

مقرر 253 كيم

أساسيات الكيمياء التحليلية

Principles of Analytical Chemistry

أ.د/ أحمد بن حامد الغامدي

مكتب ١٥٨ أ٢

المراجع:

- ▶ (١-) الكيمياء التحليلية/ التحليل الحجمي والوزني (أ.د/ أبراهيم الزامل)
- ▶ (٢-) مسائل وحلول في الكيمياء التحليلية (أ.د/ حسن السويدان)
- ▶ 3-) Analytical Chemistry (Gary Christian)

توزيع الدرجات:

- ▶ (١-) الاختبار النهائي: ٤٠ درجة
- ▶ (٢-) الاختبار الشهري الاول: ٢٠ درجة
- ▶ (٣-) الجزء العملي: ٣٠ درجة
- ▶ (٤-) الحضور والاختبارات المختصرة quiz: ١٠ درجة

تفصيل توزيع مقرر ٢٥٣ كيم

الموضوع	الأسبوع
مقدمة عامة	الأول
خطوات ومراحل عملية التحليل الكيميائي	الثاني
طرق التعبير عن التركيز الكيميائي	الثالث
مدخل عام عن التحليل الحجمي والمعايير	الرابع
اتزان الاحماض والقواعد	الخامس
مقدمة عن معايير التعادل	السادس
معايير الأحماض والقواعد الضعيفة	السابع
تطبيقات معايير التعادل	الثامن
معايير الترسيب	التاسع
معايير التعقيد	العاشر
معايير الأكسدة والاختزال	الحادي عشر
تطبيقات معايير الأكسدة والاختزال	الثاني عشر

مقدمة عامة Introduction

- ▶ ينقل عن عالم الفيزياء البريطاني البارز اللورد كالفن قوله (أن تقيس يعني أن تعرف) to measure is to know
- ▶ ومن هنا نعلم أهمية خطوة إجراء التجارب المختبرية وأخذ القياسات العلمية والتي تتم بطرق علمية متنوعة وباستخدام أجهزة معملية متعددة.
- ▶ ولا شك أن للكيمياء التحليلية دور مهم ومتواصل كوسيلة فعالة في إجراء القياسات العلمية المختلفة.

▶ أدوات الكيمياء التحليلية Analytical Tools

- ▶ لعقود وسنوات طويلة كانت الكيمياء التحليلية أداة ووسيلة فعالة وهامة للحصول على المعلومات العلمية وذلك من خلال العدد من التقنيات والطرق methods العلمية وكذلك الأجهزة التحليلية instrumentation وذلك لتحقيق أهداف علمية عامة مثل:
- ▶ فصل والتعرف على طبيعة المواد الكيميائية وفي الغالب كذلك تحديد كمية وتركيز هذه المواد.



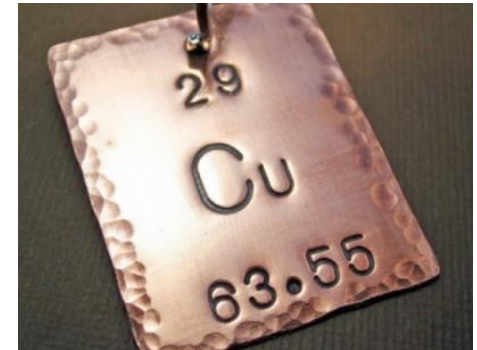
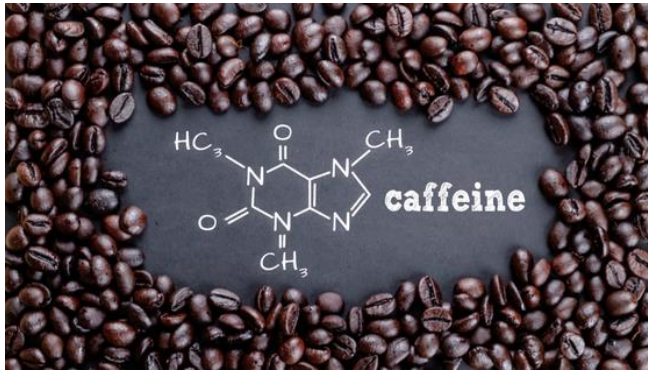
أنواع التحليل الكيميائي Types of chemical analysis

- ▶ التحليل الكيفي / الوصفي Qualitative Analysis :
- ▶ والذي من خلاله يتم التعرف على طبيعة التركيب الكيميائي لتلك المواد أو المركبات قيد التحليل مع تحديد العناصر والمكونات الداخلة في تشكيلها.
- ▶ وهذا التحليل الكيفي إما أن يحدد جميع المكونات والعناصر أو فقط يركز على معرفة وجود عنصر واحد فقط.
- ▶ السؤال المطروح هنا هو **ما هو** ؟ بمعنى ما هو المكون (أو المكونات) للعينة المحللة
- ▶ مثلا التحليل الوصفي قد يحدد جميع المركبات العضوية الموجودة في عشبة طبية أو قد يهتم فقط بتحليل نوعية الكربوهيدرات الموجودة في عينة من التمور.



▶ الجدير بالذكر أنه في التحليل الكيفي أحيانا نقوم بإجراء التحليل العنصري elemental analysis للكشف عن كل عنصر على حده بغض النظر عن تواجده بشكل حر أو مرتبط في محلول أو سبيكة أو مركب كيميائي

▶ وأحيانا نود التعرف ليس على عنصر واحد لكن على مجمل التركيب الكيميائي للعينة في صفتها الجزيئية molecular وهنا يستخدم في الغالب طرق التحليل الآلية الطيفية المتقدمة مثل تقنيات MS, IR, NMR



▶ التحليل الكمي Quantitative Analysis :

▶ وفي هذا النوع من التحليل (في الغالب تاريخ وطبيعة محتويات العينة معروفة) يكون الاهتمام أكثر على تقدير كميات وتركيز المركبات أو العناصر الكيميائية الموجودة في العينة قيد الدراسة.

