

الكيمياء (نظري)

أساسيات الكيمياء التحليلية

الوحدة الأولى:

أساسيات الكيمياء التحليلية

الجدارة:

معرفة تعريف التحليل الكيميائي وأقسامه، وكذلك وصف عمليات التحليل الكيميائي و متطلبات المعايير وصف الأسس النظرية لمعايير الأحماض والقواعد والترسيب والأكسدة والاختزال.

الأهداف:

عندما تكتمل هذه الوحدة تكون لديك القدرة على:

١. تعريف التحليل الكيميائي وتقسيمه إلى أنواعه المختلفة و وصف كل خطوة من خطواته.
٢. وصف مبادئ المعايرة و متطلباتها و تقسيم معايير التحليل الحجمي إلى أنواعها.
٣. وصف الأسس النظرية لكل أنواع المعايرات.
٤. تطبيق حسابات المعايرة بالطرق الصحيحة لحساب تركيز المادة المراد تقديرها في كل أنواع المعايرات (المباشرة و غير المباشرة).
٥. تعريف الأدلة الخاصة لكل أنواع المعايرات و وصف ميكانيكية عملها.
٦. وصف خطوات التحليل الوزني و كيفية حساب تركيز المجهول.

الوقت المتوقع:

١٢ ساعة.

- الوحدة الأولى -

أساسيات الكيمياء التحليلية

الفصل الأول:

التحليل الكيميائي وأنواعه

١. مقدمة:

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

٢. التحليل الكيميائي وأنواعه:

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

٢. ١ التحليل النوعي Qualitative Analysis:

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

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

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

٢.٢ التحليل الكمي Quantitative Analysis:

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

١.٢.٢ التحليل الكمي الكيميائي Quantitative Chemical Analysis:

يعتمد هذا النوع من التحليل على التفاعل الكيميائي التالي:



حيث Y هي المادة المعلومة التركيز و المسماة بالكاشف Reagent ، X هي المادة المجهولة التركيز والمراد تقديرها ، و P النواتج. يقسم التحليل الكمي الكيميائي إلى نوعين:

أ - التحليل الحجمي (Volumetric analysis)

في هذا النوع من التحليل يتفاعل محلول الكاشف Y (في السحاحة) و محلول المجهول X (في الدورق) و يتم حساب تركيز المجهول معتمدا على حجم الكاشف (معلوم عند انتهاء التفاعل) و تركيزه و حجم المجهول.

ب - التحليل الوزني (Gravimetric analysis)

في هذا النوع من التحليل ينتج من تفاعل محلول الكاشف Y و محلول المجهول X راسب شحيح الذوبان P ، و معتمدا على وزن الراسب و وزن العينة و نسبة المادة المراد تقديرها في الصيغة الجزيئية للراسب يمكن حساب تركيز المجهول في العينة.

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

٢.٢.٢ التحليل الكمي الآلي Quantitative Instrumental Analysis :

يعتمد هذا النوع من التحليل على الصفات الطبيعية Physical Properties للمادة (مثل الامتصاص والانبعاث) بحيث غالبا ما لا يستخدم أي تفاعل كيميائي. على سبيل المثال: تقدير الرصاص في الماء عن طريق الامتصاص الذري للطيف Atomic Absorption Spectrometry .
أحيانا تستعمل الطرق الطبيعية الكيميائية Physico-chemical Methods ، مثل تقدير الكروم الموجود على شكل Cr^{3+} في كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 و ذلك بأكسدة هذا الأخير إلى أيون الكرومات CrO_4^{2-} .

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

٣. عمليات التحليل الكيميائي:

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

٥. تحديد المشكلة.
٦. أخذ العينة.
٧. تحضير العينة.
٨. فصل المتداخلات.
٩. القياسات.
١٠. الحسابات و التقارير.

١.٢.٢ تحديد المشكلة Defining the problem:

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

كل خطوة من الخطوات التالية:

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

- ج. دقة طريقة التحليل.
د. مصداقية طريقة التحليل.

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

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

٢.٣ أخذ العينة Sampling:

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

و سنتطرق هنا إلى طرق أخذ عينات الماء و التربة.

١.٢.٣ أخذ عينات الماء Water sampling:

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

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

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

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

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

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

٣-٢-٢ أخذ عينات التربة Soil sampling :

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

٣-٣ تحضير العينة Sample preparation :

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

٢. حرق العينة Sample ashing :

في حالة تقدير مكونات غير عضوية في المواد العضوية (عينة عضوية) ، يتم التخلص من

المكونات العضوية (غير المرغوب فيها) بطريقتين:

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

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

٣. إذابة العينة Sample dissolution :

- استخدام المذيب المناسب بشكل مباشر: من أهم المذيبات الماء الذي يُذيبُ مركبات غير عضوية كثيرة إلى جانب عدد كبير من المركبات العضوية. فإن لم تذب العينة في الماء و كانت مركبة من مادة عضوية فنحرب المذيبات العضوية مثل الكحولات و ألكيتونات. و إذا كانت المواد المكونة للعينة غير عضوية فنستخدم الأحماض المركزة المعدنية بشكل انفرادي أو على شكل خليط مثل الماء الملكي Aqua Regia (HCl-HNO₃; 3:1) (مثال: ٣٠ مل من HCl المركز مع ١٠ مل من HNO₃ المركز).

- الصهر مع مركبات كيميائية ثم الإذابة في المذيب المناسب: و عند فشل جميع المحاولات الممكنة لإذابة العينة غير العضوية، تصهر العينة مع المركب في فرن حرق عند درجات حرارة عالية. إذا كانت المواد غير العضوية ذات طبيعة قاعدية يستخدم مثلاً بيروكبريتات البوتاسيوم K₂S₂O₅. أما إذا كانت المواد غير العضوية ذات طبيعة حامضية يستخدم مثلاً كربونات الصوديوم Na₂CO₃. و في حالة كون المواد غير العضوية صعبة الذوبان يستعمل مثلاً فوق أوكسيد الصوديوم Na₂O₂. و أخيراً تذوب نواتج عملية الصهر بعد تبريده في محلول مائي أو محلول حمضي مخفف.

٤.٣ فصل المتداخلات Eliminating interferences:

يشمل المتداخل أي مادة غريبة يمكن أن تمنع التقدير الصحيح للمادة المراد تقديرها. المتداخلات تؤدي إلى خطأ في النتائج فيجب التخلص منها و يمكن تعريف عملية فصل المتداخلات بأنه فصل المكونات التي تتداخل مع المادة المراد تقديرها و تستخدم عدة طرق لفصلها:

١. ترسيب المتداخل أو المكون المطلوب ترسيباً كيمياً بواسطة كاشف كيميائي أو بطريقة الترسيب الكهربائي Electrodeposition.
٢. طرق الفصل الكروماتوجرافية Chromatography مثل التبادل الأيوني Ion Exchange أو بطرق الاستخلاص Extraction.
٣. الحجب الكيميائي Masking.

٥.٣ القياسات Measurements:

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

١. السرعة.
٢. الدقة و المصدقية.
٣. سهولة الطريقة.
٤. عدد العينات: فإذا كان عدد العينات المطلوب تحليلها كبيراً فإننا نضطر لاستخدام طرق آلية Automatic methods.

٦.٣ الحسابات و التقارير Calculations and reporting data:

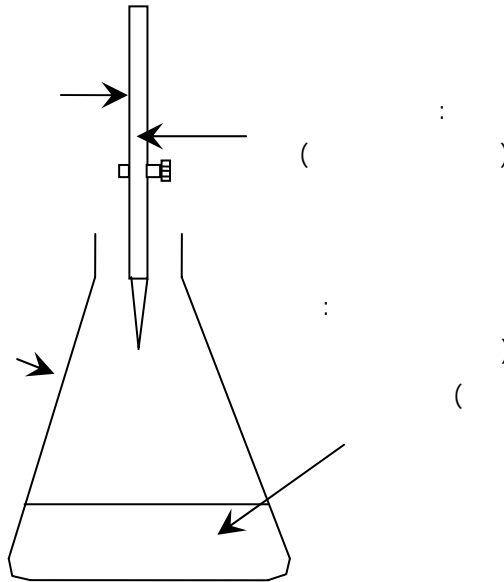
بعد الانتهاء من القياسات للمادة المراد تقديرها Analyte ، تحسب نسبة هذه المادة في العينة ويمكن التعبير عن نسبتها بطريقة مطلقة Absolute method أو بطريقة نسبية Relative method. تعتبر الطريقة النسبية هي الأكثر استخداماً مثل النسبة المئوية percent أو الجزء في المليون Parts per million. في حالة استخدام تحاليل مزدوجة (ثلاثة أو أكثر) Replicate analyses يجب توضيح الدقة في التقرير مثلاً على شكل انحراف معياري Standard deviation مع المعدل Mean. و أهمية الدقة تكمن في إعطاء نسبة الخطأ في نتائج المحلل و على المحلل أن يُقيّم نتائجه و يقرر هل الخطأ راجع لسبب عشوائي Random error أو خطأ منتظم Determinate error.

الفصل الثاني: مدخل إلى التحليل الحجمي

١. مقدمة:

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

١. معرفة أحجام المحاليل المتفاعلة بدقة.
٢. معرفة تركيز أحد المواد الداخلة في معادلة التفاعل.



الشكل ١: طريقة التحليل الحجمي

٢. نقطة النهاية End point ونقطة التكافؤ Equivalence point :

١. ٢. نقطة النهاية End point :

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

١. تغير أحد ألوان المتفاعلين (دليل ذاتي).

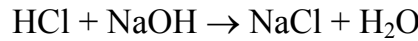
٢. استخدام دليل كيميائي يتغير لونه عند نقطة النهاية.

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

٢. ٢. نقطة التكافؤ Equivalence point :

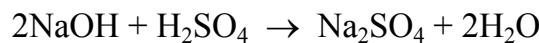
تُعرف نقطة التكافؤ بأنها اللحظة التي يكون عندها التفاعل كاملاً و اتحادياً Stoichiometric بين الكاشف و المجهول.

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



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

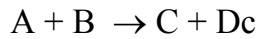
مثال ٢: في حالة معايرة محلول مجهول التركيز من حمض الكبريتيك بواسطة محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم:



في هذا المثال نقطة التكافؤ تحدث عند استهلاك كل حمض الكبريتيك ، أي بعبارة أخرى كل مولات H_2SO_4 تكون قد تفاعلت مع عدد مولات من NaOH مقداره ضعف عدد مولات الحمض (لأن نسبة التفاعل هنا هي 2:1).

٣. متطلبات المعايرة:

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



٤. المحاليل القياسية Standard solutions:

المحلول القياسي هو محلول الكاشف المعلوم التركيز و تحضر المحاليل القياسية من نوعين من المواد:

١. مادة قياسية أولية Primary standard.
٢. مادة قياسية ثانوية Secondary standard.

٤ - ١ المادة القياسية الأولية Primary standard:

٤ - ١ - ١ الشروط الواجب توفرها للمادة القياسية الأولية

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

٤ - ١ - ٢ أمثلة للمواد القياسية الأولية:

١. أمثلة لمواد قياسية أولية قاعدية: كربونات الصوديوم Sodium carbonate, Na_2CO_3 و رباعي بورات الصوديوم (البوراكس) Sodium tetraborate, borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.
٢. أمثلة لمواد قياسية أولية حامضية: حامض الأوكساليك Oxalic acid, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ، حامض البنزويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ و فتالات البوتاسيوم الحمضية Potassium acid phthalate, $\text{KH}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$.

٤ - ٢ المادة القياسية الثانوية Secondary standard :

في حالة عدم توفر مادة أولية نقية لمركب الكاشف يُلجأ إلى تحضير محلول ذي تركيز تقريبي باستخدام مادة غير أولية لمركب الكاشف (ماده ثانوية) ومن ثم يتم إيجاد التركيز الحقيقي لذلك المحلول عن طريق معايرته بواسطة محلول قياسي أولي و تسمى هذه العملية بالتقييس Standardization. فمثلا NaOH مادة غير أولية لأنها غير نقية لذا لا بد من تحديد التركيز الحقيقي و ذلك بمقايسته بمادة أولية مثل فتالات البوتاسيوم الحمضية وبعد ذلك يمكن استخدام NaOH لمعايرة مواد أخرى مثل H_2SO_4 .

٥. أنواع التفاعلات المستخدمة في التحليل الحجمي :

تنقسم التفاعلات الكيميائية المستخدمة في التحليل الحجمي إلى قسمين رئيسين: (١) نوع يتضمن التفاعلات التي لا يصاحبها تغير في الحالة التأكسدية للمواد المتفاعلة و إنما تعتمد على اتحاد الأيونات مع بعضها فقط وهذه تشمل تفاعلات التعادل ، الترسيب و التعقيد و (٢) نوع آخر يتضمن تفاعلات الأكسدة و الاختزال و التي يحدث أثناءها تغير في الحالة التأكسدية. و عليه يمكن تقسيم طرق التحليل الحجمي إلى أربعة أقسام:

٥. معايرات الأحماض والقواعد Acid-base titrations.

٦. معايرات الترسيب Precipitation titrations.

٧. المعايرات التي تتضمن تكوين مركب معقد Complexometric titrations.

٨. معايرات الأكسدة و الاختزال Oxidation–reduction titrations.

٦. الحسابات :

٦ - ١ الحسابات الأساسية:

أ. الوزن الجزيئي Molecular weight

مثال: أحسب الوزن الجزيئي لمركب كربونات الصوديوم Na_2CO_3 . $Na = 23, C = 12, O = 16$.

$$MW(Na_2CO_3) = (2 \times 23) + 12 + (3 \times 16)$$

$$MW(Na_2CO_3) = 106 \text{ g/mol} \quad (١٠٦ \text{ جرام/ مول})$$

ب. عدد المولات Number of moles

$$\frac{\text{وزن المركب}}{\text{الوزن الجزيئي}} = \text{عدد المولات}$$

مثال: أحسب عدد مولات كربونات الصوديوم الموجودة في ٢١٢ جرام من هذا المركب.

$$\text{عدد المولات} = 212 / 106 = 2 \text{ مول}$$

ج. المولارية

$$\frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم (ل)}} = \text{المولارية}$$

$$\frac{\text{عدد الممولات}}{\text{الحجم (مل)}} = \text{المولارية}$$

مثال: تم ذوبان ٥٣ جرام من كربونات الصوديوم في دورق حجمه ٥ لتر. أحسب التركيز المولاري لهذا المحلول.

أولا: نحسب عدد مولات كربونات الصوديوم المذابة:

$$\text{عدد المولات} = 53 / 106 = 0,5 \text{ مول}$$

ثانيا نحسب المولارية:

$$\text{المولارية} = 0,5 / 5 = 0,1 \text{ مولار}$$

٦- ٢ حسابات المعايرة:

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

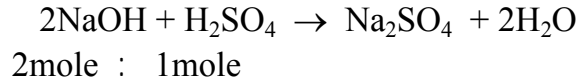
$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

مثال:

- تمت معايرة 10 مل من هيدروكسيد الصوديوم NaOH مع حمض الكبريتيك H₂SO₄ (تركيزه 0.1 مولار) فإذا كان حجم الحامض عند نقطة التكافؤ 9 مل:
1. اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل أعلاه.
 2. احسب مولارية NaOH.

الحل:

1. نكتب المعادلة الكاملة:



2. نحسب المولارية:

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

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

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

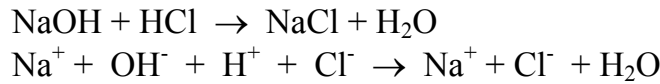
$$M_{\text{NaOH}} = \frac{0.1 \times 9 \times 2}{10 \times 1} = 0.18 \text{ M}$$

الفصل الثالث:

معايير الأحماض والقواعد (معايير التعادل)

١. مقدمة:

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



و المعادلة الأيونية المختصرة هي:



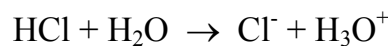
يمكن الكشف عن نقطة النهاية في هذا النوع من المعايير بطريقتين:

- استخدام دليل كيميائي (ميثيل برتقالي، مثلا) حساس للتغير في الرقم الهيدروجيني pH.
- عن طريق قياس التغير في الرقم الهيدروجيني باستخدام جهاز مقياس الرقم الهيدروجيني pH-meter.

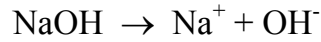
٢. تعريف الأحماض والقواعد:

٢. ١ تعريف أريهينوس Arrhenius definition:

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



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



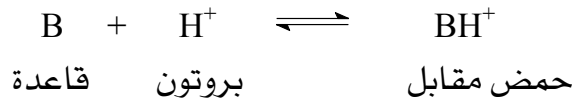
٢ - ٢ تعريف برونشتد و لوري Brønsted-Lowry definition:

كما رأى كل من برونشتد و لوري Brønsted and Lowry كل على انفراد تعريف الحمض و القاعدة كالآتي:

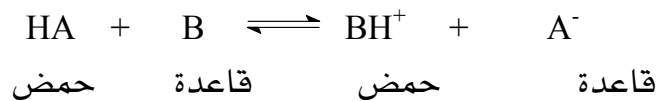
- الحمض هي مادة لديها القدرة على منح بروتونات H^+ .



- القاعدة هي المادة التي تستقبل البروتونات.



ويصبح التفاعل الكلي لقاعدة وحمض كالآتي:



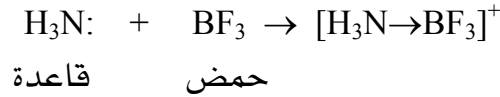
٣ - ٢ تعريف لويس Lewis definition:

أما التعريف الشامل فهو تعريف لويس Lewis الذي عرّف الحمض و القاعدة كالآتي:

- الحمض هي أي مادة لديها الميل لكسب زوج أو أكثر من الإلكترونات Electron acceptor ، و تسمى هذه المادة بحمض لويس Lewis acid.

- القاعدة هي أي مادة لديها القدرة على إعطاء زوج أو أكثر من الإلكترونات Electron donor و تسمى هذه المادة بقاعدة لويس Lewis base.

مثال:



٣. معايرة حامض قوي مع قاعدة قوية:

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

مثال نظري:

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

الحل:

أ - حجم NaOH = 0 مل.

تركيز HCl قبل بدء المعايرة = 0.1 مولار.

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

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

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

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

ب. عند إضافة 20 مل من NaOH.

. أولا نحسب عدد ملليمولات حمض الهيدروكلوريك المتفاعلة Reacted HCl millimoles علما بأن نسبة التفاعل بين الحمض و القاعدة هي ١:١.

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

. ثانيا نحسب عدد ملليمولات HCl قبل بدء المعايرة.

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

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

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

. تركيز HCl بالمولارية يساوي:

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

$$\text{Molar HCl} = \frac{3}{70} = 0.04 \text{ M}$$

. أخيرا نحسب pH:

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

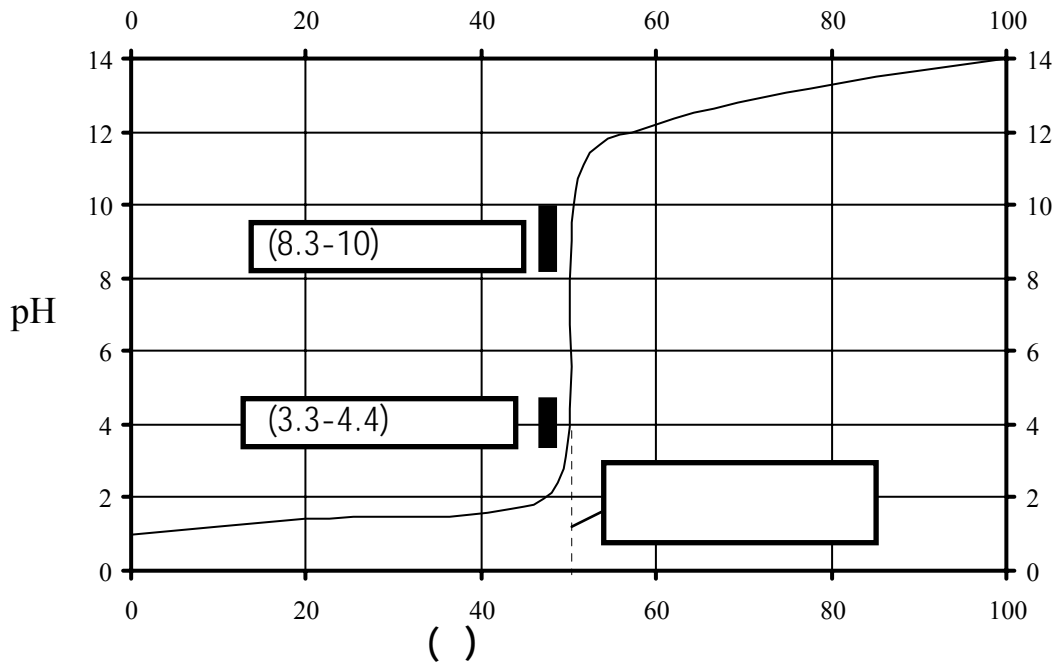
$$\text{pH} = -(-1.37) = 1.37$$

ملاحظة: بعد نقطة النهاية يصبح المحلول قاعدي و يحسب الرقم الهيدروجيني كالتالي: $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

مع العلم أن:

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

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



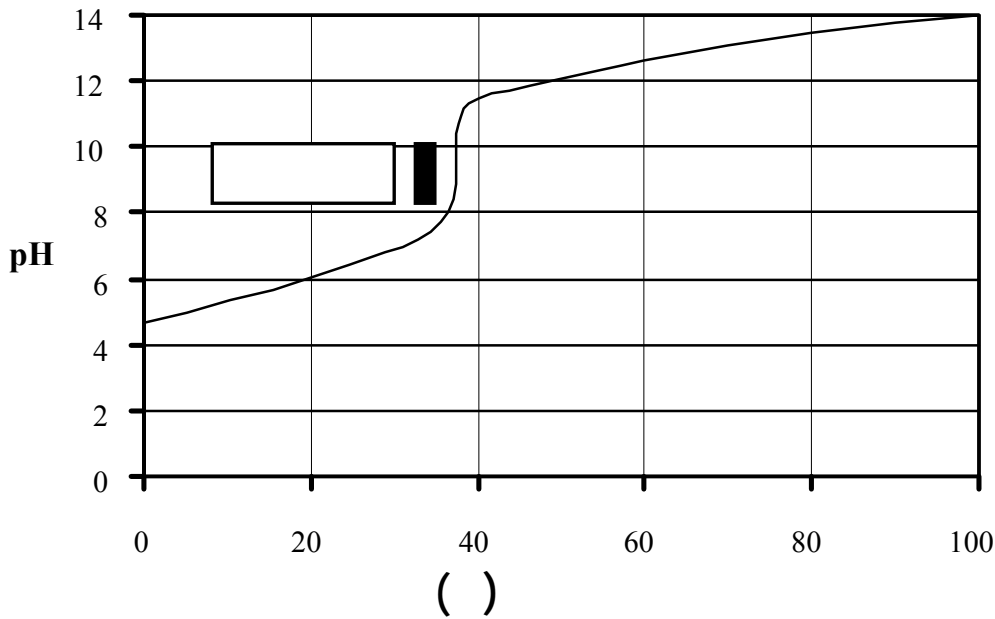
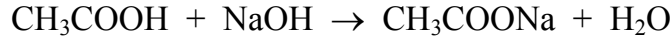
الشكل ١: منحنى معايرة حمض قوي HCl مع قاعدة قوية NaOH

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

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

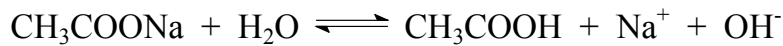
٤. معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية:

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



الشكل ٢: منحنى معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية

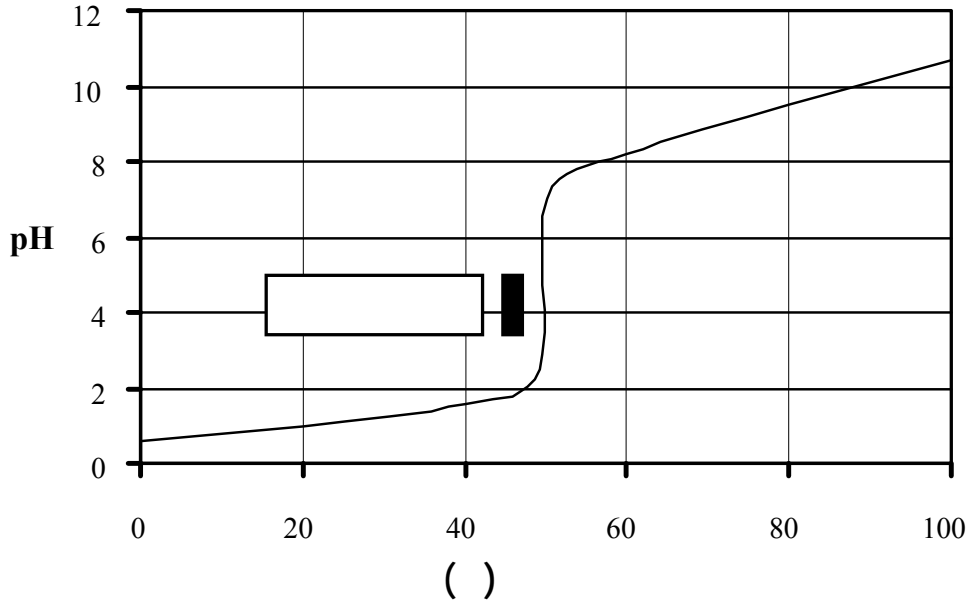
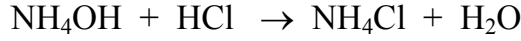
تظهر نقطة التكافؤ عندما يتحول الحمض الضعيف (حمض الخليك) إلى ملح خلات الصوديوم CH_3COONa الذي يذوب في الماء كما يلي:



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

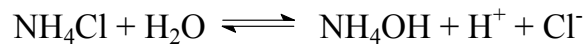
٥. معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة :

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



الشكل ٣: منحنى معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة

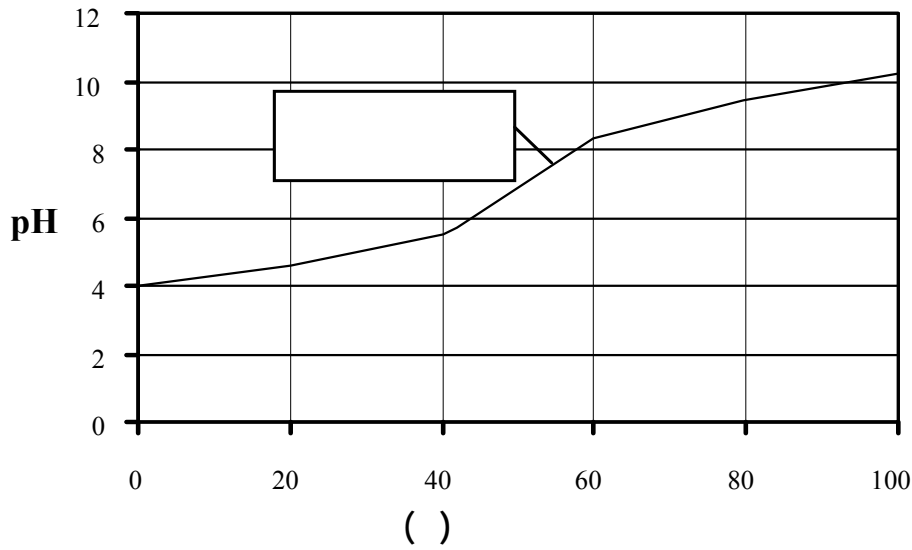
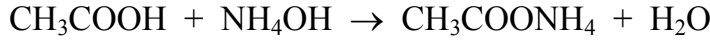
يظهر واضحاً من المنحنى أن نقطة التكافؤ تقع في الجزء الحمضي و ذلك لتكون ملح كلوريد الأمونيوم NH₄Cl الذي يتفكك في الماء كما يلي و ينتج عن ذلك ارتفاع في تركيز H⁺ كما هو موضح في المعادلة الآتية:



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

٦. معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة:

مثال: معايرة حمض الخليك CH_3COOH بواسطة هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH (الشكل ٤).



الشكل ٤: منحنى معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة

هنا نلاحظ أن مدى التغير في الرقم الهيدروجيني ضيق حيث لا يمكن استخدام الأدلة البسيطة

وعادة ما يستخدم خليط من الأدلة مثل الأزرق المتعادل Neutral blue مع أزرق الميثيلين Methylene blue.

٧. أدلة معايرات الأحماض والقواعد:

يمكن تعريف أدلة الأحماض والقواعد بأنها حوامض أو قواعد ضعيفة و أنها تغير ألوانها ضمن

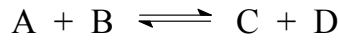
مدى محدد من الأرقام الهيدروجينية و ذلك عند إضافة حامض أو قاعدة.

لفهم كيفية عمل أدلة الأحماض و القواعد يجب مراجعة قانون الاتزان الكيميائي.

٧.١ قانون الاتزان الكيميائي Chemical equilibrium law:

قانون الاتزان الكيميائي: إن سرعة التفاعل الكيميائي تتناسب تناسباً طردياً مع حاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة و عند الاتزان الكيميائي تكون سرعة التفاعل الأمامي و التفاعل العكسي متساويتين عند درجة حرارة ثابتة.

نفترض أن لدينا التفاعل العكسي التالي:



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

من قانون الاتزان الكيميائي يمكن كتابة الآتي:

$$v_1 = k_1 \times [A] \times [B]$$
$$v_2 = k_2 \times [C] \times [D]$$

حيث إن:

- k_1 و k_2 هي ثوابت الاتزان للتفاعل الطردي و التفاعل العكسي على التوالي.
- الأقواس المربعة تعبر عن التركيز المولاري (مول/لتر) للمواد المتفاعلة.
- V_1 و V_2 هي سرعة التفاعل الأمامي و سرعة التفاعل الخلفي على التوالي.

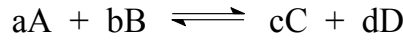
حسب القانون عند الاتزان الكيميائي $v_1 = v_2$:

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

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

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

و إذا كان التفاعل العكسي على الشكل العام التالي:



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

و عليه يمكن التعبير على الاتزان الكيميائي في هذا المثال كالآتي:

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

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

أ- تأثير الحرارة:

زيادة الحرارة للتفاعل الماص للحرارة يؤدي إلى سير التفاعل أماما.

زيادة الحرارة للتفاعل الطارد للحرارة يؤدي إلى سير التفاعل خلفا.

ب- تأثير الضغط:

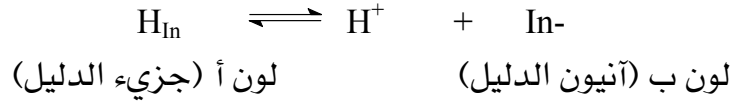
تأثير الضغط يظهر فقط في المتفاعلات الغازية و زيادة في الضغط يؤدي إلى سير التفاعل إلى الأمام.

ج- تأثير التركيز:

زيادة تركيز المتفاعلات يؤدي إلى سير التفاعل إلى الأمام.

٧-٢ تفسير عمل أدلة التعادل:

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



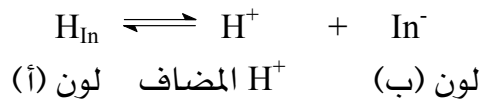
وكأي حامض ضعيف يمكن كتابة ثابت الاتزان كالآتي:

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

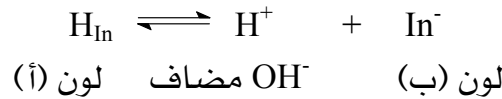
هذا الاتزان يتأثر بأقل الكميات من أيونات H^+ و OH^- .

مثال:

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



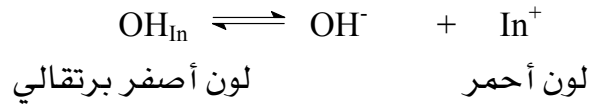
- عند إضافة OH^- يتفاعل هذا الأخير مع H^+ لذا يندفع التفاعل نحو اليمين فيقل تركيز H_{In} وكذلك اللون الخاص به وعليه يكون اللون السائد هو اللون (ب).



مثال: وضع كيف يصبح لون محلول ما عندما يضاف إليه دليل الميثيل البرتقالي في وسط قاعدي وفي وسط حامضي، علما بأن دليل الميثيل البرتقالي قاعدة ضعيفة.

الحل:

المثيل البرتقالي دليل قاعدي يتفكك كما يلي:



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

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

٣.٧ - أهم الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل:

يوضح الجدول ١ أمثلة لأهم الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل.

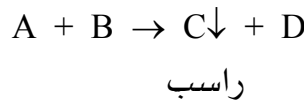
الجدول (١): أهم الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل

اللون في وسط قاعدي	اللون في وسط حمض	مدى الدليل	الدليل
أصفر	أحمر	2.9 – 4.0	الميثيل الأصفر Methyl yellow
أصفر برتقالي	أحمر	3.1 – 4.4	الميثيل البرتقالي Methyl orange
أحمر	أصفر	6.8 – 8.4	الفينول الأحمر Phenol red
أحمر وردي	عديم اللون	8.3 – 10.0	الفينولفتالين Phenolphthalein
أحمر	أصفر	7.2 – 8.8	كريسول أحمر Cresol red

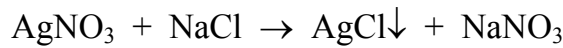
الفصل الرابع: معايير الترسيب

١. مقدمة:

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



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



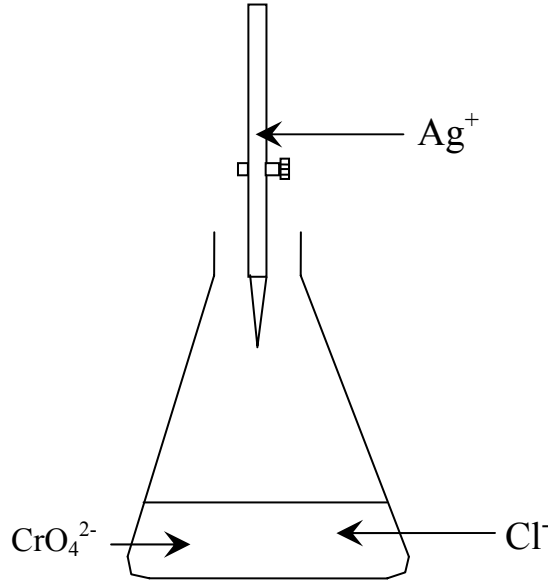
طالما أن كلوريد الفضة يترسب فإنه يخرج من التفاعل لذلك يسرع اتجاه التفاعل لليمين إلى أن يتم ترسيب الفضة في شكل كلوريد.

٢. المعايير التي تتضمن الفضة:

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

٢. ١ طريقة موهر Mohr's method:

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



الشكل ١ : طريقة موهر Mohr's method.

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



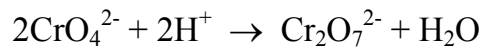
- عند نقطة النهاية، أي بعد ترسيب كل أيونات الكلوريد من المحلول فإن أول قطرة زائدة من أيونات الفضة سوف ترسب أيونات الكرومات (الدليل) على هيئة كرومات الفضة (راسب أحمر) و التي تدل على نقطة النهاية علما بأن المعادلة رقم (1) تمثل تفاعل المعايرة و المعادلة رقم (2) تمثل تفاعل الدليل.



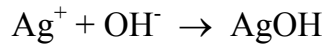
ملاحظات هامة عن طريقة موهر:

يجب إنجاز هذه الطريقة في رقم هيدروجيني $pH = 7-8$ وذلك للأسباب التالية:

أ. إذا كان المحلول حمضيا يحدث التفاعل الجانبي التالي حيث يتحول الدليل إلى مادة أخرى وهي البيكرومات مما يؤدي إلى نقصان في كمية الدليل.



ب. إذا كان المحلول قاعديا نجد أن أيونات الفضة تترسب على هيئة هيدروكسيد الفضة وهذا بالطبع يؤثر على أداء المحلول المعايير ويعطي نتائج سلبية. ويمكن إضافة كربونات الكالسيوم للحفاظ على الرقم الهيدروجيني.

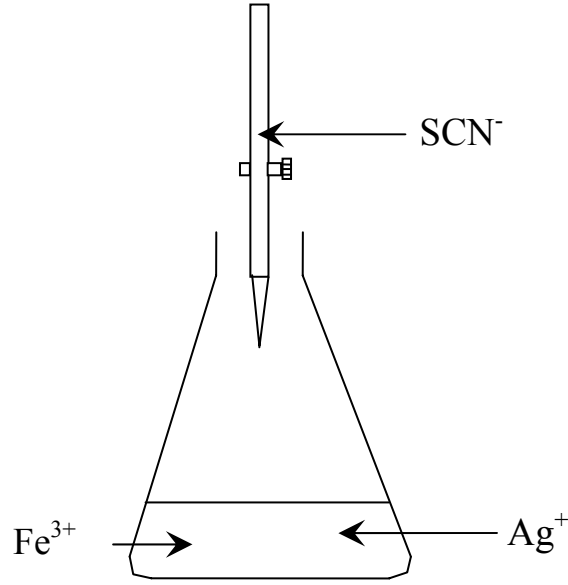


٢.٢ طريقة فولهارد Volhard's method:

يستخدم في هذه الطريقة دليل الحديد الثلاثي Fe^{3+} للكشف عن نقطة النهاية والذي يتفاعل مع أيونات الثيوسيانات Thiocyanate ion, SCN^- (المضاف من السحاحة) وعند نهاية المعايرة يتكون راسب أحمر قاتم مع أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات. تجرى معايرات فولهارد في وسط حامضي لمنع ترسب الحديد على شكل هيدروكسيد.

١.٢.٢ الطريقة المباشرة:

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

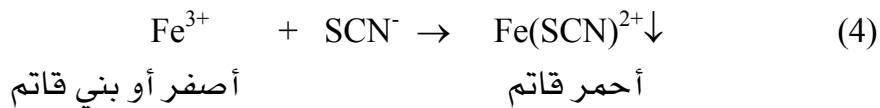


الشكل ٢: طريقة فولهارد المباشرة لتقدير الفضة بواسطة محلول قياسي من الثيوسيانات

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



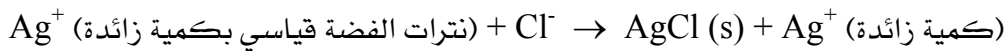
ب. عند نقطة النهاية ، أي بعد ترسيب كل أيونات Ag^+ في المحلول فإن أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات سوف تتفاعل مع أيونات Fe^{3+} (الدليل) حسب التفاعل التالي:



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

٢.٢.٢ الطريقة الغير مباشرة:

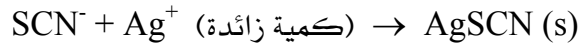
تستخدم هذه الطريقة لتقدير الهاليدات Halides مثل الكلوريد Cl^- , Chloride، البروميد Bromide, Br^- وكذلك الثيوسيانات Thiocyanate, SCN^- . في هذه الطريقة تضاف كمية معلومة من نترات الفضة القياسي لمحلول العينة المراد تحليلها (Cl^- مثلاً). و يكون حجم نترات الفضة المضاف أكبر مما نحتاجه لترسيب المادة المراد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



و هذا التفاعل يمثل التفاعل الأول في المعايرة..

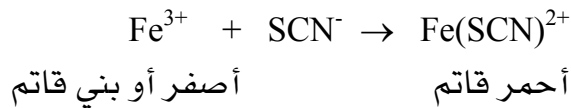
الكمية الزائدة من التفاعل أعلاه تعالير بمعايرة خلفية Back titration من أيون الثيوسيانات القياسي.

- تفاعل المعايرة الخلفية:



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

(الدليل) حسب التفاعل التالي:



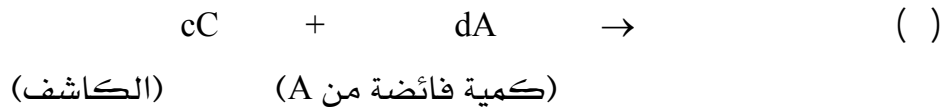
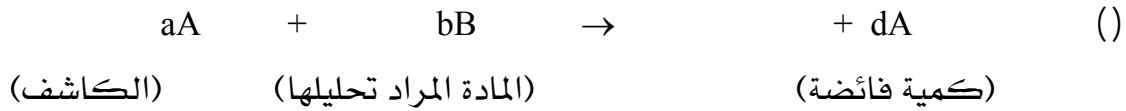
- ملاحظة: يجب ترشيح و إبعاد راسب كلوريد الفضة من تفاعل المعايرة الأولى قبل إجراء المعايرة الخلفية

و يمكن معرفة حسابات المعايرة الخلفية من المثال التالي:

مثال ١: تم تحليل عينة لتقدير الكلوريد بطريقة فولهارد ، حيث أضيف ٤٠ مل من نترات الفضة (كمية زائدة) بتركيز 0.1234 مولار إلى محلول العينة ثم تمت معايرة نترات الفضة الفائضة باستخدام الثيوسيانات (معايرة خلفية) و كان حجم الثيوسيانات عند نقطة التكافؤ 12.2 مل علما بأن مولارية Molarity الثيوسيانات تساوي 0.0930 مولار. احسب عدد ملليمولات الكلوريد في العينة ثم احسب النسبة المئوية إذا كان وزن العينة 300 ملجم.

الحل:

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



يحسب عدد ملليمولات المادة A الذي تم تفاعلها مع المادة B يمكن حسابه كآتي:

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

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

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

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

يحسب عدد ملليمولات نترات الفضة المتفاعل مع الكلوريد كالتالي:

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

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

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

عدد ملليمولات الكلوريد:

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

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

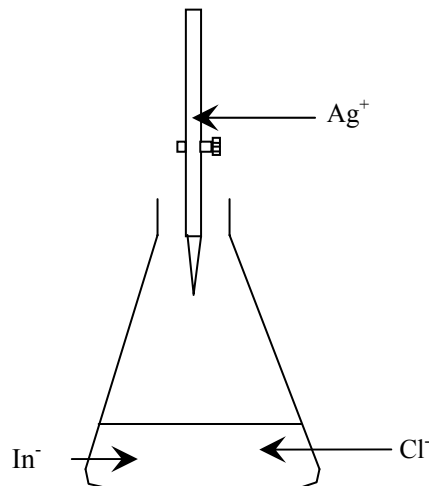
النسبة المئوية للكلوريد:

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

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

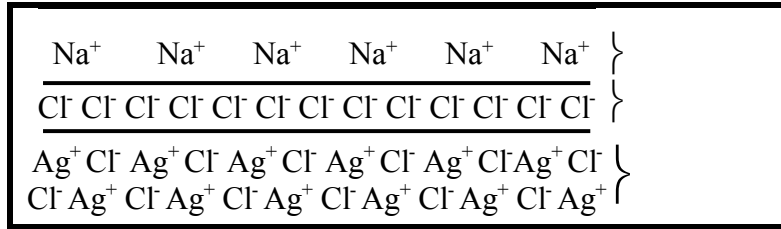
٣ - ٢ طريقة فاجان Fajan's method:

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



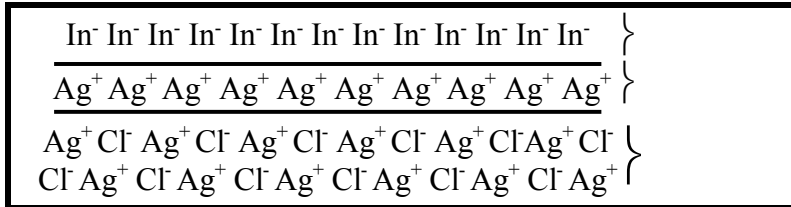
الشكل ٣: طريقة فاجان لتقدير الكلوريد بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة

- يضاف محلول نترات الفضة القياسي من السحاحة على محلول الكلوريد مثلا في دورق المعايرة الذي يحتوي أيضا على آنيون الدليل In^- .
- قبل نقطة التكافؤ: يوجد الكلوريد بكثرة في دورق المعايرة لذا تكون Cl^- هي الطبقة الأولية المدمصة Adsorbed على سطح راسب كلوريد الفضة و التي تتناظر مع آنيون الدليل ، و عليه تكون الطبقة الثانوية المدمصة هي أيونات موجبة كالصوديوم (الشكل ٤).



الشكل ٤: ترتيب الطبقات قبل نقطة التكافؤ

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



الشكل ٥: امتزاز الدليل على سطح الراسب بعد نقطة التكافؤ

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

الفصل الخامس:

معايير الأكسدة والاختزال

١. مقدمة:

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

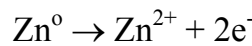
في هذا الفصل سيُعطى للطالب ، أولاً ، مراجعة للمفاهيم التالية: (أ) تعريف الأكسدة و الاختزال ، (ب) العامل المؤكسد و العامل المختزل ، (ج) عدد الأكسدة ، (د) طريقة وزن المعادلات النصفية و (هـ) كيفية كتابة المعادلات الكاملة لتفاعلي الأكسدة و الاختزال. ثانياً ستناقش المواضيع التالية: (أ) العوامل المؤكسدة و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

٢. تعريف الأكسدة والاختزال Oxidation and reduction:

١. ٢ الأكسدة Oxidation:

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

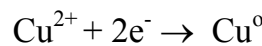
مثال:



٢. ٢ الاختزال Reduction:

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

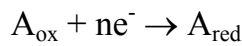
مثال:



٣. العامل المؤكسد والعامل المختزل :Oxidizing and reducing agents

٣. ١ العامل المؤكسد :Oxidizing agent

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



٣. ٢ العامل المختزل :Reducing agent

العامل المختزل هو المادة التي لها ميل لفقد إلكترونات أي أنها تختزل المواد المتفاعلة معها و يحدث له أكسدة.



٤. عدد الأكسدة :Oxidation number

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

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

أمثلة ل (-2): H_2O , Fe_2O_3

أمثلة ل (-1): H_2O_2 , Na_2O_2

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

أمثلة ل (+1): H_2S , NH_3

أمثلة لـ (1-): BaH_2, LiH

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

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

الحل:

نفترض $x =$ عدد الأكسدة لـ Cl.

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

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

$$x = +7$$

مثال ٢: احسب عدد الأكسدة لـ Cr في أيون البيكرومات $Cr_2O_7^{2-}$ Dichromate.

الحل:

نفترض $x =$ عدد الأكسدة لـ Cr.

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

$$2x - 14 = -2$$

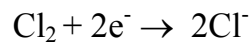
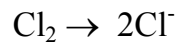
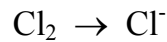
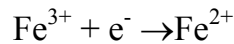
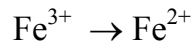
$$2x = -2 + 14$$

$$2x = +12$$

$$x = +6$$

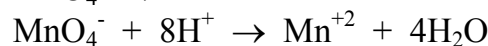
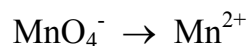
٥. المعادلات النصفية Half-equations:

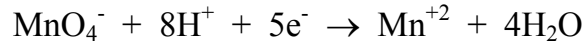
١ - ٥ أمثلة لمعادلات نصفية:



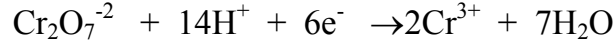
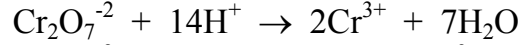
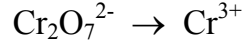
٥ - ٢ في وسط حمضي:

- أيون البرمنجنات (MnO_4^-) Permanganate ion:



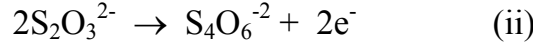
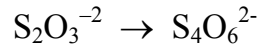
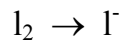


- أيون البيكرومات ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$): Dichromate ion

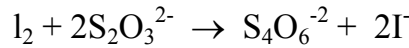


٥ - ٣ استخدام المعادلات النصفية للحصول على معادلة كاملة:

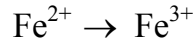
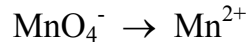
مثال ١: اكتب المعادلة الكاملة فيما يلي:



بجمع (i) و (ii) نتحصل على:



مثال ٢: اكتب المعادلة الكاملة فيما يلي:



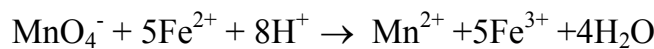
الحل:



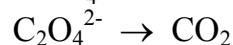
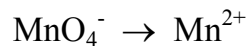
بضرب (ii) في ٥ نتحصل على الآتي:



و بجمع (i) و (iii) نتحصل على الآتي:



مثال ٣: اكتب المعادلة الكاملة فيما يلي:

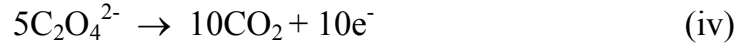


- -

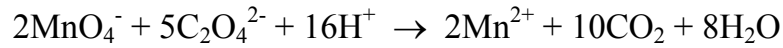
الحل:



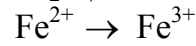
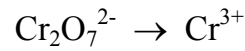
بضرب (i) في ٢ و بضرب (ii) في ٥ نتحصل على الآتي:



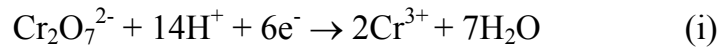
بجمع (iii) و (iv) نتحصل على:



مثال ٤: اكتب التفاعل الكامل فيما يلي:



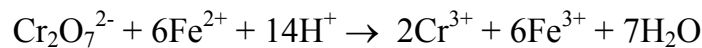
الحل:



بضرب (ii) في ٦ نتحصل على:

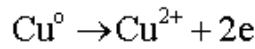
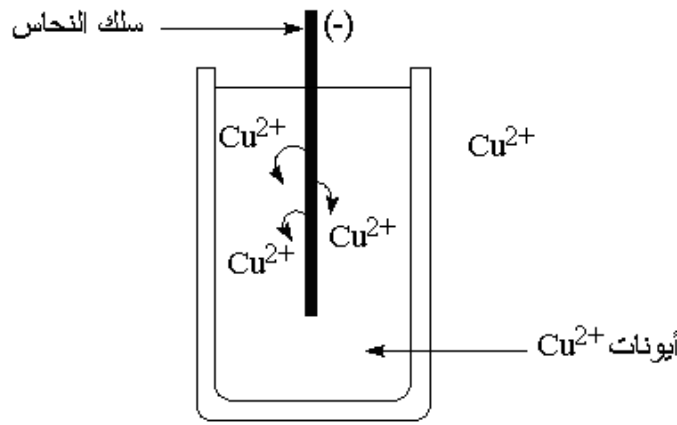


بجمع (i) و (iii) نتحصل على:



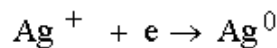
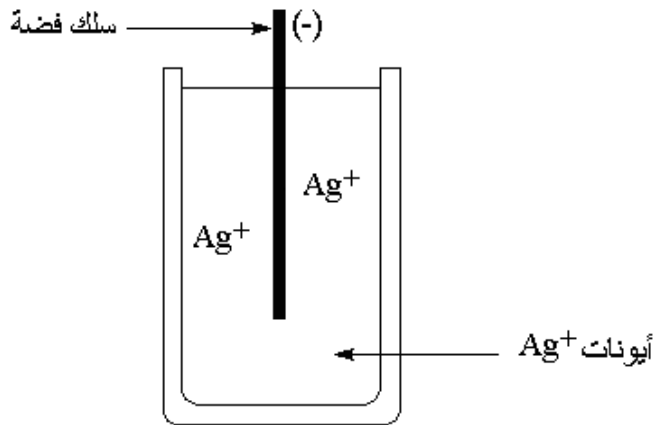
٥. الخلايا الكهروكيميائية Electrochemical Cells:

تتكون الخلية الكهروكيميائية من جزأين رئيسيين ويدعى كل جزء بنصف الخلية half cell أو قطب electrode. فمثلاً عند وضع سلك من النحاس في محلول يحتوي على أيونات النحاس Cu^{2+} ، فإن فرق جهد ينشأ بين السلك و المحلول نتيجة ميل ذرات النحاس Cu^0 لفقد إلكترونات و الذهاب إلى المحلول على هيئة أيونات Cu^{2+} (شكل ٦).



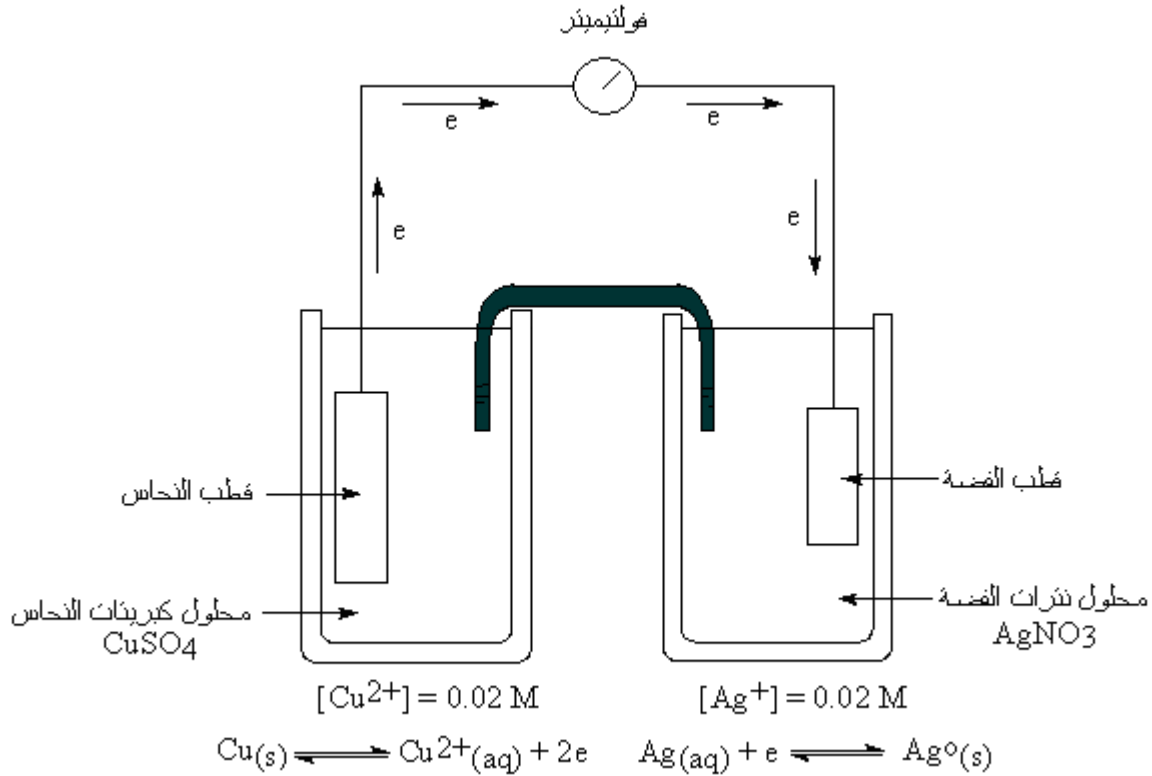
شكل (٦): قطب المصدر

ونظراً لأن تفاعل هذا القطب تفاعل أكسده (لأن هنالك زيادة في عدد الأكسدة) فإن القطب يسمى مصعد anode. في الجانب الآخر نجد أن عنصر الفضة Ag تميل أيوناتها Ag^+ لاكتساب إلكترونات و تتحول نتيجة ذلك إلى ذرات Ag^0 (شكل ٧).



شكل (٧): قطب المهبط

ونظراً لأن تفاعل هذا القطب تفاعل اختزال (نقصان في عدد الأكسدة) فإن القطب يسمى مهبط cathode. عند توصيل نصفي الخلية (القطبين) و إغلاق الدائرة الكهربائية ينشأ فرق في الجهد بينهما ينتج عنه سريان تيار كهربائي (شكل ٨).



شكل (٨) : الدائرة الكهربائية في الخلية الجلفانية

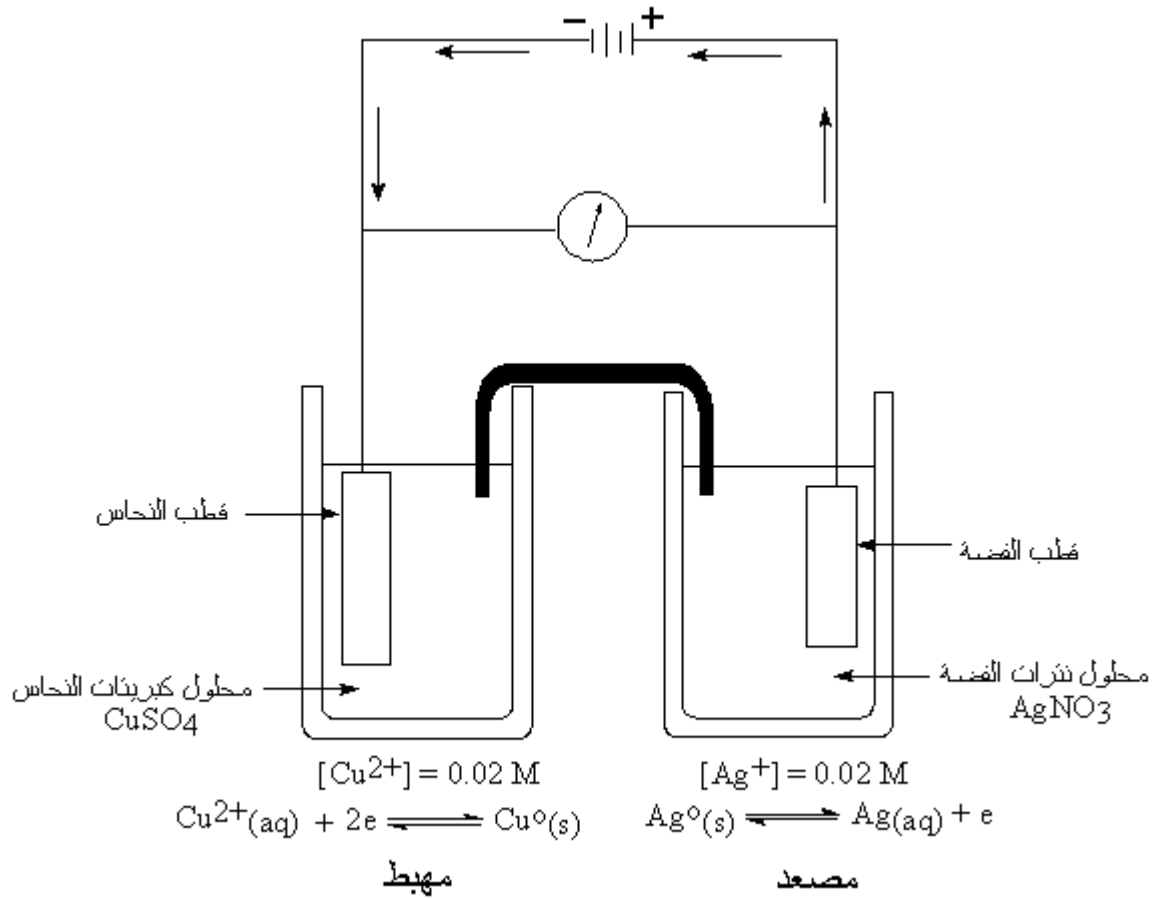
١ . ٥ أنواع الخلايا الكهروكيميائية:

١. الخلية الجلفانية Galvanic cell:

هي الخلية التي تحول الطاقة الكيميائية تلقائياً إلى طاقة كهربائية و مثال ذلك البطاريات التي تُخزن الطاقة الكهربائية. التفاعلات التي تحدث في هذا النوع من الخلايا هي تفاعلات أكسده واختزال و نلاحظ في الشكل (٨) سريان الإلكترونات من المصعد عبر السلك الخارجي إلى المهبط و عند استنفاد أحد مكونات أي من القطبين تعتبر الخلية ميتة أي أنها أُستهلكت.

٢. الخلية الإلكتروليتية Electrolytic cell:

و هي الخلية التي تحتاج إلى طاقة كهربائية من مصدر خارجي لحدوث التغير الكيميائي. ويمكن تحويل الخلية الجلفانية التي في الشكل (٨) إلى خلية إلكترولية و ذلك بتوصيل طرف التوصيل الموجب للبطارية (مصدر خارجي) لقطب الفضة و طرف التوصيل السالب لقطب النحاس. ونلاحظ في الشكل (٩) أدناه أن سريان الإلكترونات يكون في الاتجاه المعاكس و التفاعلات تتحول إلى غير تلقائية. النحاس (تفاعل اختزال) بينما الفضة (تفاعل أكسدة).



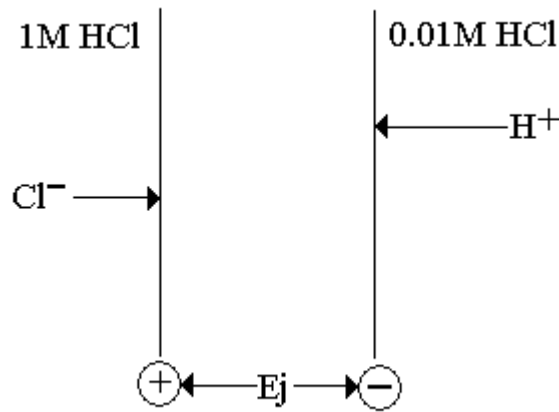
شكل (٩): خلية إلكترولية

القنطرة الملحية:

نلاحظ في الشكلين وجود هذه القنطرة و التي تستخدم لتوصيل نصفي الخلية وهي تحتوي على محلول مشبع من ملح إلكتروليتي مثل كلوريد البوتاسيوم (KCl) تكون سرعة إنتشار أيوناته السالبة و الموجبة متقاربة و ذلك لتفادي جهد اتصال السائل (Ej) Liquid Junction Potential.

جهد اتصال السائل:

ينشأ عند سطح التلامس بين محلولين مختلفين في تركيبهما الكيميائي و يعود هذا لاختلاف سرعة الأيونات و يمكن تفسير هذه الظاهرة بالرجوع للشكل (١٠) أدناه حيث نلاحظ وجود فرق جهد بسيط جداً (ملي فولت) و ذلك بسبب اختلاف سرعة أيونات H^+ و Cl^- .



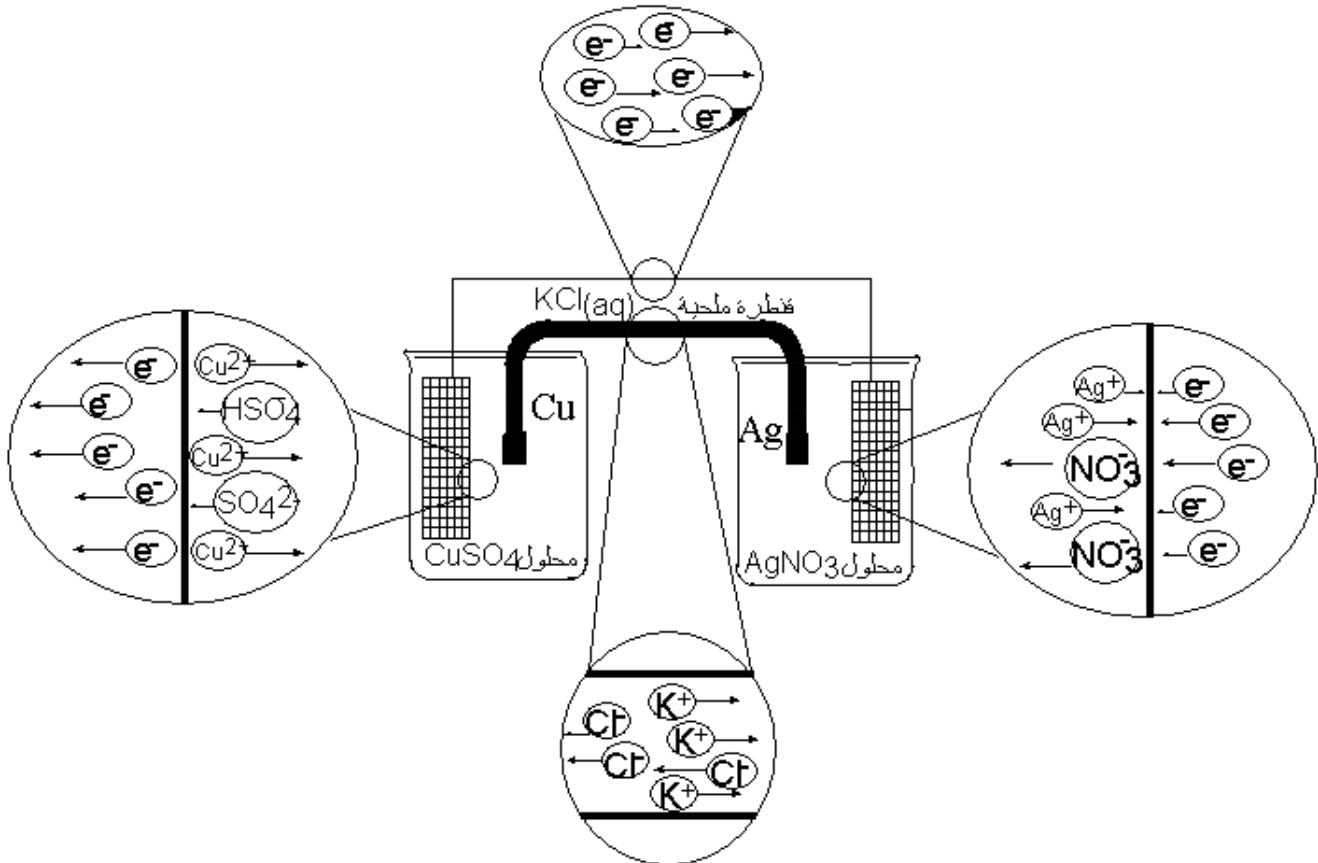
شكل (١٠): اختلاف سرعة الأيونات تسبب نشوء جهد صغير عند سطح التلامس

هذا الجهد يجب أن يكون في أقل قيمة ممكنة و ثابتة حتى لا تؤثر في قياسات جهد الخلية. لا توجد طريقة لإلغائها و لكن من الممكن تقليلها إلى أقل قيمة و ذلك باستخدام قنطرة ملحية سرعة أيوناتها متقاربة.

٢.٥ التيار في الخلايا الكهروكيميائية:

يتم نقل الكهرباء خلال الخلية الكهروكيميائية بواسطة ثلاث طرق (شكل ١١):

١. تحمل الإلكترونات الكهرباء داخل الأقطاب و كذلك خلال الموصل (السلك) الخارجي.
 ٢. تحمل الأيونات الموجبة و السالبة الكهرباء داخل الخلية (الأيونات الموجبة مثل Cu^{2+} ، Ag^+ تتجه بعيداً عن قطب النحاس بينما الأيونات السالبة مثل SO_4^{2-} ، HSO_4^- ، NO_3^- تتجه بعيداً عن قطب الفضة).
 ٣. التوصيل الأيوني للمحلول يزوج coupled بالتوصيل الإلكتروني في الأقطاب بواسطة تفاعل الاختزال على المهبط و تفاعل الأكسدة على المصعد.
- داخل القنطرة الملحية نجد أن أيونات Cl^- تهاجر نحو وعاء النحاس بينما أيونات K^+ تهاجر نحو وعاء الفضة.



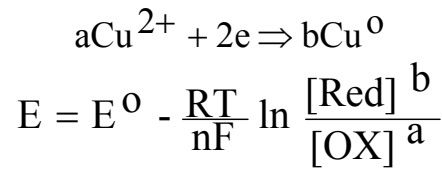
شكل () : التيار في الخلايا الكهروكيميائية.

٣.٥ جهد القطب:

جهد القطب يعبر عن:

ميل تفاعل ذلك القطب لكسب أو لفقد إلكترونات.

ويمكن حساب جهد القطب عن طريق استخدام معادلة نيرنست Nernst Equation:
و الذي يعبر عن اعتمادية الجهد على التركيز فمثلاً للتفاعل:



حيث أن:

E^0 = جهد القطب القياسي ، ثابت للقطب المعين (ويتم إيجاده بالمقارنة مع قطب الهيدروجين القياسي).

E = جهد القطب في التركيز المعين (متغير حسب تركيز الأيونات الداخلة في نصف التفاعل).

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

T = درجة الحرارة المطلقة و تساوي 298 K في درجة حرارة 25°C .

F = ثابت فراداي 96485 C .

\ln = اللوغاريتم الطبيعي $2.303 \log_{10}$

n = عدد مولات الإلكترونات التي تظهر في نصف التفاعل.

$[\text{Red}]$ = التركيز المولاري للشكل المختزل.

$[\text{OX}]$ = التركيز المولاري للشكل المؤكسد.

عند تعويض القيم العددية للثوابت المذكورة و تحويل اللوغاريتم الطبيعي إلى لوغاريتم للأساس

عشرة نحصل على:

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{OX}]^a}$$

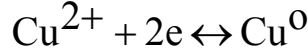
يجب ملاحظة:

أنه يتم التعويض عن تركيز المواد الصلبة و السوائل النقية بالوحدة أي،

$$[] = 1$$

أمثلة:

١. احسب جهد الاختزال (جهد القطب) للتفاعل النصفى التالي،



علماً بأن $E^0 = + 0.34 \text{ V}$

تركيز $\text{Cu}^{2+} = 0.1\text{M}$

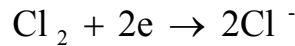
الحل:

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{OX}]^a}$$

$$E = 0.34 - \left(\frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.1}\right) = + 0.31 \text{ V}$$

هذا الحل ينطبق على جميع الكاتيونات.

٢. احسب جهد الاختزال (جهد القطب) للتفاعل النصفى الآتي:



علماً بأن:

$$E^0 = + 1.36 \text{ V}$$

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-2}\text{M}$$

الحل:

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{OX}]^a}$$

$$E = + 1.36 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(10^{-2})^2}{1}$$

$$E = 1.36 + (2 \times 0.0592)$$

$$\underline{E = + 1.48 \text{ V}}$$

هذا الحل ينطبق على جميع الأنيونات.

ملاحظات هامة:

العناصر الأقوى إختزالاً من الهيدروجين "عامل مختزل" تُعطي جهد إشارة سالب مثل

$$\text{anode} \text{ فهو } \text{Zn} = - 0.763$$

العناصر التي قوة إختزالها أقل من الهيدروجين "عامل مؤكسد" تُعطي جهد إشارة موجبة مثل

cathode مهبط $Cu = + 0.34$ ∴ فهو مهبط

الخلاصة: العناصر الأكثر إيجابية مهبط و العناصر الأقل إيجابية مصعد (أنظر الجدول ٢).

جهد الخلية:

لحساب جهد الخلية نقوم أولاً بحساب جهد المهبط E_c و جهد المصعد E_a باستخدام معادلة نيرنست

و من ثم نعوض في القانون التالي:

$$E_{cell} = E_c - E_a$$

الجدول (٢): السلسلة الكهروكيميائية

التفاعل	E^0 بالفولت عند درجة حرارة 25 C^0
$Cl_{2(g)} + 2e \leftrightarrow 2Cl^-$	+ 1.359
$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e \leftrightarrow 2H_2O$	+ 1.229
$Br_{2(aq)} + 2e \leftrightarrow 2Br^-$	+ 1.087
$Br_{2(l)} + 2e \leftrightarrow 2Br^-$	+ 1.065
$Ag^+ + e \leftrightarrow Ag_{(s)}$	+ 0.799
$Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$	+ 0.771
$I_3^- + 2e \leftrightarrow 3I^-$	+ 0.536
$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu_{(s)}$	+ 0.337
$UO_2^2 + 4H^+ + 2e \leftrightarrow U^{4+} + 2H_2O$	+ 0.334
$Hg_2Cl_{2(s)} + 2e \leftrightarrow 2Hg_{(l)} + 2Cl^-$	+ 0.268
$AgCl_{(s)} + e \leftrightarrow Ag_{(s)} + Cl^-$	+ 0.222
$Ag(S_2O_3)^{3-}_2 + e \leftrightarrow Ag_{(s)} + 2S_2O^{2-}_3$	+ 0.017
$2H^+ + 2e \leftrightarrow H_{2(g)}$	0.000
$AgI_{(s)} + e \leftrightarrow Ag_{(s)} + I^-$	- 0.151
$PbSO_{4(s)} + 2e \leftrightarrow Pb_{(s)} + SO^{2-}_4$	- 0.350
$Cd^{2+} + 2e \leftrightarrow Cd_{(s)}$	- 0.403
$Zn^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn_{(s)}$	- 0.763

٦. منحنيات معايرات الأكسدة والاختزال:

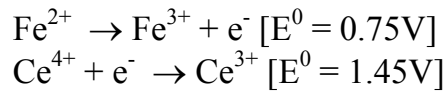
نأخذ مثلاً معايرة 100 مل من Fe^{2+} تركيزه ٠,١ مولار مع Ce^{4+} تركيزه ٠,١ مولار. أحجام السيريوم المضافة هي: ١٠، ٥٠، ٩٠، ٩٩، ٩٩,٩٩، ١٠٠,١، ١٠١، ١١٠، ١٩٠ (مل). لمناقشة ورسم هذا النوع من المنحنيات لابد من الرجوع لمعادلة نيرنست Nernst equation.

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

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

E = الجهد في التركيز المعين، E^0 = الجهد القياسي، R = ثابت الغاز $8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ، $[Ox]$ = تركيز الجزء المؤكسد، $[Red]$ = تركيز الجزء المختزل، F = ثابت فراداي (coulombs) 96485 C ، T = درجة الحرارة المطلقة (298)، \ln = اللوغاريتم الطبيعي $\log_{2.303}$ ، n = عدد الإلكترونات.

في هذا المثال:



في هذا المثال لدينا نظامين:

١. النظام $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0.0591}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

٧. النظام $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$

$$E_1 = E_2^0 + \frac{0.0591}{1} \log \left[\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \right]$$

لجهد E_1	حجم السيريوم الرباعي (مل)
$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 10/90, E_1 = 0.69$	10
$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 50/50, E_1 = 0.75$	50
$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 90/10, E_1 = 0.81$	90
$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 99/1, E_1 = 0.87$	99
$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 99.99/0.1, E_1 = 0.93$	99.99

عند نقطة النهاية:

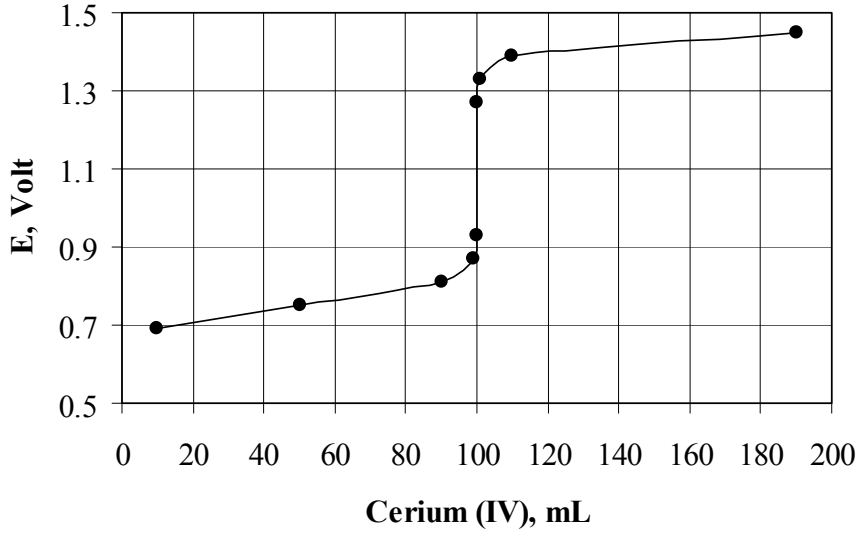
$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}] \text{ و } [Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$$

$$\frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = \frac{0.75 + 1.45}{2} = 1.10 \text{ V}$$

- عند إضافة Ce^{4+} من السحاحة بعد نقطة النهاية يرتفع $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$.

الجهد E_2	حجم السيريوم الرباعي (مل)
$[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}] = 0.1/100, E_2 = 1.27$	100.1
$[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}] = 1/100, E_2 = 1.33$	101
$[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}] = 10/100, E_2 = 1.39$	110
$[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}] = 90/100, E_2 = 1.45$	190

من نتائج الحسابات السابقة يمكن الحصول على رسم المنحنى التالي (الشكل ١):



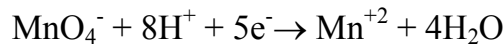
الشكل ١: العلاقة بين حجم Ce^{4+} المضاف و جهد المعايرة

٧. العوامل المؤكسدة وطبيعتها:

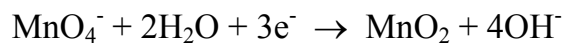
٧.١ برمنجنات البوتاسيوم Potassium permanganate:

برمنجنات البوتاسيوم هو عامل مؤكسد قوي و هو من أكثر العوامل المؤكسدة و المستخدمة في المختبرات لكنه في نفس الوقت لا يعتبر مادة قياسية أولية، و ذلك لأنها تحتوي على 2% من ثاني أكسيد المنجنيز كشوائب كما أنه يتحلل تدريجيا عند التخزين. لذا يجب تعييره Standardization بواسطة حمض الأوكساليك أو الحديد الثنائي Fe^{2+} . و يتم اختزال البرمنجنات إلى مكونات مختلفة حسب وسط التفاعل.

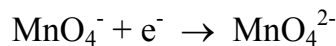
أ. في وسط حمضي:



ب. في وسط متعادل يميل قليلا للقاعدية:



ج. في وسط قاعدي قوي:

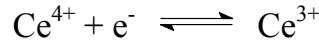


طريقة تحضير محلول برمنجنات البوتاسيوم:

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

٢.٧ السيريوم الرباعي (IV) Cerium:

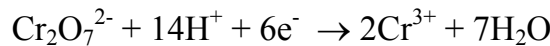
السيريوم الرباعي عامل مؤكسد قوي في وسط حمض الكبريتيك و يتم اختزاله حسب التفاعل التالي:



يمتاز عن البرمنجنات في أنه لا يؤكسد أيون الكلوريد و أن ناتج تفاعله كما في المعادلة أعلاه فقط بصرف النظر عن الرقم الهيدروجيني للمحلول. تطبيقات البرمنجنات و السيريوم متشابهة و بالذات في الوسط الحمضي ، حيث يستخدمان في معايرة U ، Ti ، W ، Mo ، V ، Fe ، H₂O₂ ، Sn و حمض الأوكساليك.

٣.٧ بيكرومات البوتاسيوم Potassium dichromate:

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



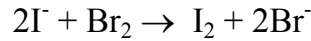
من تطبيقاته الهامة تقدير الحديد في وسط حمض الهيدروكلوريك.

٧ - ٤ برومات البوتاسيوم Potassium bromate:

تعتبر برومات البوتاسيوم $KBrO_3$ مادة قياسية أولية و لكنها غالبا ما تستخدم في المعايير غير المباشرة و يعتبر مصدراً مهماً للبروم Br_2 حسب التفاعل التالي:



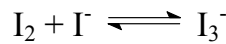
من التطبيقات الهامة لهذه المادة تحليل المواد العضوية التي تتفاعل مع البروم Br_2 ، حيث تضاف كمية زائدة من محلول قياسي من برومات البوتاسيوم لمحلول المادة المراد تحليلها و يضاف أيضا كمية زائدة من بروميد البوتاسيوم KBr ، و بعد تحويل الوسط إلى حمض يُترك المحلول لفترة زمنية حتى تمام تفاعل البروم مع المادة العضوية المراد تحليلها. لتقدير البروم الزائد بعد التفاعل يضاف إلى وسط التفاعل كمية زائدة من يوديد البوتاسيوم KI و يحدث التفاعل التالي:



اليود الناتج يتم تقديره بواسطة ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ حيث يكون تركيز اليود معادلا لتركيز البروم و الذي بدوره يعادل تركيز الحمض العضوي المراد تحليله.

٧ - ٥ اليود Iodine:

يعتبر اليود مادة أولية و يمكن تنقيته عند الضرورة بواسطة التسامي و لأن اليود شحيح الذوبان فيضاف إليه يوديد البوتاسيوم Potassium iodide, KI مما يساعد على ذوبانه مكونا أيون اليود الثلاثي I_3^- و يمكن استخدام اليود في المعايير بطريقتين و هما: الطرق المباشرة و غير المباشرة.

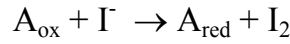


أ - الطرق المباشرة (Iodimetric methods) Direct methods:

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

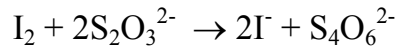
ب. الطرق غير المباشرة (Iodometric methods) Indirect methods:

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



علما بأن A يمثل المادة المراد تحليلها.

ثم يعاير اليود المتحرر مع ثيوكبريتات الصوديوم كما في التفاعل التالي:



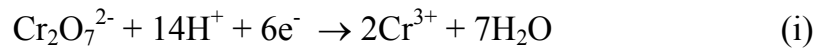
و من تطبيقات هذه الطريقة تقدير تركيز Cr^{3+} ، Cu^{2+} ، ClO^- ، Br_2 ، Cl_2 ، $Cr_2O_7^{2-}$.

مثال على طرق اليود غير المباشرة:

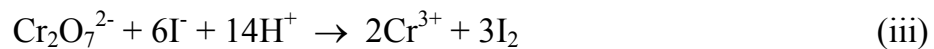
عينة وزنها 0.2 جم بها مادة الكروم Cr^{3+} تمت أكسدتها إلى البيكرومات $Cr_2O_7^{2-}$ ، ثم أضيف إليها كمية زائدة من يوديد البوتاسيوم KI ، اليود المتحرر (لتفاعل اليوديد I^- مع البيكرومات) تمت معايرته مع الثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}$ القياسي تركيزه 0.1 مولار فإن كان حجم الثيوكبريتات عند نقطة التكافؤ يساوي 22.15 مل ، احسب عدد مولات الكروم ثم احسب النسبة المئوية.

الحل:

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



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



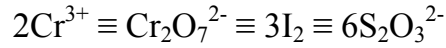
المعادلة رقم (iii) تمثل تفاعل البيكرومات مع يوديد البوتاسيوم KI قبل المعايرة. أما المعادلة التالية فتمثل تفاعل المعايرة:



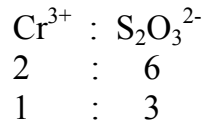
بجمع (iv) و (v) نحصل على:



نسب التفاعل قبل المعايرة و بعدها يكون كما يلي:



و عليه يكون:



لحساب عدد مولات الكروم نحسب أولا عدد مولات $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

$$\text{number of } \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ moles} = \frac{22.15}{1000} \times 0.1$$

$$\text{number of } \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ moles} = 2.215 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

ثانيا نحسب عدد مولات Cr^{3+} .

$$\text{number of } \text{Cr}^{3+} \text{ moles} = \frac{1}{3} \times \text{number of } \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ moles}$$

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

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

نحسب الآن النسبة المئوية للكروم:

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

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

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

٨. العوامل المختزلة وتطبيقاتها Reducing agents and their applications

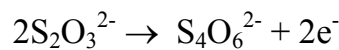
يجب ملاحظة أن معظم العوامل المختزلة تتفاعل مع الأوكسجين الجوي و تتم أكسدتها، أي أنها غير ثابتة. لذا لا تستخدم في التقدير المباشر للعوامل المؤكسدة بل تستخدم غالباً في طرق التقدير غير المباشرة و من هذه العوامل:

٨. ١ محاليل الحديد الثنائي (II) Iron

يتم تحضيره غالباً من كبريتات الحديد الثنائي الأمونية $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و لأن Fe^{2+} يتأكسد بسهولة بالأوكسجين في المحاليل المتعادلة لذا يتم تحضيره في وسط حمضي (0.5 مولار من حمض الكبريتيك) علماً بأن هذا يكون ثابتاً ربما ليوم واحد فقط. من تطبيقاته غير المباشرة، تقدير تركيز الكثير من المواد المؤكسدة مثل الكرومات، السيريوم، الألمنيوم و النترات، حيث تضاف كمية زائدة من Fe^{2+} القياسي للمادة المراد تقديرها ثم يتبعها معايرة ما زاد عن التفاعل مع كرومات البوتاسيوم مثلاً و من ثم يتم معرفة تركيز المادة.

٨. ٢ ثيوكبريتات البوتاسيوم Potassium thiosulfate

لا يعتبر ثيوكبريتات البوتاسيوم $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ من المواد القياسية الأولية بسبب (١) وجود ماء التبلور (٢) و لكونه يتحلل ببطء عند تخزينه. و تتم أكسدته إلى $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ بفعل العوامل المؤكسدة:



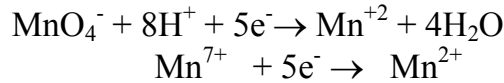
يتم استخدامه في الطرق غير المباشرة حيث يستخدم في معايرات المواد المؤكسدة التي يتحرر فيها اليود.

٩. أدلة معايرات الأكسدة والاختزال Redox titration indicators :

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

٩ - ١ الدليل الذاتي Self indicator :

برمنجنات البوتاسيوم $KMnO_4$ تمتاز بلونها البنفسجي الغامق و التي تتحول بفعل العوامل المختزلة مثل Fe^{2+} إلى Mn^{2+} عديم اللون حسب التفاعل التالي:



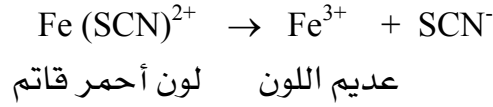
لذا عند استخدام برمنجنات البوتاسيوم كعامل مؤكسد في معايرات الأكسدة و الاختزال لا نحتاج إلى دليل خارجي بل نستخدم الخاصية المذكورة أعلاه كدليل ذاتي. فعند إضافة البرمنجنات (من السحاحة) إلى محلول المادة المختزلة مثل Fe^{2+} (في الدورق) في وسط حمضي فإن المحلول سيظل عديم اللون و ذلك لتحويل Mn^{7+} في MnO_4^- إلى Mn^{2+} حسب التفاعل أعلاه و لكن عند نقطة النهاية (اختفاء Fe^{2+} و تحويله إلى Fe^{3+}) فإن أول قطرة زائدة من MnO_4^- سوف تحول لون المحلول إلى لون MnO_4^- البنفسجي دالا على نهاية المعايرة.

٩ - ٢ الأدلة النوعية Specific indicators :

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

و من الأمثلة الأخرى أيون الثيوسيانات SCN^- . فمثلا في معايرة الحديد الثلاثي Fe^{3+} (في الدورق) مع محلول التيتانيوم Ti^{3+} (في السحاحة) نشاهد اختفاء لون الدليل الأحمر القاتم المعقد للحديد الثلاثي مع الدليل

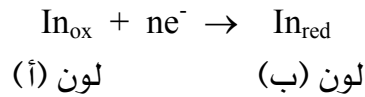
$Fe(SCN)^{2-}$ عند نقطة النهاية و ذلك بسبب أن أول قطرة زائدة من Ti^{3+} بعد نقطة التكافؤ تتفاعل مع Fe^{3+} المرتبط بـ SCN^- لذا يتفكك معقد الدليل مع Fe^{3+} حسب التفاعل التالي:



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

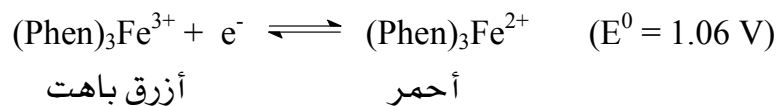
٩-٣ أدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية True oxidation-reduction indicators:

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



من أهم أنواع هذه الأدلة ، دليل معقد 10,1 فنانثرولين الحديد (II) و يسمى اختصارا بـ فروين و يعطى الرمز $(Phen)_3Fe^{2+}$.

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



و لغرض اختيار أدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية لآبد من توفر شرطين و هما (١) معرفة جهد قطب الدليل القياسي و (٢) معرفة جهد تفاعل المعايرة E. فمثلا في معايرة الحديد الثنائي Fe^{2+} مع السيريوم الرباعي Ce^{4+} نجد أن جهد الخلية (المعايرة) عند نقطة التكافؤ يساوي 1.10 V ، و من الجدول (٣) نجد أن الدليل المناسب لهذه المعايرة هو دليل معقد 10,1 فنانثرولين الحديد (II) (فروين).

الجدول (٣) : أمثلة لأدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية

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

الفصل السادس :

التحليل الوزني

١. مقدمة :

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

٢. خطوات التحليل الوزني :

يمكن تلخيص خطوات التحليل الوزني كما يلي :

٢. ١ إذابة العينة Sample dissolution :

- تجفف العينة لمدة ساعتين على الأقل عند درجة حرارة 100 - 120 درجة مئوية.
- تحسب تغيرات الوزن مثل فقدان الماء أو بعض المكونات المتطايرة.
- تذاب العينة في المذيب المناسب.

٢. ٢ المعالجة الأولية للمحلول :

أثناء هذه الخطوة تختار الظروف المناسبة لعملية الترسيب، مثلا :

١. الرقم الهيدروجيني.
٢. حجم المحلول.
٣. درجة الحرارة التي تقلل من ذوبانية الراسب.
٤. فصل المتدخلات.

٢ - ٣ الترسيب Precipitation:

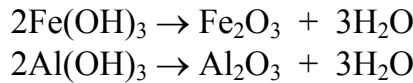
الترسيب هو عزل المكون المطلوب تقديره عن بقية المكونات الموجودة في المحلول و ذلك عن طريق تكوين راسب.

٢ - ٤ التجفيف Drying أو الحرق Ignition:

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

مثال:

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



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

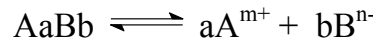
٣. صفات الرواسب في طرق التحليل الوزني:

١. يجب أن تكون قابلية ذوبان الراسب قليلة جدا (راسب شحيح الذوبان).
٢. يجب أن تكون بلورات الراسب ذات حجم مناسب، بحيث يمكن ترشيحها و لكن يجب أن لا تكون صغيرة جدا بحيث يمكن أن تمر عبر ثغرات بوتقة الترشيح.
٣. يجب أن يبقى الراسب مستقرا.

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

٤. قاعدة حاصل الإذابة Solubility Product Rule :

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



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

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

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

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

$[AaBb]$

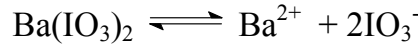
المعادلة (2) تصبح:

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

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

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

مثال: طبق قاعدة حاصل الإذابة على الآتي:



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

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}] \times [\text{IO}_3^-]^2$$

مثال:

احسب الذوبانية S لمركب كلوريد الفضة AgCl علماً بأن ثابت حاصل الإذابة لـ AgCl يساوي: $K_{sp} = 1.02 \times 10^{-10}$

الحل: نفترض أن الذوبانية $\text{Cl}^- = S$ و $\text{Ag}^+ = S$

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

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

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

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

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

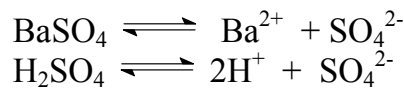
٥. العوامل التي تؤدي إلى ذوبانية المواد المترسبة:

٥-١ درجة الحرارة:

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

٥-٢ تأثير الأيون المشترك:

نفترض أننا أضفنا H_2SO_4 إلى BaSO_4 في محلوله المشبع.



الأيون المشترك في هذا المثال هو أيون الكبريتات SO_4^{2-} و الذي يتفاعل مع Ba^{2+} ليعطي كبريتات الباريوم غير المتفكك و لهذا يقلل الأيون المشترك من ذوبانية المادة المترسبة (كبريتات الباريوم).

٣.٥ حجم الجسيمات:

كلما كانت الجسيمات صغيرة الحجم كلما كانت الذوبانية عالية.

٤.٥ إضافة المواد العضوية المذيبة القابلة للامتزاج:

مثال الإيثانول و الميثانول: تقلل هذه المذيبات من ذوبانية المادة المترسبة الغير عضوية و السبب في ذلك هو أن المذيبات العضوية لها قطبية أقل من قطبية الماء.

٦. حسابات التحليل الوزني:

يمكن إيجاد كمية المادة المجهولة سواء كانت عنصرا أو مركبا أو أيونا عن طريق حساب كمية المادة من وزن الراسب و المعامل الوزني Gravimetric factor.

٦.١ المعامل الوزني Gravimetric factor:

يحسب المعامل الوزني (GF) Gravimetric factor كما يلي:

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

علما بأن:

MW : الوزن الجزيئي.

analyte : المادة المراد تقديرها.

Weighed substance : المادة الموزونة.

a : عدد مولات المادة المراد تقديرها.

b : عدد مولات المادة الموزونة.

يوضح الجدول (٤) كيفية حساب المعامل الوزني لبعض الأمثلة.

الجدول (٤): أمثلة عن كيفية حساب المعامل الوزني

المعامل الوزني	المادة الموزونة	المادة المراد تقديرها
$\frac{\text{Cl}^-}{\text{AgCl}}$	AgCl	Cl ⁻
$\frac{2 \times \text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	Fe ₂ O ₃	Fe ³⁺
$\frac{5 \times \text{HgO}}{\text{Hg}_5(\text{IO}_6)_2}$	Hg ₅ (IO ₆) ₂	HgO

٢.٦ تقدير كمية المادة المراد تقديرها:

تحسب كمية المادة المراد تقديرها كالآتي:

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

٣.٦ طريقة حساب النسبة المئوية للمادة المراد تقديرها:

تحسب النسبة المئوية للمادة المراد تقديرها كالآتي:

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

مثال:

احسب وزن أيون الكلوريد في 0.204 جرام من راسب كلوريد الفضة (AgCl) علما بأن الوزن الجزيئي لـ AgCl يساوي 143.3 و الوزن الذري لـ Cl يساوي 35.5 و وزن العينة يساوي 0.5 جرام ثم أحسب النسبة المئوية للكلوريد في العينة.

الحل:

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

$$GF = 0.2478$$

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

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

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

امتحان ذاتي رقم ١ (الفصل الأول)

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

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

امتحان ذاتي رقم ٢ (الفصل الثاني)

أجب على الأسئلة التالية.

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

امتحان ذاتي رقم ٣ (الفصل الثالث)

أجب على الأسئلة التالية:

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

امتحان ذاتي رقم ٤ (الفصل الرابع)

أجب على الأسئلة التالية:

١. املأ الفراغات فيما يلي:

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

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

٣. أجب على الآتي:

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

ب. اكتب معادلة تفاعل المعايرة.

ج. اكتب معادلة تفاعل الدليل.

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

امتحان ذاتي رقم ٥ (الفصل الخامس)

أجب على الأسئلة التالية:

١. فرق بين الأكسدة الاختزال.

٢. فرق بين العامل المؤكسد و العامل المختزل.

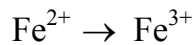
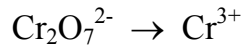
٣. احسب عدد الأكسدة لكل عنصر فيما يلي:

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

٤. وضح نوع التغيرات التالية أكسدة أم اختزال:

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

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



٦. أجب على ما يلي:

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

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

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

امتحان ذاتي رقم ٦ (الفصل السادس)

أجب على الأسئلة التالية :

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

إجابة الامتحان الذاتي رقم ١

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

إجابة الامتحان الذاتي رقم ٢

١. متطلبات المعايرة:

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

٢. أنواع معايرات التحليل الحجمي هي:

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

٣. نقطة النهاية هي النقطة التي يظهر عندها تغير مرئي في المحلول أما نقطة التكافؤ هي اللحظة التي يكون عندها التفاعل كاملاً و اتحادياً Stoichiometric بين الكاشف و المجهول.
٤. للتقليل من نسبة الخطأ عند الوزن.
٥. 0.06 مولار.

إجابة الامتحان الذاتي رقم ٣

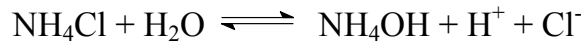
١. عند 0 مل من NaOH ، pH = 1.00 .

عند 5 مل من NaOH ، pH = 1.09 .

عند 50 مل من NaOH ، pH = 7.00 .

عند 55 مل من NaOH ، pH = 11.68 .

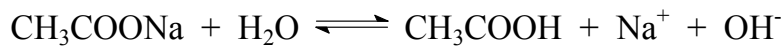
٢. أ. في معايرة حمض قوي بقاعدة ضعيفة يكون وسط المعايرة عند نقطة التكافؤ حمضي وذلك لتكون ملح كلوريد الأمونيوم NH_4Cl الذي يتفكك في الماء و ينتج عن ذلك ارتفاع في تركيز H^+ كما هو موضح في المعادلة التالية:



و الدليل المناسب هو دليل الميثيل البرتقالي.

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

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



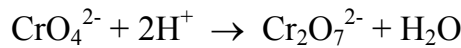
و من هذه المعادلة نستنتج أن نقطة التكافؤ ستقع في الجزء القاعدي. و الدليل المناسب هنا هو الفينولفتالين.

إجابة الامتحان الذاتي رقم ٤

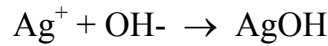
١. (أ). الكرومات ، (ب). الفضة ، (ج). الفضة ، (د). الكلوريد ، (هـ). البروميدي ، (و). نترات الفضة.

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

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

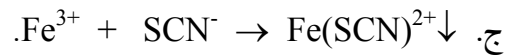
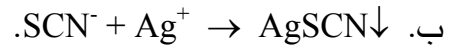


ب. و إذا كان المحلول قاعديا نجد أن أيونات الفضة تترسب على هيئة هيدروكسيد الفضة. وهذا بالطبع يؤثر على أداء المحلول المعايير و يعطي نتائج سلبية. و يمكن إضافة كربونات الكالسيوم للحفاظ على الرقم الهيدروجيني.



٣.

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



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

- يضاف محلول نترات الفضة القياسي من السحاحة على محلول الكلوريد مثلا في دورق المعايرة والذي يحتوي أيضا على أنيون الدليل In^- .

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

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

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

إجابة الامتحان الذاتي رقم ٥

١. الأكسدة هي عملية فقدان العنصر إلكترونًا أو أكثر أما الاختزال فهي عملية اكتساب العنصر إلكترونًا أو أكثر.
٢. العامل المؤكسد يكسب إلكترونات أما العامل المختزل يفقد إلكترونات.
٣. (أ) $Cl = -1$ ، $Fe = +3$ ، (ب) $K = +1$ ، $O = -2$ ، $N = +5$ ، (ج) $O = -2$ ، $Fe = +3$ ، $S = +6$ ، (د) $O = -2$ ، $Cr = +6$ ، (هـ) $O = -1$ ، $H = +1$.
٤. (أ) أكسدة ، (ب) أكسدة ، (ج) اختزال ، (د) اختزال.
٥. $Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + \rightarrow 2Cr^{3+} 7H_2O + 6Fe^{3+}$.
٦. (أ) برمنجنات البوتاسيوم ، (ب) النشا ، (ج) في معايرات اليود غير المباشرة يضاف زيادة من محلول يوديد البوتاسيوم KI إلى المادة المراد تحليلها في وسط حمضي ، ثم يعاير اليود المتحرر بواسطة محلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم.

إجابة الامتحان الذاتي رقم ٦

١. (أ) إذابة العينة ، (ب) المعالجة الأولية للمحلول ، (ج) الترسيب ، (د) التجفيف أو الحرق.
٢. ١. يجب أن تكون قابلية ذوبان الراسب قليلة جدا (راسب شحيح الذوبان).
٢. يجب أن تكون بلورات الراسب ذات حجم مناسب ، بحيث يمكن ترسيبها و لكن يجب أن لا تكون صغيرة جدا بحيث يمكن أن تمر عبر ثغرات بوتقة الترشيح (Filter).
٣. يجب أن يبقى الراسب مستقرا عند درجة حرارة المعايرة.
٤. يجب أن يكون العامل المرسل المستخدم خاصا إذ يعمل على ترسيب المادة المراد ترسيبها فقط.
٣. $S = 7.8 \times 10^{-5}$ مولار.
٤. وزن الحديد = 0.07735 جرام ، النسبة المئوية للحديد = 38.49 % .