

التحليل الحجمي :

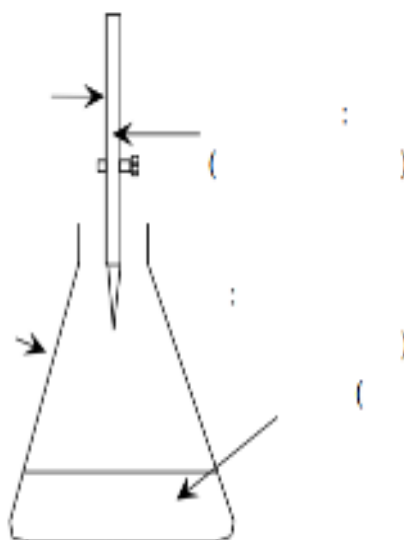
الفصل الأول: مدخل إلى التحليل الحجمي
 Volumetric Analysis - An Introduction

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 دورق المعايرة دئيلا علي نهاية التفاعل بين الكاشف و المجهول ويستعمل الدليل لتحديد نقطة النهاية. وهناك عدة طرق منها:

١. تغير أحد ألوان المتفاعلين (دليل ذاتي).

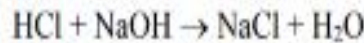
٢. استخدام دليل كيميائي يتغير لونه عند نقطة النهاية.

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

٢. ٢. نقطة التكافؤ Equivalence point:

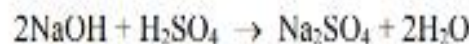
تُعرف نقطة التكافؤ بأنها اللحظة التي يكون عندها التفاعل كاملا و اتحاديا Stoichiometric بين الكاشف و المجهول.

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



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

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



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

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 علي لحظة انتهاء التفاعل (نقطة النهاية).
٤. عدم ظهور تفاعلات جانبية.
٥. يجب أن يكون التفاعل كيميا بحيث يكون توازن التفاعل متجهاً باتجاه أقصى اليمين:



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 قاسية 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 كيمياً 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 يورات الصوديوم (البوراكن) 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 يلجأ إلى تحضير محلول ذي تركيز تقريبي باستخدام مادة غير أولية لمركب الكاشف (مادة ثانوية) ومن ثم يتم إيجاد التركيز الحقيقي لذلك المحلول عن طريق معايرته بواسطة محلول قياسي أولي و تسمى هذه العملية بالتقييم 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 رئيسيين: (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. وعليه يمكن تقسيم طرق التحليل الحجمي إلى أربعة أقسام:

١. معايرات الأحماض والقواعد Acid-base titrations.

٢. معايرات الترسيب Precipitation titrations.

٣. المعايرات التي تتضمن تكوين مركب معقد Complexometric titrations.

٤. 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 . $Na = 23, C = 12, O = 16$.

$$MW_{Na_2CO_3} = (2 \times 23) + 12 + (3 \times 16)$$

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

ب. عدد المولات Number of moles

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

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

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

ج. المولارية

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

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

مثال: تم ذوبان ٥٢ جرام من كربونات الصوديوم في ٥ لترات. أحسب التركيز المولاري لهذا المحلول.

أولاً: نحسب عدد مولات كربونات الصوديوم المتأينة:

$$\text{عدد المولات} = 52/106 = 0,5 \text{ مول}$$

ثانياً نُسحب 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 معلوماً و كذلك تركيز المحلول القياسي ، لذا يمكن إيجاد تركيز المجهول من القانون التالي آخذين في الاعتبار نسب التفاعل (عدد المولات) من المعادلة الموزونة:

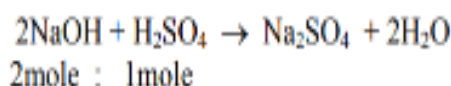
$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

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 الثاني: معايرات الأحماض والقواعد (معايرات التعادل)

Acid-Base Titrations (Neutralization Titrations)

١. مقدمة:

معايرات التعادل و التي تدعى أيضا معايرات الأحماض والقواعد هي تلك المعايرات 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 المعايرات بطريقتين:

أ. استخدام دليل كيميائي (ميشل برتقالي، مثلا) حساس للتغير في الرقم الهيدروجيني pH.

ب. 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.



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



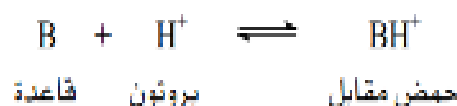
٢.٢ تعريف برونشتد و لوري Bronsted-Lowry definition:

كما رأى كل من برونشتد و لوري Bronsted and Lowry كل على انفراد تعريف الحمض و القاعدة كالاتي:

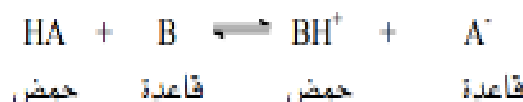
- الحمض هي مادة لديها القدرة على منح بروتونات H^+ .



- القاعدة هي المادة التي تستقبل البروتونات.



ويصبح التفاعل الكلي لقاعدة وحمض كالاتي:



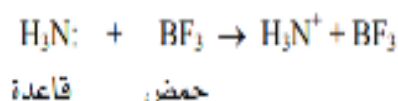
٢.٢ تعريف لويس Lewis definition:

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

. 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:



٢. 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.

أولاً نحسب عدد مليمولات حمض الهيدروكلوريك المتفاعلة Reacted HCl millimoles علماً بأن نسبة التفاعل بين الحمض و القاعدة هي 1:1.

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

. ثانياً نحسب عدد مليمولات HCl قبل بدء المعايرة.

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

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

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

. تركيز HCl بالمولارية يساوي:

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

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

. أخيراً نحسب pH:

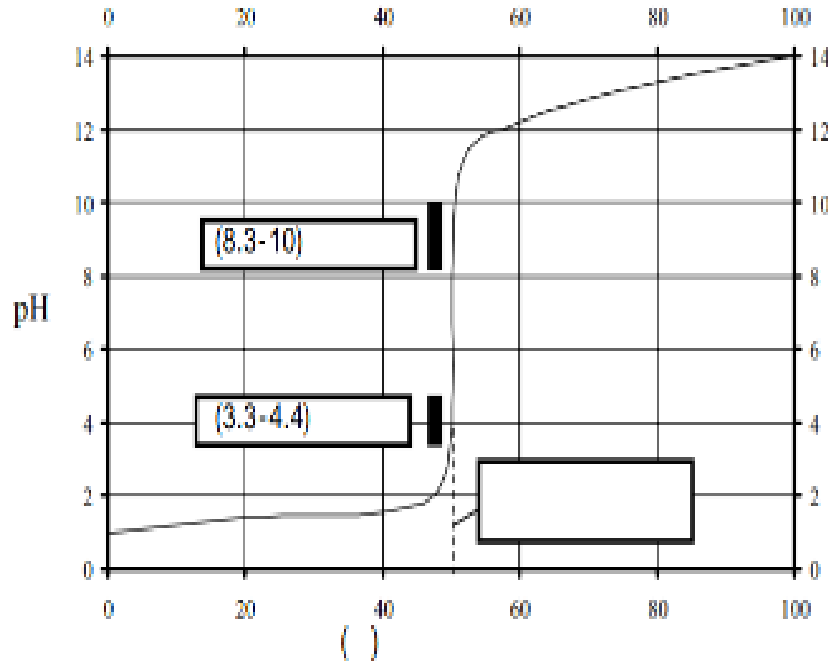
$$\text{pH} = -\log(0.043)$$

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

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

وهكذا و بحسابات مماثلة يمكن الحصول على قيم الرقم الهيدروجيني pH لكل أحجام المحاليل

المضافة من NaOH و الحصول على المنحنى التالي (الشكل ١):