▶ وقد يتم في التحليل الكمي تقدير كامل ومعظم المواد العينة bulk analysis وهذا نادر ما يحصل والاكثر شيوعا أن يتم تحليل المكونات المهمة من العينة وقد تكون كميتها ضئيلة جدا trace analysis .

▶ السؤال المطروح هنا هو **كم** ؟ بمعنى كم من المكون المعين موجود بالعينة من أمثلة ذلك تحديد كمية وتركيز الكوليسترول في عينة دم المريض.



- ▶ وللحصول على هذه المعلومات التحليلية (الكمية والكيفية) تستخدم تقنيات واساليب وطرق علمية مختلفة تنقسم لنوعين أساسيين:
- ▶ طرق التحليل الكيمائي التقليدية Classical Analysis ويشمل التحليل الوزني والتحليل الحجمي
- ▶ وطرق التحليل الالي المتقدمة Instrumental Analysis
- ▶



▶ الخلفية التاريخية للكيمياء التحليلية Historical background

- ▶ الطرق التحليلية الكيميائية ظهرت منذ القرن الثامن عشر الميلادي في شكل طرق التحليل الوزني **Gravimetry**
- ▶ وفي أواخر القرن التاسع عشر الميلادي (وبعد توفر الأدلة البصرية) بدأت طرق التحليل الحجمي **Volumetric Analysis** بالانتشار بشكل كثيف وشهدت العديد من التطبيقات والاستخدامات المتنوعة.
- ▶ وفي مطلع القرن العشرين بدأت في الظهور تقنيات التحليل الآلي الكهروكيميائية أولاً ثم طرق التحليل الآلي الطيفي ثم أخيراً طرق الفصل الكروماتوجرافية.



تحديد طريقة التحليل الكيميائية المستخدمة

- ▶ كما تم الإشارة فيما سبق يوجد تشكيلة متنوعة من الطرق والتقنيات والاجهزة العلمية التي يمكن استخدامها في اجراء القياسات في مجال الكيمياء التحليلية ولهذا من الأمور المهمة تحديد **معايير عامة** يمكن الاستناد عليها في انتقاء واستخدام طريقة أو تقنية دون غيرها.
- ▶ من ذلك مثلا هل المراد تحليل كامل العينة أو تحليل عنصر أو مركب واحد.
- ▶ هل تركيز المادة المحللة منخفض جدا *trace analysis* او كميته عالية *major analysis*.
- ▶ ما مدى الدقة والمصدقية والحساسية المطلوبة من عملية التحليل الكيميائي.
- ▶ ما هي السرعة المطلوبة أنجاز عملية التحليل خلالها .
- ▶ ما هي التكلفة المالية لأجراء عملية التحليل.
- ▶ كم عدد العينات المراد تحليلها
- ▶ وهل هي عينات بسيطة التركيب أم معقدة وتوجد بها عدد من المتداخلات.

خطوات ومراحل عملية التحليل الكيميائي

Steps and stages of analytical chemistry process

- ▶ قبل عدة سنوات أثير في الصحافة احتماليه اكتشاف منجم للذهب في منطقة بني مالك جنوب مدينة الطائف.
- ▶ ولو أوكلت مهمة التأكد من هذا الامر من الناحية الجيولوجية (هل توجد خامات للذهب/ تحليل كيميائي)
- ▶ ومن الناحية الاقتصادية (هل كميات الذهب مجددة اقتصادياً / تحليل كيميائي)
- ▶ فما هي الخطوات التي يمكن أن يقوم بها المحلل الكيميائي analyst للتأكد من هذا الأمر.
- ▶ هذه المهمة التحليلية analytical task تحتاج إلى سلسلة من المراحل والخطوات لتنفيذها ويمكن اختصارها في التالي:

١- اختيار وجمع العينات Samples collection

- ▶ لو تم تحليل عينة واحدة فقط أو عينات محدودة من الصخور التي في منطقة بني مالك لربما أعطت نتائج خاطئة ومستعجلة (إيجابية أو سلبية) عن حقيقة وجود منجم للذهب.
- ▶ ولهذا لا بد من أخذ **عينات ممثلة** representative samples حتى يكون الحكم جيولوجي والتقييم الاقتصادي سليما
- ▶ ويتم ذلك من خلال عدد كبير من عينات الصخور والترربة من مواقع متعددة من تضاريس المكان ومن اعماق مختلفة من التربة.
- ▶ بعد ذلك يتم تجميع كل هذه العينات ويتم خلطها لتصبح متجانسة ثم تقسم لأجزاء صغيرة هي التي يتم تحضيرها وتجهيزها للتحليل الكيميائي.
- ▶ الجدير بالذكر أخذ العينات المائية أو الغازية أسهل في العادة
- ▶ أما العينات غير المتجانسة مثل المواد الصلبة أو العينات البيولوجية والطبية والصناعية فهي تحتاج لحرص ودقة أكثر.

٢- تحضير وإذابة العينة samples preparation

- ▶ العينات التي تم أخذها تطحن إلى مسحوق لتقليل حجم الحبيبات ولزيادة عملية التجانس لها
 - ▶ ثم يتم تجفيفها وذلك للتخلص من الماء والرطوبة التي قد تتداخل مع بعض التفاعلات الكيميائية.
- ