0.02\text{M})$	(Pb^{+2}) مع (CrO_4^{-2})	اورثوكروم.تى
---	---	--------------

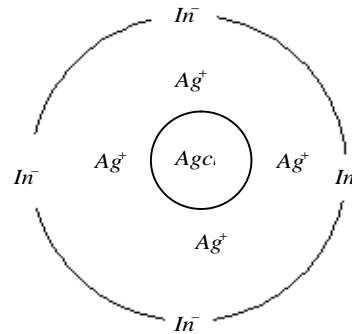
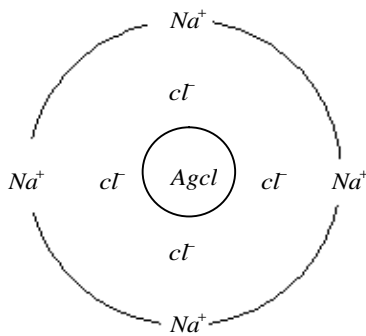
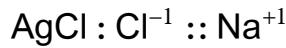
. تحديد نقطة التكافؤ عن طريق قياس فرق الجهد:

بالرغم من توفر العديد من الأدلة في معايرات الترسيب للتعرف على نقطة التكافؤ إلا انه ينتج خطأ دائماً في المعايرة نتيجة للإزاحة في نقطة النهاية حيث يتغير الدليل في بعض الأحيان قبل نقطة النهاية أو بعد نقطة النهاية ولهذا تفضل الطرق الآلية المطورة حديثاً لتحديد نقطة النهاية مثل طرق قياس الجهدية وتستخدم هذه الطريقة لتعيين نقطة النهاية (نقطة التكافؤ) لعدد من تفاعلات الترسيب بقياس فرق الجهد حتى لو لم يكن هناك تغيير في عدد التأكسد أثناء المعايرة ، ويتم قياس فرق الجهد باستخدام خلية مكونة من أقطاب أنتقائية للأيونات، أو أقطاب أخرى من أقطاب الأدلة بالإضافة إلي قطب مرجع مثل قطب الكالوميل المشبع، لذلك نجد أن جهد الخلية يتغير بإضافة المعايير، وتستخدم في الخلية قطرة ملحية لأكثر الأعمال دقة وذلك لتوصيل الجزء المرجع بالجزء العامل لان وضع قطب الكالوميل القياسي مباشرة من محلول العينة يؤدي إلي تسرب لكلوريد البوتاسيوم KCl في المحلول ولكن للأغراض الروتينية والتعليمية يمكن أن يغمر قطب الكولوميل القياسي مباشرة في محلول العينة.

4.4.2 . ميكانيكية عمل الدليل في معايرات الترسيب:

عند معايرة أو تسحيح ايون (Cl^{-1}) مع ايون (Ag^{+1}) نجد أن:

قبل نقطة التكافؤ نجد أن ايون الكلوريد (Cl^{-1}) يوجد في حالة زيادة بذلك يكون ايون الكلوريد هو الطبقة المدمصة الأولية التي تتنافر مع ايون السالب (In^{-}) للدليل أما الطبقة المدمصة الثنائية فتكون الايونات الموجبة كأيون الصوديوم ويكون ايون الفضة (Ag^{+1}) في حالة زيادة بعد نقطة التكافؤ (أول قطرة زيادة من Ag^{+1}) ويصبح سطح الراسب مشحون بشحنات موجبة حيث أن الطبقة المدمصة الأولية تكون ايون Ag^{+1} وسيقوم ذلك بجذب الايونات السالبة للدليل ودمصها على الطبقة الثنائية ، والشكل (4.4.1) يوضح ذلك.



الشكل (4.4.1)

4. 5. 1. منحنيات معايرات الترسيب:

أن منحنيات المعايرة مفيدة جداً لأنها توضح الظروف السائدة عند نقطة التكافؤ أو قرب نقطة التكافؤ كما توضح مقدار الخطأ المتوقع عند استعمال دليل معين ويمكن رسم منحنيات معايرات الترسيب كما رسمت سابقاً منحنيات معايرات التعادل ويتم رسم المنحنى بين علاقة (px) مع حجم الكاشف المرسب (المحلول القياسي المعاير) أو حجم المحلول القياسي المضاف و (px) ، هي دالة الأيون المراد تقديره ، ويمكن تعريفها بأنها اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الهاليد أو الهالوجين

$$px = -\log[x]$$

مثال . ارسم منحنى معاير 50 مل من محلول كلوريد البوتاسيوم (0.1N) مع محلول قياسي

من نترات الفضة (0.1N) علماً بأن $K_{sp(AgCl)} = 1.82 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 / \text{L}^2$ عند درجة حرارة 25

1 . عند نقطة البداية أي عند اضافة 0 مل من محلول نترات الفضة

$$\text{تركيز الفضة} = 0$$

$$pCl = -\log[Cl^-] = -\log 0.1 = 1$$

2 . عند إضافة 10 مل من محلول نترات الفضة

$$[Cl^-] = \frac{0.1 \times 50 - 0.1 \times 10}{60} + [Ag^+]$$

تركيز الكلوريد

يهمل تركيز $[Ag^+]$ لأنه صغير جداً بالنسبة لتركيز الكلوريد

$$\therefore [Cl^-] = 6.7 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

تركيز الكلوريد

$$\therefore pCl = -\log[Cl^-] = -\log 6.7 \times 10^{-2} = 1.17$$

3 . عند اضافة 35 مل من محلول نترات الفضة

$$[Cl^-] = \frac{0.1 \times 50 - 0.1 \times 35}{85} + [Ag^+]$$

تركيز الكلوريد في الحجم الكلي

يهمل تركيز $[Ag^+]$ لأنه صغير جداً

$$\therefore [Cl^-] = \frac{1.5}{85} = 0.0176 \text{ mol/L}$$

تركيز الكلوريد في الحجم الكلي

$$\therefore pCl = -\log[Cl^-] = -\log(0.0176) = 1.754$$

4 . عند اضافة 49.95 مل من محلول نترات الفضة

$$[Cl^-] = \frac{0.1 \times 50 - 0.1 \times 49.95}{99.95} + [Ag^+]$$

تركيز الكلوريد في الحجم الكلي

يهمل تركيز $[Ag^+]$ لأنه صغير جداً بالنسبة لتركيز الكلوريد

$$\therefore [Cl^-] = \frac{0.005}{99.95} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

تركيز الكلوريد في الحجم الكلي

$$\therefore pCl = -\log[Cl^-] = -\log(5 \times 10^{-5}) = 4.301$$

5 . عند نقطة التكافؤ إلى عند إضافة 50 مل من محلول نترات الفضة

$$K_{sp} = [Cl^{-1}] \times [Ag^{+1}] \quad \text{حاصل الاذابة} = \text{تركيز الكلوريد} \times \text{تركيز الفضة}$$
$$[Cl^{-1}] = [Ag^{+1}] = K_{sp} \quad \text{عند نقطة التكافؤ نجد إن}$$

$$\therefore [Cl^{-1}] = [Ag^{+1}] = 1.35 \times 10^{-5}$$

$$\therefore [Cl^{-1}] = \sqrt{K_{sp}}$$

$$\therefore [Cl^{-1}] = \sqrt{1.82 \times 10^{-10}} = 1.349 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\therefore pCl = -\log[Cl^{-1}] = -\log(1.349 \times 10^{-5}) = 4.869$$

6 . عند إضافة 55 مل من محلول نترات الفضة

$$[Ag^{+1}] = \frac{0.1 \times 55 - 0.1 \times 50}{105} + [Cl^{-1}] \quad \text{تركيز الفضة في الحجم الكلي}$$

يهمل تركيز الكلوريد $[Cl^{-1}]$ لأن كل الكلوريد تمت معادلة عند نقطة التكافؤ وتحول إلى كلوريد فضة

$$[Ag^{+1}] = \frac{0.5}{105} = 4.761 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\therefore K_{sp} = [Cl^{-1}] \times [Ag^{+1}]$$

$$\therefore [Cl^{-1}] = \frac{K_{sp}}{[Ag^{+1}]}$$

$$[Cl^{-1}] = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{4.761 \times 10^{-3}} = 3.8 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \quad \text{تركيز الكلوريد}$$

$$\therefore pCl = -\log[Cl^{-1}] = -\log(3.8 \times 10^{-8}) = 7.417$$

7 . عند إضافة 70 مل من محلول نترات الفضة

$$[Ag^{+1}] = \frac{0.1 \times 70 - 0.1 \times 50}{120} + [Cl^{-1}] \quad \text{تركيز الفضة في الحجم الكلي}$$

يهمل تركيز الكلوريد $[Cl^{-1}]$ لأنه صغير نظراً لتعادلة عند نقطة التكافؤ

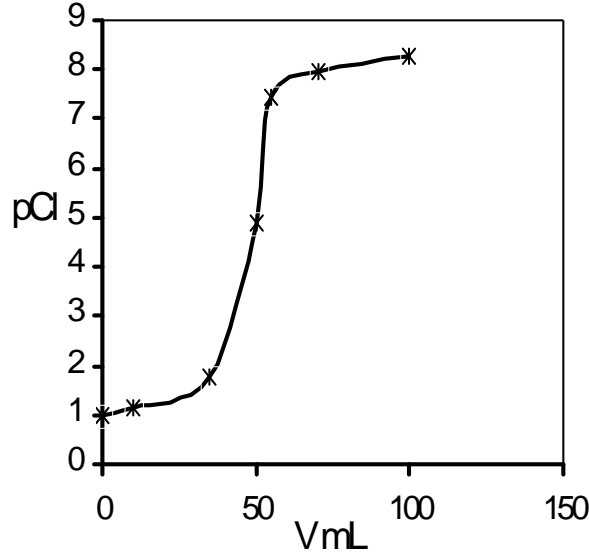
$$[Ag^{+1}] = \frac{2}{120} = 0.0166 \text{ mol/L} \quad \text{تركيز الفضة}$$

$$\therefore [Cl^{-1}] = \frac{K_{sp}}{[Ag^{+1}]} = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{0.0166} = 1.096 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \quad \text{تركيز الكلوريد في المحلول}$$

$$\therefore pCl = -\log[Cl^{-1}] = -\log(1.096 \times 10^{-8}) = 7.960$$

بعد رسم المنحنى من البيانات المتحصل عليها سابقاً والذي يوضحه الشكل (1-4 .5) يمكن التنبؤ بنقطة النهاية حيث يكون التغير في شكل المنحنى بطيئاً في بداية المعايرة إلى أن نصل نقطة التكافؤ أي عند النقطة التي عندها قيمة K_{sp} كالاتي $K_{sp} = [Cl^{-1}] = [Ag^{+1}]$ ، وهي النقطة التي يحدث فيها تغير مفاجئاً في قيمة (pCl) وبعد نقطة التكافؤ يرجع التغير بطيئاً كما هو واضح علي المنحنى.

شكل (1- 5.4)

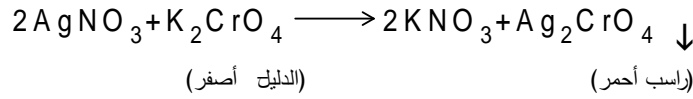
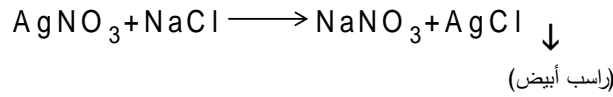


4. 6. 1. تطبيقات عملية على معايرات الترسيب:

التجربة (1)

معايرة محلول عينة من كلوريد الصوديوم باستخدام محلول قياسي من نترات الفضة (0.1N) وتستخدم في هذه التجربة طريقة موهر في تحديد نقطة نهاية التفاعل (نقطة التكافؤ) وبأستخدام كرومات البوتاسيوم كدليل. الهدف من التجربة:

تعيين عيارية ومولارية والتركيز بالوحدات المختلفة لمحلول عينة من كلوريد الصوديوم. معادلات التفاعل



. الأدوات والمواد المطلوب

. السحاحة . حامل السحاحة . الدورق المخروطي . (دورق المعايرة) . ماصة حجمية . كأس . ساق زجاجية .

. محلول قياسي من نترات الفضة (0.1N) AgNO_3

. عينة من محلول كلوريد الصوديوم مجهولة التركيز .

. محلول كرومات البوتاسيوم (0.2N) .

ويتم تحضير محلول نترات الفضة بأخذ وزنه من ملح نترات الفضة مقدارها (8.5 جم) من ملح نترات الفضة المجففة عند درجة 120°C لمدة ساعة ونصف ثم يذاب هذا الوزن في دورق قياسي سعة 500 مل ماء خالي

من الايونات ثم ترج جيدا ثم تحفظ في زجاجة بنية اللون أما بالنسبة لمحلول العينة المجهولة من كلوريد الصوديوم فيتم تحضيرها بإذابة وزنها تتراوح من (0.1-0.25جم) من ملح كلوريد الصوديوم في حجم مقداره 100 مل ماء خالي من الايونات في دورق مخروطي أو كأس ويتم تحضير الدليل بإذابة (1.941جم) من ملح كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 في حجم مقداره (100 مل خالي من الايونات).

. خطوات التجربة

. نظف أدوات التجربة جيدا بالماء المقطر.

. بواسطة الماصة القياسية خذ 50 مل من محلول عينة كلوريد الصوديوم المجهول في الدورق المخروطي.

. أضف إلي الدورق المخروطي 1 مل من دليل كرومات البوتاسيوم او حوالي 10 قطرات بزجاجة الكاشف.

. املاً لسحاحة بعد تنظيفها بقليل من محلول نترات الفضة القياسي لإزالة قطرات الماء وتأكد من عدم وجود فقاعات هواء وامتلاً الجزء ما تحت الصنبور

. ابدأ عملية المعايرة بتقطيع المحلول القياسي من السحاحة قطرة قطرة مع الرج المستمر واستمر في عملية

المعايرة حتى ظهور راسب احمر ثابت لا يختفي بالرج وسجل الحجم المستهلك من السحاحة وليكن (V_1 مل).

. كرر عملية المعايرة ثلاثة مرات واحسب متوسط الحجم وليكن V .

$$V = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

. الحسابات بعد حساب متوسط الحجم يتم حساب عيارية كلوريد الصوديوم من العلاقة التالية:

$$N_1 \times V_{1(AgNO_3)} = N_2 \times V_{2(NaCl)}$$

(V_1 مل) تمثل متوسط الحجم المحسوب سابقا

$$0.1 \times V_{1(AgNO_3)} = (N_2 \times 50)_{(NaCl)}$$

$$\therefore N_{2(NaCl)} = \frac{0.1 \times V_1}{50} = Eq/L$$

ويتم حساب المولارية من العلاقة التالية: $M = \frac{N}{n}$

حيث (n) تكافؤ الايون المشترك في الترسيب و الايون المشترك في الترسيب أحادي التكافؤ (ايون الكلوريد).

. $M=N$

$$C_{g/l} = M \times mol/L$$

حساب التركيز بالجرام/لتر

$$Cg/L = N \times Eq.Wt$$

حساب التركيز بالميكرومول/10مل

$$C_{(\mu mol/10ml)} = \frac{M \times 10^6}{100} = \mu mol/10ml$$

ملاحظة:

الحجم المستخدم في المعايرة (حجم كلوريد الصوديوم) يترك تحديده مدرب المعمل ولكن كما كان الحجم

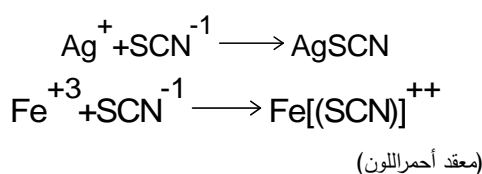
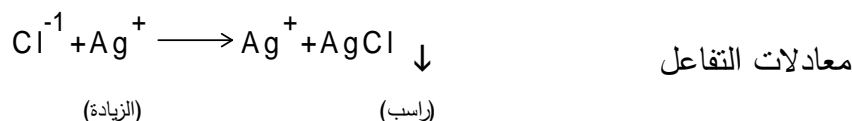
كبير تكون نقطة التكافؤ أوضح بحيث يكون اللون المتكون واضح جدا وهذا يقلل من خطأ المعايرة.

. التجربة (2)

طريقة فولهارد لتعيين تركيز أيون الكلوريد في محلول عينة ما، بمعيرتها بأستخدام محلول قياسي من نترات الفضة

يتم أستخدام هذه الطريقة لتقدير أيون الكلوريد في الوسط الحمضي وليس الوسط المتعادلة كما في التجربة السابقة، وهذه الطريقة من المعايرة يطلق عليه أسم المعايرات الخلفية (معايرة غير مباشرة) ، وتتم هذه الطريقة بإضافة فائض معلوم من المحلول القياسي (نترات الفضة) إلي محلول كلوريد الصوديوم وهذا الفائض يقدر حسب حجم العينة من محلول كلوريد الصوديوم المأخوذ في الدورق المخروطي ، ثم تقدر الزيادة من نترات الفضة (أي نترات الفضة المتبقية في المحلول) بمعيرتها بواسطة محلول قياسي من ثيوسيانات البوتاسيوم (KSCN) أو ثيوسيانات الامونيوم (NH₄SCN) ويستخدم شب الحديدك كدليل في هذه المعايرة . الهدف من التجربة:

حساب عيارية ومولارية والتركيز بالوحدات المختلفة لمحلول عينة ما تحتوى كلوريد الصوديوم عملياً.



. الأدوات والمواد المطلوبة:

. السحاحة . حامل السحاحة . ماصة قياسية . دورق المعايرة . كأس سعة 400 مل . ساق زجاجية .
- محلول قياسي من نترات الفضة (AgNO₃) 0.1 N يحضر بنفس الطريقة التي حضر بها في التجربة السابقة

. محلول قياسي من ثيوسيانات البوتاسيوم (KSCN) 0.1N في حجم 500 مل ماء خالي من الايونات .
- محلول من كبريتات الحديدك والامونيوم (شب الحديدك) (NH₄)₂SO₄·24H₂O . (SO₄)₃·F_{e2} وتحضر بإذابة 10جم من ملح كبريتات الحديدك والامونيوم في 100مل ماء خالي من الايونات ويضاف إليها من (5 . 10مل) محلول حمض النيتريك المخفف (6N) حيث يعمل الحمض على منع تميؤ أيونات

الحديد.

. محلول عينة مجهولة من كلوريد الصوديوم تحضر بإذابة وزنه مقدارها 0.25 جم من الملح في 100 مل ماء خالي من الايونات أو أي محلول من عينة تحتوى أيون الكلوريد .
. محلول حمض النيتريك المخفف (6 N).

. خطوات التجربة:

. نظف أدوات التجربة جيدا بالماء المقطر ثم نظف السحاحة بقليل من محلول الثايوسيانات القياسي للتخلص من بقايا قطرات الماء المقطر .

. املاً السحاحة بمحلول ثايوسيانات البوتاسيوم القياسي مع التأكد من امتلاء الجزء ما تحت الصنبور وعدم وجود فقاعات هواء في السحاحة.

. انقل بالماصة 25مل من محلول كلوريد الصوديوم المجهول التركيز إلي الدورق المخروطي.

. أضف إلي الدورق المخروطي 5مل من محلول حمض النيتريك المخفف (6N) لتحميض الوسط ثم أضف الي محتويات الدورق حوالي 1جم من نترات البوتاسيوم أو 2مل من النيتروبنزين وهذه الإضافات الأخيرة تعمل على تجميع الراسب وعزله حتى لا يؤثر على نقطة التكافؤ.

. أضف إلي دورق المعايرة حجم فائض من نترات الفضة القياسي، ويقدر هذا الفائض بحوالي 40مل من محلول نترات الفضة ويتم إضافة هذا الفائض على دفعات حوالي 5مل في كل مرة مع الرج جيداً بعد كل إضافة لمدة 15.10 ثانية حتى يتكون راسب كلوريد الفضة ثم رج الدورق المخروطي بشدة لدقائق ثم اترك المحلول يستقر ثم أضف قطرات من نترات الفضة إذا حدث تعكير في المحلول فهذا دليل علي عدم الوصول الي نقطة التكافؤ، فيتم أضف كمية أخرى من نترات الفضة حتى يتم التأكد من تكافؤ كل الكلوريد الموجود في العينة.

. أضف الآن إلي الدورق حوالي 2مل من محلول شب الحديدك (الدليل).

. عاير المحلول بتنقيط محلول الثايوسيانات القياسي من السحاحة قطرة قطرة حتى الوصول إلي نقطة نهاية التفاعل (نقطة التكافؤ)، أي حتى يتلون المحلول باللون البني الأحمر، وسجل حجم الثايوسيانات المستهلك من السحاحة وليكن (V مل).

. كرر الخطوات من (4،7) وخذ متوسط ثلاثة حجوم من السحاحة وليكن متوسط الحجم (V₁ مل).

. الحسابات

حجم نترات الفضة الذي يكافئ كلوريد الصوديوم = حجم الفائض من نترات الفضة - حجم الثايوسيانات

$$V_{(AgNO_3) \equiv Cr^{-1}} = V_{2(AgNO_3)} - V_{1(KSCN)} \quad \text{المستهلك من السحاحة}$$

نحسب عيارين كلوريد الصوديوم المجهولة بتطبيق المعادلة الآتية:

$$N_1 \times V_{1(NaCl)} = N_2 \times V_{2(AgNO_3)}$$

$$\therefore 0.1 \times V_{I(AgNO_3)} = (N_2 \times 25)_{(NaCl)}$$

$$\therefore N_{2(NaCl)} = \frac{0.1 \times V_1}{25} = eq/L$$

بعد حساب العيارية يمكن حساب التركيزات الأخرى وذلك بتطبيق القوانين الخاصة بكل حساب من الحسابات المطلوبة

. ملاحظة:

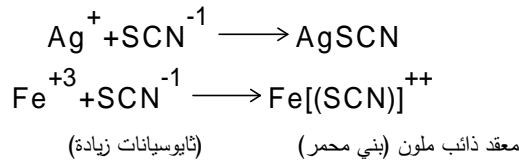
أن الحجم الفائض من نترات الفضة يتم تقديره حسب الخبرة العملية وذلك عن طريق إضافات حجمية ثابتة من محلول النترات القياسي على دفعات (حوالي 5 مل) مع الرج عقب كل إضافة حتى الوصول إلي ترسيب كل الكلوريد الموجود في محلول العينة ويتم التأكد من ذلك بإضافة قطرات من نترات الفضة على محتويات الدورق بعد أن يستقر الراسب فإذا لم يحدث تعكير يكون هذا هو الحجم اللازم إضافته وإذا حدث تعكير يمكن إضافة دفعات أخرى بنفس الطريقة الأولى حتى يكتمل الترسيب وذلك لتقدير أيون الكلوريد بصورة دقيقة وتامة.

. التجربة (3)

تعيين عيارية ومولارية وتركيز محلول عينة مجهولة من نترات الفضة باستخدام طريقة فورلهارد (الطريقة المباشرة).

. الهدف من التجربة:

تعيين عيارية ومولارية والتركيز بالوحدات المختلفة لعينة مجهولة من نترات الفضة عمليا وذلك بتطبيق طريقة فورلهارد المباشرة باستخدام محلول قياسي من ثايوسيانات البوتاسيوم KSCN معادلات التفاعل



. الأدوات والمواد المطلوبة:

. السحاحة . حامل السحاحة . الماصة القياسية . الدورق المخروطي . كأس . ساق زجاجية.

. محلول قياسي من ثايوسيانات البوتاسيوم (0.1N) ويتم التحضير بنفس الطريقة التي حضر بها في التجربة الثانية

- محلول عينة مجهولة من نترات الفضة ونظرا لان نترات الفضة مادة قياسية غير قياسية أولية حيث أنها غير ثابتة كيميائيا عند تعرضها للضوء لذلك فإنها تحتاج إلي معايرة بواسطة محلول قياسي وخاصة محاليل النترات الجاهزة والتي توجد في المعمل فيتم اخذ حجم منها ويخفف بالماء تم يعاير.

. دليل شب الحديدك ويحضر بنفس طريقة التحضير في التجربة الثانية.

. محلول حمض النيتريك المخفف (6N).

. خطوات التجربة:

- نظف أدوات التجربة جيدا بالماء المقطر ويتم تنظيف السحاحة بعد الماء المقطر بقليل من محلول

ثايوسيانات البوتاسيوم القياسي للتخلص من بقايا الماء المقطر ثم املاً السحاحة بالمحلول القياسي.

. خذ بالماصة القياسية 25 مل من محلول نترات الفضة المجهولة التركيز في الدورق المخروطي.

أضف إلي الدورق (2مل) من محلول حمض النيتريك المخفف ثم أضف حوالي 1 مل من دليل شب الحديدك.

. إيداء عملية المعايرة بتنقيط محلول الثايوسيانات على محلول نترات الفضة قطرة قطرة مع الرج واستمر في

عملية المعايرة حتى ظهور اللون البني المحمر اى حنى الوصول إلي نقطة التكافؤ وسجل الحجم المستهلك من الثايوسيانات البوتاسيوم.

. كرر الخطوات (2,3,4) وخذ متوسط ثلاثة حجوم

. الحسابات يتم تطبيق الحسابات بالمعادلة

$$N_1 \times V_{1(KSCN)} = N_2 \times V_{2(AgNO_3)}$$

$$0.1 \times V_1 = N_2 \times 25$$

$$N_{2(AgNO_3)} = \frac{0.1 \times V_1}{25} = \text{eq/L}$$

حيث V_1 هي متوسط الحجم لثايوسيانات البوتاسيوم المستهلك من السحاحة

$$\therefore \text{Eq.Wt} = \text{Mol.Wt}$$

حساب المولارية:

$$\therefore N_{(\text{eq/L})} = M_{(\text{mol/L})}$$

الوزن المكافئ=الوزن الجزئي ونتيجة لذلك فأن العيارية تساوى المولارية

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

$$C_{(\mu\text{mol}/0.1\text{L})} = \frac{M \times 10^6}{10} = \mu\text{mol}/0.1\text{L}$$

$$C_{(\mu\text{g}/\frac{1}{4}\text{L})} = \frac{N \times \text{Eq.Wt} \times 10^6}{4} = \mu\text{g}/\frac{1}{4}\text{L}$$

. التجربة (4)

تحليل خليط من محلول كلوريد الصوديوم ومحلول حمض الهيدروكلوريك ويتم تحليل هذا الخليط بطريقتين:

. الطريقة الأولى:

ويتم في هذه الطريقة تبعاً للخطوات الآتية:

1 . تتم معايرة حمض الهيدروكلوريك (HCl) فقط باستخدام محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم NaOH

ويتم تعيين حجم هيدروكسيد الصوديوم المكافئ للحمض.

2 . يتم معايرة حجم جديد من الخليط مضاف إليه حجم هيدروكسيد الصوديوم المكافئ للحمض ثم يضاف

قطرات من دليل كرومات البوتاسيوم (K_2CrO_4) ثم تجرى عملية المعايرة بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة (0.1N) بالنسبة لكلوريد الصوديوم في الخليط .
الهدف من التجربة:

تقدير عيارية ومولارية كلامن كلوريد الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك في الخليط بأستخدام محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم ونترات الفضة عملياً
الأدوات والمواد المطلوبة للتجربة:

السحاحة . حامل السحاحة . الدورق المخروطي . كأس سعة 400 مل . ساق زجاجية . الماصة القياسية .
محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم (0.1N)

محلول قياسي من نترات الفضة (0.1N)

دليل كرومات البوتاسيوم ودليل الميثيل البرتقالي اوالفينول نفتالين
محلول خليط مجهول من كلوريد الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك .
خطوات التجربة:

نظف أدوات التجربة جيداً بالماء المقطر حتى تصبح جاهزة للعمل .

نظف السحاحة قبل ملئها بقليل من محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي للتخلص من بقايا الماء المقطر
ثم املاً السحاحة مع مراعاة عدم وجود فقاعات هواء وامتلاً الجزء ما تحت الصنبور .
خد ماصة 25 مل من محلول قطرات دليل الفينول نفتالين او دليل الميثيل البرتقالي .

عاير محلول الخليط بتقريب محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي قطرة قطرة مع الرج واستمر في عملية المعايرة حتى الوصول إلي نقطة نهاية التفاعل أي حتى يتحول لون المحلول من عديم اللون الى الأحمر في حالة دليل الفينول نفتالين او من الأحمر إلي الأصفر في حالة دليل الميثيل البرتقالي وسجل الحجم المستهلك من هيدروكسيد الصوديوم وليكن (V مل)

كرر الخطوات (3,4) وخذ متوسط ثلاثة حجوم (V_1) الذي يكافئ حمض الهيدروكلوريك .

خد 25 مل جديدة من الخليط في دورق المعايرة ثم أضف إلي الدورق حجم هيدروكسيد الصوديوم الذي يكافئ حمض الهيدروكلوريك (V_1) ثم أضف قطرات من دليل كرومات البوتاسيوم .
بعد تنظيف السحاحة من محلول هيدروكسيد الصوديوم جيداً تملأ السحاحة بمحلول نترات الفضة القياسي ويفضل أستخدم سحاحة أخرى نظيفة .

ابدأ عملية المعايرة بتقريب محلول نترات الفضة القياسي قطرة قطرة حتى الوصول نقطة نهاية التفاعل اي حتى ظهور راسب احمر ثابت .

-كرر الخطوات (7,8) وخذ متوسط ثلاثة حجوم من محلول نترات الفضة الذي يكافئ كلوريد الصوديوم وليكن (V_2)

الحسابات:

يتم حساب كلا من عيارية حمض الهيدروكلوريك وعيارية كلوريد الصوديوم على النحو التالي:
يمكن اعتبار حجم المخلوط (25مل) حجم كلامن كلوريد الصوديوم وحجم حمض الهيدروكلوريك.

أولاً: عيارية حمض الهيدروكلوريك (N_3)

N_1 عيارية هيدروكسيد الصوديوم القياسي 0.1 عياري.

V_1 حجم هيدروكسيد الصوديوم المستهلك من السحاحة

N_2 عيارية حمض الهيدروكلوريك المجهولة في ائتخليط.

V حجم المخلوط (يمثل هنا حجم الحمض)

$$\therefore N_3 \times V_{(HCl)} = N_1 \times V_{I(NaOH)}$$

$$N_3 \times 25 = 0.1 \times V_1$$

$$\therefore N_3 = \frac{0.1 \times V_1}{25} = \text{eq/L}$$

ثانياً: عيارية كلوريد الصوديوم (N_4)

N_2 عيارية نترات الفضة القياسي..... V_2 حجم نترات الفضة القياسي المستهلك من السحاحة.

N_4 عيارية كلوريد الصوديوم المجهولة في الخليط..... (V) حجم المخلوط (حجم كلوريد الصوديوم).

ويمكن حساب عيارية كلوريد الصوديوم من العلاقة الآتية:

$$\therefore N_4 \times V = N_2 \times V_2$$

$$\therefore N_4 = \frac{N_2 \cdot \left[V - \left(\frac{N_1 \cdot V_1}{N_2} \right) \right]}{25} =$$

$$\therefore N_4 = \frac{N_2 \times V_2 - N_1 \times V_1}{25} = \text{eq/L}$$

بعد تعين العيارية يمكن حساب التركيز بالجرام /لتر وحساب المولارية

$$C g / L = N \times E q . W t$$

4. 7. 1. أمثلة محلولة:

1- عينة من مياه الشرب حجمها 1.550 لتر تم تبخيرها حتى أصبح حجمها 1.500 لتر ثم تمت معايرتها بمحلول قياسي من نترات الفضة 0.81 مللي/20مل بتطبيق طريقة موهر فوجد أن الحجم الذي يكافي أيون الكلوريد من نترات الفضة مقداره 24.9 مل

احسب الكلوريد في هذه العينة مقدرا بجزء لكل مليون (ppm)

الحل

$$\text{حجم العينة (V)} = 1000 \times 1.500 = 1500 \text{ مل}$$

عيارية الكلوريد = (N_1) مجهولة

حجم نترات الفضة الذي يكافي الكلوريد = 24.9 مل

تركيز نترات الفضة = 0.81 مللي مكافي /20مل

ويتم حساب عيارية الكلوريد من العلاقة التالية:

$$N_1 \times V_{1(\text{Cl}^{-1})} = N_2 \times V_{2(\text{Ag}^{+1})}$$

ولكن قبل التطبيق في العلاقة السابقة يجب حساب عيارية نترات الفضة مقدرة بالمكافي/لتر

$$N_{(\text{eq/L})} = \frac{\text{Cmeq} / 20\text{ml}}{1000} \times 50$$

$$N_{(\text{eq/L})} = \frac{0.81}{1000} \times 50 = 0.0405 \text{ eq/L}$$

$$N_1 \times V_{1(\text{Cl}^{-1})} = N_2 \times V_{2(\text{Ag}^{+1})}$$

$$N_1 \times 1500 = 0.0405 \times 24.9$$

$$\therefore N_1 (\text{eq/L}) = \frac{0.0405 \times 24.9}{1500} = 0.0006723 \text{ eq/L}$$

ويتم حساب التركيز بالجزء لكل مليون جزء من العلاقة التالية:

$$C_{(\text{mg/L})} = N_{(\text{eq/L})} \times \text{Eq.Wt}_{(\text{g/eq})} \times 10^3$$

$$C_{(\text{mg/L})} = 0.0006723 \times 35.5 \times 10^3 = 23866 \text{ ppm}$$

2 . عينة تحتوي على كلوريد البوتاسيوم KCl وزنها 1.518 جم اذبيت في حجم مقداره 0.25 لتر ماء مقطر في دورق قياسي تم تمت معالجة 25 مل من هذه العينة بـ 50 مل من محلول نترات الفضة القياسي تركيزه 0.0984 مكافي/لتر وقد لزم لمعايرة الفائض من نترات الفضة 26.7 مل من محلول ثيوسيانات الامونيوم تركيزها 0.108 مكافي/لتر احسب النسبة المئوية لـ KCl في العينة.

الحل

$$\text{عدد مللي مكافئات} = \text{الحجم} \times \text{العيارية} \dots\dots\dots n = V \times N$$

عدد مللي مكافئات الثيوسيانات الامونيوم = $0.108 \times 26.7 = 2.884$ مكافئ.
عدد مكافئات نترات الفضة الزائدة (المتبقية) = عدد مللي مكافئات الثيوسيانات
عدد مللي مكافئات نترات الفضة (المتبقية) = 2.884 مكافئ
عدد مللي مكافئات الفائض من نترات الفضة = $0.0984 \times 50 = 4.92$ مكافئ
عدد مللي مكافئات نترات الفضة التي تكافئ كلوريد البوتاسيوم = $4.92 - 2.884 = 2.036$ مكافئ
عدد مللي مكافئات نترات الفضة = عدد مللي مكافئات كلوريد البوتاسيوم

$$N \times V_{(KCl)} = 2.036_{(AgNO_3)}$$

$$(N \times 25)_{(KCl)} = 2.036_{(AgNO_3)}$$

$$\therefore N_{(KCl)} \equiv \frac{2.036}{25} = 0.08144$$

وزن كلوريد البوتاسيوم النقي في 50 مل = العيارية \times الحجم \times الوزن المكافئ

$$Wt_{(KCl)} = V_{(L)} \times N \times Eq.wt$$

$$Wt_{g(KCl)} = 0.25 \times 0.08144 \times 74.56 = 1.5180g$$

$$\% = \frac{Wt_{(KCl)}}{Wt_{(Sampal)}} \times 100 = \frac{1.5180}{1.518} \times 100 = 100 \%$$

3 . عينة ماء حجمها لتر تحتوى على كلوريد الصوديوم وكلوريد البوتاسيوم تمت معايرة 50 مل منها بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة تم تحضيره هذا المحلول بتخفيف حجم مقداره (50مل) في حجم 100 مل من محلول نترات الفضة المحضر بأدابة 8.5 جم من ملح نترات الفضة النقية في 50مل ماء خالى من الأيونات وبعد الوصول الي نقطة التكافؤ وجد إن حجم نترات الفضة المستهلك من السحاحة والذي يكافئ الكلوريد مقداره 100 مل احسب تركيز ايون الكلوريد بالوحدات الاتية:

1 التركيز العياري مكافئ/لتر 2 التركيز بالميكرو مكافئ/1مل.

3 التركيز بالمللي جرام/لتر (ppm). 4 التركيز بالميكرو جرام/10 مل.

علما بان الوزن الجزئي لنترات الفضة = 170 مول/جم.

الحل

يتم حساب عيارية نترات الفضة.

$$\therefore Eq.Wt_{(AgNO_3)} = \frac{Mol.Wt}{1} = \frac{170}{1} = 170g/eq$$

عيارية نترات الفضة يحسب من العلاقة

$$\therefore N_{(AgNO_3)} = \frac{Wt}{Eq.wt} \times \frac{100}{V_{(ml)}} = \frac{8.5}{170} \times \frac{1000}{50} = 1eq/L$$

∴ عيارية نترات الفضة المستخدمة في المعايرة تحسب من العلاقة

$$N_1 \times V_1_{(AgNO_3)} = N_2 \times V_2_{(AgNO_3)} \quad \text{بعد التخفيف} \quad \text{قبل التخفيف}$$

$$1 \times 5_{(AgNO_3)} = N_2 \times 100_{(AgNO_3)}$$

$$\therefore N_{2(AgNO_3)} = \frac{1 \times 5}{100} = 0.05 \text{ eq/L}$$

1. ∴ عيارية الكلوريد يمكن حسابها من العلاقة:

$$\therefore N_1 \times V_{1(Cl^{-1})} = N_2 \times V_{2(Ag^{+1})}$$

$$\therefore N_1 = \frac{0.05 \times 100}{50} = 0.1 \text{ eq/L}$$

2. التركيز بالميكرومكافئ / 1 مل يحسب من العلاقة:

$$C_{\mu\text{eq}/1\text{ml}} = \frac{N_{(\text{eq/L})} \times 10^6}{1000} = \frac{0.1 \times 10^6}{1000} = 100 \mu\text{eq}/1\text{ml}$$

3. التركيز بالمللي جرام/لتر يحسب من العلاقة:

$$\therefore C_{\text{mg}/L} = N \times \text{Eq.Wt} \times 1000$$

$$\therefore C_{\text{mg}/L} = 0.1 \times 35.5 \times 1000 = 3550 \text{ mg/L}$$

4. التركيز بالميكروجرام/10 مل

$$C_{\mu\text{g}/10\text{ml}} = \frac{N_{(\text{eq/L})} \times \text{Eq.Wt}_{(\text{g/eq})} \times 10^6}{100}$$

ويتم حساب هذا التركيز من العلاقة التالية:

$$\therefore C_{\mu\text{g}/10\text{ml}} = \frac{0.1 \times 35.5 \times 10^6}{100} = 35500 \mu\text{g}/10\text{ml}$$

4. نقل محلول حجمه 50 مل يحتوي علي أيونات الكلوريد بواسطة ماصة قياسية ألي دورق المعايرة ثم تمت معايرته بواسطة بأستخدام محلول قياسي من نترات الفضة تركيزه $(5.45 \times 10^{-4} \text{ eq}/5\text{ml})$ فوجد إن الحجم اللازم للوصول ألي نقطة التكافؤ يساوي (0.04784L) أحسب تركيز الكلوريد في المحلول بوحدة المللي جم/5مل.

الحل:

يتم تحويل التركيز ألي وحدة العيارية (مكافئ/لتر)

$$\therefore N_{(\text{eq/L})} = C_{(\text{eq}/5\text{ml})} \times 200$$

$$\therefore N_{(\text{eq/L})} = 5.45 \times 10^{-4} \times 200 = 0.1090 \text{ eq/L}$$

حساب عيارية أيون الكلوريد

$$\therefore N_1 \times V_{1(Cl^{-1})} = N_2 \times V_{2(AgNO_3)}$$

$$\therefore N_{1(Cl^{-1})} = \frac{N_2 \times V_{2(AgNO_3)}}{V_{1(Cl^{-1})}} = \text{eq/L}$$

$$\therefore N_{1(Cl^{-1})} = \frac{0.1090 \times 47.84}{50} = 0.10429 \text{ eq/L}$$

حساب التركيز بالنسبة لأيون الكلوريد

$$\therefore C_{(mg/5ml)} = \frac{N_{eq/L} \times Eq.Wt_{g/eq} \times 10^3}{200} = mg/5ml$$

أسئلة علي الباب الرابع

س1/ عدد الطرق المستخدمة لتعيين نقطة النهاية في معايرات الترسيب ثم اشرح احدى هذه الطرق بالتفصيل .

س2/ قسم معايرات الترسيب تبعاً لنوع العامل المرسب مع توضيح ما يحدث في كل قسم بالمعادلات الكيميائية.

س3/ علل لما يأتي:

1 . يفضل أن يكون محلول الكلوريد متعادلاً أو قلوي ضعيف عند تقديره بطريقة موهر

2 . يفضل إضافة قليل من النيتروبنزين أو إضافة نترات البوتاسيوم إلي محلول العينة الكلوريد عند تقديره بطريقة فولهارد

3 . يتم تطبيق طريقة فولهارد لتعيين الكلوريد في وسط حمضي

4 . يمكن استخدام دليل الفلورسين كدليل لأي من الهاليدات عند $pH = 7$

5 . لا يمكن استعمال دليل ثنائي كلوريد فلورسين كدليل عند تقدير ايون (Cl^{-1}) عند $pH = 7$

س4/ تكلم عن ميكانيكية عمل اللليل في معايرات الترسيب .

س5/ عرف ما يأتي:

1. معايرات القياسي الفضي

2. معايرات القياسي السيانيدي.

3. معايرات القياسي الزئبقي.

س6/ عينة نقية من كلوريد الصوديوم وزنها 0.2265 جم ذوبت في الماء وأضيف إليها 60 ml من محلول نترات الفضة ثم تمت معايرة الزيادة من نترات الفضة بعد ترشيح راسب كلوريد الفضة مع محلول ثايوسيانات البوتاسيوم فوجد حجم الثايوسيانات الذي يكافئ الزيادة من نترات الفضة مقداره 5 مل إذا علمت أن عيارية ثايوسيانات البوتاسيوم (0.05N) مكافئ/لتر

س7/ أجريت معايرة 50مل من محلول نترات الزنك $Zn(NO_3)_2$ بإضافة 18.10مل من محلول معقد سيانيد الحديد البوتاسيوم $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 0.131 مكافئ/لتر حسب ملجرامات الزنك في كل 1مل من المحلول.

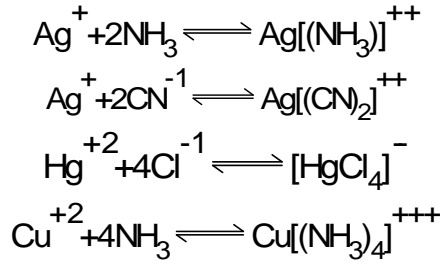
س8/ يمكن تعين ايون الكلوريد في مصل الدم بطريقة فولهارد وتطبيق هذه الطريقة تمت معالجة (2مل) من عينة المصل بإضافة 3.525مل من محلول نترات الفضة 0.111 عياري وتمت معايرة المتبقي باستخدام ثايوسيانات البوتاسيوم 0.09521 عياري فوجد إن حجم الثايوسيانات الذي يعادل المتبقي مقداره 1.802مل وذلك باستخدام شب الحديدك كدليل، أحسب ملجرامات إيون الكلوريد (Cl^{-1}) في 1مل.

الباب الخامس
معايير تكوين المعقدات

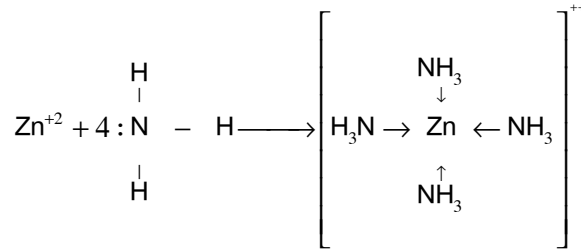
معايير تكوين المعقدات

5. 1. 1. فكرة عامة عن تكوين الايونات المعقدة:

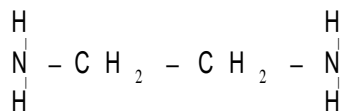
تميل بعض أيونات الفلزات وخاصة الانتقالية منها الى الارتباط بواحد أو أكثر من الايونات أو الجزيئات الاخرى مكونة ما يعرف بالأيون المعقد مثلا



وتقاس قابلية الايون الفلزي لتكوين الايون المعقد بثابت الأيون أو ثابت التكوين أو ثابت الاستقرار وعادة ما تكون الروابط داخل الايون المعقد روابط تناسقية.



وبهذا الشكل تكون الايون المعقد يعتمد على وجود ذرة أو أكثر تحتوي على زوج الكترونات يمكن أن تقدمه الى ايون الفلز لتكوين الرابطة التناسقية ويطلق عليها (الذرة المانحة) مثل ذرة النيتروجين في المثال السابق وقد يحتوي الجزيئي أو الايون القابل الارتباط بايون الفلز أو ذرتين مانحتين أو أكثر من ذلك، مثل الايثيلين ثنائي الأمين ومثل هذه الجزيئات أو الايونات التي يرتبط فيها الجزيئي بالكاتيون الفلزي من رابطة تناسقية ينشأ عنها تكوين ايونات معقدة على درجة عالية من الثبات ويطلق على الايون الفلزي الداخل في تكوين المعقد في التفاعل بالأيون المركزي وتسمى المجموعات التي ترتبط بهذا الأيون المركزي (المتصلات) أو (المرتبطات) ، وتسمى أيضا مجموعات التناسق وهذه المتصلات أو مجموعات التناسق تزداد بزيادة الذرات المانحة في الجزيئي أو الايون وتسمى المتصلات الى ترتبط مع الايون المركزي بموضوع واحد (المتصلات أحادي التسنن) والغالبية العظمى من هذه المتصلات تكون غير عضوية ومن الأمثلة عليها نذكر (NH₃ & H₂O) ، والهاليدات (كلور- فلور . يود . بروم) ، أما إذا احتوت المتصلة الواحدة على اثنين أو أكثر من مواضع الارتباط أو التناسق فتدعى المتصلات متعددة التسنن وغالبا ما تكون هذه المتصلات جزيئات أو ايونات عضوية مثل ألاتيلين ثنائي الأمين



ويؤدي تعدد مواضع التناسق في المتصلة الواحدة الى تكون الحلقات ويدعى هذا النوع من المركبات التناسقية بالكلابات.

5. 2. 1. ثابت الاستقرار:

أن فهم مبداء تكون المعقدات وتفككها يسهل إمكانية الحساب والتنبؤ بأفضل الظروف العملية لإجراء طرق التحليل التي تعتقد وتفككها من المبادئ الأساسية للاتزان وهكذا فعند تكون المعقد (ML_2^{+n}) يمكن كتابة خطوات الاتزان والتعابير التي تعطى ثابت التكوين لكل خطوة منها على النحو التالي:

$$M^{+n} + L \rightleftharpoons ML^{+n} \dots \dots K_{s1} = \frac{[ML^{+n}]}{[M^{+n}][L]}$$

$$ML^{+n} + L \rightleftharpoons ML_2^{+n} \dots \dots K_{s2} = \frac{[ML_2^{+n}]}{[ML^{+n}][L]}$$

حيث تشير كل من K_{s1} ، K_{s2} الى ثابتي الاستقرار (وهذان الثابتان هما تعبير آخر الثابت التكوين الذي يستخدم له في العادة الرمز (K_F) للخطوتين الأولى والثانية على التوالي .

وعند جمع خطوتي الاتزان السابقتين في خطوة واحدة فان هذه الخطوة تعبر عن ثابت

$$M^{+n} + 2L \rightleftharpoons ML_2^{+n} \dots \dots K_s = \frac{[ML_2^{+n}]}{[M^{+n}][L]^2} \quad \text{الاستقرار الكلي (Ks) لها}$$

هذا ويمكن استخدام ثابت عدم الاستقرار (K_i) والذي يعبر عن ثوابت التفكك الذي يرمز له (K_d) كبدائل الثوابت الاستقرار وقيم هذه الثوابت هي معكوس ثوابت الاستقرار .

$$ML^{+n} \rightleftharpoons M^{+n} + L \dots \dots K_i = \frac{1}{K_{s1}}$$

. العوامل التي تؤثر في استقرارية المعقدات:

يتعلق معظم هذه العوامل بكل من المتصلات أو المرتبطات والأيونات الفلزية.

1 . قاعدية المتصلات يمكن ربط استقرارية بعض المعقدات التي تحتوى على مواضع قاعدية مع

قدرة المتصلات أو المرتبطات لاستقبال البروتون ، ووجود المواضع الأكثر قاعدية يعنى

معقدات أكثر ثباتا

2 . عدد حلقات كلابة الفلز لكل مرتبطة أن زيادة عدد حلقات الكلابة بين كل متصلة والايون

الفلزي تؤدي الى زيادة استقرار المعقد ويعرف ذلك (بتأثير الكلابة)

3 . حجم حلقة الكلابة إذا كانت حلقة الكلابة خماسية أو سداسية يؤدي ذلك بشكل عام الى أكثر

المعقدات استقراراً كذلك فان المتصلات أو المرتبطات التي تكون الكلابات ستكون أكثر ثباتا من

تلك التي تكون معقدات بسيطة.

4 . طبيعة المتصلات أو المرتبطات إن نوع الرابطة التي تتكون بين المتصلة والايون الفلزي

الايون المركزي ستؤثر على الاستقرار .

5 . طبيعة الايون الفلزي (الايون المركزي) يؤثر الايون الفلزي على نوع الارتباط بين الذرة

المتصلة المانحة والايون الفلزى فعلى زادت قابلية الرابطة لتكوين رابطة الكترولستاتيكية كلما كان المعقد أكثر استقرار

5. 3. 1. تفاعلات تكوين المعقدات:

أن تفاعلات تكوين المعقدات من تكوين المعقدات من التفاعلات المعقدة وصعبة التتبع كميًا لذلك سوف توضح حركية هذه التفاعلات بصورة مختصر هنا ، أن قيمة ثابت الاستقرار للمعقد لاتوحى بكيفية وصول التفاعل الى حالة الاتزان أو الزمن اللازم للوصول الى حالة الاتزان هذا أو من الممكن أن تتضمن تفاعلات تكوين المعقدات مجموعة من الخطوات المعقدة وعليه فان الزمن اللازم لحدوث مثل هذه التفاعلات ستتفاوت على مدى واسع فمثلا التفاعل



يتم فعليا حال خلط المحاليل بينما يكون التفاعل بطيئا جدا.



والفرق بين التفاعلين في سرعة التفاعل يرجع الى أن المعقد $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ يوصف بأنه معقد غير مستقر أي معقد نشط بينما يوصف المعقد الاخرى $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ بأنه معقد غير فعال أي خامل، فالمعقد الغير مستقر سريع التفاعل وهو الذي يخضع للتفاعل عند خلطة مع التفاعلات، على افتراض أن ظروف التجربة هي الظروف الحالية أما المعقد الغير فعال فهو الذي يشترك في التفاعلات التي تكون بطيئة جدا لدرجة لايمكن القياس عندها أو تلك التفاعلات التي تتم على سرعات بطيئة ولكن يمكن قياسها بالطرق المألوفة بافتراض إجرائها عند الظروف العادية ، وهنا يجب الإشارة الى عدم الخلط بين المصطلحين غير فعال وغير مستقر مع المقصود باستقرار أو المعقد إذا لا يوجد علاقة بين ثابت الاستقرار لتكوين المعقد وبين تسميات المعقدات كمعقدات غير مستقرة أو غير فعالة وهذه المصطلحات لها علاقة بحركية وسرعة تفاعلات تكوين المعقدات.

5. 4. 1. معايير تكوين المعقدات:

تعتبر معايير تكوين المعقدات من أقدم الطرق الحجمية ومنها معايير اليود مع الزئبقوز (الزئبق الثنائي) الذي اكتشف سنة 1834 الذي يمثل التفاعل التالي:



تشمل تفاعلات تكوين المعقدات التفاعلات التي تتضمن ايونات أو جزيئات متعادلة لا تتفكك في المحلول ويجب أن تكون المعقدات المتكونة دائبة ولها استقرارية غالبا كما في حالة معقدات الفلزات التي تتكون مع ايثلين ثنائي أمين رباعي حمض الخليك الذي يرمز له بالرمز (EDTA) بالإضافة الى المعايير التي تتضمن نترات الزئبفيك وسيانيد الفضة وغيرها ويمكن استخدام العديد من المتصلات أو المرتبطات كمواد معايرة في التحليل الكمي ويتفق تركيب هذه المعقدات مع الحسابات الكيمائية وذلك عند إضافة المادة المعايرة الى محلول العينة المدروسة ، تشكل الأساليب التقنية المنبثقة في إجراء هذه المعايرة في المعمل نماذج من طرق

5. 4. 2. شروط معايير تكوين المعقدات:

1. أن يكون التفاعل سريعاً.
2. أن يكون المعقد المتكون مستقرًا.
3. عدم تداخل المواد الناتجة من التفاعل في عملية المعايرة. 4. أن تكون لتكوين المعقد قليلة.
5. توفر دليل مناسب لتحديد أو تمييز نقطة نهاية التفاعل.

5. 4. 3. المبادئ الأساسية لمعايير تكوين المعقدات:

1. اختيار محلول معاير مناسب يتمنع بخصائص تمكنه من تكوين كلابات.
2. اختيار أفضل الظروف المناسبة التي يمكن أن تؤثر في المعايرة مثل ضبط (pH) في أثناء المعايرة ووجود متصلات أو مرتبطات منافسة.
3. اختيار طريقة مناسبة للكشف عن نقطة نهاية التفاعل أن المعايير المعقدات بالمقارنة مع طرق المعايير الأخرى مزايا ومساوئ وبما أن ناتج التفاعل (تكوين المعقد) يكون مادة غير متفككة لذا فإنه لا يعاني من أخطاء الترسيب المعقد يتناسب فقط مع أيونات فلزية محددة وهذا يعطى المعقد ميزة توفر قدر كبيراً من الانتقائية.

أما حسابات الكميات لهذه التفاعلات ليست دائماً محددة كما هو الحال في معايرات الأكسدة والاختزال والتعادل والترسيب وإذا كان عامل تكوين المعقد المعايير مركب عضوي فيجب الأخذ بعين الاعتبار مدى ذائبية المركب العضوي ، ويمكن تصنيف معايير تكوين المعقدات تبعاً لطبيعة المتصلات الى الآتي:

1. معايرات التي تستخدم فيها متصلات أحادية التسنن.
2. معايرات التي تستخدم فيها متصلات متعددة التسنن.

تكون معظم المتصلات أحادية التسنن سلسلة من المعقدات وذلك على خطوات بحيث تتضمن كل خطوة ثابت يكون خاص بها ، وتكون قيم هذه الثوابت صغيرة ومقاربة جداً من بعضها البعض لذلك فإن تفاعل المعايرة لا يتضمن حسابات كمية محددة بوضوح وحيث أنه لا يتكون معقد واحد يتفق مع حسابات الكميات فإن نقطة التكافؤ لا تلاحظ بسهولة وهذه تعتبر مشكلة من مشكلات استخدام المتصلات أحادية التسنن في معايير تكوين المعقدات بالإضافة الى ذلك فهناك كالعديد من عوامل تكوين المعقدات أحادية التسنن سرعة تكوينها للمعقد بطيئة جداً لذلك لا تعتبر مفيدة في طرق القياس الحجمية ، أما بالنسبة للمتصلات متعددة التسنن فهي تكون معقدات أكثر استقراراً من المتصلات أحادية التسنن إلا أن استخدامها كمعايير ظل محددا نسبياً وذلك للأسباب الآتية:

1. تفاعلاتها في معظم الحالات سريعة إلا أن هذه السرعة لا تزال غير ملائمة لأساليب المعايرة المباشرة .
2. لا يزال المعقد يتكون بشكل تدريجي حتى يكتمل تتاسق الايون الفلزي وعموماً فإن الفرق في الاستقرار بين الخطوات تكون في هذه الحالات أكبر منها في حالة المتصلات أحادية التسنن ولكن لا يزال هناك صعوبة في تحديد نسبة مولية مضبوطة للتفاعل كما هو متوقع ، وفي أواسط الأربعينات تم اقتراح أحماض

امينية متعددة الكربوكيل ومركبات متعدد الأمين تستخدم كمعايير مفيدة وان أكثر هذه الكواشف استخداما في التحليل الكمي الحجمي هو ايثلين ثنائي أمين رباعي حمض الخليك الذي يرمز له بالرمز EDTA وقد تعددت استخدامات EDTA في التحاليل الكيميائية حيث انه يستخدم في تعين أو تقدير معظم الايونات الفلزية وكذلك الكثير من الايونات وذلك عن طريق المعايرة المباشرة أو المعايرة الغير مباشرة، أما الأسباب التي جعلت EDTA شائع الاستعمال تتمثل في الآتي:

1. يكون EDTA مع الايونات الفلزية معقدات مستقرة وذائبة وتتفق مع الحسابات والنسبة المولية بمكوناتها (1:1) أيون فلز EDTA .

2. يمكن أن تتحقق درجة عالية من الانتقائية في معقدات EDTA مع الايونات الفلزية بسبب الفروق بين ثوابت الاستقرار لهذه المعقدات وسهولة ضبطها بالتحكم في قيم (pH) المحلول ويمكن تقسيم الايونات الفلزية الى ثلاثة مجموعات تبعا لثوابت تكوينها والجدول (1.5 .4) يبين هذه المجموعات

جدول (1.5 .4) تصنيف الايونات الفلزية التي تعارير بواسطة EDTA طبقاً لقيم لوغاريتم ثوابت استقرارها

المجموعة الاولى							
8.63	Sr ⁺²		8.69	Mg ⁺²			
7.67	Ba ⁺²		10.70	Ca ⁺²			
المجموعة الثالثة III				المجموعة الثانية II			
24.95	In ⁺³	21.8	Hg ⁺²	16.51	Zn ⁺²	13.58	Mn ⁺²
23.1	Sc ⁺³	23	Bi ⁺²	17.3	TiO ⁺²	14.33	Fe ⁺²
22	Sn ⁺²	36	Cd ⁺³	12.70	V ⁺²	18.79	Cu ⁺²
17.7	Ti ⁺³	23	Cr ⁺³	فلزات أرضية نادرة			
23.2	Tn ⁺⁴	25.1	Fe ⁺³	18.3	Pd ⁺²	18.77	Vd ⁺²
25.9	V ⁺³	20.27	Ga ⁺³	18.56	Ni ⁺²	16.21	Co ⁺²
.	.	.	.	16.59	Cd ⁺²	16.13	Al ⁺³

وعموما فان فلزات المجموعة الأولى تتم معايرتها في محاليل قاعدية عند (pH) من (8 11) والمجموعة الثانية تعارير في محاليل حامضية الى قاعدية ضعيفة عند (pH) من (4 7) المجموعة الثالثة III تعارير في محاليل حامضية قوية عند (pH) من (1 4) وتعتمد قيم (pH) الحقيقية للمعايرة على نوع الايون الفلزي ، علاوة على ما ذكر ، يمكن معايرة فلزات المجموعة الثالثة III في وجود فلزات المجموعة الثانية II أو فلزات المجموعة الأولى I وذلك عند قيم (pH) منخفضة أما فلزات الثانية فيمكن أن تعارير طبق لمدى (pH) اللازم

لمعايراتها في وجود فلزات المجموعة الثانية II ولكن ليس بوجود فلزات المجموعة الثالث III ومن هنا نستنتج بان المعايرة في مدى (pH) من 4 7 ستعطى مجموعة ما يحتوى عليه المحلول من فلزات المجموعة II والمجموعة الثالثة III، وإذا جرت المعايرة عند قيم (pH) أعلى من السابق (8 11) فان فلزات المجموعة الثالثة ستعاير معا بذلك نجد أن فلزات المجموعة الأولى I لايمكن إن تعابير بوجود فلزات المجموعة الثانية II أو فلزات المجموعة الثالثة III ، عن طريق التحكم بقيم (pH) للمحلول، ولقد افترض أن الايونات الفلزية تبقى موجودة في المحلول عند قيم (pH) المقترحة ولكن من الناحية العلمية تتمياً معظم الايونات الفلزية عند قيم (pH) محدد إلا إذا عدلت ظروف التجربة لمنع تميؤ الايونات الفلزية.

3. أن ملح EDTA ثنائي الصوديوم يعد مادة قياسية أولية لأنه يذوب في الماء بينما EDTA و EDTA أحادى الصوديوم لا يذوبان في الماء ويستخدم أواني بلاستيكية لحفظ محاليل EDTA خوفاً من تفاعل محلول EDTA ثنائي الصوديوم مع الزجاج .

4. سهولة الكشف عن نقطة التكافؤ في معايرات المعقدات فيمكن تمييزها بالعين المجردة عند استخدام الأدلة أو يمكن تعيينها بالطرق الإلية.

5. جميع معقدات الفلزات مع EDTA ذوابة في الماء ويتكون معظمها بسهولة.

6. يمكن استخدام هذه المعايرات لتعيين أو تقدير الفلزات بتركيز يتراوح مداه من نصف الميكروني الى الميكروني.

ويمكن تمثيل تفاعل EDTA ثنائي الصوديوم مع الايون الفلزى وتعبير ثابت التكون للمعقد الناتج كما يأتي



$$\therefore K_s = \frac{[MY]^{n-4} [H^+]^2}{[H_2Y^{-2}][M^{+n}]}$$

وبما أن هذا التفاعل وبالتالي المعايرة سيكون حساسا جدا (pH) فان جميع المعايرات التي تستخدم فيها EDAT كمادة معايرة يجب أن تتضمن محلولاً منظماً بسعة تنظيم كافية وذلك لتنظيم تركيز أيون الهيدروجين التي تنتج أثناء المعايرة وهذا سيؤثر على المعايرة أيضاً كل من تميؤ الايون الفلزى وتناسقه مع متصلات أو مرتببات أخرى في المحلول، وتكون تركيز محاليل EDTA المستخدمة كمحاليل معايرة (محاليل قياسية) في المدى 0.01 مولاري الى 0.1 مولاري وهذا يتضح من خلال الخبرة العملية والتطبيقات العملية.

5. 4. 4. طرق معايرات تكوين المعقدات باستخدام EDTA كمحلول قياسي:

تشمل هذه الطرق الآتي:

1. المعايرة المباشرة

2. المعايرة غير المباشرة

3. المعايرة بالإزاحة

1- المعايرة المباشرة وتشمل هذه الطريقة تنقيط محلول EDTA القياسي مباشرة من السحاحة على محلول الايونات الفلزية المراد تحليلها في وجود دليل مناسب وتستمر إضافة محلول EDTA حتى يتغير لون المحلول أي حتى الوصول الى نقطة النهاية (نقطة التكافؤ) وتستخدم هذه الطريقة في تقدير الايونات

الفلزية مثل الكالسيوم والماغنسيوم والباريوم والخاصين و الزنك

2 . المعايير غير المباشرة (المعايرة الخلفية أو الرجعية)

نظرا لوجود بعض الايونات الفلزية التي تتفاعل مع EDTA ببطئ مما يؤدي الى صعوبة في معايرتها بالطريقة المباشرة كما في حالة ايون الالومنيوم (Al^{+3}) مع EDTA.

وكذلك في حالة عدم وجود دليل مناسب للمعايرة بالطريقة المباشرة ، يتم تطبيق المعايرة غير المباشرة وتتم المعايرة غير المباشرة بإضافة فائض (زيادة) من محلول EDTA القياسي حيث تتفاعل كمية منه مع الايون الفلزي المراد تقديره وتكون المعقد ، وتبقي كمية فائضة زيادة غير متفاعلة من محلول EDTA القياسي ، يتم معايرتها مع محلول قياسي لأيون فلز اخرى يتوفر له دليل مناسب وتفاعله مع EDTA سريع مثل ايون الكالسيوم والماغنسيوم والخاصين

3 . المعايرة بالإزاحة

يستخدم هذا النوع من المعايرة في حالة عدم وجود دليل مناسب لتقدير ايون فلز معين حيث تعتمد هذه المعايرة على الاختلاف بين قيم ثوابت استقرار EDTA المتكونة وتتم هذه الطريقة بإضافة ايون معقد مثل (ZnY^{-2} & MgY^{-2}) إلى محلول أيون الفلز المراد وتقديره حيث أن لهذا الأيون المعقد قابلية تكوين أيون معقد مع EDTA وله استقرارية أعلى من الأيون المعقد المتكون نتيجة تفاعل EDTA مع ايون (Zn^{+2} , Mg^{+2}) والتفاعل التالي يوضح ذلك:



ايون الماغنسيوم + معقد ايون الفلز ايون الفلز في المحلول + معقد ايون الماغنسيوم

وتجرى معايرة ايون Mg^{+2} المتحرر مع محلول EDTA القياسي باستخدام الدليل المناسب الذي يكون مكافئا لتركيز ايون الفلز المراد تقديره M^{+2} .

. انتقائية معايرات EDTA

يتميز EDTA بتكوين ايونات معقدة مع عدد كبيرة من ايونات الفلزات ولكن توجد بعض الصعوبات عندما يتطلب الأمر تعيين ايون فلز بوجود ايونات الفلزات اخرى لذلك يستخدم بعض الطرق لرفع انتقائية EDTA ومن أهم هذه الطرق:

1 . طرق الفصل أو العزل

ويتم ذلك عن طريق الترسيب أو الاستخلاص بالمذيبات أو التبادل الأيوني

2 . التحكم في قيم الأس الهيدروجيني (التحكم بالحامضية)

فمثلا عند معايرة ايون النيكل Ni^{+2} مع EDTA في محلول الامونيا له ($pH = 10$) يحدث تفاعل لايونات فلزات اخرى مثل ايونات الباريوم وايون الاسترنتشيوم وايون الكالسيوم وايون الماغنسيوم مع EDTA عند هذه الظروف ولكن عند تغير قيمة (pH) من ($pH = 10$) الى ($pH = 5$) أي تغير الوسط من القاعدي الى الوسط الحمضي وذلك بإضافة محلول منظم حيث تصبح قيمة ثابت الاستقرار المعقد $Ni - EDTA$ اكبر منها في الوسط القاعدي ، وكذلك تكون اكبر بكثير من ثابت استقرار معقدات ($Mg - EDTA$, $Sr - EDTA$)

EDTA ,Ca-EDTA ,Ba-EDTA) وبهذه الطريقة يصبح معايرة ايون Ni^{+2} مع EDTA سهلة ولا يحدث تداخل للأيونات الأخرى إن وجدت في المحلول .

3 . أستعمال عوامل الحجب

إن فكرة أستخدام عوامل الحجب في معايرات تكوين المعقدات تتيح مجال واسع لاستخدام هذه المعايرات في تقدير العديد من الأيونات الفلزية في مخاليطها، حيث يمكن إضافة عوامل الحجب التي تعمل بدورها علي تكوين معقد مع بعض الأيونات وحجبها عن وسط التفاعل ، ويمكن إزالة هذه العوامل بأضافة محاليل مواد كيميائية(مثل ألسيتون و الفورمالدهيد الذي يعمل علي إزالة دور أيون السيانيد عند أستخدامه كعامل حجب) حيث تعمل هذه المواد علي إزالة عوامل الحجب وتلغي دورها، وذلك بتكسير روابط المعقد بين عامل الحجب والأيون الفلزي ، فمثلاً عند معايرة أيون المنجنيز في وجود ايونات فلزات أخرى مثل أيون الكوبلت و أيون الزئبق و أيون الزنك و أيون النحاس و أيون النيكل لايمكن تطبيق الطريقة السابقة لرفع انتقائية معايرة EDTA لذلك يتم استخدام مادة لها قابلية التفاعل مع هذه الايونات فيما عدا ايون المنجنيز لتكوين معقدات مستقرة تمنع تفاعلها مع EDTA مثل إضافة ايون السيانيد CN^{-1} ، حيث تتكون ايونات معقد مستقرة مع السيانيد وبهذا تصبح معايرة أيون المنجنيز مع EDTA ممكناً من دون حدوث تداخلات مع الايونات الأخرى إن وجدت وكذلك يتم إضافة طرطرات الصوديوم لمنع ترسيب هيدروكسيد المنجنيز $Mn(OH)_2$ ، وتتم إضافة حمض الاسكوريك لمنع تأكسد المنجنيز الثنائي Mn^{+2} الى المنجنيز الرباعي MnO_2 .

5. 4 . 5 . تحديد نقطة النهاية في معايرات تكوين المعقدات:

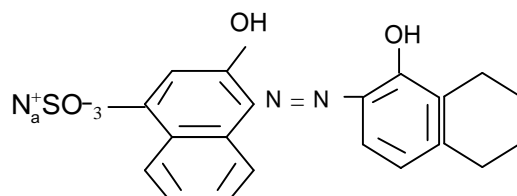
ويتم تحديد نقطة نهاية التفاعل في معايرات تكوين المعقدات بطرق بصرية أو طرق الية ، ويتم الكشف عن نقطة النهاية بالطرق البصرية باستخدام دلائل بصرية وذلك بتغير في قيم (pH) أو تغير في اللون أو تغيير في حالة المادة المعايرة ، إما عند استخدام الطرق الآلية للكشف عن نقطة نهاية التفاعل فقيم قياس التغيير الحاصل في احد الخواص الكهروكيميائية مثل (التغير في الجهد أو التغيير في التيار أو التغيير في المقاومة) والطريقة الآلية الأكثر استعمالاً للكشف عن نقطة النهاية في معايرات تكوين المعقدات هي الطريقة الجهدية أي عن طريق قياس التغيير في فرق الجهد.

أولا الكشف عن نقطة نهاية التفاعل بصريا

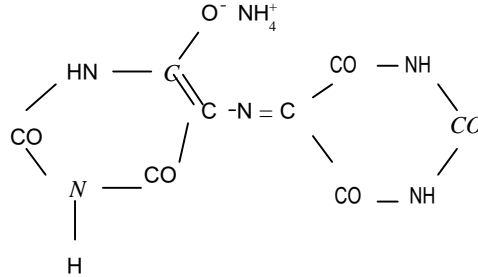
. دلائل الايون الفلزي

وهذه الدلائل هي عبارة عن مواد عضوية معقد التركيب الكيميائي لها قابلية التفاعل مع ايونات فلزات العناصر لتكون معقدات كلابية ملونة ومختلفة التركيب في مدى معين PM ويتكون المعقد غالبا بلون شديد يمكن أن تراه العين في مدى تركيز مقداره 10^{-6} الى 10^{-7} مولاري ومن هذه الأدلة:

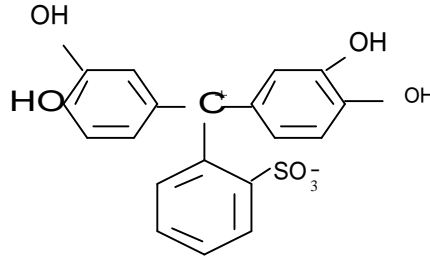
± اريوكروم بلاك تي (Eriochrome black T)



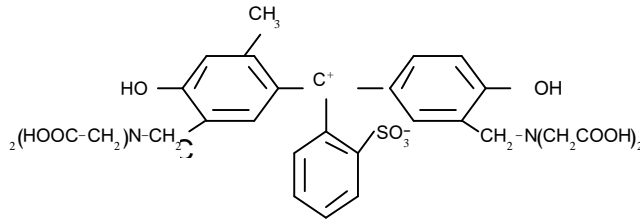
2 الميروكسيد (Murxide)



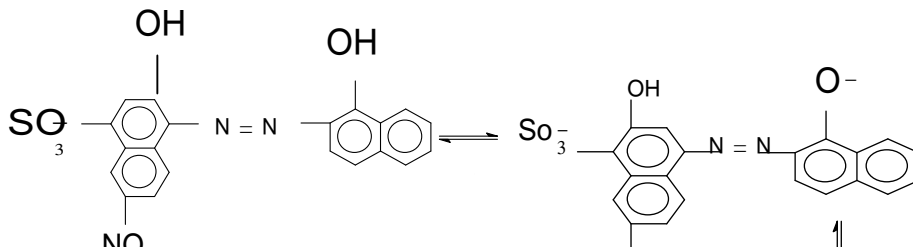
3 بايروكتيكول البنفسجي (Pyrocatechol violet)



4 زيلنيول البرتقالي (Xylenol Orange)



ويتوفر في الوقت الحاضر لكل أيون فلزي عدد من الدلائل التي يمكن استخدامها عند تقديره ويختار الدليل المناسب في الغالب على أساس سهولة رؤية التغيير في اللون وتحمل دلائل الايون الفلزي البصرية كدلائل الحامض- القاعدة فهي لها القدرة على تغيير لونها بتغير قيم (pH) للمحلول ويعتبر دليل الايروكروم بلاك تي ، الذي يرمز له بالرمز EBT أكثر الدلائل البصرية استعمالا في معايرات تكوين المعقدات فهو يكون معقدات حمراء مع أكثر من أربعة وعشرين أيونا فلزيا مختلفا وهو مفيد جداً في معايرات تقدير عسر الماء (Mg⁺² - Ca⁺²)، والجدول (2- 4.5) يبين بعض التطبيقات على استخدام دليل EBT كدليل في معايرات EDTA ويمكن توضيح عمل هذا الدليل بالمعادلة التالي:



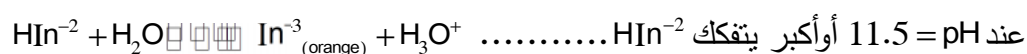
الجدول (2. 5. 4) يبين تطبيقات على استخدام EBT كدليل معايرات EDTA

ظروف التجربة	الفلز
10 = pH	الماغنسيوم . الرصاص . الخارصين . الكاديوم . المنجنيز . الكالسيوم
وجود اثار قليلة من الماغنسيوم 10 = pH	الفلزات الارضية النادرة
يستخدم الماغنسيوم للمعايرة العكسة 10 = pH	الومنيوم . الحديدك . الكوبلت . النيكل . النحاس . الفضة . الزئبق الثنائي . الجاليوم الفلزات الارضية النادرة

ويظهر دليل EBT من المعادلات السابقة انه عندما تكون pH للمحلول اقل من 6.3 يكون لون محلول EBT احمر ويصبح لون محلوله ازرق عندما تكون pH للمحلول في المدى من (6.3 11.5) ويصبح برتقالي عندما تصل pH للمحلول الى 11.5 واكبر من ذلك.

ويمكن كتابة خطوات الاتزان التي تحدث في المحلول الذي يحتوى على (Mg^{+2}) بوجود دليل الايروكروم

بلاك تي EBT

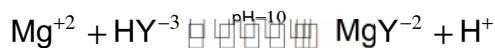


ويتم تفسير ما يحدث عمليا كالآتي:

يظهر دليل EBT عند 10 = pH على صورة HIn^{-2} ازرق اللون وذلك عند استخدام محلول منظم والمحلول المنظم المناسب لهذه المعايرة هو $NH_4Cl - NH_3$ (pH له تتراوح ما بين 9.6 الى 10) فعند معايرة فلز Mg^{+2} مع EDTA يضاف قليلا من دليل EBT الى محلول الفلز قبل بداية المعايرة فيتكون أيون معقد احمر وردى بذلك يتلون المحلول باللون الأحمر

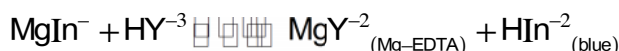


فبعد إجراء المعايرة لهذا المحلول مع محلول EDTA فيتفاعل EDTA عندئذ مع جميع ايونات Mg^{+2} الحرة الموجودة في المحلول (أي Mg^{+2} غير المتحددة مع الدليل) تبعاً للمعادلة الآتية:



ملاحظة (HY^{-3}) هي الصيغة الأيونية السائدة لـ EDTA عند $pH = (10 - 6)$

وذلك لأن الايون المعقد MgY^{-2} هو أكثر استقرار من الايون المعقد $MgIn^{-}$ لذلك فهو يتكون أولاً وبعد ذلك يتم إزاحة Mg^{+2} من معقد $MgIn^{-}$ ليكون معقد MgY^{-2} وعند هذه النقطة يحدث تغير في لون المحلول من الأحمر الى اللون الأزرق مما يدل على الوصول الى نقطة النهاية وذلك بتحرر الدليل HIn^{-2}



وعند إجراء التجارب العملية يجب ضبط ظروف التجربة بعناية فائقة حتى يعمل الدليل بطريقة صحيحة ومناسبة ، لأن إذا نقصت قيمة pH الى اقل من 10 فإن معقد $MgIn^{-}$ يصبح أقل استقراراً ، ولا يتكون هذا المعقد إلا بوجود كمية فائضة من ايون فلز Mg^{+2} وإذا كان ثابت أستقرار معقد فلز- الدليل ($MgIn^{-}$) كبير جداً فإن نقطة النهاية تظهر متأخرة في حين انه إذا لم يكن للمعقد درجة أستقرار كافية فإن نقطة النهاية ستظهر مبكراً، وعموماً فإن استقرار معقد (الفلز- الدليل) يجب أن يكون أقل من استقرار (معقد الفلز . EDTA)

ثانياً . الكشف عن نقطة نهاية التفاعل بطريقة آلية:

تحديد نقطة نهاية التفاعل عن طريق قياس فرق الجهد يتم استخدام طريقة القياس الجهدية للكشف عن نقطة النهاية في معايرات الفلزات مع EDTA وحيث انه لا يوجد تغير في حالة التأكسد والاختزال أثناء المعايرة فيجب إضافة زوج أكسدة واختزال الى محلول العينة ويستخدم قطب كاشف مناسب أو قطب انتقائي للايونات وذلك ليتم الكشف عن نقطة النهاية بطريقة قياس فرق الجهد ومن الممكن في بعض الحالات معايرة الايون الفلزي مع معايرة تكوين المعقدات مثل EDTA وذلك باستخدام قطب كاشف يتكون من الفلز المراد تقديره ويعين الجهد على القطب الكاشف بواسطة نصف التفاعل التالي



وبالتالي فإن الجهد على هذا القطب يعين بالمعادلة التالية

$$E = E^{\circ}_{(M^{+n}, M)} - \frac{0.059}{n} \cdot \log \frac{1}{[M^{+n}]}$$

وبما أن تركيز الايون الفلزي يتناقص أثناء المعايرة فإن على القطب الكاشف سيتغير تبعاً لذلك وعن الوصول الى نقطة التكافؤ فإن قيمة pM تتغير بشكل مفاجئ مما يؤدي الى تغير مفاجئ في الجهد أيضاً ويستخدم عادة قطب الكالوميل المشبع لإكمال الخلية (قطب مرجع).

5. 4. 6. منحنيات معايرات تكوين المعقدات:

أن الطرق المستخدمة في اشتقاق منحى معايرات تكوين المعقدات لا تختلف من حيث المبدأ عن تلك التي

تستخدم في معايرات الترسيب والتعادل ، ولكن يجب الأخذ في عين الاعتبار وجود أكثر من ثابت اتزان مما جعل الحسابات أكثر تفضيلا عنها في معايرات الترسيب والتعادل ، ويتم رسم المنحنيات في معايرات تكوين المعقدات بين قيم pM وحجم محلول EDTA القياسي المعايرو (pM عبارة عن علاقة تغير سالب لوغريتم تركيز الأيون الفلزي) ، يعبر عنه بالمعادلة التالية:

$$pM = -\log [M]$$

وتمثل قيم pM على المحور الصادي وحجم EDTA على المحور السيني ويمكن توضيح كيفية الحصول على منحنى معايرات تكوين المعقدات بدراسة المثال التالي:

1 - تمت معايرة 50مل من محلول فلز Mg^{+2} ذي تركيز 0.1M مع محلول EDTA ذي تركيز 0.1M إذا علمت أن ثابت استقرار معقد Mg-EDTA يساوي 5×10^8 والشكل (1. 5. 4) يوضح منحنى هذه المعايرة (معايرة أيون المغنيسيوم مع محلول قياسي من EDTA) الخطوات: يمكن التعبير عن التفاعل بالمعادلة الآتية



$$K_s = \frac{[MgY^{-2}]}{[Mg^{+2}][Y^{-4}]}$$

1 . يتم حساب قيمة pMg عند إضافة صفر مل من محلول EDTA

$$pMg = -\log [Mg^{+2}]$$

$$\therefore pMg = -\log(0.1) = 1$$

2 . حساب قيمة pMg بعد إضافة 10 مل من محلول EDTA

مللى مولات Mg^{+2} قبل إضافة EDTA

$$mmol_{(Mg^{+2})} = M \times V = 0.1 \times 50 = 5 mmol_{(Mg^{+2})}$$

مللى مولات Mg^{+2} بعد إضافة 10 مل من EDTA

$$mmol_{(Mg^{+2})} = M \times V = 0.1 \times 10 = 1 mmol_{(Mg^{+2})}$$

مللى مولات Mg^{+2} المتبقية في المحلول دون تفاعل مع EDTA

$$mmol_{(Mg^{+2})} = 5 - 1 = 4 mmol_{(Mg^{+2})}$$

بعد إضافة 10 مل من EDTA أصبح حجم المحلول الكلي 60 مل

مللى مولات Mg^{+2} المتبقية في المحلول الكلي تساوي

$$mmol_{(Mg^{+2})} \frac{4}{60} = 0.0666 mmol_{(Mg^{+2})}$$

بذلك يمكن حساب pMg بعد إضافة 10 مل من EDTA

$$\therefore pMg = -\log(0.0666) = 1.176$$

3 . حساب pMg عند إضافة 25 مل من محلول EDTA

مللى مولات Mg^{+2} قبل إضافة EDTA

$$\text{mmol}_{(\text{Mg}^{+2})} = M \times V = 0.1 \times 50 = 5 \text{mmol}_{(\text{Mg}^{+2})}$$

مللى مولات Mg^{+2} بعد إضافة 25 مل من EDTA

$$\text{mmol}_{(\text{Mg}^{+2})} = M \times V = 0.1 \times 25 = 2.5 \text{mmol}_{(\text{Mg}^{+2})}$$

مللى مولات Mg^{+2} المتبقية في المحلول الكلي (75 مل)

$$\text{mmol}_{(\text{Mg}^{+2})} = \frac{2.5}{75} = 0.0333 \text{mmol}$$

$$\therefore \text{pMg} = -\log[\text{Mg}^{+2}] = -\log(0.0333) = 1.477$$

4 . حساب pMg عند إضافة 35 مل من محلول EDTA

مللى مولات Mg^{+2} قبل إضافة EDTA

$$\text{mmol}_{(\text{Mg}^{+2})} = M \times V = 0.1 \times 50 = 5 \text{mmol}_{(\text{Mg}^{+2})}$$

مللى مولات (Mg^{+2}) عند إضافة 35 مل من EDTA

$$\text{mmol}_{(\text{Mg}^{+2})} = M \times V = 0.1 \times 35 = 3.5 \text{mmol}_{(\text{Mg}^{+2})}$$

مللى مولات (Mg^{+2}) المتبقية في المحلول الكلي (85 مل)

$$\text{mmol}_{(\text{Mg}^{+2})} = \frac{1.5}{85} = 0.0176 \text{mmol}$$

$$\therefore \text{pMg} = -\log(0.0176) = 1.754$$

5 . حساب pMg عند نقطة التكافؤ

عند إضافة 50 مل من محلول EDTA الى محلول Mg^{+2} عند نقطة التكافؤ نجد أن تركيز Mg^{+2} يكافئ

تركيز $(\text{EDTA})\text{Y}^{-4}$ ونفرض أن هذا التركيز = X مللى مول

$$[\text{Mg}^{+2}] = [\text{Y}^{-4}] = [\text{EDTA}] = X$$

ويمكن حساب مللى مولات معقد (MgY^{-2}) المتكون

$$[\text{MgY}^{-2}] = \frac{0.1 \times 50}{100} - X$$

نظراً لأن ثابت أستقرار تكوين المعقد كبيرة تهمل قيمة (X) بعد تكوين المعقد لأنها صغيرة جداً، بذلك يمكن

حساب عدد مللى مولات MgY^{-2} من المعادلة السابقة

$$[\text{MgY}^{-2}] = \frac{0.1 \times 50}{100} = 0.05 \text{mmol}$$

ثابت الاتزان للمعقد MgY^{-2}

$$K_{s(\text{MgY}^{-2})} = \frac{[\text{MgY}^{-2}]}{[\text{Mg}^{+2}][\text{Y}^{-4}]}$$

نعوض في المعادلة السابقة لحساب عدد مللى مولات Mg^{+2} (أي X)

$$\begin{aligned} \therefore 5 \times 10^8 &= \frac{0.05}{X \times X} \\ \therefore X^2 &= \frac{0.05}{5 \times 10^8} = 1 \times 10^{-10} \\ \therefore X &= \sqrt{1 \times 10^{-10}} = 1 \times 10^{-5} \text{ mmol} \\ \therefore X &= [\text{Mg}^{+2}] = 1 \times 10^{-5} \text{ mmol} \\ \therefore \text{pMg} &= -\log[\text{Mg}^{+2}] = -\log(1 \times 10^{-5}) = 5 \end{aligned}$$

6 . حساب pMg بعد نقطة التكافؤ :

عند إضافة 60 مل من محلول EDTA ، يمكن حساب عدد مللي مولات Y^{-4} المضافة، كما يمكن حساب عدد مللي مولات Mg^{+2} الموجود ومن خلال ذلك نجد أن عدد مللي مولات Y^{-4} الباقية في المحلول تساوي عدد مللي مولات Y^{-4} المضافة سالب عدد مللي مولات Mg^{+2} الموجودة في المحلول .

$$\text{mmol}_{(\text{Y}^{-4})} = M \times V = 0.1 \times 60 = 6 \text{ mmol}$$

عدد مللي مولات Y^{-4} المضافة

$$\text{mmol}_{(\text{Mg}^{+2})} = M \times V = 0.1 \times 50 = 5 \text{ mmol}$$

عدد مللي مولات Mg^{+2} الموجودة

$$\text{mmol}_{(\text{Y}^{-4})} = 6 - 5 = 1 \text{ mmol} \quad (\text{الحجم الكلي (110 مل)})$$

عملياً نجد أن عدد مللي مولات المعقد (MgY^{-2}) في الحجم الكلي (110 مل) يساوي $X + \frac{5}{110}$ (النتيجة من تفكك المعقد)

$$\text{عدد مللي مولات } \text{Y}^{-4} \text{ في الحجم الكلي (110)} \text{ للمحلول يساوي } X - \frac{1}{110} \text{ (النتيجة من تفكك المعقد)}$$

وبما أن قيمة ثابت الاستقرار للمعقد عالية فإن قيمة X قليلة جداً لذلك يمكن إهمالها وبذلك تصبح قيم عدد مللي مولات (MgY^{-2}) و (Y^{-4}) في الحجم الكلي للمحلول (110 مل) تساوي $\left(\frac{5}{110}\right)$ و $\left(\frac{1}{110}\right)$ على الترتيب، وبتعويض في معادلة ثابت الاتزان للمعقد

$$\begin{aligned} K_{s(\text{MgY}^{-2})} &= \frac{[\text{MgY}^{-2}]}{[\text{Mg}^{+2}][\text{Y}^{-4}]} \\ \therefore 5 \times 10^8 &= \frac{\left[\frac{5}{10}\right]}{[\text{Mg}^{+2}]\left[\frac{1}{10}\right]} \\ \therefore [\text{Mg}^{+2}] &= \frac{5}{5 \times 10^8} = 1 \times 10^{-8} \\ \therefore \text{pMg} &= -\log[1 \times 10^{-8}] = -\log(1 \times 10^{-8}) = 8 \end{aligned}$$

7 . حساب pMg عند إضافة 100 مل من محلول EDTA

$$\text{mmol}_{(Y^{-4})} = 0.1 \times 100 = 10 \text{mmol}$$

مللى مولات Y^{-4} المضافة

$$\text{mmol}_{(Mg^{+2})} = 0.1 \times 50 = 5 \text{mmol}$$

مللى مولات Mg^{+2} الموجودة في البداية

$$\text{mmol}_{(Y^{-4})} = 10 - 5 = 5 \text{mmol}$$

مللى مولات Y^{-4} الباقية في المحلول الكلي (150مل)

مللى مولات المعقد (MgY^{-2}) في المحلول الكلي يساوى $X + \frac{5}{150}$ (النااتجة من تفكك المعقد)

مللى مولات (Y^{-4}) في المحلول الكلي يساوى $X + \frac{5}{150}$ (النااتجة من تفكك المعقد)

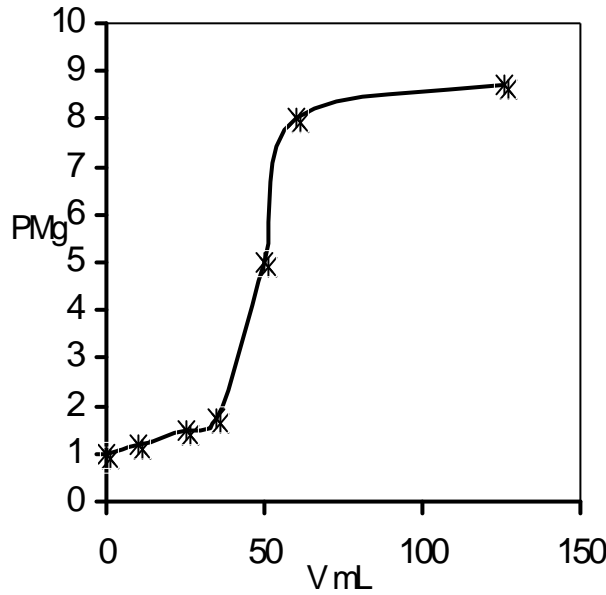
$$\therefore K_s = \frac{[MgY]}{[Mg^{+2}][Y^{-4}]}$$

$$\therefore 5 \times 10^8 = \frac{\left[\frac{5}{150}\right]}{[Mg^{+2}]\left[\frac{5}{150}\right]}$$

$$\therefore [Mg^{+2}] = \frac{1}{5 \times 10^8} = 2 \times 10^{-9}$$

$$\therefore pMg = -\log [2 \times 10^{-9}] = -\log (2 \times 10^{-9}) = 8.698$$

(6.5 1)



5. 5. 1. تطبيقات عملية على معايرات تكوين المعقدات:

التجربة (1)

أ. تقدير عسر الماء الكلي.....ب. تقدير تركيز الكالسيوم والماغنيسيوم في مياه الشرب

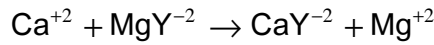
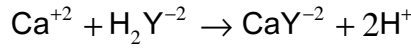
يرجع أسباب عسر الماء الطبيعية إلى التراكبات الطبيعية للأملاح التي تذوب من التربة والتراكيب الجيولوجية أو بالتلوثات المباشرة وتوجد كاتيونات الكالسيوم والماغنيسيوم على هيئة ملح كربونات (CaCO_3 & MgCO_3)، حيث يقدر عسر الماء بحساب تركيز كربونات الكالسيوم، بوحدة (ملجم/لتر) mg/L أو جزء لكل مليون جزء (ppm)

. الهدف من التجربة

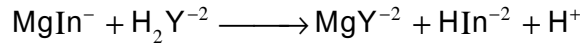
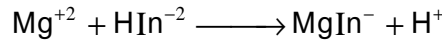
تقدير العسر الكلي للماء عن طريق معايرات تكوين المعقدات باستخدام محلول قياسي من EDTA تركيزه $0.01\text{M}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ في وجود الأيروكروم بلاك تي كدليل.

. معادلات التفاعل للمعايرة (أ)

1. أثناء المعايرة



2 . عند نقطة النهاية



(ازرق) (عديم اللون) (عديم اللون) (احمر)

حيث..... HIn^{-2} دليل EBT..... & H_2Y^{-2} محلول (EDTA)

. الأدوات والمواد المطلوبة للتجربة (أ ، ب)

. محلول EDTA ثنائي الصوديوم ثنائي الماء تركيزه 0.01M ويحضر هذا المحلول كالأتي، يتم تجفيف عينة من ملح EDTA ثنائي الصوديوم ثنائي الماء لمدة ساعتين على درجة حرارة 80 في فرن تجفيف، ثم تبرد هذه العينة في مجفف ثم يتم وزن وزنه مقدارها 3.723 جم من العينة ثم تذوب في الماء الخالي من الايونات في دورق قياسي سعة 1000 مل ثم يكمل الحجم بالماء الخالي من الايونات حتى العلامة ثم رج المحلول للتجانس، ويتم حفظ المحلول بعد تحضيره في أوعية من البولي إيثيلين لان محلول EDTA له القدرة على التفاعل مع الكاتيونات الثنائية الداخلة في تركيب الزجاج

. محلول منظم ($\text{pH} = 10$) هو عبارة عن $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_3$ ، ويحضر بإذابة 64 جم من ملح كلوريد الامونيوم في الماء الخالي من الايونات ثم يضاف إليه 57 مل من محلول الامونيا المركز في دورق قياسي سعة واحد لتر ويكمل الحجم حتى العلامة ويرج المحلول جيدا للتجانس ويتم تخزينه في قنينة مصنوعة من البولي إيثيلين.

. دليل الايروكروم بلاك تي (EBT)

يمكن استخدام هذا الدليل على صورة محلول إوعلي هيئة ملح ، ويتم تحضيره عندما يكون على صورة

محلول بإذابة 200 ملجم من الملح الصلب للدليل EBT في 15 مل من ثلاثي ايثانول أمين و 5 مل من الكحول الايثيلي النقي.

أما تحضيره في صورة ملح صلب يتم بطحن 1 جم من الدليل EBT مع 200 جم من ملح الطعام NaCl ويتم الاحتفاظ به في قنينة محكمة حتى لا يتلف بالرطوبة وعندما يستخدم الدليل على هيئة محلول فإنه يكون صالح فقط الى عدة أيام لأنه غير ثابت عند معاملة جزء من محلول Mg-EDTA مع المحلول المنظم $pH = 10$ دليل الميروكسيد .

ويحضر هذا الدليل بطحن 0.4 جم من دليل الميروكسيد مع 100 جم من ملح الطعام NaCl ويتم الخلط جيدا ويتم حفظ الدليل في أوعية محكمة لان رطوبة الهواء تساعد في تلف الدليل وهذا الدليل يتغير لونه من اللون الوردي القرنفلي الى اللون الأرجواني عند انتهاء المعايرة أي عند نقطة النهاية . محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه (1M) ويحضر هذا المحلول بإذابة 4 جم من ملح NaOH في كمية من الماء المقطر المغلي مسبقا في دورق قياسي سعة 1 لتر ويكمل الحجم حتى العلامة ويرج المحلول جيدا للتجانس

. مقياس pH ميتر (جهاز pH ميتر)

- محلول 0.005 مولارى من (Mg-EDTA) ويحضر هذا المحلول بإضافة كميات متكافئة من كلوريد الماغنسيوم 0.01M $MgCl_2$ ، EDTA (0.01M)

ويتم استخدام هذا المحلول في حالة العينات التي لا تحوى أيون ماغنسيوم حيث يتم إضافة حوالي 1 مل من Mg-EDTA للعينة المدروسة .

. السحاحة. الدورق المخروطي . كأس سعة 250 مل . ساق زجاجية . حامل السحاحة . ماصة قياسية

. خطوات التجربة (أ)

. نظف أدوات التجربة جيدا بالماء المقطر ثم بالماء الخالي من الايونات

- بعد تنظيف السحاحة بالماء يتم تنظيفها بقليل من محلول EDTA القياسي المستخدم في التجربة وذلك للتخلص من بقايا الماء ثم إملاء السحاحة بمحلول EDTA القياسي 0.01M مع التأكد من عدم وجود فقاعات هواء وامتلاء الجزء ما تحت الصنبور

- خذ 50 مل من عينة الماء بواسطة الماصة القياسية في دورق المعايرة (دورق مخروطي) ثم أضف الى الدورق (2مل) من المحلول المنظم ، و 1 مل من معقد Mg-EDTA (ولا يضاف هذا المحلول المعقد إلا في حالة التأكد من عدم احتواء العينة على ايون الماغنسيوم) ثم يضاف الدليل EBT حوالي خمس قطرات إذا كان الدليل على صورة محلول أو ملعقة صغيرة إذا كان الدليل في صورة ملح

مع ملاحظة عدم إضافة الدليل بكميات كبيرة للمحاليل المخففة كذلك يجب أن تتم إضافة المحلول المنظم قبل إضافة الدليل هذا بدوره يمنع تفاعل ايونات الحديد القلية مع الدليل حيث يدل التغير في اللون عند نقطة النهاية (نقطة التكافؤ) من الأحمر الى البنفسجي بدلا من الأزرق وجود كميات كبيرة من الحديد في العينة

في هذه الحالة يمكن إزالة التداخلات بإضافة عدد قليل من بلورات سيانيد البوتاسيوم KCN بعد إضافة المحلول المنظم مباشرة ، ويتم إضافة واحد جرام من $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ بعد الانتهاء من المعايرة مباشرة للتخلص من المادة السامة المتبخرة المتكونة نتيجة لإضافة سيانيد البوتاسيوم حيث تعمل كبرينات الحديدوز المائية على تحويل (HCN) المادة المتبخرة السامة الى معقد $Fe(CN)_6^{4-}$ وفي حالة احتواء، العينة على النحاس فيتم إضافة قليلا من بلورات هيدروكسيل أمين الهيدروكلوريد الذي يعمل على اختزال النحاس الثنائي Cu^{+2} الى نحاس أحادي Cu^+ وبذلك يمنع تأثير التداخل ترج محتويات الدورق جيدا . إبداء معايرة العينة بتنقيط محلول EDTA القياسي قطرة قطرة مع الرج المستمر واستمر في عملية المعايرة حتى الوصول الى نقطة النهاية (حتى يتحول لون المحلول من الأحمر الى اللون الأزرق) سجل الحجم المستهلك من EDTA من السحاحة

- كرر عملية المعايرة ثلاث مرات ثم خذ متوسط الحجم المستهلك من السحاحة من EDTA القياسي ليكن (V_1)

. الحسابات:

يقدر عسر الماء الكلي على هيئة كربونات كالسيوم $CaCO_3$ ويتم حسابها كالأتي:

$$1 \text{ mmol}_{(EDTA)} \equiv 1 \text{ mmol}_{(Ca^{+2})}$$

$$M_1 \times V_{1(EDTA)} = M_2 \times V_{2(Ca^{+2})}$$

$$0.01 \times V_1 = M_2 \times 50$$

$$\therefore M_{2(Ca^{+2})} = \frac{0.01 \times V_1}{50_{(Ca^{+2})}} = \text{mol/L}$$

$$\text{Cmg/L}_{(Ca^{+2})} = M \times \text{MolWt}_{(CaCO_3)} \times 10^3 = \text{mg/L}$$

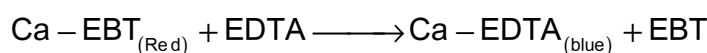
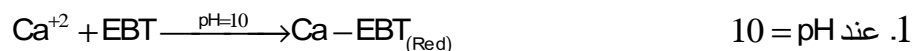
. خطوات التجربة (ب)

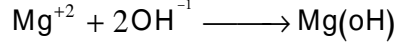
ب . تقدير تركيز كل من الكالسيوم والماغنسيوم مياه الشرب بالوحدات المول/لتر والمللي جرام/لتر، والمللي جرام/20 مل ، والميكروجرام/1 مل، والميكرومول /100 مل

يتم إجراء هذه التجربة عملياً على خطوتين متتاليتين حيث يتم في الخطوة الأولى حساب حجم EDTA القياسي الذي يكافئ كل من الكالسيوم والماغنسيوم باستخدام دليل الايروكروم بلاك تي (EBT) عند $(pH = 10)$

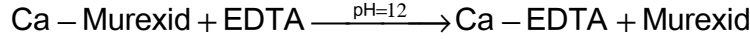
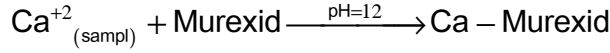
والخطوة الثانية يتم فيها حساب حجم EDTA القياسي الذي يكافئ الكالسيوم فقط وتتم هذه الخطوة عند $pH = 12$ حيث تتم إضافة هيدروكسيد الصوديوم 1مول/لتر لتعديل قيمة pH ، ويستخدم دليل الميروكسيد في هذه المعايرة للوصول الى نقطة التكافؤ

معادلات التفاعل:





2. عند pH = 12



. خطوات التجربة:

- . ظف أدوات التجربة جيدا بالماء المقطر ثم بالماء الخالي من الايونات.
- . إملاء السحاحة بمحلول EDTA القياسي تركيزه 0.01M مع التأكد من عدم وجود فقاعات هواء وامتلاء الجزء ما تحت الصنبور حتى لا يحدث خطأ في قراءة الحجم
- . بالماصة القياسية خذ 100 مل من عينة مياه الشرب في دورق المعايرة ثم أضف الى الدورق 2 مل من المحلول المنظم (pH = 10) ثم أضف حوالي نصف جرام من دليل الايروكروم بلاك تي رج الدورق جيدا حتى يذوب الدليل ولاحظ ماذا يحدث للمحلول في الدورق؟
- . إبداء عملية المعايرة بتنقيط محلول EDTA القياسي قطرة قطرة مع الرج واستمر في عملية المعايرة حتى الوصول الى نقطة النهاية (أي حتى يتحول لون المحلول من الأحمر الوردي الى الأزرق)
- وسجل الحجم المستهلك من السحاحة وليكن (V₁ مل)
- . كرر التجربة ثلاث مرات وخذ متوسط الحجم المستهلك وليكن (V₁ مل) وهذا الحجم يمثل حجم EDTA الذي يكافئ الكالسيوم والماغسيوم
- . نظف دورق المعايرة جيدا بالماء الخالي من الايونات ثم بواسطة الماصة القياسية خذ 100 مل من عينة مياه الشرب في الدورق المخروطي ثم أضف الى الدورق (2مل من محلول NaOH تركيزه 1مول/لتر)
- . أضف الى الدورق حوالي 1/2 جم من دليل الميروكسيد ورج الدورق جيداً
- . إبداء في عملية المعايرة بتنقيط محلول EDTA القياسي قطرة مع الرج المستمر واستمر في عملية المعايرة حتى الوصول الى نقطة النهاية أي حتى يتحول لون المحلول من الأحمر الوردي الى الأحمر الأرجواني
- وسجل الحجم المستهلك من السحاحة وليكن V مل
- . كرر التجربة ثلاثة مرات وخذ متوسط الحجم وليكن (V₂ مل) ويمثل هذا الحجم حجم EDTA الذي يكافئ الكالسيوم فقط.

. الحسابات:

- حساب تركيز الكالسيوم بما أن متوسط حجم EDTA الذي يكافئ الكالسيوم فقط هو (V₂ مل) عليه يتم حساب تركيز الكالسيوم من العلاقة التالية:

$$M_1 \times V_{1(\text{Ca}^{+2})} = M_2 \times V_2 (\text{EDTA})$$

$$M_1 \times 100 = 0.01 \times V_2$$

$$\therefore M_1 = \frac{0.01 \times V_2}{100} = \text{mol/L}$$

حساب تركيز الماغنسيوم:

V_1 مل تمثل حجم EDTA المستهلك خلال المعايرة الذي يكافئ الكالسيوم والماغنسيوم

V_3 مل تمثل حجم EDTA الذي يكافئ الماغنسيوم فقط ويتم الحصول عليه كالآتي:

الحجم الذي يكافئ Mg^{+2} = الحجم الذي يكافئ Ca^{+2}, Mg^{+2} - الحجم الذي يكافئ Ca^{+2} فقط

حساب تركيز الكالسيوم:

$$\therefore V_3 = V_1 - V_2 = \text{ml}$$

$$\therefore M_1 \times V_1 \text{ (Mg)} = M_3 \times V_3 \text{ (EDTA)}$$

$$M_1 \times 100 = 0.01 \times V_3$$

$$\therefore M_1 = \frac{0.01 \times V_3}{100} = \text{mol/L}$$

بعد حساب مولارية الكالسيوم والماغنسيوم يمكن حساب التركيز بالنسبة للكالسيوم والماغنسيوم بالوحدات الأخرى .

التركيز بوحدة (ppm)

$$C_{\text{mg/L}} = M \times \text{Mol.Wt} \times 1000 = \text{ppm}$$

التركيز بالملي جرام/20مل

$$C_{\text{mg/20ml}} = \frac{M \times \text{Mol.Wt} \times 1000}{50}$$

التركيز بالميكروجرام/1 مل

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

التركيز بالميكروجرام/100 مل

$$C_{\mu\text{g/100ml}} = \frac{M \times \text{Mol.Wt} \times 10^6}{10}$$

ملاحظة:

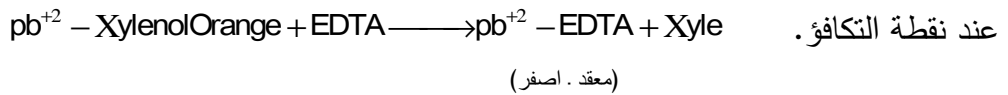
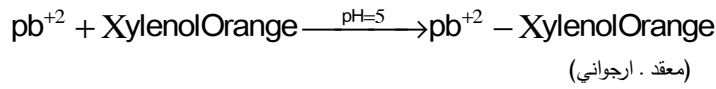
- أن التطبيق العملي لهذه التجارب دائما يحتاج الى الدقة والتأني من حيث التطبيق وكذلك ضبط ظروف التجربة خاصة قيم pH، لذلك يجب أن يتوفر في المعمل (جهاز pH ميتر) وذلك لان قيم pH مهمة لتطبيق هذه التجارب عملياً وتلعب دوراساسي في تحديد نقطة التكافؤ وتغير لون الدليل أثناء المعايرة.

- . يجب أن تتم المعايرة بسرعة بعد إضافة محلول (NaOH) لان قيمة pH لمحلول العينة عالية.
- . يجب إن تكون كمية الدليل المضافة قليلة مأمكن ذلك
- . يتم تنظيف الأدوات وتحضير المحاليل القياسية بالماء الخالي من الأيونات
- . يجب أن تكون المحاليل القياسية المستخدمة حديث التحضير

التجربة (2)

تقدير الرصاص (Pb^{+2}) في محلول عينة ما عن طريق معايرات تكوين المعقدات .
الهدف من التجربة:

تعين تركيز الرصاص في عينة ما عن طريق المعايرة بواسطة محلول قياسي EDTA تركيزه 0.01 M .
معادلات التفاعل:



. الأدوات والمواد المطلوبة:

- . محلول منظم $pH = 5$ و هو عبارة عن ملح خلات الصوديوم مع حمض الخليك و pH هذا المحلول المنظم تتراوح ما بين 3.74 . 5.74
- . محلول قياسي من EDTA ويحضر بنفس الطريقة التي حضر بها في التجربة الأولى.
- . محلول دليل الزايلينون البرتقالي.

ويحضر بأذبة 0.1 جم من الدليل في 100 مل من 50 مل كحول أيثيلي ويكون هذا المحلول ثابتاً لعدة شهور .
جهاز قياس pH ميتر للتأكد دائماً من قيم pH للمحاليل .
الأدوات الزجاجية الخاصة بالتجربة وهي نفس الأدوات في التجربة السابقة .
خطوات التجربة:

. بعد تنظيف أدوات التجربة جيداً بالماء الخالي من الأيونات يتم أخذ 50 مل بالماصة القياسية من محلول العينة التي تحتوى الرصاص في دورق المعايرة (دورق مخروطي)

. املاً السحاحة بمحلول EDTA القياسي 0.1 M

. أضف إلي الدورق المخروطي 5 مل من المحلول المنظم $pH = 5$ ميتر للمحلول ثم أضف 4 قطرات من الدليل ورج المحلول جيداً ولاحظ اللون المتكون

. إبداء عملية المعايرة بتتقيط محلول EDTA من السحاحة قطرة قطرة مع الرج واستمر في عملية المعايرة حتى يتغير لون المحلول من الأرجواني إلي الأصفر وسجل الحجم المستهلك من EDTA من السحاحة وليكن 7 مل

. كرر التجربة ثلاثة مرات ثم خذ متوسط الحجم ل EDTA وليكن V_1

. الحسابات:

من المعادلات نجد أن: $1 \text{ mol}_{(\text{EDTA})} \equiv 1 \text{ mol}_{(\text{pb}^{+2})}$

$$M_1 \times V_{1(\text{EDTA})} = M_2 \times V_{2(\text{pb}^{+2})}$$

$$0.01 \times V_1 = M_2 \times 50$$

$$\therefore M_{2(\text{pb}^{+2})} = \frac{0.01 \times V_1}{50} = \text{mol/L}$$

ومنها يمكن حساب تركيز الرصاص في العينة بوحدة الملجرام /لتر (ppm)

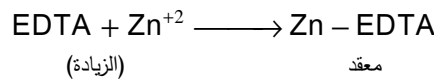
$$\text{Cmg/L} = M \times \text{Mol.Wt} \times 10^3$$

التجربة (3)

تقدير الالومنيوم (Al^{+3}) بطريقة المعايرات الخلفية (العكسية) بأستخدام محلول قياسي من EDTA (0.01M) هناك العديد من ايونات الفلوات المختلفة التي يصعب معايرتها مباشرة مع عامل التعقيد (EDTA) وذلك لعدة أسباب لإجراء المعايرة أو قد يكون بسبب التداخلات مع أيونات فلزات أخرى أو عدم توفر دليل مناسب للكشف عن نقطة النهاية في مثل هذه الحالات يتم تطبيق المعايرة الغير مباشرة (العكسية) والتي تتم بإضافة فائض (حجم زيادة) من المحلول القياسي EDTA (عامل التعقيد) إلي محلول العينة ثم تجرى عملية معايرة عكسية لمحلول EDTA الزائد في محلول العينة بواسطة محلول قياسي لأيون فلزي آخر لا يعاني صعوبات في تكوين معقد مع EDTA وله دليل مناسب للكشف عن نقطة النهاية وفي الغالب يتم استخدام فلز الزنك أو فلز الماغنيسيوم

. الهدف من التجربة:

تعيين تركيز أيون الالومنيوم (Al^{+3}) في محلول عينة ما بوحدة المول/ لتر والوحدات الأخرى، عن طريق المعايرة بأستخدام محلول قياسي 0.01M EDTA



. الأدوات والمواد المطلوبة للتجربة:

. محلول قياسي من EDTA 0.01M مول/لتر

. محلول كبريتات الزنك 0.01M مول/لتر

. دليل الأيروكروم بلاك تي

. محلول الامونيا (NH_3)

. السحاحة . حامل السحاحة . ماصة قياسية سعة 50 او 25مل . دورق مخروطي سعة 250 مل . سخان كهربائي . جهاز pH ميتر . خطوات التجربة .

. نظف أدوات التجربة بالماء الخالي من الايونات

. خذ بواسطة الماصة 25 مل من محلول العينة التي تحتوى الالومنيوم

. املاً السحاحة بمحلول كبريتات الزنك القياسي 0.01M واضبطها وتأكد من عدم وجود فقاعات هواء وامتلاً الجزء ما تحن الصنبور ويتم ضبطها على التدرج صفر .

- أضف إلي الدورق المخروطي زيادة من محلول EDTA القياسي 0.01M (V_x مل) ومقدار هذا الحجم 50مل

. اضبط قيمة pH للمحلول بين 7 إلى 8 pH وذلك بإضافة قطرات من محلول الامونيا تم قس بواسطة جهاز pH ميتر .

. سخن المحلول علي سخان كهربائي لمدة 5 دقائق ثم اترك المحلول يبرد في درجة حرارة المعمل

. بعد التأكد من قيمة pH ، أضف إلي المحلول حوالي 1/2 جم من دليل ايروكروم بلاك تي ورج المحلول جيداً ولاحظ لون المحلول (ازرق).

- ابداء عملية المعايرة بتنقيط محلول كبريتات الزنك القياسية (0.01M) من السحاحة قطرة قطرة مع الرج المستمر واستمر في عملية المعايرة حتى الوصول إلي نقطة النهاية (أي حتى يتحول لون المحلول من الأزرق إلي الأحمر)، وسجل الحجم المستهلك من السحاحة وليكن (V مل).

. اعد التجربة ثلاثة مرات ثم خذ متوسط حجم كبريتات الزنك المستهلك من السحاحة وليكن (V_1 مل) . الحسابات: من خلال معادلات التفاعل نجد أن:

$$\therefore 2 \text{mol} (\text{Al}^{+3}) \equiv 3 \text{mol} (\text{EDTA})$$

$$\therefore 3 (M_1 \times V_2)_{(\text{Al}^{+3})} = 2 (M_2 \times V_2)_{(\text{EDTA})}$$

ويتم حساب حجم EDTA الذي يكافئ الالومنيوم Al^{+3} (V_2 مل) كالآتي:

حجم EDTA الذي يكافئ Al^{+3} = حجم الفائض من EDTA (سالب) حجم كبريتات الزنك التي تكافئ الزيادة من EDTA الغير متفاعلة مع الالومنيوم

$$V_{2(\text{EDTA} \equiv \text{Al}^{+3})} = V_{X(\text{EDTA})} - V_{1(\text{Zn} \equiv \text{EDTA})}$$

$$V_2 = V_X - V_1 = \text{ml}$$

$$\therefore 2 (0.01 \times V_2)_{\text{EDTA}} = 3 (M_2 \times 25)_{\text{Al}^{+3}}$$

$$\therefore M_{2(\text{Al}^{+3})} = \frac{2 (0.01 \times V_1)_{\text{EDTA}}}{3 \times 25} = \text{mol/L}$$

التركيز بالميكرومول/1مل:

$$C_{(\mu\text{mol}/1\text{ml})} = \frac{M \times 10^6}{1000} \mu\text{mol}/1\text{ml}$$

التركيز بالملي جرام / لتر:

$$C_{(mg/L)} = M \times MOI.Wt \times 1000 = ppm(mg/L)$$

التجربة (4)

تقدير مولارية وتركيز كلاً من الرصاص Pb والزنك Zn في محلول خليط مجهول باستخدام محلول قياسي من EDTA (0.01M)

الأدوات والمواد المطلوبة للتجربة:

. محلول قياسي من EDTA 0.01M مول/لتر

. دليل الأيروكروم بلاك تي

. محلول منظم pH=10

. ملح طرطرات البوتاسيوم

. محلول 0.1M سيانيد البوتاسيوم (مادة سامة)

. محلول خليط مجهول يحتوي علي الرصاص والزنك

. السحاحة . حامل السحاحة . ماصة قياسية سعة 50 أو 25مل . دورق مخروطي سعة 250 مل .

جهاز pHمتر

خطوات التجربة:

. خذ 25 مل من محلول الخليط المجهول في دورق المعايرة

. اضع إلي الدورق حوالي 1جم من ملح طرطرات البوتاسيوم و 2 مل من محلول سيانيد البوتاسيوم

ويضاف هذا المحلول بواسطة سحاحة او ماصة آلية

. يضاف إلي الدورق 5 مل محلول منظم pH=10 وكمية قليلة من دليل الأيروكروم بلاك تي

. أملا السحاحة بمحلول EDTA القياسي 0.01M

. أبدأ عملية المعايرة قطرة قطرة حتي يتحول لون المحلول الي اللون الأزرق وسجل الحجم المستهلك وليكن

V_1

. يتم إعادة نفس الخطوات السابقة علي إن يتم أخذ نفس الحجم من محلول الخليط المجهول 25 مل وتتم

أضافة نفس الأضافات السابقة ماعدا سيانيد البوتاسيوم لا يتم أضافته وتجرى عملية المعايرة حتي يتغير لون

المحلول إلي اللون الأزرق وسجل الحجم المستهلك وليكن V_2

الحسابات:

V_1 تمثل حجم EDTA الذي يكافئ أيون الرصاص فقط..... $V_1 \equiv Pb^{+2}$

V_2 تمثل حجم EDTA الذي يكافئ أيون الرصاص وأيون الزنك..... $V_2 \equiv Pb^{+2} + Zn^{+2}$

حساب مولارية وتركيز الرصاص:

$$\therefore M_1 \times V_{1(EDTA)} = M_2 \times V_{2(Pb^{+2})} \dots \therefore 0.01 \times V_1 = M_2 \times 25$$

$$\therefore M_{2(\text{pb}^{+2})} = \frac{0.01 \times V_1}{25} = \text{mol/L}$$

$$C_{\text{mg/L}} = M \times \text{Mol.Wt} \times 1000$$

حساب مولارية وتركيز الزنك:

$$V_{\text{EDTA}} \equiv \text{Zn} = V_2 - V_1 \dots\dots\dots \text{حجم EDTA الذي يكافئ الزنك فقط}$$

$$\therefore M_1 \times (V_2 - V_1)_{(\text{EDTA})} = M_2 \times V_{2(\text{Zn}^{+2})} \dots\dots\dots \therefore 0.01 \times (V_2 - V_1)_{(\text{EDTA})} = M_2 \times 25$$

$$\therefore M_{2(\text{Zn}^{+2})} = \frac{0.01 \times (V_2 - V_1)}{25} = \text{mol/L}$$

$$C_{\text{mg/L}} = M \times \text{Mol.Wt} \times 1000$$

التجربة (5)

تقدير مولارية وتركيز كلاً من الكالسيوم Ca والزنك Zn في محلول خليط مجهول بأستخدام محلول قياسي

من (0.01M)EDTA

الأدوات والمواد المطلوبة للتجربة:

. محلول قياسي من 0.01M EDTA 0.01 مول/لتر

. دليل الأيروكروم بلاك تي

. محلول منظم pH=10

. محلول هيدروكسيد الصوديوم 1M

. دليل الميروكسيد

. محلول 0.1M سيانيد البوتاسيوم (مادة سامة)

. محلول خليط مجهول يحتوي علي الكالسيوم والزنك

. خطوات التجربة:

. أملا السحاحة بمحلول EDTA القياسي

. بواسطة الماصة القياسية خذ 25 مل من محلول خليط المجهول في الدورق المخروطي

. أضف إلي الدورق 5 مل من محلول المنظم وقليلاً من دليل الأيروكروم بلاك تي

. أبدأ عملية المعايرة قطرة قطرة مع الرج حتي يتغير لون المحلول إلي اللون الأزرق وسجل الحجم المستهلك

وليكن V_1

. نظف الدورق المخروطي ثم خذ فيه 25 مل من محلول خليط المجهول

. أضف إلي الدورق 2 مل من سيانيد البوتاسيوم ويضاف هذا المحلول بواسطة سحاحة او ماصة آلية

. يضاف إلي الدورق 2 مل من هيدروكسيد الصوديوم وقليلاً من دليل الميروكسيد

. عاير المحلول قطرة قطرة مع الرج حتي يتغير لون المحلول إلي اللون الأزرق سجل الحجم وليكن V_2

الحسابات:

$$V_1 \equiv \text{Ca}^{+2} + \text{Zn}^{+2} \dots\dots\dots \text{الزنك والكالسيوم أيون الكالسيوم والزنك}$$

$V_2 \equiv \text{Ca}^{+2}$ فقط الكالسيوم EDTA الذي يكافئ أيون الكالسيوم فقط

حساب مولارية وتركيز الكالسيوم:

$$\therefore M_1 \times V_{1(\text{Ca}^{+2})} = M_2 \times V_{2(\text{EDTA})} \dots \therefore M_1 \times 25 = 0.01 \times V_2$$

$$\therefore M_{1(\text{Ca}^{+2})} = \frac{0.01 \times V_2}{25} = \text{mol/L}$$

$$C_{\text{mg/L}} = M \times \text{Mol.Wt} \times 1000$$

حساب مولارية وتركيز الزنك:

$V_{\text{EDTA}} \equiv \text{Zn} = V_1 - V_2$ فقط الزنك EDTA الذي يكافئ الزنك فقط

$$\therefore M_1 \times V_{1(\text{Zn}^{+2})} = M_2 \times V_1 - V_{2(\text{EDTA})} \dots \therefore M_1 \times 25 = 0.01 \times (V_1 - V_2)$$

$$\therefore M_{1(\text{Zn}^{+2})} = \frac{0.01 \times (V_1 - V_2)}{25} = \text{mol/L}$$

$$C_{\text{mg/L}} = M \times \text{Mol.Wt} \times 1000$$

5. 6. 1. أمثلة محلولة:

1. في احد المعايير الغير مباشرة لتقدير تركيز أيون Ca^{+2} في محلول عينة مجهولة تمت معايرة 25مل من محلول العينة باستخدام محلول قياسي من EDTA (0.01M) علماً بأن حجم الزيادة من EDTA (50مل) وبعد نهاية المعايرة تحصلنا على النتائج التالية:

حجم محلول كبريتات الماغنسيوم (0.01M) الذي يكافئ الزيادة من EDTA

القراءة الأولى = 31.8 مل

القراءة الثانية = 32.0 مل

القراءة الثالثة = 31.7 مل

حُسب تركيز أيونات الكالسيوم (Ca^{+2}) بالوحدات

أ . مول/ لتر

ب . ميكرومول/1مل

ج . مللي جرام/1000 مل

د . مللي جرام /0.01 لتر

الحل

حساب حجم EDTA (0.01M) الذي يكافئ أيونات Ca^{+2} في العينة يساوى حجم الفائض من EDTA سالب متوسط حجم كبريتات الماغيسيوم التي تكافئ الزيادة من EDTA

$$V_{EDTA} = 50 - \left(\frac{31.8 + 32.0 + 31.7}{3} \right)$$

$$\therefore V_{EDTA} = 50 - 31.83 = 18.17 \text{ ml}$$

أ . نعوض في العلاقة التالية

$$M_1 \times V_{1(Ca^{+2})} = M_2 \times V_{2(EDTA)}$$

$$\therefore M_1 \times 25 = 0.01 \times 18.17$$

$$\therefore M_1 = \frac{0.01 \times 18.17}{25} = 7.268 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

ب . حساب التركيز بالميكرومول/1 مل

$$C_{\mu\text{mol}/1\text{ml}} = \frac{7.268 \times 10^{-3} \times 10^6}{10^3} = 7.268 \mu\text{mol}/1\text{ml}$$

ج . حساب التركيز بالمللي جرام/1000 مل

$$C_{\text{mg}/1000\text{ml}} = M \times \text{Mol.Wt} \times 1000$$

$$C = 7.268 \times 10^{-3} \times 40 \times 10^3 = 290.72 \text{ mg}/1000\text{ml}$$

د . حساب التركيز بالمللي جرام/0.01 لتر

$$\therefore C_{\text{mg}/0.01\text{L}} = \frac{M \times \text{Mol.Wt} \times 10^3}{100}$$

$$\therefore C_{\text{mg}/0.01\text{L}} = \frac{7.268 \times 10^{-3} \times 40 \times 10^3}{100} = 2.9072 \text{ mg}/0.01\text{L}$$

2 . أجريت معايرة لمحلول عينة ماء غير نقية حجمها 100 مل باستخدام معايرات تكوين المعايرات باستخدام محلول قياسي من EDTA تركيزه 74.4 مللي جرام /0.01 لتر وقد لزم للوصول إلى نقطة التكافؤ حجم من EDTA مقداره 65 مل عبر عن عسر عينة الماء بوحدة mg/l (ppm) من كربونات الصوديوم.

إذا علمت إن الوزن الجزيئي لـ $CaCO_3 = 100$ جم/مول

الوزن الجزيئي لـ EDTA = 372 جم/مول

الحل

يتم حساب مولارية عسر الماء في صورة $CaCO_3$ بتطبيق المعادلة الآتية:

$$M_1 \times V_{1(EDTA)} = M_2 \times V_{2(CaCO_3)}$$

أولاً/ يتم حساب مولارية EDTA كالتالي:

$$\therefore C_{\text{EDTA}} = 74.4\text{mg} / 0.01\text{L} = 74.4\text{mg} / 10\text{ml}$$

$$\therefore M_{\text{EDTA}} = \frac{C}{\text{Mol.Wt}} = \frac{74.4\text{mg} / 10\text{ml}}{372} = 0.2\text{mmol} / 10\text{ml}$$

$$\therefore M_{\text{EDTA}} = \frac{0.2\text{mmol} / 10\text{ml} \times 100}{1000} = 0.02\text{mol} / \text{L}$$

$$\therefore M_1 \times V_1 (\text{EDTA}) = M_2 \times V_2 (\text{CaCO}_3)$$

$$0.02 \times 65 = M_2 \times 100$$

$$\therefore M_{2(\text{CaCO}_3)} = \frac{0.02 \times 65}{100} = 0.013\text{mol} / \text{L}$$

$$C_{\text{mg} / \text{L}} = 0.013 \times 372 \times 10^3 = 4836\text{ppm}$$

3 . محلول عينة يحتوى على ايونات الكالسيوم وايونات الماغنسيوم حلل 25 مل من هذه العينة عن طريق معايرتات تكوين المعقدات فقد تمت هذه المعايرة على خطوتين الخطوة الأولى تمت معايرة 25 مل من العينة مع محلول قياسي من EDTA تركيزه 0.05 M مول /لتر في وجود دليل EBT عند pH=10 ولقد تغير لون المحلول من أحمر الي بنفسجي بعد إضافة 30مل من المحلول القياسي EDTA،الخطوة الثانية أخذت 25 مل أخرى من العينة وحللت عن طريق معايرتها بمحلول EDTA القياسي باستخدام دليل الميروكسيد عند pH=12 بإضافة 2مولارى ولقد تغير لون المحلول من البنفسجي إلى الأحمر وذلك بعد إضافة

21 مل من محلول EDTA القياسي 0.05مول/لتر

أحسب تركيز ايون الكالسيوم بوحدة mg/1ml

أحسب تركيز ايون الماغنسيوم بوحدة mg/1ml

الحل:

حساب تركيز أيون الكالسيوم (Ca^{+2})

الخطوة الثانية من التجربة تمثل حجم EDTA الذي يكافئ أيون الكالسيوم فقط

$$\therefore M_1 \times V_1 (\text{EDTA}) = M_2 \times V_2 (\text{Ca}^{+2})$$

$$\therefore 0.05 \times 21 (\text{EDTA}) = M_2 \times 25 (\text{Ca}^{+2})$$

$$\therefore M_{2(\text{Ca}^{+2})} = \frac{0.05 \times 21}{25} = 0.042\text{mol} / \text{L}$$

$$C_{(\text{mg} / 1\text{ml})} = \frac{0.042 \times 40 \times 1000}{1000} = 1.68\text{ mg} / 1\text{ml}$$

حساب تركيز ايون الماغنسيوم Mg^{+2} الخطوة الأولى من التجربة تمثل حجم EDTA الذي يكافي الكالسيوم والماغنسيوم الحجم الذي يكافئ الماغنسيوم فقط = الحجم في الخطوة الأولى - الحجم في الخطوة الثانية

$$V_{\text{EDTA}} = 30 - 21 = 9\text{ml}$$

$$\begin{aligned} \therefore M_1 \times V_{1(\text{EDTA})} &= M_2 \times V_{2(\text{Mg}^{+2})} \\ \therefore 0.05 \times 9 &= M_2 \times 25 \\ \therefore M_2 &= \frac{0.05 \times 9}{25} = 0.018 \text{ mol/L} \\ C_{(\text{mg/1ml})} &= \frac{0.018 \times 24 \times 1000}{1000} = 0.432 \text{ mg/1ml} \end{aligned}$$

أسئلة علي الباب الخامس

- س1. عرف الأتي:
1. معايرات تكوين المعقدات
2. الأيون المركزي
3. المرتبطات أو المتصلات
4. دليل الأيون الفلزي
- س2. تكلم باختصار عن ثابت الاستقرار ثم وضح أهم العوامل المؤثر في ثابت الاستقرار ؟
- س3. اذكر شروط معايرات تكوين المعقدات وماهي المبادئ الأساسية لهذه المعايرة ؟
- س4. صف معايرات تكوين المعقدات مع الشرح ؟
- س5. يعتبر مركب EDTA محلول معايرة شائع الاستعمال في معايرات تكوين المعقدات في تعبير

معظم ايونات الفلزات وضح ذلك .

س6 . وضح نظرية عمل دليل الايروكروم بلاك تي في معايرت المعقدات ولماذا لاستخدام دليل الفينول نفتالين والميثيل البرتقالي في هذه المعايرة؟

س7. تكلم عن طرق معايرت المعقدات مع الشرح.

س8 . تكلم مع الشرح عن نقطة النهاية في تفاعلات تكوين المعقدات ثم اذكر أهم الدلائل المستخدم لتحديد نقطة النهاية ؟

س9 . بمعادلة كيميائية وضح عملية الاتزان لدليل EBT في تقدير عسر الماء؟

س10 . أجريت معايرة لـ 25 مل من محلول فلز Ca^{+2} تركيزه 0.2M مع محلول EDTA

تركيزه 0.2M إذا علمت أن ثابت الاستقرار المعقد Ca-EDTA يساوي 5×10^{10} من خلال هذه المعايرة وضح شكل منحنى هذه المعايرة عند الإضافات التالية (عند إضافة 0 مل ، 5 ، 10 ، 25 ، 28 ، 30 ، 35 ، 40 مل من محلول EDTA)

س11 . عينة من الزنك تحتوى على أكسيد الزنك ZnO & كبريتات الزنك $ZnSO_4$ وزنها

6.50 جم أذيبت تم خففت الى حجم 250 مل تمت معايرة حجم مقداره 50 مل من محلول العينة بعد تعديل قيمة pH فوجد أن حجم EDTA القياسي (0.049مول/لتر) الذي يكافئ حجم العينة يساوى 15.44 مل احسب النسبة المئوية للزنك في العينة

س12 . عينة من كبريتات الالومنيوم وزنها 0.373 جرام ذوبت بالماء المقطر ثم أكمل الحجم إلى

500 مل في دورق قياسي ثم حل 25 مل من هذه العينة عن طريق معايرتها مع محلول قياسي من EDTA تركيزه 0.02M مول/لتر وذلك بإضافة زيادة من المحلول القياسي مقدارها 50 مل الى محلول العينة وبعد نهاية عملية التحليل وجدان 21 مل من محلول كبريتات الماغنسيوم $MgSO_4$ (0.019M) مول/لتر تكافئ الفائض من EDTA (أي الجزء الغير متفاعل من EDTA المضاف للعينة)

1 . احسب التركيز بالميكرومول/1مل للالومنيوم

2 . احسب النسبة المئوية للالومنيوم في العينة

الباب السادس

التحليل الكمي الوزني

التحليل الكمي الوزني Gravmetric Analysis

6.1.1. تعريف التحليل الكمي الوزني:

يعتبر التحليل الكمي الوزني أحد وسائل التقدير الكمي لكمية العناصر و المجموعة الذرية للمركبات الموجودة في عينة ما، ويعتمد التحليل الكمي الوزني على فصل أو عزل العناصر أو المجموعة الذرية (الشقوق الحمضية) المراد تقديرها أو أحد مركباته معلومة التركيب من عينة موزونة بدقة ، ويتم ذلك طبيعياً أو كيميائياً وتفضل الطريقة الكيميائية للفصل لأن عادة ما تحتوي العينة على عدة مواد وهذه المواد تعتبر شوائب فبالطرق الكيميائية يمكن التخلص منها وتعتبر طريقة الترسيب من أفضل الطرق المتبعة لفصل أو عزل مكونات العينة حيث يعامل محلول العينة الذي يحوي وزنة معلومة من العينة بكمية زائدة من المحلول المرسب المناسب حتى تمام عملية الترسيب من ثم يرشح الراسب ويغسل ويجفف ويرمد وعن طريق حساب % في العينة ، يمكن حساب كمية العنصر أو المجموعة الذرية أو المركب في العينة.

6. 1. 2. عيوب التحليل الكمي الوزني

. تلوث الراسب:

يتم تلوث الراسب أثناء عملية التحليل الوزني بسبب ترسيب مواد غريبة مع الراسب المطلوب تحليله ويحدث ذلك عندما يتساوى تقريباً ثابت حاصل ذوبانية راسب المواد الغريبة مع ثابت حاصل ذوبانية الراسب المطلوب تحليله؛ يحدث التلوث بسبب وجود الشوائب في الرواسب نتيجة للترسيب المشترك والترسيب المشترك يعد مشكلة من المشاكل المعقدة في التحليل الكمي الوزني.

. التبثر:

أن عملية التبثر هي عكس عملية التهضم وهي العملية التي تنكسر فيها الجسيمات الكبيرة للراسب التي تكون سهلة الترشيح إلى جسيمات صغيرة صعبة الترشيح وتحدث هذه العملية في الرواسب الغروية عند غسل الراسب بالماء العادي أو بمحلول الكتروليتي غير مناسب .

. الأمتزاز:

إن ظاهرة الامتزاز هي إحدى المشاكل التي تسبب حدوث تلوث على سطح بلورات الراسب ويحدث ذلك في الغالب عند إضافة وفرة من أيونات مشتركة في المحلول خلال وبعد الترسيب لتحسين ذوبانية الراسب المطلوب تحليله حيث تتجمع هذه الأيونات على سطح جسيمات أو بلورات الراسب وتتكون عندئذ طبقة من الأيونات الممتازة على الراسب وهذه الأيونات لها نفس الشحنة يطلق عليها الطبقة الممتازة الأولية أما الأيونات التي تحمل شحنة مخالفة فتجذب نحو الأيونات الموجودة في الطبقة الممتازة الأولية وتشكل طبقة أخرى تسمى الطبقة الممتازة الثانوية، وبذلك تسبب هاتين الطبقتين حدوث تلوث في الراسب.

6. 2. 1. ميكانيكة الترسيب:

أن الراسب المستعمل في التحليل الوزني يتكون بعلميتين ، حيث تتكون جسيمات أودقائق صغيرة جداً في العملية الأولى تسمى النوى وتنمو هذه النوى بالعملية الثانية لتكوين جسيمات أكبر ولا يمكن ملاحظة هذه النوى إلا بعد فترة زمنية تسمى فترة ظهور الراسب وهي الفترة الواقعة بين إضافة المرسب وظهور الراسب وتختلف هذه الفترة باختلاف الرواسب وتتراوح هذه الفترة ألي أجزاء من الثانية ككلوريد الفضة وإلى عدة دقائق ككبريتات الباريوم ، ويعتمد نمو النوى التي تكوين الراسب على ذوبانية الراسب وعلى ظروف الترسيب ، فعندما تكون الذوبانية مناسبة (غير قليلة) يتكون عدد قليل من النوى، ويستهلك بعد ذلك معظم العامل المرسب في نمو هذه النوى بذلك يتشكل الراسب في صورة بلورات نقية وملائمة للترشيح ، أما عندما تكون ذوبانية الراسب قليلة جداً، يتكون عدد كبير من النوى مما يؤدي إلى تكون الراسب بترامك هذه النوى ، وبذلك يعد الراسب المتكون راسباً بلورياً ناعماً أو راسب غير بلوري

6. 2. 2. شروط الترسيب الكمي:

في الحقيقة ليست هناك ظروف مثالية تناسب جميع عمليات الترسيب ولكن عموماً ينبغي مراعاة بعض الشروط الآتية: - ينبغي أن يتم الترسيب من المحاليل المخففة، فهذا يبطئ تكون الراسب كما يعرقل من الترسيب المشترك لأيونات أخرى في المحلول مما يؤدي للحصول على راسب أكثر نقاوة. . يتم الترسيب من المحاليل الساخنة لأن التسخين يقلل من عملية تشكل الراسب إذ يقلل من درجة فوق التشبع للمحلول مما يؤدي للحصول على بلورات من الراسب أكبر حجماً ويقلل من الميل للغروية. . يجب مزج المحلول عن طريق الرج الثابت مما يساعد على نمو بلورات الراسب لتصبح مناسبة للترشيح. . يجب أن يضاف المحلول المرسب ببطئ (قطرة قطرة) مع التقليب المستمر وهذه بدوره يؤدي إلى نموبلورات الراسب ويقلل من رجة فوق التشبع ويقلل من عملية ادمصاص الراسب المتكون لأيونات الراسب. - ينبغي إتاحة فرصة كافية للرواسب لكي تتهضم، وتهضم الراسب يعني ترك الراسب في محلوله لفترة من (14 . 24) ساعة تقريباً في درجة حرارة الغرفة أعلى الأقل (6 ساعات) في حمام مائي، وعملية التهضم تؤدي إلى تحول البلورات الدقيقة إلى بلورات أكبر مما يساعد في عملية الترشيح ، وكذلك التقليل إلى حد كبير من التلوث بالترسيب أوالمشترك ، والتهضم بمعنى آخر هو ابقاء الراسب بتماس مباشر مع المحلول الأصلي فترة من الزمن

. يتم غسل الرواسب بواسطة محاليل ألكتروليتية مخففة مناسبة ، والماء النقي في بعض الحالات يكون غير مرغوب فيه وسيأتي ذكر ذلك في عملية الغسيل.

. للتأكد من اكتمال الترسيب نضيف بضع قطرات من المرسب إلى محلول العينة الذي يحتوي الراسب وعدم حدوث أي تغير في محلول العينة أي (لا يتعكرمحلول العينة) يدل على اكتمال عملية الترسيب .يراعى أحياناً أن يتم الترسيب عند مدى مناسب من الرقم الهيدروجيني pH

6. 2. 3. خواص الراسب المناسب:

. يجب أن تكون قابلية ذوبان الراسب قليلة بدرجة كبيرة بحيث تكون كمية المادة التي تذوب منه لا تؤثر على نتائج التحليل

. يجب أن تكون بلورات أو جسيمات الراسب ذات حجم كبير ومناسب حتى يتمكن من ترشيحه . يجب أن لا يتأثر الراسب بعملية الغسيل وعليه يفضل أن يكون الراسب على هيئة بلورات أو جسيمات مكتملة النمو حتى يسهل غسلها ومساحة سطحها أقل ما يمكن حتى يقل ادمصاصها للشوائب

. يجب أن تكون نسبة الشوائب في الراسب قليلة أو تكون شوائب قابلة للمعالجة البسيطة لتخلص منها . يجب أن يكون الراسب ذا تركيب كيميائي معروف أو إمكانية تحويله بسهولة إلى مركب معروف تركيبه الكيميائي لأن الراسب هو الأساس في حساب النسبة المئوية للمكونات المواد المراد تقديرها في العينة

. يجب أن يبقى الراسب مستقراً وثابتاً عند درجة حرارة التجفيف .

. حبدأ أن تكون الصورة النهائية للراسب سهلة الوزن ولا تتأثر بالهواء الجوي (لا تمتص بخار

الماء و لا تتفاعل مع مكونات الهواء الجوي)

6. 3. 1. بعض العوامل التي تؤثر في عملية الترسيب:

1. درجة الحرارة

أن قيمة حاصل الإذابة تختلف باختلاف درجات الحرارة وعليه فإن ذوبانية الرواسب تتأثر باختلاف درجات الحرارة تبعاً لطبيعة الراسب فبعض الرواسب تذوب عند رفع درجة الحرارة الي 100°C مثل كلوريد الرصاص كما يزداد ذوبان راسب كلوريد الفضة وكبريتات الباريوم عند درجة الحرارة 100°C مقارنة مع ذوبان هذه الرواسب عند درجة حرارة أقل من ذلك.

2. قيم الأس الهيدروجيني (pH)

يعتبر الأس الهيدروجيني من أهم العوامل التي تؤثر في عملية الترسيب، حيث يلعب الأس الهيدروجيني دور كبير في قيم حاصل الأذابة للرواسب فرواسب هيدروكسيدات الفلزات تحتاج ألي وسط ترسيب لها قيم (pH) عالية حتي يكتمل ترسيب هذه الرواسب

3. الأيون المشترك

حيث يعرف الأيون المشترك بأنه أحد الأيون التي تدخل في تركيب الراسب ولقد وجد أن قابلية ذوبان الرواسب تقل بزيادة تركيز الأيون المشترك فمثلاً يتناسب ذوبان راسب يودات الباريوم تناسباً عكسياً مع زيادة تركيز يودات البوتاسيوم (الأيون المشترك هو أيون اليودات)

4. المواد الالكتروليتيّة

يؤدي وجود المواد الالكتروليتيّة بتركيز عالية في وسط الترسيب إلي زيادة ذوبان الرواسب المتكونة فمثلاً، يزداد ذوبان راسب كبريتات الباريوم في وجود نترات البوتاسيوم بتركيز 0.02مولاري.

6. 4. 1. خطوات التحليل الكمي الوزني:

- الوزن الدقيق للعينة المطلوب تحليلها مع مراعاة تجفيف العينة بالتسخين في فرن التجفيف عند درجة

حرارة 110°C . 120°C وإذا كانت العينة تتأثر، عند هذه الدرجة يتم التجفيف في درجة حرارة الغرفة

. إذابة العينة بعد وزنها بالمذيب المناسب لذوبانها .

. التخلص من المواد التي يمكن أن تؤدي إلى تداخل في التحليل بطريقة فصل مناسبة.

. ضبط الأس الهيدروجيني pH لمحلول العينة حسب طريقة الترسيب .

. إضافة المرسيب على العينة.

. الترشيح (فصل الراسب عن المحلول).

. غسل الراسب.

. تجفيف أو حرق الراسب حسب طريقة الترسيب الملائمة من تم وزن الراسب.

. غسل الرواسب:

نظراً لأنه لا يمكن تجنب ادمصاص الشوائب على سطح الراسب تماماً ، ولأن معظم هذه الشوائب تكون

عادة غير متطايرة في درجات الحرارة التي تسخن عندها الرواسب فيما بعد إذا فإنه من الضروري غسل الرواسب، لإزالة مثل هذه الشوائب ما أمكن كما يعمل سائل الغسيل على التقليل من ذوبانية الرواسب أو يعمل على منع الرواسب من التحول إلى الحالة الغروية غير المرغوب فيها

. الشروط الواجب توافرها في سائل الغسيل

. ألا يتفاعل مع الراسب أو يذيبه أو يساهم جزئياً في تحوله إلى راسب غروي أو تؤثر بقاياه على الراسب عند تسخينه.

. أن يكون له القدرة على إذابة معظم الشوائب الأخرى في المحلول بسهولة.

. أن يكون سهل التطاير عند درجة الحرارة التي يجفف عندها الراسب.

. إذا كان الراسب قابلاً للتميؤ فإنه ينبغي لسائل الغسيل أن يقلل من درجة التميؤ.

ويشكل عام لا ينبغي استعمال الماء النقي كسائل غسل ما لم تكن على ثقة بأنه يذيب جزءاً من الراسب أو يسبب في تحول بعض الرواسب إلى الحالة الغروية.

واختيار سائل الغسيل يعتمد على خواص الراسب ويمكن أن نقسم محاليل الغسيل ألي ثلاثة انواع

. محلول يمنع حدوث تكوين راسب غروي ينفذ خلال مسامات ورقة الترشيح كمحلول نترات الأمونيوم حيث يستعمل لغسل راسب هيدروكسيد الحديدك.

. محلول يخفض من ذوبانية الراسب مثل الكحولات

. محلول يمنع حدوث التحلل المائي لأملاح الحوامض والقواعد الضعيفة.

. عملية الترشيح

تتم عملية الترشيح في التحليل الكمي الوزني لفصل الراسب عن المحلول الأصلي بواسطة أوراق الترشيح أو باستخدام بوائق الترشيح.

. بعض أنواع أوراق الترشيح

في التحليل الكمي الوزني تستعمل أوراق ترشيح خاصة وهي التي يكون محتواها من الرماد قليلاً جداً حتى لا يؤثر على وزن الراسب بعد عملية التجفيف أو الترميد أو الحرق ويطلق عليها (أوراق الترشيح عديمة الرماد)

(Ashless filters) ومن أشهر هذه الأنواع الأوراق المعروفة باسم (واتمان) (WhatMan) والأخرى

المعروفة باسم (شليترونسبول) (Schleicherand Schull) وتختلف مسامية أوراق الترشيح حتى تصلح

لمختلف أنواع الرواسب

. أوراق ترشيح دقيقة المسام

ويتم استعمالها للرواسب الدقيقة جداً (مثل السيليكا) وسرعة الترشيح فيها بطيئة إلى حد كبير ولهذا يقل

استعمالها في العمل التحليلي اليومي وأوراق (واتمان) من هذا النوع هي التي تحمل الأرقام (42،542) أما

شليشر وشبول فرقم(589) الأزرق أو الأحمر

. متوسطة المسام

وتستعمل للرواسب التي حجوم بلوراتها أو جسيماتها متوسطة أو صغيرة مثل (كبريتات الباريوم) وسرعة الترشيح في هذا النوع متوسطة مما يجعلها الأكثر استعمالاً لمعظم أنواع الرواسب (عدا الجيلاتينية) وأوراق واتمان من هذا النوع هي التي تحمل الأرقام (40 ، 540) أما شليشر وشيول فرقم (589) الشريط الأبيض . كبيرة المسام

وتستعمل هذه الأوراق للرواسب ذات البلورات الكبيرة الجلاتينية مثل $Fe(OH)_3$ أو البلورات الكبيرة مثل فوسفات الأمونيوم والماغنسيوم والسرعة كبيرة نسبياً في هذا النوع، وأوراق (هواتمان) من هذا النوع هي التي لها الأرقام (41 ، 54) أما شليشرشيول فرقم (589) الشريط الأسود .
بوائق الترشيح:

وهي بوائق تستعمل في عملية ترشيح الرواسب وتصنع من الزجاج أو الخزف وهي أسرع من أوراق الترشيح وتجري فيها ترشيح معظم الرواسب البلورية والغروية أما الجلاتينية فلا يفضل ترشيحها عموماً خلال البوائق لأنها تلتصق بدرجة كبيرة بالقاع المسامي للبوثة ويجري استخدام البوثة المعروفة ببوثة جوش GoochCrucible وهي تحتوي على طبقة من الاسيستوس المنقي ويمكن تحضيرها أنياً ويفضل الآن استعمال بوائق الترشيح التي تحتوي شريحة رقيقة مسامية دائمة أهمها:

. البوثة الزجاجية Sintered Glass Crucible

تصنع عادة من الزجاج المقاوم للحرارة (Pyrex) ويلحم من داخلها قرص مسامي زجاجي وتختلف في درجة المسامية . ولهذا فمنها الدقيقة (F) والمتوسطة (M) والخشنة (C) وتتحمل درجة حرارة تصل إلى 200 ° م ، ولهذا فهي تستعمل للرواسب التي تحتاج تجفيف وليس ترميد أو تحميم . بوثة البورسلين:

تصنع من الخزف الصيني غير أنه يوجد داخلها (رقيقة بورسيلينية مسامية) وهي تصنع بشكل واسع وبدرجات مسامية متفاوتة وهي شائعة الاستعمال في درجات الحرارة المرتفعة نسبياً (أي أعلى من $250^{\circ}C$) مع مراعاة التسخين التدريجي، ويتم تنظيف البوائق عادة بمحلول منظف معين (حمض البنزويك) ولا ينبغي تنظيفها بالقلويات المركزة لأنها تتأثر بالقلوي

وعندما يتم تحضير الوسط المرشح المناسب (ورقة تشيح أو البوثة) فإننا نباشر عملية سكب السائل الرائق الموجود فرق الراسب خلال المرشح بحيث يجري ملاصقاً لساق زجاجية ملامسة بحافة الكأس، ويتم غسل الكأس بواسطة سائل الغسيل المناسب (20 - 50مل) حتى يتم نقل الراسب بالكامل دون أن يتبقى أي شي في الكأس ويتم تكرار عملية غسل الكأس عدة مرات حتى يصبح الراسب كله على المرشح وبعد أن يصبح كل الراسب على المرشح يتم غسله بواسطة سائل الغسيل على دفعات صغيرة حيث تنتزع المواد الغير مرغوب فيها المتبقية في الراسب في أرجاء سائل الغسيل المضاف وتنفصل معه.

لايتم إضافة دفعة من سائل الغسيل أخرى إلا بعد أن تترشح دفعة السائل المضافة بالكامل، للحصول على عملية غسيل ناجحة.

. عملية تسخين الراسب (تجفيف وترميد أو تحميص)

بعد عملية ترشيح الراسب وغسله ينبغي أن يسخن ويبرد ويوزن، ويتم التسخين لعدة أغراض منها:
إزالة الماء من الراسب

. إتاحة الفرصة لتطاير محلول الغسيل و أي شوائب أخرى قابلة للتطاير

. في بعض الحالات فإن التسخين يؤدي إلى تحويل الراسب إلى مركب آخر أكثر ثباتاً وملائمة لعملية الوزن
فمثلاً راسب أكسالات الكالسيوم CaC_2O_4 يمكن تحويله إما إلى كربونات كالسيوم أو أكسيد كالسيوم حتى
يتم وزنه.

وبشكل عام ليس هناك حد حراري دقيق وفاصل بين التجفيف والتحميص ولكننا نستخدم على القول
(تجفيف) عند التسخين لدرجات أقل من 250°م مثل تجفيف كلوريد الفضة $AgCl$ عند 130°م أو تحميص
أو ترميد عند التسخين إلى أعلى من 250°م مثل تحميص راسب (فوسفات الأمونيوم والماغنسيوم)

$(Mg(NH_4) PO_4 \cdot 6H_2O)$ عند حوالي 900°م فيتحلل معطياً بيروفسفات الماغنسيوم $(Mg_2P_2O_7)$.

وعملية التحميص أو الترميد تجري على الرواسب التي ترشح من خلال ورقة الترشيح وتتم عملية الترميد
باستخدام بواثق من البلوروسلين ، ويجري تحميصها أولاً إلى وزن ثابت عند نفس درجة الحرارة التي يحمص
عندها الراسب ، في هذا الوقت تكون ورقة الترشيح المحتوية على الراسب موضوعة في المجفف ثم نقوم بعد
ذلك بنقل ورقة الترشيح من المجفف إلى البوتقة بعد وزنها ، ويتم نقل الورقة من طرفها السميك ذو الثلاث
طبقات مع الحذر الشديد خشية تمزقها ونقوم بطيها بحيث تحتوي الراسب تماماً وتوضع في البوتقة ، عند
وضعها في البوتقة يتم نقلها إلى الفرن وتبدأ عملية الترميد برفع الحرارة تدريجياً وعند تمام طرد الرطوبة بزيادة
الحرارة تدريجياً تبدأ عملية تقحم الورقة ، مع مراعاة ألا تلتهب الورقة، لذلك يجب عند وضع البوتقة وبها ورقة
الترشيح التي تحتوي الراسب لا يسمح بفتح الفرن أبداً لأي سبب حتى تتأكد من احتراق كل الكربون ويستدل
على ذلك بتوقف تصاعد الأبخرة من الفرن وبذلك يتم التقحم .

6. 5. 1. العمليات الحسابات في التحليل الكمي الوزني:

توجد بعض الرواسب التي يمكن وزنها بالدقة المطلوبة مثلاً كلوريد الفضة $AgCl$ واستكمال الحسابات غير
أن هذا ليس بالضروري فكثير ما تكون الصيغة الوزنية مخالفة لصيغة الترسيب ، فمثلاً الماغنسيوم يتم
ترسيبه على هيئة فوسفات الأمونيوم والماغنسيوم $(Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O)$ غير أن الصيغة الوزنية بعد
التحميص تكون هي بيروفسفات الماغنسيوم $(Mg_2P_2O_7)$

ويلزمنا لتبسيط الحسابات إيجاد وزن العنصر (أو الأيون أو الشق) المطلوب تقديره في الصيغة الوزنية النهائية .
وهذا الوزن يساوي النسبة بين الوزن الذري للعنصر والوزن الجزئي للشق أو الأيون والوزن الجزئي المصبغة
الوزنية النهائية (الصيغة الوزنية للراسب) مع مراعاة عدد ذرات العنصر أو الشق أو الأيون المراد تقديره في
البسط والمقام وتعرف هذه النسبة بالعامل الوزني أو العامل الكيميائي، والجدول (1- 6. 5) يوضح حساب
العامل الوزني لبعض العناصر والمركبات الكيميائية

العامل الوزني = $\frac{\text{الوزن الجزئي (أو الذري) للمادة المطلوب تقديرها}}{\text{الوزن الجزئي للمادة المترسبة}}$

وزن العنصر أو الشق أو الأيون = وزن الراسب × العامل الوزني

$$100 \times \frac{\text{وزن الراسب} \times \text{العامل الوزني}}{\text{وزن العينة}} = \text{النسبة المئوية}$$

$$100 \times \frac{\text{وزن العنصر أو الشق أو الأيون}}{\text{وزن العينة}} = \text{النسبة المئوية}$$

الجدول (5.6.1) يوضح كيفية حساب العامل الوزني لبعض المواد الكيميائية

العامل الوزني	الصيغة الوزنية النهائية (الصيغة الوزنية للراسب)	المادة المراد تقديرها (العنصر أو الشق أو الأيون)	العامل الوزني	الصيغة الوزنية النهائية (الصيغة الوزنية للراسب)	المادة المراد تقديرها (العنصر أو الشق أو الأيون)
$\frac{K}{KCl_4} =$	KCl ₄	البوتاسيوم K	$\frac{Cl}{AgCl} =$	AgCl	كلوريد Cl ⁻¹
$\frac{2 \times K_3PO_4}{3K_2PtCl_6} =$	K ₂ PtCl ₆	فوسفات البوتاسيوم K ₃ PO ₄	$\frac{SO_4}{BaSO_4} =$	BaSO ₄	الكبريتات SO ₄ ⁻²
$\frac{2I}{Hg_3(IO_6)_2} =$	Hg ₅ (IO ₆) ₂	اليود (I)	$\frac{2 \times Fe}{Fe_2O_3} =$	Fe ₂ O ₃	الحديد Fe
$\frac{2 \times Fe_3O_4}{3 \times Fe_2O_3} =$	Fe ₂ O ₃	أكسيد الحديد المغناطيسي Fe ₃ O ₄	$\frac{2 \times P}{Mg_2P_2O_7} =$	Mg ₂ P ₂ O ₇	الفوسفور P ³⁻

. أمثلة محلولة:

مثال (1) أحسب عدد جرامات الكلوريد الموجود في 0.204 جم من راسب كلوريد الفضة (AgCl)

الحل:

عدد الجرامات (وزن الكلوريد) = العامل الوزني × وزن الراسب.

$$\text{العامل الوزني للكلوريد (Cl}^-) = \frac{Cl^-}{AgCl} = \frac{35.5}{143.34} = 0.2476 \text{ جم}$$

$$\therefore \text{عدد الجرامات} = 0.204 \times 0.2476 = 0.0505 \text{ جم}$$

مثال 2. عينة من الفحم وزنها (2جم) تمت معالجتها كيميائياً بعوامل الترسيب المناسبة فتكون راسب من

كبريتات الباريوم وزنه 0.084 جم أحسب النسبة المئوية للكبريت (S) في هذه العينة ؟

الحل :

$$\text{العامل الوزني للكبريت (S)} = \frac{S}{BaSO_4} = \frac{32}{233.426} = 0.1370 \text{ جم}$$

وزن الكبريت (S) = المعامل الوزني × وزن الراسب

•• وزن الكبريت (S) = $0.084 \times 0.1370 = 0.0115$ جم

$$\% = \frac{Wt_{(S)}}{Wt_{(Sample)}} \times 100$$

$$\therefore \% = \frac{0.0115}{2} \times 100 = 0.575 \%$$

مثال (3) أحسب النسبة المئوية للحديد في أحد خاماته الطبيعية التي تحوي على (Fe_3O_4) إذا علمت أن وزن العينة من هذا الخام تزن (0.2824 جم) وعند معاملتها بطريقة الترسيب تعطي راسباً على هيئة Fe_2O_3 وزنه (0.0917 جم) وكذلك أحسب النسبة المئوية لـ (Fe_3O_4) في عينة الخام

الحل :

أولاً. بالنسبة إلى Fe

$$\text{العامل الوزني} = \frac{2 \times (55.8)}{159.6} = \frac{2 \times Fe}{Fe_2O_3} = 0.6988 \text{ جم}$$

$$\text{وزن (Fe)} = 0.0917 \times 0.6988 = 0.0640 \text{ جم}$$

$$\therefore \% (Fe) = \frac{0.0640}{0.2824} \times 100 = 22.66 \%$$

ثانياً. بالنسبة إلى (Fe_3O_4)

$$\text{العامل الوزني} = \frac{2(231.4)}{3(159.6)} = \frac{2(Fe_3O_4)}{3Fe_2O_3} = 0.9665 \text{ جم}$$

$$\therefore \text{وزن } (Fe_3O_4) = 0.0917 \times 0.9665 = 0.0886 \text{ جم}$$

$$\therefore \% (Fe_3O_4) = \frac{0.0886}{0.2824} \times 100 = 31.37 \%$$

مثال (4) سبيكة من الألومنيوم وزنها 0.3288 جرام تمت معالجتها كيميائياً بالعوامل الترسيب اللازمة وحصلنا منها على راسب من أكسيد الألومنيوم وزنه 0.1124 جرام أحسب النسبة المئوية للألمونيوم في هذه السبيكة ؟

الحل:

$$\text{العامل الوزني (Al)} = \frac{2 \times (27)}{102} = \frac{2 \times (Al)}{Al_2O_3} = 0.5294 \text{ جم}$$

$$\therefore \text{وزن الألومنيوم (Al)} = 0.1124 \times 0.5294 = 0.0595 \text{ جم}$$

$$\therefore \% (Al) = \frac{0.0595}{0.3288} \times 100 = 18.096 \%$$

مثال(5)

عينة غير نقية من الفوسفات (PO_4^{-3}) يزن (0.2711 جم) ورسبت الفوسفات على هيئة $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ فكان وزن الراسب (1.1682جم) أحسب النسبة المئوية للفوسفور (P) و خامس أكسيد الفوسفور (P_2O_5) في العينة ؟

الحل:

أولاً. يتم حساب العامل الوزني لكلا من (P و P_2O_5)

$$\text{العامل الوزني لـ (P)} = \frac{30.97}{1876.25} = \frac{P}{(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3} = 0.0165 \text{ جم}$$

$$\text{العامل الوزني لـ (P}_2\text{O}_5) = \frac{141.94}{1876.25} = \frac{P_2O_5}{2(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3} = 0.0378 \text{ جم}$$

∴ وزن أيون (P) الفوسفور = $1.168 \times 0.0165 = 0.019272$ جم

$$\therefore \% (P) = \frac{0.01927}{0.2711} \times 100 = 7.1088 \%$$

∴ وزن خامس أكسيد الفوسفور (P_2O_5) = $1.168 \times 0.0378 = 0.04415$ جم

$$\therefore \% (P_2O_5) = \frac{0.04415}{0.2711} \times 100 = 16.285 \%$$

6. 1. 6. تطبيقات على التحليل الكمي الوزني:

أن تقنية التحليل الكمي الوزني هي من أكثر التقنيات اتساعاً في تطبيقات الكيمياء التحليلية ، فلقد تم تطوير طرق التقدير لجميع الأيونات السالبة والموجبة اللاعضوية والجسيمات المتعادلة مثل الماء وثاني أكسيد الكبريت وثاني أكسيد الكربون واليود وكذلك يمكن تقدير الكثير من المواد العضوية مثل سكر اللاكتوز في منتجات الحليب. يمكن تصنيف طرق التحليل الكمي الوزني على أساس أنواع العوامل المرسبة على النحو التالي:

أ . عوامل الترسيب اللاعضوية:

إن هذه العوامل تؤدي إلى تكوين أملاح ضعيفة الذوبان أو أكاسيد مائية بحيث إن الراسب المتكون يمكن وزنه أما على هيئة ملح مثل AgCl أو على هيئة أكسيد مثل Fe_2O_3 والجدول (2 . 6 . 6) يوضح بعض عوامل الترسيب اللاعضوية ، وفي الجدول (3 . 6 . 6) سوف نوضح معظم المرسبات الغيرعضوية لمعظم العناصر والراسب المتكون والصيغة الوزنية ومحلول الغسيل ودرجة حرارة اللازمة لتجفيف أو ترميد الراسب

الجدول (6.6.2) عوامل الترسب اللاعضوية

الصيغة الكيميائية الوزنية للراسب	العامل المرسب	الأيون المطلوب تقديره
Fe ₂ O ₃	الأمونيا	Fe ²⁺
HgS	كبريتيد الأمونيوم	Hg ²⁺
BaSO ₄	حمض الكبريتات	Ba ²⁺
AgCl	نترات الفضة	Cl ⁻¹
BaSO ₄	كلوريد الباريوم	SO ₄ ⁻⁻
Mg ₂ P ₂ O ₇	كلوريد الماغنسيوم	PO ₄ ⁻⁻⁻

الجدول (6.6.3) المرسبات الغيرعضوية لمعظم العناصر والراسب المتكون ودرجة الحرارة اللازمة لتجفيفه والصيغة الوزنية

الصورة الوزنية للراسب	درجة حرارة اللازمة للتجفيف	محلول الغسيل	الراسب المتكون	المرسب	العنصر أو الأيون
AgCl	150c° – 130c°	HNO ₃ مخفف	AgCl	HCl	Ag
Al ₂ O ₃	1200c°	NH ₄ Cl	Al(OH) ₃	NH ₃	Al
BaSO ₄	800c°	H ₂ O مقطر	BaSO ₄	H ₂ SO ₄	Ba
-	110c° – 100c°	H ₂ O مقطر	BiOCl	KCl	Bi
AgBr, AgCl, AgI	110c°	HNO ₃ مخفف	AgBr, AgCl, AgI	AgNO ₃	Br, Cl, I
CaO	950c°	H ₂ O مقطر	CaC ₂ O ₄ H ₂ O	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	Ca
CsptCl ₆	100c°	C ₂ H ₅ OH	CsptCl ₆	H ₂ Pt Cl ₆	Cs
PbClF	130c°	HNO ₃ مخفف	PbClF	Pb(NO ₃) ₂ -HCl	F
Fe ₂ O ₃	1000c°	HNO ₃ مخفف	Fe(OH) ₃	NH ₃	Fe
HgS	أقل من 100c°	H ₂ O مخفف	Hg S	H ₂ S	Hg
K ₂ PtCl ₆	أقل من 270c°	C ₂ H ₅ OH	K ₂ PtCl ₆	H ₂ PtCl ₆	K
KClO ₄	أقل من 650c°	خلات الايثيل	KClO ₄	HClO ₄	K
Mg ₂ P ₂ O ₇	1050c°	NH ₄ NO ₃	MgNH ₄ PO ₄ 6H ₂ O	NH ₄ HpO ₄	Mg

$\text{NaZn}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]_3$	120c°	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{NaZn}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]_3$	$\text{NaZn}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]_3$	Na
MgP_2O_7	1050c°	NH_4NO_3	$\text{Mg NH}_4 \text{PO}_4$	$\text{MgSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	P
BaSO_4	800c°	مقطر H_2O	BaSO_4	BaCl_2	S
SnO_2	1100c°	مقطر H_2O	$\text{H}_2\text{O} \times \text{Sn O}_2$	HNO_3	Sn
PbSO_4	600c°	مقطر H_2O	PbSO_4	H_2SO_4	Pb
Rb_2ptCL_6	100c°	ALCohol	Rb_2ptCL_6	H_2ptCL_6	Rb
$\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1000c°	$\text{NH}_4 \text{NO}_3$	MH PO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	العناصر الانتقالية
$\text{MO}_2\text{ORM}_2\text{O}_3$	1000c°	مقطر H_2O	$\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{M}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Zr-Hf Th-Sc

1. دونالد .ج.بيترزك وكلايد و فرانك

ب . عوامل الاختزال:

هذه العوامل لها القدرة على تحول المادة المراد تقديرها إلى شكلها العنصري حيث توزن على هذه الهيئة والجدول (4 . 6 . 6) يوضح بعض الأمثلة لذلك:

جدول (4 . 6 . 6) بعض عوامل الاختزال

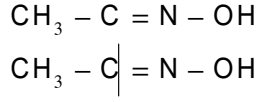
عوامل الاختزال	المادة المراد تقديرها
SO_2	Se ، Au
$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{NOH}$	Te
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Au
H_2	Re ، Ir
HCOOH	Pt
Ti Cl_2	Rh
Sn Cl_2	Hg
اختزال الالكتروني	Co & Ni & Zn & Ag & Sn & Sb & & Cd & Re & Bi In

ج . عوامل الترسيب العضوية:

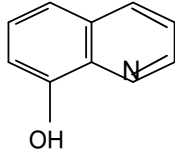
وجد أن الكثير من المركبات العضوية (مركبات تحتوي على كربون) مفيدة في ترسيب الأيونات اللاعضوية

وأن الكواشف الترسيبية العضوية هي نوعٌ من مركبات معقدة محدودة الذوبان في الماء . حيث تشكل هذه العوامل أو الكواشف مع الأيونات اللاعضوية مركبات غير أيونية تكون ذائبة في المذيبات العضوية، لذلك يمكن استعمالها لفصل الأيونات الفلزية عن بعضها بواسطة طرق الاستخلاص بالمذيب . وتعد هذه العوامل عوامل لتكوين معقدات ومن هذه العوامل العضوية:

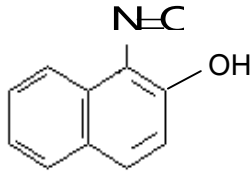
1 . ثنائي مثيل جلايوكسيم يعمل على ترسيب النيكل



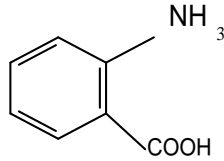
2 . هيدروكسي كوينولين، يستخدم لترسيب الماغنسيوم



3 . نتروزو 2 - نفثول، يستخدم لترسيب الكوبلت



4 . حمض الانترنيك، ويستخدم لترسيب النحاس



د . عوامل تكوين الأملاح:

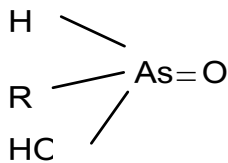
وهي عوامل كيميائية يمكنها تكوين رواسب بلورية أيونية قليلة الذوبان في الماء بحيث تكون رابطة أيونية بين عامل الترسيب والمجموعة المترسبة مثل

1 . (بورون رباعي فنيل الصوديوم) الذي يستخدم لترسيب البوتاسيوم الأمونيوم .

2 . (بنزوين) الذي يستخدم لترسيب الكبريتات على هيئة $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{H}_2\text{SO}_4$

3 . (حوامض أرسونية معوضة) حيث R تمثل فنيل أو بروبيل

وتكون هذه العوامل رواسب شبيهة الأملاح مع بعض أيونات الفلزات مثل (Th^{+4} , Ti^{+4} , Zr^{+4} , Sn^{+4})



.مزايا طرق الترسيب باستخدام عوامل الترسيب العضوية:

1 - تكون المرسبات العضوية انتقالية أو يمكن جعلها انتقالية عن طريق حجب المحلول أو تثبيت pH المحلول

2 .تجفيف الرواسب بسهولة عند درجة حرارة أقل بقليل من 100⁰م وهناك بعض السواد .

3 - تكون الرواسب في الغالب غير أيونية في طبيعتها ولا تمتص الشوائب بشدة والترسيب المشترك نتيجة الادمصاص قليلاً ما يسبب أخطاء وذلك لإمكانية غسل وتنظيف الرواسب بسهولة .

4 . تعطي الكميات القليلة من الأيونات المترسبة كميات كبيرة من الراسب ، ويؤدي هذا إلى تقليل الأخطاء النسبية التي يمكن أن تحدث خلال الوزن والتجفيف ونقل الراسب .

5 . تذوب الرواسب المحضرة باستخدام المرسبات العضوية في المذيبات العضوية.

. عيوب العوامل الترسيب العضوية:

1 . تكون الرواسب لزجة دائماً لذلك تلتصق بشدة على جدران الأوعية الزجاجية وبذلك يصبح من الصعوبة نقلها من وعاء إلى آخر

2 . نسبة الشوائب في عوامل الترسيب العضوية عالية بعض الشيء ، ولا يمكن تحضير معظم هذه العوامل مثالياً ، كما تكون تنقيتها غير كاملة ، مما يؤدي إلى حدوث تفاعلات جانبية في بعض الأحيان .

3 - أن عوامل الترسيب العضوية نادراً ما تكون ذائبة في الماء وغالباً ما تكون قليلة الذوبان في محلول الترسيب

4 . أن الزيادة القليلة من الكاشف يمكن أن تسبب تلوث الراسب

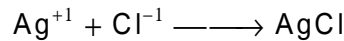
6 . 7 . 1 . تطبيقات عملية علي التحليل الكمي الوزني:

تجربة(1)

تقدير الكلوريد على هيئة كلوريد فضة:

يتم إذابة وزنة معلومة من العينة التي تحتوي أيونات الكلوريد في الماء ثم يضاف إلى محلول العينة المحمضة بحمض HNO₃ المخفف زيادة من محلول نترات الفضة (العامل المرسب) ، فيتكون راسب من

كلوريد الفضة كما هو موضح في معادلة التفاعل التالية



راسب

. الهدف من التجربة:

تعين كمية أيون الكلوريد في محلول عينة ما وذلك عن طريق حساب النسبة المئوية لأيون الكلوريد باستخدام

محلول قياسي من نترات الفضة كمرسب

ويستحسن قبل إجراء التجربة العملية مراعاة الآتي:

1- ينبغي تحميض محلول العينة فيحمض نيتريك مخفف فهو يعمل على منع ترسيب بعض أملاح الفضة

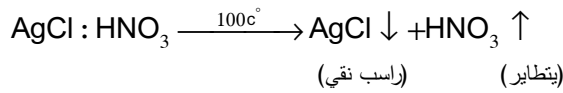
الأخرى غير المرغوب فيها ككاربونات الفضة AgCO₃ وفوسفات الفضة Ag₃PO₄ وهي أملاح تترسب

بدرجة كبيرة في الوسط المتعادل ، كما يعمل الحمض علي تقليل ذوبانية راسب كلوريد الفضة ، وكذلك يعمل

الحمض على الحصول علي راسب من كلوريد الفضة AgCl ذو صفات مناسبة يمكن ترشيحه بسهولة.

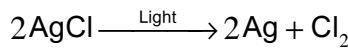
2- يترسب كلوريد الفضة في البداية في حالة غروية ولذا فإن التسخين و التقليل أو التحريك يساعدان على تخثر الراسب والحصول على جسيمات أكبر حجماً وهي المناسبة لعملية الترشيح .

3. لا يستعمل الماء النقي في عملية الغسيل بالنسبة لكلوريد الفضة حيث أنه يعمل على تحويل الراسب إلى راسب غروي ويمر جزء منه من خلال المرشح لذلك يفضل استعمال حمض النيتريك HNO₃ المخفف (1:1) لغسيل الراسب إذ بالإضافة إلى تقليل ذوبانية راسب AgCl فإن الحمض المخفف يحل محل نترات الفضة المدمصة على سطح الراسب وعند تجفيف الراسب يتطاير حمض النيتريك ويتبقي راسب كلوريد الفضة النقي.



4. يفضل استعمال البوثقة الزجاجية في الترشيح استعمال ذات المسام المتوسطة (M) أو الدقيقة (F) وإذا كانت البوثق الزجاجية لديك مرقمة فتستعمل بوثقة الترشيح رقم (3) ، وليس هناك ما يدعو لاستخدام بوثقة البورسلين أو أوراق الترشيح فالحرارة اللازمة لتجفيف لن تتعدى 150⁰م، كما أنه لا يجوز تحميص AgCl في ورقة الترشيح إذ يتم اختزال أيونات الفضة بسهولة إلى فضة.

5. من المعروف أن كلوريد الفضة حساس للضوء حيث يتحلل إلى فضة وكلوريد حسب التفاعل الآتي



ويزداد معدل التحلل بالتعرض إلى ضوء الشمس المباشر، لذا ير اعى أن تتم عملية الترسيب في ضوء خافت ما أمكن . وكذلك عند ترك الراسب يتهضم لفترة زمنية فيجب وضعه في مكان مظلم.

.الأدوات والمواد المطلوبة للتجربة:

عينة من ملح كلوريد الصوديوم غير نقية أو كلوريد البوتاسيوم غير النقي.

. حمض HNO₃ مخفف (1:1)

. محلول نترات الفضة 0.1N

حمض HNO₃ تركيزه 0.015N (محلول غسيل)

. خطوات التجربة:

. يتم تجفيف العينة عند درجة الحرارة 110⁰ – 120⁰ في فرن التجفيف لمدة تتراوح من 1 2 ساعة.

. بعد تجفيف العينة زن بدقة وزنة من الملح الجاف على أن يكون الوزن من (0.2 . 0.3 جم) ، أو ما يحتوي على 0.1 جم من ملح كلوريد الصوديوم أو البوتاسيوم ، في قارب وزن نظيف أو قنينة وزن نظيفة.

- أنقل الملح الموزون إلى كأس سعة 150 مل، مزود بقضيب زجاجي ثم أضف إليه حوالي 150مل ماء خالي من الأيونات و ذوب الملح بالتحريك تم أضف إلى الكأس حوالي 1مل حمض HNO₃ المخفف (1:1)، على أن تتم هذه العملية في ضوء خافت أو مكان مظلم.

. يتم حساب حجم المرسب من نترات الفضة اللازم إضافته للعينة لترسيب كل أيونات الكلوريد في العينة ويتم حساب هذا لحجم حسب وزن العينة كالتالي:

نفرض إن وزن العينة (0.2جم)

فإن عدد مللي مكافئات العينة (NaCl) = عدد مللي مكافئات المرسب $AgNO_3$

$$\frac{\text{الوزن بالجرام}}{\text{الوزن المكافئ الجرام}} = (\text{NaCl})$$

عدد مللي مكافئات $AgNO_3$ الحجم بالمل × العيارية

$$\therefore \frac{W t_{\text{sample}(Cl^{-1})}}{Eq. W t_{\text{sample}(Cl^{-1})}} = N \times V_{(AgNO_3)}$$

$$\therefore \frac{0.2}{\left(\frac{58.5}{1000}\right)} = 0.1 \times V_{(AgNO_3)}$$

$$\therefore V ml = 0.1 \times \frac{0.1}{0.0585} = 34.18 ml$$

. يتم إضافة هذا الحجم من نترات الفضة ببطء من التحريك المستمر لمحلول العينة البارد ، تم بعد ذلك يتم إضافة زيادة من حجم المرسب تتراوح ما بين 10.5 مل تقريباً للتأكد من عملية إتمام الترسيب . سخن الكأس بسرعة إلى قرب درجة الغليان مع استمرار التحريك لكي يتجمع الراسب في قاع الكأس ويبدو السائل فوق الراسب رائقاً.

. ابعد الكأس عن الحرارة و اترك الراسب يستقر، تم تأكد من تمام الترسيب وذلك بإضافة قطرات من محلول $AgNO_3$ فإذا ظهر تعكير (سحابة من الراسب في محلول الرائق) يتم إضافة 5% أخرى من المرسب $AgNO_3$ من التحريك تم ذع الراسب يستقر، تم أجري اختبار نهاية الترسيب مرة أخرى حتى تتأكد من تمام الترسيب.

. غط الكأس بزجاجة ساعة وضعه في مكان مظلم حتى يبرد ويحدث تهضم ونمو للراسب لمدة ساعة على الأقل أو ساعتين.

. خلال هذه الفترة حضر بوثقة الترشيح الزجاجية بتنظيفها وتجفيفها في الفرن عند درجة حرارة $130^{\circ}C$ ثم تبرد في مجفف، ثم توزن تم نكرر التسخين والتبريد والوزن حتى نحصل على وزنة ثابتة للبوثة.

- تتم عملية الترشيح ويتجمع الراسب المتكون من $AgCl$ في بوثقة الترشيح ويتم نقل بقايا الراسب بغسل الكأس بمحلول الغسيل (حمض HNO_3 0.015N) عدة مرات حتى يتم نقل الراسب بالكامل.

- يتم غسل الراسب من 2 - 3 مرات بواسطة حمض النيتريك المخفف (0.015N) هو في بوثقة الترشيح وذلك بإضافة دفعات صغيرة من الحمض حتى تزال كل آثار المرسب من $AgNO_3$.

ويتم التأكد من ذلك بجمع 5مل من راشح الغسيل في أنبوبة اختبار وفحصه بإضافة قطرتين من حمض $0.1HCl$ عياري ، فإن لم يظهر راسب محسوس (يعني ظهور تعكير في الراشح) يكتفي بالغسيل .

. انقل البوتقة إلى فرن التجفيف وجفف عند درجة حرارة من 130C . 150C لمدة ساعة واحدة .
ثم برد في مجفف ثم زن البوتقة بدقة وسجل الوزن ، ثم أعد التسخين والتبريد في المجفف ، أعد
عملية الوزن بدقة حتى ثبات الوزن
. الحسابات:

$$\text{العامل الوزني للكلوريد} = \frac{35.5 \text{ Cl}^{-1}}{143.337 \text{ AgCl}} = 0.2476 \text{ جم}$$

وزن أيون الكلوريد = وزن راسب AgCl × العامل الوزني .

وزن الراسب = وزن البوتقة بها الراسب سالب وزن البوتقة فارغة

بما أن وزن أيون (Cl⁻¹) = وزن الراسب × 0.2476

بذلك يمكن حساب النسبة المئوية للكلوريد (Cl⁻¹)

$$\% = \frac{Wt_{(Cl^{-1})}}{Wt_{(sample)}} \times 100$$

$$\% = \frac{Wt_{(Cl^{-1})}}{0.2} \times 100$$

تجربة (2)

تقدير الكبريتات (SO₄⁻²) على هيئة كبريتات باريوم BaSO₄ تعتمد طريقة التقدير على الإضافة البطيئة
لمحلول كلوريد الباريوم المخفف (العامل المرسب) إلى محلول الكبريتات الساخن (محلول العينة) والمحمض
بحامض الهيدروكلوريك المخفف 0.05N ، ويتم تميض محلول العينة للأسباب الآتية:

1- لمنع ترسيب أملاح الباريوم الأخرى كالكرومات والكروونات والفوسفات لأنها أملاح تترسب في الوسط
المتعادل بدرجة كبيرة

2. الوسط الحمضي يساهم في الحصول على دقائق كبيرة من الراسب مناسبة لعملية الترشيح

3. الوسط الحمضي يساهم في الحصول على دقائق من الراسب أكثر نقاوة

. الهدف من التجربة:

تعيين النسبة المئوية لأيون الكبريتات في محلول عينة تحتوي على الكبريتات ، حيث تستعمل هذه التجربة في

تعيين تركيز أيون الكبريتات في التربة والمياه

. ملاحظات يجب الإلمام بها قبل إجراء التجربة

. يراعى أن يكون محلول العينة ساخن أي تجرى عملية الترسيب قريباً مندرجة الغليان لمحلول العينة . لأن

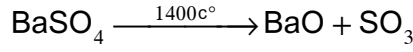
التسخين بدوره يقلل من درجة فوق التشبع النسبية وبالتالي يساعد في الحصول على الراسب الأفضل للترشيح

- يجب ترك الراسب لكي يتهضم لفترة لأن كبريتات الباريوم تترسب بشكل جسيمات صغيرة، وفترة التهضم

تعمل على تحول هذه الجسيمات إلى بلورات كبيرة ومناسبة للترشيح

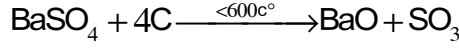
. يستخدم الماء المقطر الدافئ في عملية غسيل الراسب

. لا ينبغي تميض كبريتات الباريوم إلى درجات حرارة مرتفعة جداً إذ أنها تحلل عند (1400 C)



لذلك ريد عى أن يكون التحميص النهائي عند (600°C - 800°C)

.يسهل اختزال BaSO₄ كبريتات الباريوم بواسطة كربون ورقة الترشيح في درجة حرارة أعلى من (600°C)



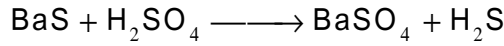
لذا تستخدم بوائق البورسلين في الترشيح أوأوراق في ترشيح عديمة الرماد (Ashless) مع مراعاة التسخين

التدريجي ودون السماح لورقة الترشيح بالاشتعال، إذ يجب أن تنفحم وتحترق دون التهاب

ويمكن إجراء عملية التفكيك لكبريتيد الباريوم المتكون الغير مرغوب فيه وذلك بتبريد الراسب بعد الحرق ثم

إضافة بضع قطرات من حمض الكبريتات المخفف (10:1) ثم إعادة التسخين بلطف حتى يتم طرد الحمض

الزائد في التفاعل على هيئة أبخرة



. الأدوات والمواد المطلوبة للتجربة:

. ملح كبريتات البوتاسيوم أو الصوديوم

. حمض الهيدروكلوريك المركز

. محلول كلوريد الباريوم (العامل المرسب) (10%)

. حمض كبريتيك مخفف (10:1)

. محلول نترات الفضة المخفف

. خطوات التجربة:

- يتم تجفيف العينة المحتوية على الكبريتات لمدة ساعة عند 110°C ثم زن بدقة حوالي 0.3جم من العينة

(كبريتات بوتاسيوم أو كبريتات صوديوم) في كأس سعة 400مل مزود بقضيب زجاجي وزجاجة ساعة

. يتم إضافة 1مل من حمض الهيدروكلوريك المركز ثم تخفف محتويات الكأس بحوالي 200مل ماء مقطر .

ثم تسخن محتويات الكأس حتى قرب درجة الغليان.

. يتم حساب الحجم اللازم لإتمام عملية الترسيب من العامل المرسب كلوريد الباريوم 10%

إذا افترضنا أن العينة هي Na₂SO₄ النقية

تركيز العامل المرسب كلوريد الباريوم 0.2M أو (10%)

إذا عدد مللي مولات Na₂SO₄ = عدد مللي مولات كلوريد الباريوم

$$\therefore M \times V_{(\text{BaCl}_2)} = \frac{W t_{(\text{Na}_2\text{SO}_4)}}{M ol. W t_{(\text{Na}_2\text{SO}_4)}}$$

$$\therefore 0.2 \times V_{(\text{BaCl}_2)} = \frac{0.3}{\left(\frac{142.048}{1000} \right)}$$

$$\therefore V ml = \frac{0.3}{0.2 \times 0.142048} = 10.55 ml$$

- يتم إضافة الحجم المحسوب من المرسب (كلوريد الباريوم) إلى محلول العينة الساخن ببطء مع التقليب المستمر، وتضاف زيادة من المرسب حوالي 10% بالإضافة للحجم السابق وذلك لضمان ترسيب كل أيونات الكبريتات في العينة

. يتم تغطية الكأس بزجاجة ساعة ثم نسخن بهدوء ولمدة نصف ساعة و ثم يترك الراسب جانباً يستقر، ثم يتم فحص السائل الرائق لمعرفة اكتمال الترسيب ويتم ذلك بإضافة بضع قطرات من محلول كلوريد الباريوم فإذا تكون راسب أو ظهر تعكير في المحلول ، يتم إضافة زيادة من كلوريد الباريوم ببطء إلى محلول الراسب وهذه الزيادة حوالي (5مل من $BaCl_2$) ، دع الراسب يستقر كالسابق ثم افحص مرة ثانية وأعد هذه العملية حتى يتم التأكد من اكتمال الترسيب.

. بعد التأكد من اكتمال الترسيب يترك الراسب لينهضم لمدة يوم كامل وذلك من أجل الحصول على راسب دقائقه كبيرة الحجم وسهلة الترشيح.

- يتم ترشيح الراسب خلال ورقة الترشيح عديمة الرماد من نوع هوتمان رقم (4 أو 40) حيث يتم سكب المحلول الرائق أولاً خلال ورقة الترشيح ، ويتم فحص الراشح بإضافة قطرات من $BaCl_2$ ، للتأكد مرة أخرى من اكتمال عملية الترسيب اغسل الراسب في الكأس بالماء المقطر الدافئ مع التقلب ثلاثة مرات ثم يتم نقل الراسب إلى ورقة الترشيح ، ويتم استعمال القضيب الزجاجي لإزاحة كل الراسب من الكأس والبقايا الملتصقة بجدار الكأس

. قم بغسل الراسب وهو على ورقة الترشيح بدفعات من الماء المقطر الدافئ ودع كل دفعة تمر من خلال ورقة الترشيح قبل إضافة الدفعة الأخرى وعدد مرات الغسيل تتراوح ما بين (3 . 5مرات)

. يتم اختبار جودة الغسيل وذلك بإضافة قطرات من $AgNO_3$ إلى قليل من الراشح المتحصل عليه بعد عملية الغسيل فإذا لم يحدث تعكير أعتبر الراسب نظيفاً

قم بطي ورقة الترشيح بحيث تحتوي الراسب و امسح بها داخل القمع إذا كان هناك راسب على حافات القمع تكون قد زحف أثناء عملية الترشيح .

. تنتقل ورقة الترشيح إلى بوتقة الحرق أو الترميد بدقة ، والتي تكون قد سبق تسخينها إلى درجة الاحمرار ، من ثم تبريدها في مجفف ثم وزنها بدقة .

. قم بترميد ورقة الترشيح أولاً ببطء (تدريجياً) في فرن الترميد مع مراعاة عدم اشتعال الورقة ، وبعد أن ينتهي لإحترق الكربون أرفع درجة الحرارة حتى ($800^{\circ}C$) درجة الحرارة اللازمة لترميد كبريتات الباريوم حتى نحصل على رماد أبيض وفترة الترميد تستغرق حوالي ساعة تقريباً

. بعد الحصول على الرماد (كبريتات الباريوم) برد البوتقة في مجفف، ثم زن البوتقة وبها الرماد، وأعد عملية الوزن عدة مرات حتى الحصول على وزن ثابت .

. الحسابات:

وزن الراسب = وزن البوتقة وبها الراسب سالب وزن البوتقة فارغة

$$\text{العامل الوزني لـ } (\text{SO}_4^{--}) = \frac{96}{233.36} = \frac{\text{SO}_4^{--}}{\text{Da SO}_4}$$

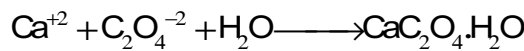
$$\text{وزن أيون } (\text{SO}_4^{--}) = \text{العامل الوزني} \times \text{وزن الراسب} = 0.41138 \times \text{وزن الراسب}$$

$$\therefore \% \text{SO}_4^{-2} = \frac{\text{Wt}_{(\text{SO}_4^{-2})}}{\text{Wt}_{(\text{sample})}} \times 100$$

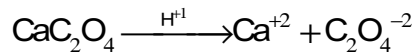
تجربة (3)

تقدير الكالسيوم على هيئة أكزالات الكالسيوم:

يرسب الكالسيوم على هيئة أكزالات الكالسيوم عند معاملة محلول العينة الساخن المحمض بحمض الهيدروكلوريك بواسطة عامل الترسيب (أكزالات الكالسيوم أو حمض الأكزاليك) ويعادل المحلول الناتج مع هيدروكسيد الأمونيوم



قابلية ذوبان $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6.7 ملجم/لتر) في الماء عند درجة حرارة 25°C وتبلغ الذوبانية (14.0 ملجم/لتر) عند درجة حرارة 95°C ، أما عند استخدام محاليل متعادلة وتحتوي على أكزالات الأمونيوم فقابلية الذوبان تكون أقل بكثير من قابلية الذوبان السابقة ، ولهذا السبب يستخدم محلول مخفف من ملح أكزالات الأمونيوم (0.1%) كمحلول غسيل لراسب أكزالات الكالسيوم في التقدير الكمي الوزني للكالسيوم وإذا حدث وزاد تركيز أيون الهيدروجين في المحلول فإنه يؤدي إلى زيادة قابلية ذوبان راسب أكزالات الكالسيوم نتيجة لزوال أيون الأكزالات من المحلول بسبب تحوله إلى أيون (الباي أكزالات HC_2O_4^-) وإلى حمض أكزاليك ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ، عندما يكون الوسط حمضي عالي



وقد يعامل راسب أكزالات الكالسيوم قبل الوزن بإحدى الطرق التالية:

1. تجفيف أكزالات الكالسيوم $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ عند درجة حرارة 110°C ووزنه بهذه الصورة

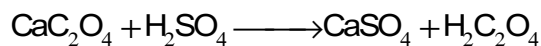
إلا أن هذه الطريقة غير مفضلة

2. يتم حرق راسب أكزالات الكالسيوم عند درجة حرارة 500°C . 520°C أو أقل من ذلك بقليل

بحيث تتحول الأكزالات إلى كربونات كالسيوم

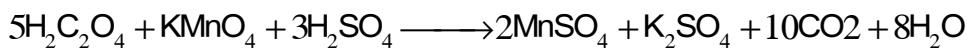
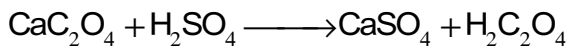
3. معاملة راسب أكزالات الكالسيوم بواسطة حمض الكبريتيك H_2SO_4 ثم يتم وزن كبريتات

الكالسيوم الناتجة من التفاعل بعد طرد كمية الحمض ($H_2C_2O_4$) الزائد



4. يتم معاملة الراسب من أكزالات الكالسيوم بواسطة حمض (H_2SO_4) الكبريتيك ثم معايرة

حمض الأكزالات الناتج مع محلول قياسي من برمنجانات البوتاسيوم



5. حرق الراسب أو تسخينه عند درجة حرارة يمكن تحويله إلى أكسيد الكالسيوم (CaO)، وهذه الطريقة أكثر الطرق استخداماً

. الأدوات و المواد المطلوبة للتجربة:

. ملح كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$)

. حمض هيدروكلوريك 1:1

. دليل الميثيل البرتقالي .

. محلول أكزالات الأمونيوم (العامل المرسب) تركيزه (4%) أو (0.04M)

. محلول أكزالات الأمونيوم (0.1%) محلول الغسيل .

. محلول مخفف من نترات الفضة .

. محلول الأمونيا (1:1)

. خطوات التجربة:

. زن بدقة 0.4 جم من ملح العينة كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ المجففة عند درجة حرارة $110^\circ C$ 130 لمدة

ساعة، ثم انقل هذه الوزنة إلى دورق صغير و أضف إليه (10مل) من الماء المقطر

و(5مل) من حمض HCl (1:1)

. رج الخليط جيداً حتى يذوب الملح ، ثم سخن المحلول بلطف إلى أن يغلي لمدة من 3. 5 دقائق

وذلك لطرد غاز CO_2

. انقل محتويات الدورق كميّاً إلى كأس حجمه (400مل) مزود بقضيب زجاجي ثم خفف

محتويات الكأس إلى (200مل) بالماء المقطر

. أضف إلى الكأس قطرات من دليل الميثيل البرتقالي ثم سخن المحلول حتى درجة الغليان

. يتم حساب حجم المرسب $[(NH_4)_2C_2O_4.H_2O]$ اللازم لترسيب كل الكالسيوم في العينة .

عدد مللي مولات المرسب $[(NH_4)_2C_2O_4.H_2O]$ = عدد مللي مولات ($CaCO_3$) العينة

$$\therefore M \times V_{((NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O)} = \frac{Wt_{(CaCO_3)}}{Mol. Wt_{(CaCO_3)}}$$

$$\therefore 0.04 \times V_{((NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O)} = \left(\frac{0.4}{\frac{100}{1000}} \right)$$

$$\therefore V_{ml} = \frac{0.4}{0.04 \times 0.1} = 100 \text{ ml}$$

يتم إضافة هذا الحجم وهو ساخن إلى محلول العينة الساخن ببطء مع التقليب ، ثم يضاف محلول الأمونيا المخفف (1:1) إلى الكأس على شكل قطرات حتى يصبح المحلول متعادلاً أي (يتغير لون المحلول من الأحمر إلى الأصفر)

. دع الخليط يركد لمدة ساعة على الأقل فوق لهب ضعيف دون أن يغلي ، وبعد أن يستقر الراسب في قاع الكأس تماماً أفحص المحلول الرائق فوق الراسب للتأكد من تمام عملية الترسيب بإضافة قطرات من المرسب (محلول أكزالات الأمونيوم)

. صب السائل الرائق خلال بودقة الترشيح الموزونة سابقاً بدقة ثم أنقل الراسب إلى البودقة ويتم نقل الدقائق الملتصقة بالكأس بمساعدة الساق الزجاجية أو القضيب الزجاجي

. اغسل الراسب خمس مرات على الأقل بمحلول بارد ومخفف جداً من أكزالات الامونيوم (0.1%) ، وللتأكد من زوال أيون الكلور يتم فحص الراشح المتحصل عليه من عملية الغسيل بإضافة قطرات من فترات الفضة المخفف فإذا لم يحدث تعكير تكون عملية الغسيل ناجحة . الحسابات:

يتم وزن الراسب النهائي المتحصل عليه على ثلاثة هيئات:

1. الوزن على هيئة اوكزالات الكالسيوم:

في هذه الحالة يتم تجفيف البوثقة مع الراسب في فرن تجفيف عند درجة حرارة تتراوح ما بين (100°C-115°C) لمدة ساعة واحدة ثم تبرد البوثقة في مجفف ثم توزن بدقة ويتم إعادة التسخين والتبريد حتى الحصول على وزن ثابت ، مع ملاحظة عدم تعرض البوثقة إلى الهواء أثناء الوزن وذلك لميل الأكزالات الكالسيوم الشديد إلى امتصاص الرطوبة

$$\text{العامل الوزني في حالة أكزالات الكالسيوم} = \frac{40}{146} = 0.2739 \text{ جم}$$

$$\text{وزن أيون الكالسيوم (Ca}^{+2}\text{)} = \text{وزن الراسب} \times 0.2739$$

$$\%(\text{Ca}^{+2}) = \frac{Wt_{(Ca^{+2})}}{Wt_{(sample)}} \times 100 = \frac{Wt_{(Ca^{+2})}}{0.4} \times 100$$

2. الوزن على هيئة كربونات كالسيوم:

يتم نقل البوثقة مع الراسب إلى فرن الترميد ويتم حرقها عند درجة حرارة (25 C±500 C) لمدة ساعتين ثم تبرد في مجفف ثم توزن بدقة.

$$\text{العامل الوزني في حالة كربونات الكالسيوم} = \frac{\text{Ca}}{\text{CaCO}_3} = \frac{40}{100} = 0.4 \text{ جم}$$

$$\text{وزن أيون الكالسيوم (Ca}^{+2}\text{)} = \text{وزن الراسب} \times 0.4$$

$$\therefore \%(\text{Ca}^{+2}) = \frac{\text{Wt}_{(\text{Ca}^{+2})}}{\text{Wt}_{(\text{sample})}} \times 100 = \frac{\text{Wt}_{(\text{Ca}^{+2})}}{0.4} \times 100$$

3. الوزن على هيئة أكسيد الكالسيوم:

يتم نقل البوثقة مع الراسب إلى فرن الترميد ويتم ترميد أو تحميص الراسب عند درجة حرارة (1200 C) لمدة ساعة ثم انقل البوثقة إلى مجفف يحتوي على حمض كبريتيك (H₂SO₄) مركز أو قطبان من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) لمدة دقيقة فقط ثم زنها بدقة.

$$\text{العامل الوزني في حالة أكسيد الكالسيوم} = \frac{\text{Ca}}{\text{CaO}} = \frac{40}{56} = 0.7142 \text{ جم}$$

$$\text{وزن أيون الكالسيوم (Ca}^{+2}\text{)} = \text{وزن الراسب} \times 0.7142$$

$$\therefore \%(\text{Ca}^{+2}) = \frac{\text{Wt}_{(\text{Ca}^{+2})}}{\text{Wt}_{(\text{sample})}} \times 100 = \frac{\text{Wt}_{(\text{Ca}^{+2})}}{0.4} \times 100$$

تجربة (4) :

تقدير الحديد على هيئة أكسيد الحديد:

يمكن تقدير الحديد بترسيبه على هيئة أكسيد الحديد الممتئ (Fe₂O₃.XH₂O) فبعد الترسيب والترشيح والغسل يتم حرق الراسب عند درجة حرارة معينة فيتحول الراسب إلى أكسيد الحديد اللامائي (Fe₂O₃) وهي الصورة النهائية التي يقدر الحديد علي أساسها، إن الراسب المتكون من (Fe₂O₃.XH₂O) جيلاتيني يحتوي على عدد لا محدود من جزئيات الماء وهذا الراسب قليل الذوبان في الماء ويعتبر هذا الراسب من رواسب التحليل الكمي الوزني التي لها قابلية ذوبان قليلة ، ونظراً لما لأيون الحديد من خاصية تكون معقدة مع عدد من المواد مثل حمض السيتريك . وحمض الترتريك . ومع بعض الأيونات مثل (الفلوريد ، الأكزالات ، السيانيد ، الفوسفات) ، لذلك فإن وجود أي من هذه المواد سيمنع ترسيب أيون الحديد جزئياً أو كلياً على هيئة أكسيد ممتئ، إن عملية تكوين المعقد مع الحديد تعتبر من عيوب طريقة ترسيب الحديد علي هيئة أكسيد الحديد و لا يتم ترسيب الحديد على هيئة أكسيد ممتئ بصورة كاملة ما لم تكون جميع أيونات الحديد في محلول العينة على صورة حديد ، أما إذا كان هناك جزء من أيونات الحديدوز فالخطوة الأولى في عملية الترسيب أكسدة أيونات الحديدوز إلى أيونات الحديد وذلك بإضافة (ماء البروم أو

إضافة حمض النيتريك) ثم تبدأ عملية الترسيب.

. الهدف من التجربة:

تقدير كمية الحديد الكلي في محلول عينة ما أو في إحدى خاماتها بطريقة الترسيب على هيئة

أكسيد الحديد باستخدام محلول المونيا المخفف كعامل ترسيب

. الأدوات والمواد المطلوبة للتجربة:

. عينة تحتوي على الحديد كبريتات الحديدوز والأمونيوم ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

(ملح مور) أو كبريتات الأمونيوم والحديدك (شب الحديد) $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$

. حمض الهيدروكلوريد المخفف (1:1)

. حمض النيتريك المركز

. محلول سيانيد البوتاسيوم الحديدك

. محلول الأمونيا المخفف (1:1) (المحلول المرسب)

. محلول نترات الأمونيوم (1%)

. خطوات التجربة:

يستعمل في هذه التجربة ملح مور أو شب الحديد فعند استخدام ملح مور يجب أن يتم أكسدة الحديدوز

إلى حديدك بواسطة حمض النيتريك المركز.

. زن بدقة حوالي 0.65 جم من ملح مور وانقله إلى كأس سعة 400 مل مزود بقضيب

زجاجي وزجاجة ساعة بغطاء

. ذوب هذه الوزنة في 50 مل ماء مقطر + 10 مل حمض هيدروكلوريك مخفف (1:1)

. سخن المحلول حتى درجة الغليان ثم أضف من 1. 2 مل حمض (HNO_3) مركز قطرة قطرة

واستمر في عملية الغليان للمحلول حتى يصبح لون المحلول أصفر رائقاً، ثم تأكد من اكتمال

أكسدة الحديدوز إلى حديدك، ويتم ذلك بسحب قطرة من المحلول ثم يضاف إليها 1 مل ماء مقطر

في أنبوبة اختبار، ويتم سحب قطرة من محلول الموجودة في أنبوبة الاختبار ويتم إرجاع الباقي

إلى محتويات الكأس، أما بالنسبة للقطرة المتبقية يضاف إليها قطرات من محلول سيانيد

الأمونيوم والحديدك، فإذا ظهر لون أزرق باهت هذا دليل على وجود أيون حديدوز بذلك يتم إضافة

كمية أكبر من حمض (HNO_3) المركز وإذا لم يظهر لون أزرق هذا يعني أن كل الحديدوز تأكسد

إلى حديدك

. خفف محتويات الكأس بالماء المقطر إلى حوالي 200 مل ثم سخن المحلول حتى درجة الغليان .

. يتم إضافة محلول الأمونيا المخفف (1:1) النقي ، وتتم الإضافة ببطء مع التحريك المستمر حتى

تحصل زيادة خفيفة من الأمونيا، يمكن معرفتها من رائحة الأمونيا المنبعثة من محلول الكأس،

ثم أغلي محتويات الكاس لمدة دقيقة واحدة

. أترك الراسب يستقر في قاع الكأس ويصبح المحلول فوق الراسب رائق وعديم اللون وخالي من أي تعكير، علماً بأن وجود (اللون الأصفر يدل على عدم اكتمال الترسيب) بعد أن يستقر الراسب يتم سكب المحلول الرائق خلال ورقة الترشيح عديمة الرماد ويتبقى الراسب في الكأس، ثم إضافة 100 مل من محلول نترات الأمونيوم المخفف (1%) الساخن إلى الكأس المحتوي على الراسب

. رج الكأس جيداً ثم دع الراسب يستقر ثم أسكب المحلول خلال ورقة الترشيح وأعد هذه العملية من 3 . 4 مرات لكي يتم غسيل الراسب (بهذه الطريقة تتم عملية الغسيل)

. يتم نقل الراسب خلال ورقة الترشيح ويجب جمع أي دقائق من الراسب إذا كانت ملتصقة بالكأس أو ملتصقة بالقضيب الزجاجي ويتم تنظيف بقايا الكأس والقضيب الزجاجي بواسطة الماء المقطر الساخن.

. يتم غسل الراسب وهو على ورقة الترشيح عدة مرات بواسطة محلول الغسيل (محلول نترات الأمونيوم المخفف) حتى تزول آثار أيونات الكلور ويتم التأكد من ذلك باستخدام محلول نترات الفضة التي تضاف إلى راشح الغسيل فإذا لم يحدث تعكير تكون عملية الغسيل جيدة وناجحة.

. يتم تجهيز جفنة الحرق المصنوعة من الخزف وذلك بحرقها حتى درجة الأحمرار ولمدة ربع ساعة ثم تبرد في مجفف لمدة نصف ساعة ثم توزن بدقة ويسجل وزنها.

. يتم نقل ورقة الترشيح إلى الجفنة بدقة ويتم تجفيفها بصورة تدريجية حتى الجفاف التام ثم يتم ترميدها عند درجة حرارة حوالي (600 C، 700 C) حتى التقم مع ملاحظة (عدم اشتعال ورقة الترشيح) ، وكذلك يجب حرق الكربون الناتج على أقل درجة حرارة في وجود وفرة من الهواء الطلق وذلك لمنع اختزال أكسيد الحديد، بعد عملية الترميد يتم تبريد الجفنة في مجفف لمدة نصف ساعة ثم زن الجفنة بدقة وأعد عملية الحرق والتبريد والوزن حتى الحصول على وزن ثابت.

الحسابات:

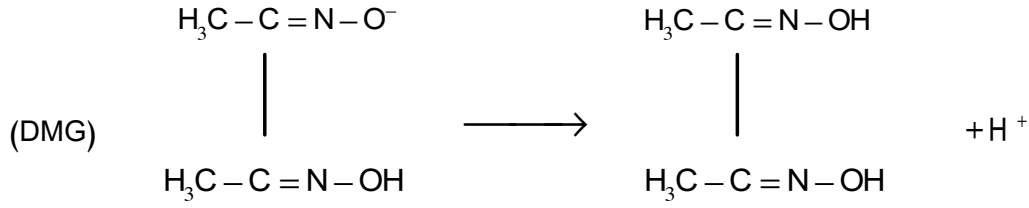
$$\text{العامل الوزني} = \frac{2 \times (\text{Fe})}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{2(55.9)}{159.8} = 0.6996 \text{ جم}$$

$$\text{وزن أيون الحديد (Fe)} = \text{وزن الراسب} \times 0.6996$$

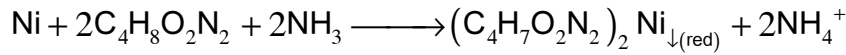
$$\%(\text{Fe}) = \frac{\text{Wt}_{(\text{Fe})}}{\text{Wt}_{(\text{sample})}} \times 100 = \frac{\text{Wt}_{(\text{Fe})}}{0.65} \times 100$$

تجربة (5)

تقدير النيكل على هيئة معقد ثنائي مثيل جلايوكسيم (DMG) يعتبر ثنائي مثيل جلايوكسيم من أقدم المرسبات العضوية المعروفة ومع ذلك فهو لا يزال من احسنها لأنه حمض عضوي ضعيف $(\text{CH}_3\text{C} \quad \text{NOH})_2$ قليل الذوبان في الماء فيعطي أيوناً واحداً من الهيدروجين عند تأينه.



ويذوب هذا المرسب كذلك في الكحول لذا يستخدم محلول الكحولي بصورة خاصة لترسيب كل من النيكل والبلاديوم (Ni & Pd) كميًا فالنيكل يترسب كميًا في محاليل قاعدية بهيدروكسيد الأمونيوم بينما يترسب البلاديوم في محاليل حامضية تحتوي على 5% من حمض HCl أن عملية ترسب النيكل تتم عندما يتحد النيكل مع جزئيين من ثنائي جلايوكسيم ويتحرر أيونين من الهيدروجين ليتعادلان مع الزيادة من هيدروكسيد الأمونيوم ، ويتكون راسب أحمر من معقد النيكل مع ثنائي مثيل جلايوكسيم قليل الذوبان في الماء، ويمكن تجفيفه عند درجة حرارة (110°C-120°C)



. الأدوات والمواد المطلوبة للتجربة:

. عينة تحتوي على النيكل (كبريتات النيكل)

. حمض هيدروكلوريك مخفف (1:1)

. محلول ثنائي مثيل جلايوكسيم في الكحول

. محلول الأمونيا المخفف

. خطوات التجربة:

. زن بدقة 0.3 جم من كبريتات النيكل الأمونيوم النقي وأنقلها كميًا إلى كأس حجمه 400 مل يحتوي قضيب زجاجي وزجاجة ساعة كغطاء ، وذوب هذه الوزنة في قليل من الماء المقطر ثم أضف إليه 5مل من حمض الهيدروكلوريك (1:1) ، وأكمل الحجم بالماء المقطر إلى 200 مل .

. سخن محلول إلى حوالي (70°C) ثم أضف زيادة من المحلول المرسب ثنائي مثيل جلايوكسيم (حوالي 30. 35مل) ، ثم أضف قطرات من محلول الأمونيا المخفف مع التحريك المستمر إلى أن يتم الترسيب ، وتبقى زيادة طفيفة من الأمونيا يتم الاستدلال عليها من رائحة المونيا المنبعثة من المحلول.

. دع الراسب يركد في الكأس فوق حمام بخاري لمدة نصف ساعة ثم أفض المحلول للتأكد من

إكتمال الترسيب ويتم ذلك بعد أن يخفف الراسب الأحمر، يؤخذ 1 مل من المحلول

المرسب بالماصة ثم أدخل نهاية الماصة إلى المحلول خلال الراسب ثم دع المحلول يخرج

من الماصة فإذا تكون

راسب جديد خلال المحلول يتم إضافة (5مل من المرسب) ، مع الحذر الشديد من دخول جزء

- من الراسب خلال الماصة وعند سحب الماصة يتم غسل من علق بها من الراسب داخل الكأس .
 .يترك الراسب يستقر لمدة ساعة ويبرد المحلول في نفس الوقت وينبغي أن يكون المحلول رائق
 وعديم اللون ، الأوجب الكشف عن اكتمال الترسيب مرة أخرى .
 . يتم ترشيح المحلول البارد خلال جفنة كوج أو جفنة زجاج مسامي (هي المفضلة) مسخنة مسبقا
 عند درجة حرارة تتراوح ما بين (110°C - 120°C) لمدة دقيقة ومبردة في مجفف وموزونة بدقة
 . يتم غسل الراسب بواسطة الماء المقطر البارد إلى أن تزول أيونات الكلور تماماً (ويتم التأكد من
 ذلك بفحص الراشح بمحلول نترات الفضة)
 . تجفف البوثقة أو الجفنة عند درجة حرارة (110°C - 120°C) في فرن تجفيف لمدة
 (45 . 60 دقيقة) ثم تبرد في مجفف ثم توزن بدقة ويتم تكرار التسخين والتبريد والوزن
 حتى الحصول على وزن ثابت

الحسابات:

$$\text{العامل الوزني للنيكل (Ni)} = \frac{\text{Ni}}{\text{Ni(C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2} = \frac{58.71}{288.71} = 0.2033 \text{ جم}$$

$$\text{وزن أيون (Ni) النيكل} = \text{وزن الراسب Ni (DMG)}_2 \times 0.2033$$

$$\%(\text{Ni}) = \frac{\text{Wt}_{(\text{Ni})}}{\text{Wt}_{(\text{sample})}} \times 100 = \frac{\text{Wt}_{(\text{Ni})}}{0.3} \times 100$$

أسئلة على لباب السادس

س1/ عرف الاتي:

- 1 . التحليل الكمي الوزني
- 2 . التهضم
- 3 . الامتزاز
- 4 . التبخر

س2/ تكلم عن الاتي:

- 1 . ميكانيكية الترسيب
- 2 . غسيل الرواسب
- 3 . تجفيف الرواسب
- 4 . الترشيح

س3/ ماهي الشروط الواجب مراعاتها عند تقدير ايون الكلوريدفي صورة كلوريد فضةفي التحليل الكمي الوزني

س4/ عدد طرق التحليل الكمي الوزني مع شرح احدى هذه الطرق بالتفصيل.

س5/ علل لماياتي:

- 1 . لا يتم تحميص كبريتات الباريوم الي درجات الحرارة العالية عند تقدير الكبريتات علي صورة كبريتات الباريوم
- 2 . تجراً عملية ترسيب الكبريتات من الماحاليل الساخنة
- 3 . يستخدم محلول ازالالات الامونيوم (1%) كمحلول غسيل لراسب ازالالات الكالسيوم
- 4 . يتم اضافة ماء البروم او حمض النيتريك الي محلول العينة عندا ترسيب الحديد علي هيئة اكسيد الحديدك

5. يفضل ان تتم عملية ترسيب ايون الكلورايد عندما يرسب علي هيئة كلوريد فضة في مكان مظلم

6. لا يستعمل الماء النقي في غسيل راسب كلوريد الفضة

س6/ وزنة مقدارها 5.95جم من خليط يحتوي على ($AlCl_3$ & $FeCl_3$) تمت معالجتها كيميائياً بطريقة الترسيب فتم تحول هذه الكلوريدات في الخليط إلى أكاسيد مائية وجفف بالحرق على هيئة Fe_2O_3 و Al_2O_3 فكان وزن خليط الأكاسيد 2.62 جم أحسب النسبة المئوية لكل من الحديد Fe و Al الألومنيوم ؟

س7/ تمت اذابة عينة من خامات الخارصين تزن 1.000 جم وتم ترسيب الخارصين على هيئة فوسفات ووزن على هيئة ($Zn_2P_2O_7$) وكان وزن ($Zn_2P_2O_7$) هو 0.6611 جم أحسب النسبة المئوية للخارصين في العينة ؟

س8/ أدببت عينة من الحديد تزن 0.2010 جرام وبعد تأكسد الحديد الثنائي في النموذج إلى حديد ثلاثي رسب الحديد الثلاثي في العينة على هيئة هيدروكسيد الحديد $Fe(OH)_3$ ورشح الراسب وجرق في درجة حرارة $1000^{\circ}C$ فتحول إلى Fe_2O_3 وتم وزنه فوجد وزنه 0.1106 جم أحسب النسبة المئوية للحديد في العينة.

س9/ إذا كان العامل الوزني لتحليل معين يساوي 0.3427 جم في الحالتين التاليتين: كل 0.01 جم من الراسب = 1% من المادة المطلوب تحليلها. النسبة المئوية تساوي ضعف وزن الراسب.

فما هو وزن العينة في كل حالة من الحالات السابقة ؟

س10/ كم مللتر من محلول كلوريد الباريوم (يحتوي على 90جم $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ في واحد لتر) يجب إضافته لترسيب الكبريتات (SO_4^{-2}) على هيئة كبريتات باريوم $BaSO_4$ من محلول عينة تحتوي على 10جم من ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) كبريتات الصوديوم المائية)

س11/ عند تحليل عينة من الفلدسبار الذي يزن 0.5 جم وجد أن وزن خليط كلوريدات الصوديوم والبوتاسيوم يساوي 0.118 جم وعند معاملة هذه العينة بمحلول نترات الفضة يعطي 0.2451 جم من كلوريد الفضة أحسب النسبة المئوية لكلا من (K_2O & Na_2O)

س12/ أحسب النسبة المئوية للفلور (F) في عينة من فلوريد ذائب وزنه 1.205 جرام إذا أعطى راسباً من فلوريد الكالسيوم وزنه 0.4953 جم

س13/ لديك عينة غير نقية من ملح مور أشرح الخطوات التي تتبعها لتعيين النسبة المئوية للحديد في هذا الملح

الملاحظات

ثوابت التفكك لبعض الأحماض عند (25 م°)

ت	اسم الحمض	الرمز الكيميائي	ثابت التفكك K_a	قيمة $(pK_a = -\text{Log}k_a)$
1	حمض الخليك	CH_3COOH	$K = 1.75 \times 10^{-5}$	4.76
2	حمض الكربونيك	H_2CO_3	$K_1 = 4.3 \times 10^{-7}$ $K_2 = 4.8 \times 10^{-11}$	6.4 10.3
3	حمض الفوسفوريك	H_3PO_4	$K_1 = 7.5 \times 10^{-3}$ $K_2 = 6.2 \times 10^{-6}$ $K_3 = 4.8 \times 10^{-13}$	2.1 7.2 12.3
4	حمض اثلين ثنائي امين رباعي حمض الخليك EDTA	H_4Y	$K_1 = 1.0 \times 10^{-2}$ $K_2 = 2.16 \times 10^{-3}$ $K_3 = 5.8 \times 10^{-7}$ $K_4 = 4.6 \times 10^{-11}$	2.0 2.7 6.2 10.3
5	حمض الهيدروفلوريك	HF	$K = 6.75 \times 10^{-4}$	3.17
6	حمض (الهيدروكلوريك - الكبريتيك - النيتريك الهيدروبروميك)	$\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4^-$ HNO_3, HBr	أكبر من 10^k	اقل من صفر

ثوابث التفكك لبعض القواعد عند (25 م°)

ت	اسم القاعد	الرمز الكيميائي	ثابت التفكك K_a	قيمة $(pK_b = -\text{Log}k_b)$
1	الامونيا	NH_3	$K = 1.78 \times 10^{-5}$	$\text{PK}_b = 4.74$
2	هيدروكسيل امين	NH_2OH	$K = 9.1 \times 10^{-9}$	$\text{PK}_b = 8.04$
3	ميثاتلي امين	CH_3NH_2	$K = 4.4 \times 10^{-4}$	$\text{PK}_b = 3.35$
4	ايتايل امين	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$K = 4.6 \times 10^{-4}$	$\text{PK}_b = 3.33$
5	هيدروكسيد المنجنيز	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$K = 1.6 \times 10^{-13}$	$\text{PK}_b = 12.79$
6	هيدروكسيد الالومنيوم	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$K = 1.6 \times 10^{-33}$	$\text{PK}_b = 32.79$
7	هيدروكسيد الحديدك	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$K = 1 \times 10^{-36}$	$\text{PK}_b = 36$
8	اليوريا	NH_2CONH_2	$K = 1.4 \times 10^{-14}$	$\text{PK}_b = 13.85$
9	هيدروكسيد البوتاسيوم	KOH	اكبر من 10	اقل من صفر
10	هيدروكسيد الصوديوم	NaOH		
11	هيدروكسيد الباريوم	$\text{Ba}(\text{OH})_3$		

حضير محاليل قياسية لبعض المواد الكيميائية الشائعة لأستخدام في التحليل الكمي الحجمي

المادة	الرمز الكيميائي	الوزن الجزي	تحضير 1 مولارى من المادة في لتر	تحضير 0.1 مولارى من المادة في 1 لتر
كربونات صوديوم	Na_2CO_3	106	يتم ادابة 106 جرام من المادة في الماء مقطرة تم اكمل الحجم الى 1 لتر حتى العلامة	يتم ادابة 106 جم من المادة في 1000 مل مقطر
بيكربونات صوديوم	NaHCO_3	84	يتم ادابة 84 جرام من المادة في الماء المقطر تم اكمل الحجم الى 1 لتر حتى العلامة	يتم ادابة 8.4 جم من الماء في 1000 ماء مقطر
هيدروكسيد صوديوم	NaOH	40	يتم ادابة 40 جرام من المادة في الماء مقطرة تم اكمل الحجم الى 1 لتر حتى العلامة	يتم ادابة 106 جم من المادة في 1000 مل مقطر
كلوريد صوديوم	NaCl	58.5	يتم ادابة 84 جرام من المادة في الماء المقطر تم اكمل الحجم الى 1 لتر حتى العلامة	يتم ادابة 4.0 جم من الماء في 1000 ماء مقطر
كلوريد بوتاسيوم	KCl	74.56	يتم ادابة 74.56 جرام من المادة في الماء مقطرة تم اكمل الحجم الى 1 لتر حتى العلامة	يتم ادابة 5.85 جم من المادة في 1000 مل مقطر
هيدروكسيد بوتاسيوم	KOH	56.1	يتم ادابة 56.1 جرام من المادة في الماء المقطر تم اكمل الحجم الى 1 لتر حتى العلامة	يتم ادابة 5.61 جم من الماء في 1000 ماء مقطر
كرومات البوتاسيوم	K_2CrO_4	194.20	يتم ادابة 194.2 جرام من المادة في الماء مقطرة تم اكمل الحجم الى 1 لتر حتى العلامة	يتم ادابة 1.942 جم من المادة في 1000 مل مقطر
تاني كرومات البوتاسيوم	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	294.19	يتم ادابة 294.19 جرام من المادة في الماء المقطر تم اكمل الحجم الى 1 لتر حتى العلامة	يتم ادابة 2.9419 جم من الماء في 1000 ماء مقطر
نترات الفضة	AgNO_3	169.87	يتم ادابة 169.87 جرام من المادة في الماء مقطرة	يتم ادابة 6.987 جم من

المادة في 1000 مل مقطر	تم اكمل الحجم الى 1 لتر حتى العلامة			
يتم ادابة 1.5804 جم من الماء في 1000 ماء مقطر	يتم ادابة 158.04 جرام من المادة في الماء المقطر تم اكمل الحجم الى 1 لتر حتى العلامة	158.04	KMnO ₄	برمنجنات البوتاسيوم
يتم ادابة 106 جم من المادة في 1000 مل مقطر	يتم ادابة 106 جرام من المادة في الماء مقطرة تم اكمل الحجم الى 1 لتر حتى العلامة	166.01	KI	يوديد البوتاسيوم
يتم ادابة 2.14 جم من الماء في 1000 ماء مقطر	يتم ادابة 214 جرام من المادة في الماء المقطر تم اكمل الحجم الى 1 لتر حتى العلامة	214	KIO ₃	يودات البوتاسيوم
يتم ادابة 1.2607 جم من المادة في 1000 مل مقطر	يتم ادابة 126.07 جرام من المادة في الماء مقطرة تم اكمل الحجم الى 1 لتر حتى العلامة	126.07	H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	حمض الاكزليك

بعض الخواص الكيميائية والفيزيائية للاحماض والقواعد المركزة والحجم المطلوب لتحضير 1مولاري في حجم 1 لتر

اسم الحمض أو القاعدة المركزة	الرمز الكيميائي	الوزن الجزيئي g/mol	المولارية (M)	العيارية (N)	الكثافة (d)	النسبة المئوية %	الحجم المطلوب لتحضير محلول 1 M في 1 لتر
حمض الخليك	CH ₃ COOH	60.05	17.4	17.4	1.06	99.7	575 مل في 1000 ماء مقطر
حمض الهيدروكلوريك	HCL	36.5	11.63	11.63	1.18	36	83.3 مل في 1000 ماء مقطر
حمض النيتريك	HNO ₃	63	16	16	1.41	70.0	62.5 مل في 1000 ماء مقطر
حمض الكبريتيك	H ₂ SO ₄	98.08	18	36	1.84	96	55.5 مل في 1000 ماء مقطر
حمض الفوسفوريك	H ₃ PO ₄	98.00	14.7	44	1.69	98.00	68.02 مل في 1000 ماء مقطر
هيدروكسيد الامونيوم	NH ₄ OH	35.05	7.4	7.4	0.90	29.0	135 مل في 1000 ماء مقطر

بعض التحويلات لوحدات التركيز المولارى

$1\text{mol/L} \times 10^3 \times 2 = \text{mmol} / 2\text{L}$	$1\text{mol/L} \times 10^3 = \text{mmol} / \text{L}$
$\frac{1\text{mol/L} \times 10^3}{4} = \text{mmol} / 0.25\text{L}$	$\frac{1\text{mol/L} \times 10^3}{2} = \text{mmol} / 0.5\text{L}$
$\frac{1\text{mol/L} \times 10^3}{20} = \text{mmol} / 0.05\text{L}$	$\frac{1\text{mol/L} \times 10^3}{10} = \text{mmol} / 0.1\text{L}$
$\frac{1\text{mol/L} \times 10^3}{50} = \text{mmol} / 0.02\text{L}$	$\frac{1\text{mol/L} \times 10^3}{40} = \text{mmol} / 0.025\text{L}$
$\frac{1\text{mol/L} \times 10^3}{200} = \text{mmol} / 0.005\text{L}$	$\frac{1\text{mol/L} \times 10^3}{100} = \text{mmol} / 0.01\text{L}$
$\frac{1\text{mol/L} \times 10^3}{2000} = \text{mmol} / 0.0005\text{L}$	$\frac{1\text{mol/L} \times 10^3}{1000} = \text{mmol} / 0.001\text{L}$
$\text{g} / \text{L} \times 10^3 = \text{mg} / \text{L} \dots (\text{ppm})$	$\text{mg} / \text{L} \times 10^3 = \mu\text{g} / \text{L}$
$\frac{\mu\text{g} / \text{L}}{1000} = \mu\text{g} / 1\text{ml} \dots (\text{ppm})$	$\mu\text{g} / \text{L} \times 10^3 = \text{ng} / \text{L}$

بعض الوحدات الأخرى التي يعبر بها عن التركيز

ppt =	$\text{g} / \text{kg} = \text{mg} / \text{g} =$	$\text{g} / \text{L} = \text{mg} / \text{ml} =$	ml/L
ppm =	$\text{mg} / \text{kg} = \mu\text{g} / \text{g} =$	$\text{mg} / \text{L} = \mu\text{g} / \text{ml} =$	$\mu\text{l} / \text{L}$
ppb =	$\mu\text{g} / \text{kg} = \text{ng} / \text{g} =$	$\mu\text{g} / \text{L} = \text{ng} / \text{ml} =$	nl/L

بعض التحويلات لوحدات الحجم

$1\mu\text{L} = 1 \times 10^{-6} \text{L}$	$1\text{L} = 1000\text{ml}$	$0.5\text{L} = 500\text{ml}$
$1\mu\text{L} = 1 \times 10^{-3} \text{ml}$	$1\text{L} = 1000\text{cm}^3$	$0.25\text{L} = 250\text{ml}$
$1\mu\text{L} = 1 \times 10^{-5} \text{dL}$	$1\text{L} = 10^6 \mu\text{L}$	$0.1\text{L} = 100\text{ml}$
$1\text{ml} = 1 \times 10^{-2} \text{dL}$	$1\text{L} = 10\text{dL}$	$0.05\text{L} = 50\text{ml}$
$1\text{ml} = 1 \times 10^{-3} \mu\text{L}$	$1\text{ml} = 10^3 \mu\text{L}$	$0.025\text{L} = 25\text{ml}$
$1\text{cm}^3 = 1\text{ml}$	$1\text{dL} = 100\text{ml}$	$0.02\text{L} = 20\text{ml}$
$1\text{dcm}^3 = 1\text{L}$	$1\text{dL} = 10^5 \mu\text{L}$	$0.01\text{L} = 10\text{ml}$
-	-	$0.005\text{L} = 5\text{ml}$

المراجع

المراجع العربية:

1. نزار فؤاد جادالله وعقاب العزام وعبدالمجيد الشاعر وعمر عرسان المنسي (1994م): الكيمياء التحليلية (عملي) دارالمستقبل للنشر والتوزيع . الأردن.
2. جيمس برادى وجيرار دهيومستون: الكيمياء العامة. المبادئ والبنية (الجزء الاول) . ترجمة. سلسمان عيسى سعسع ومأمون عيسى حليبي (1990م). مركز الكتب الأردني . الأردن.
3. سمير مصطفى المدني (1993م): أساسيات الكيمياء العامة. النشر العلمي والمطابع . جامعة الملك سعود . المملكة العربية السعودية.
4. دونالد. ح بيترزك وكلايد وفرانك: الكيمياء التحليلية . ترجمة. عبدالمطلب جابر وسليمان سعسع (1984م) منشورات مجمع اللغة العربية الأردني . الأردن
5. مويد قاسم العباجي وثابت سعيد الغبشة: اسس الكيمياء التحليلية (الطبعة الأولى) مديرية دارالكتب للطباعة والنشر. جامعة الموصل . العراق
6. قاسم كامل محمد وعبدالسلام علي ميهوب (1988م): الكيمياء العملية. الدار العربية للكتاب.
7. أحمد فوزي يوسف (1993): أجهزة وطرق تحليل التربة والمياه. النشر العلمي والمطابع . جامعة الملك سعود . المملكة العربية السعودية.
8. جمال محفوض وعصام القلق (الطبعة الأولى) : الكيمياء التحليلية. جامعة دمشق . سوريا

- 9 . سمير مصطفى المدني (1993م): أساسيات الكيمياء العامة. النشر العلمي والمطابع .
جامعة الملك سعود . المملكة العربية السعودية
- 10 . محمد يمن سمرة و خليل محمود طيبيل (1998م): مبادئ الكيمياء التحليلية . منشورات
جامعة عمر المختار . البيضاء . ليبيا
- 11 . سعد الدين زيان و محمود زيد و محمد طلعت شفيق (الطبعة الأولى): الكيمياء التحليلية.
دار المطبوعات الجديدة . الاسكندرية . مصر
- 12 . عبد العزيز رمضان (1976م): مبادئ الكيمياء التحليلية . منشورات جامعة حلب .
حلب . سوريا
- 13 . فريدريك لونجو: الكيمياء العامة . ترجمة . مروان كمال وعادل جرار ويحيى الزوو
وسليمان سعسع وعدنان أبو صالح (1981م): مجمع اللغة العربية الأردني . الأردن

المراجع الأجنبية:

- 1-Keenan.Kleinfelter.Wood (1980):General College Chemistry (Sixth Edition)
- 2-Gary D.Christian (1977):Analytical Chemistry (2nd Edition)
- 3-W.H.freeman and Company (1970):The freeman library of laboratory
separates in chmeistry..printed in the unted states Americ
- 4-D.D.perrin;W.L.F.Armarego and Dawn.R.perrin (1980):Purification
of laboratory chemicals (2ad Edition)..printed in Great Britain by
A.wheaton &Co.ltd.Exeter
- 5-Richarde.Wainerdi,P.E.phD (1970):Analytical chemistry in space
(First dition)..Printed in Great britain by watmoughs limited,Idle,
bradford;and london
- 6-F.W.Fifield and D.Kealey (1983):Analytical chemistry (2nd Edition)..printed
in Great Britain by ball and bain ltd.Glasgow

7-Gar.D.Christian (1980):Analytical chemistry (3nd Edition)..printed in the
United States America

تم بعون الله وحده