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

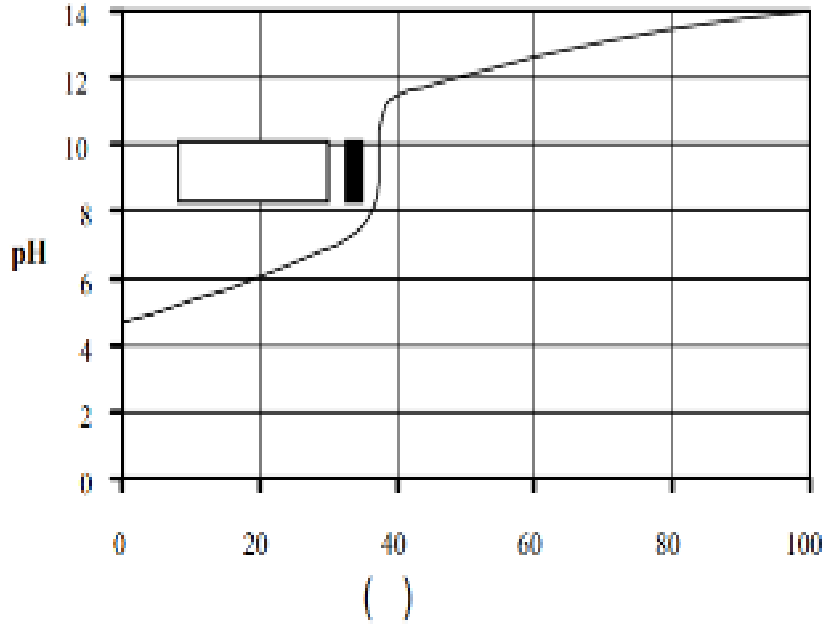
نلاحظ أن ارتفاع الرقم الهيدروجيني بطيء في بداية المعايرة ثم يرتفع فجأة بسرعة عند قرب نقطة التكافؤ Equivalence point أي النقطة التي يستهلك عندها كل حمض الهيدروكلوريك. في هذه المعايرة يمكن استعمال معظم أدلة الأحماض والقواعد للكشف عن نقطة النهاية لأن قيمة الرقم الهيدروجيني عند التعادل تتراوح ما بين 3.3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

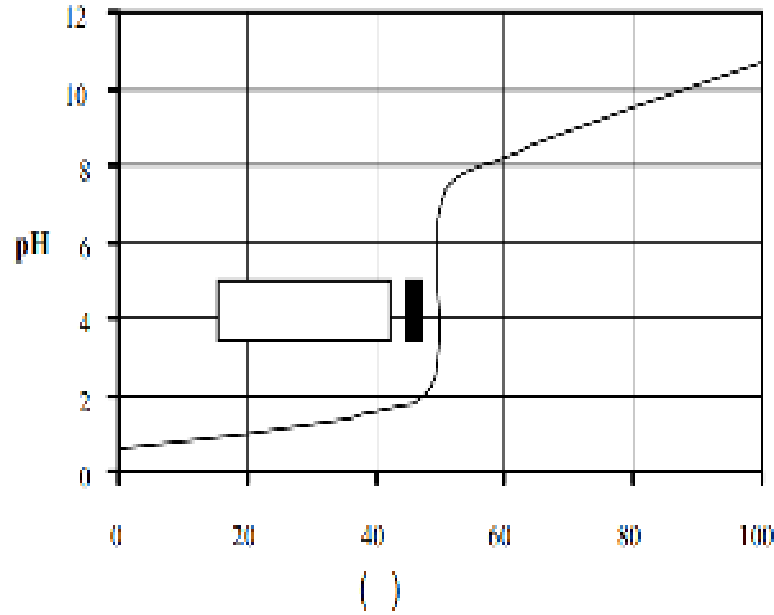


و من هذه المعادلة نستنتج أن نقطة التكافؤ ستقع في الجزء القاعدي كما يظهر من المنحنى فإن التغير في الرقم الهيدروجيني يمتد من 7.7 إلى 10.7 (محلول قاعدي) و نلاحظ كذلك أن دليل الفينولفثالين هو الدليل المناسب بينما لا يصلح المثل البرتقالي لأنه خارج عن مدى المنحنى.

٥. معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة:

مثال: معايرة هيدروكسيد الأمونيوم بواسطة حمض الهيدروكلوريك (الشكل ٢).





الشكل ٣: منحنى معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة

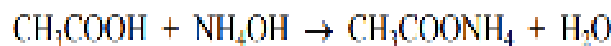
يظهر واضحاً من المنحنى أن نقطة التكافؤ تقع في الجزء الحمضي وذلك لتكون ملح كلوريد الأمونيوم NH_4Cl الذي يتفكك في الماء كما يلي و ينتج عن ذلك ارتفاع في تركيز H^+ كما هو موضح في المعادلة الآتية:

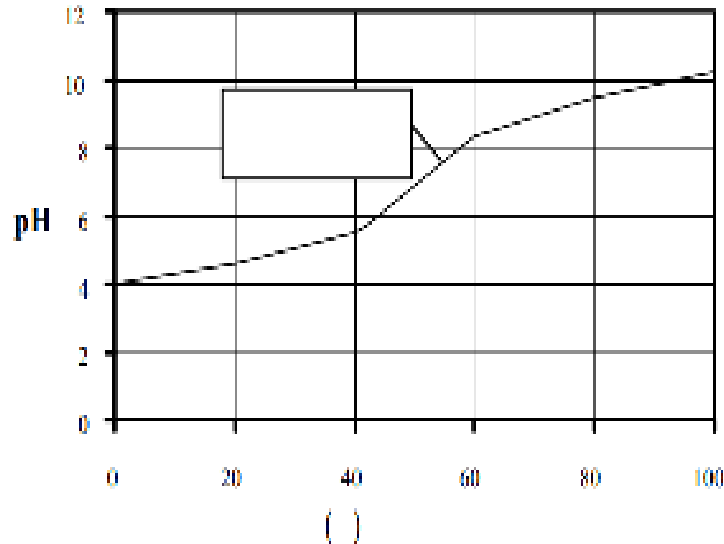


في هذه الحالة نلاحظ أن دليل المثيل البرقنالي هو الدليل المناسب ولا يمكن استخدام دليل الفينولفثالين لأنه خارج مدى المنحنى.

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 وذلك 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 أن k_1 و k_2 هي ثوابت الاتزان للتفاعل الطردي و التفاعل العكسي على التوالي و الأوقاس المربعة تعبر عن التركيز المولاري للمواد المتفاعلة.

حسب القانون عند الاتزان الكيميائي $v_1 = v_2$:

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

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

بما أن k_1 و k_2 ثابتان فتتوصل 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.

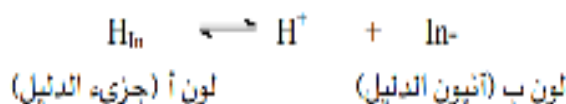
و عليه يمكن التعبير على الاتزان الكيميائي في هذا المثال كالآتي:

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

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.

٢.٧ تفسير عمل أدلة التبادل:

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



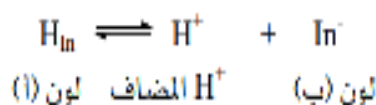
وكأي حامض ضعيف يمكن كتابة ثابت الاتزان كالتالي:

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

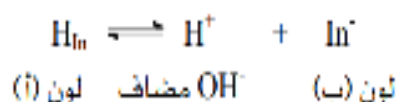
هذا الاتزان يتأثر بأقل الكميات من أيونات H^+ و OH^- .

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).



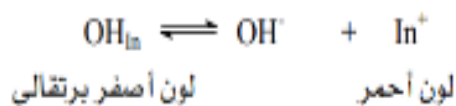
. عند إضافة OH^- يتفاعل هذا الأخير مع H^+ لذا يندفع التفاعل نحو اليمين فيقل تركيز H_{In} وكذلك اللون الخاص به وعليه يكون اللون السائد هو اللون (ب).



مثال: وضع كيف يصبح لون محلول ما عندما يضاف إليه دليل الميثيل البرتقالي في وسط قاعدي و في وسط حمضي ، 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.

٢.٧ - 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 حمضي | 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 الثالث: معايرات الترسيب

Precipitation Titrations

١. مقدمة:

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



راسب

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.

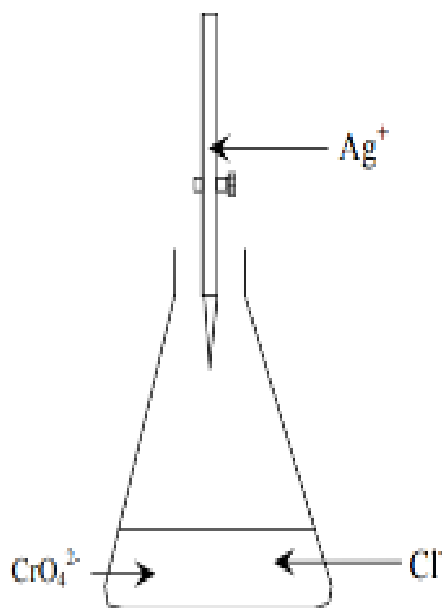
٢. المعايرات التي تتضمن الفضة:

يوجد ثلاث طرق للمعايرة يستعمل فيها أيونات الفضة. هذه الطرق هي: طريقة موهر Mohr's

method : طريقة فولهارد Volhard's method 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 التكافؤ و يكون راسبا أحمر مع أول قطرة زائدة من الفضة. و تصلح هذه الطريقة لمعايرة أيونات الكلوريد و البروميدي بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة (الشكل ١).



الشكل ١ : طريقة موهر Mohr's method.

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



. عند نقطة التكافؤ، أي بعد ترسيب كل أيونات الكلوريد من المحلول فإن أول قطرة زائدة من أيونات الفضة سوف ترسب أيونات الكرومات (الدليل) على هيئة كرومات الفضة (راسب احمر) والتي تدل على نقطة النهاية علماً بأن المعادلة رقم (١) تمثل تفاعل المعايرة و المعادلة رقم (2) تمثل تفاعل الدليل.



ملاحظات هامة عن طريقة موهر:

يجب إنجاز هذه الطريقة في رقم هيدروجيني 7-8 و ذلك للأسباب التالية:

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



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

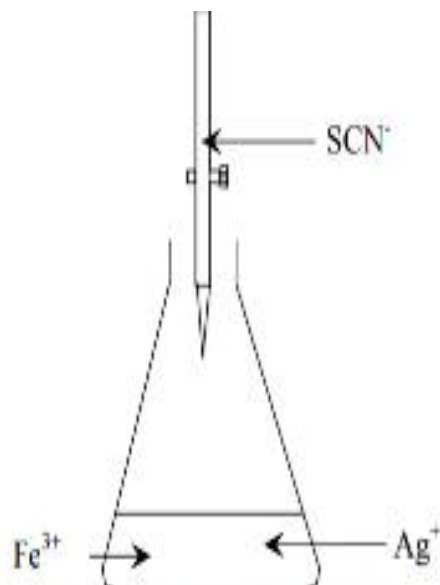


٢.٢ طريقة فولهارد Volhard's method:

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

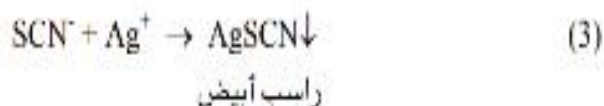
١.٢.٢ الطريقة المباشرة:

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

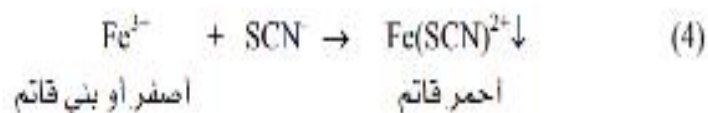


الشكل ٢: طريقة فولهارد المباشرة لتقدير الفضة بواسطة محلول قياسي من الثيوسيانات.

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



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



علما بأن المعادلة رقم (3) تمثل تفاعل المعايرة و المعادلة رقم (4) تمثل تفاعل الدليل.

٢.٢.٢ الطريقة الغير مباشرة:

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



و هذا التفاعل يمثل التفاعل الأول في المعايرة..

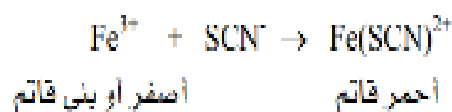
الكمية الزائدة من التفاعل أعلاه تعبر بمعايرة خلفية Back titration من أيون الثيوسيانات القياسي.

.تفاعل المعايرة الخلفية:



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

الثلاثي (الدليل) حسب التفاعل التالي:



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

و يمكن معرفة حسابات المعايرة الخلفية من المثال التالي:

مثال ١: تم تحليل عينة لتقدير الكلوريد بطريقة فولهارد ، حيث أضيف ٤٠ مل من نترات الفضة (كمية زائدة) بتركيز 0.1234 مولار إلى محلول العينة ثم تمت معايرة نترات الفضة الفائضة باستخدام الثيوسيانات (معايرة خلفية) و كان حجم الثيوسيانات عند نقطة التكافؤ 12.2 مل علما بأن مولارية Molarity الثيوسيانات تساوي 0.0930 مولار. احسب عدد مليمولات Millimoles 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 مليمولات المادة A الذي تم تفاعلها مع المادة B يمكن حسابه كالتالي:

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

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

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

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

يحسب عدد مليمولات نترات الفضة المتفاعل مع الكلوريد كالتالي:

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

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

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

عدد ملمولات الكلوريد:

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

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

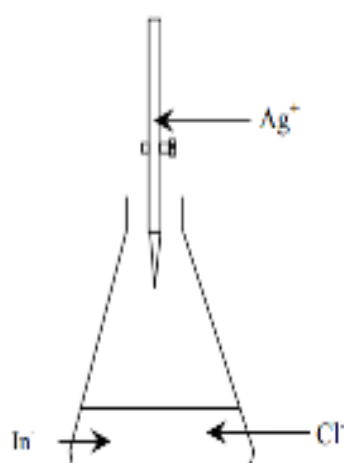
النسبة المئوية للكلوريد:

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

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

٢.٢ طريقة فاجان Fajan's method:

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

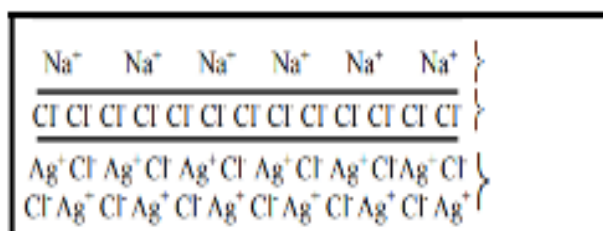


الشكل ٣: طريقة فاجان لتقدير الكلوريد بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة



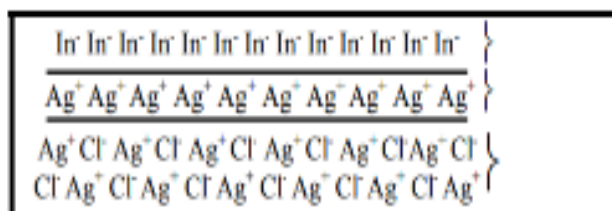
يضاف محلول نترات الفضة القياسي من السحاحة على محلول الكلوريد مثلاً في دورق المعايرة الذي يحتوي أيضا على أيون الدليل In^- .

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



الشكل ٤: ترتيب الطبقات قبل نقطة التكافؤ

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



الشكل ٥: امتزاز الدليل على سطح الراسب بعد نقطة التكافؤ

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

الفصل الرابع : معايرات الأكسدة والاختزال

Reduction-Oxidation Titrations

١. مقدمة :

في معايرات الأكسدة و الاختزال 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 المعايرات مستخدماً الأداة المرئية أو جهاز قياس الجهد بفرض معرفة نقطة النهاية. لمعايرات الأكسدة و الاختزال تطبيقات مفيدة و متعددة.

في هذا الفصل سيعطى للطالب ، أولاً ، مراجعة للمفاهيم التالية: (أ) تعريف الأكسدة و الاختزال، (ب) العامل المؤكسد و العامل المختزل، (ج) عدد الأكسدة، (د) طريقة وزن المعادلات التصفية 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 معايرات الأكسدة و الاختزال.

٢. تعريف الأكسدة و الاختزال 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.

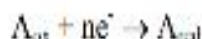
مثال:



٣. العامل المؤكسد والعامل المختزل Oxidizing and reducing agents:

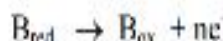
٣.١ العامل المؤكسد Oxidizing agent:

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 تتبع القواعد التالية:

أ. عدد الأكسدة للعناصر النقية على أي حال كانت هو دائماً يساوي صفراً مثال ذلك Cl_2 , Ar, Pt, و S_8 .
ب. عدد الأكسدة لعنصر الأوكسيجين في جميع مركباته يساوي (-2) ماعداً في 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 في مركباته مع الفلزات فهو (-1).

أمثلة ل (+1): H_2S , NH_3

أمثلة ل (-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.

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

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

$$x = +7$$

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

الحل:

نفترض $x =$ عدد الأكسدة لـ Cr.

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

$$2x - 14 = -2$$

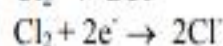
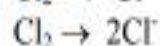
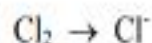
$$2x = -2 + 14$$

$$2x = +12$$

$$x = +6$$

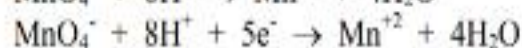
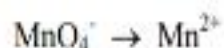
٥. المعادلات النصفية Half-equations:

٥. ١ أمثلة لمعادلات نصفية:



٥. ٢. في وسط حمضي:

- أيون البرمنجنات (MnO_4^-) Permanganate ion:



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



٢.٥ استخدام المعادلات التصفية 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:



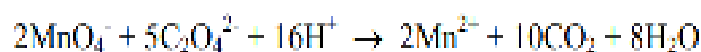
الحل:



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:



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). مناقشة ورسم هذا النوع من المنحنيات لأبد من الرجوع لمعادلة نيرنست (Nernst equation).

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

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

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 فـراداي (96485 C (coulombs) ، T = درجة الحرارة المطلقة (298) ، $\ln =$ اللوغاريتم الطبيعي $\log_{2.303} =$ ، n = عدد الإلكترونات.

في هذا المثال:



في هذا المثال لدينا نظامين:



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

٣. 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:

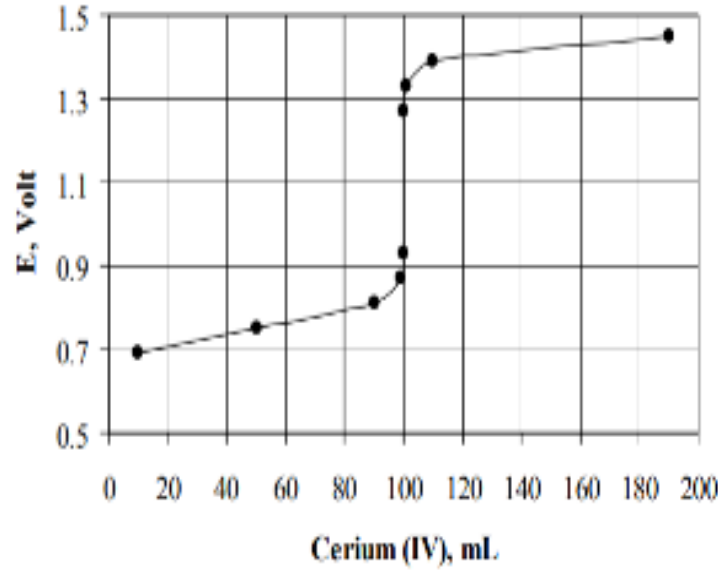


$$\frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = \frac{0.75 + 1.45}{2} = 1.10 \text{ V}$$

- 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):



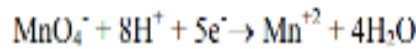
الشكل ١: العلاقة بين حجم Ce^{4+} المضاف و جهد المعايرة

٧. العوامل المؤكسدة و طبيعتها:

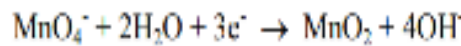
٧.١ برمنجنات البوتاسيوم Potassium permanganate:

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، وذلك لأنها تحتوي على 2% من ثاني أكسيد المنجنيز كشوائب كما أنه يتحلل تدريجياً عند التخزين. لذا يجب تعييره Standardization بواسطة حمض الأوكساليك أو الحديد الثنائي Fe^{2+} . و يتم اختزال البرمنجنات إلى مكونات مختلفة حسب وسط التفاعل.

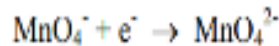
أ. في وسط حمضي:



ب. في وسط متعادل يميل قليلاً 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 يرشح خلال صوف زجاجي أو بوقنة زجاجية ملبدة لإزالة الشوائب (لا يتم ترشيحه خلال ورق الترشيح لأنه يقوم باختزال البرمنجنات).
٤. يجمع الرشيق في وعاء تم غسله مسبقاً 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 مولارته الحقيقية (مادة قياسية ثانوية) باستخدام حمض الأوكساليك أو الحديد الثنائي.

٢.٧ السيريوم الرباعي (IV) Cerium (IV):

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 , Mo, W , V , Fe , H₂O₂ , Sn و حمض الأوكساليك.

٢.٧ بيكرومات البوتاسيوم Potassium dichromate:

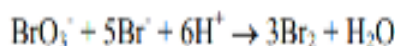
قوة أكسدة بيكرومات البوتاسيوم K₂Cr₂O₇ أقل من البرمنجنات و لكنها تعتبر مادة قياسية أولية و تستخدم في وسط حمضي (حمض كبريتيك مخفف أو حمض كلوريد الهيدروجين). و يتم اختزاله حسب التفاعل التالي:



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 غالباً ما تستخدم في المعايرات الغير مباشرة و يعتبر مصدراً مهماً للبروم Br_2 حسب التفاعل التالي:



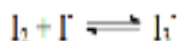
من التطبيقات الهامة لهذه المادة تحليل المواد العضوية التي تتفاعل مع البروم Br_2 ، حيث تضاف كمية زائدة من محلول قياسي من برومات البوتاسيوم لمحلول المادة المراد تحليلها و يضاف أيضاً كمية زائدة من بروميد البوتاسيوم KBr ، و بعد تحويل الوسط إلى حمض يُترك المحلول لفترة زمنية حتى تمام تفاعل البروم مع المادة 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 معادلاً لتركيز البروم و الذي بدوره يعادل تركيز الحمض العضوي المراد تحليله.

٧.٥ اليود Iodine:

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



أ. الطرق المباشرة (Iodimetric methods) Direct methods:

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

ب. الطرق الغير مباشرة (Indirect methods (Iodometric 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 $Cr_2O_7^{2-}$ ، Cl_2 ، Br_2 ، ClO^- ، Cu^{2+} و Cr^{3+} .

مثال على طرق اليود الغير مباشرة:

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) $\times 3$ و جمعها نحصل على المعادلة التالية:



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



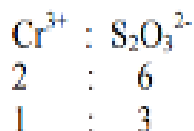
بجمع (iv) و (v) نحصل على:



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:

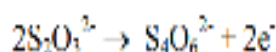
يجب ملاحظة أن معظم العوامل المختزلة تتفاعل مع الأكسجين الجوي و تتم أكسدتها، أي أنها غير ثابتة. لذا لا تستخدم في التقدير المباشر للعوامل المؤكسدة بل تستخدم غالباً في طرق التقدير الغير مباشرة و من هذه العوامل:

٨.١ محاليل الحديد الثنائي (Iron (II):

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 بالأكسجين 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 الغير مباشرة، 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 الغير مباشرة حيث يستخدم في معايرات المواد المؤكسدة التي تتحرر فيها اليود.

٩. أدلة معايرات الأكسدة والاختزال Redox titration indicators:

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

١.٩ الدليل الذاتي Self indicator:

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



لذا عند استخدام برمنجنات البوتاسيوم كعامل مؤكسد في معايرات الأكسدة و الاختزال لا نحتاج إلى دليل خارجي بل نستخدم الخاصية المذكورة أعلاه كدليل ذاتي. فعند إضافة البرمنجنات (من السحاحة) إلى محلول المادة المختزلة مثل Fe^{2+} (في الدورق) في وسط حمضي فإن المحلول سيظل عديم اللون و ذلك لتحول 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.

٢.٩ الأدلة النوعية Specific indicators:

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

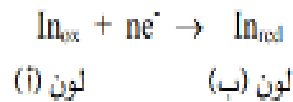
و من الأمثلة الأخرى أيون الثيوسيانات SCN^- . فمثلاً في معايرة الحديد الثلاثي Fe^{3+} (في الدورق) مع محلول التيتانيوم Ti^{3+} (في السحاحة) نشاهد اختفاء لون الدليل الأحمر القائم المعقد للحديد الثلاثي مع الدليل $Fe(SCN)^{2+}$ عند نقطة النهاية و ذلك بسبب أن أول قطرة زائدة من Ti^{3+} بعد نقطة التكافؤ تتفاعل 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 المعايرة و المراد تحليلها و لا يعتمدان على جهد محلول المعايرة عند نقطة النهاية.

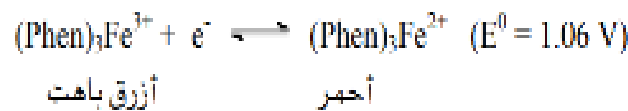
٩. ٣ أدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية True oxidation-reduction indicators:

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



من أهم أنواع هذه الأدلة ، دليل معقد ١0,١ ثنائثرولين الحديد (II) و يسمى اختصارا بـ فروين و يعطى الرمز $(\text{Phen})_3\text{Fe}^{2+}$.

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 لأبد من توفر شرطين و هما (١) معرفة جهد قطب الدليل القياسي و (٢) معرفة جهد تفاعل المعايرة F . فمثلا في معايرة الحديد الثنائي Fe^{2+} مع السيريوم الرباعي Ce^{4+} نجد أن جهد الخلية (المعايرة) عند نقطة التكافؤ يساوي 1.10 V ، و من الجدول التالي نجد أن الدليل المناسب لهذه المعايرة هو دليل معقد ١0,١ ثنائثرولين الحديد (II) (فروين).

الجدول (١) : أمثلة لأدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية

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

المصادر :

- أساسيات الكيمياء التحليلية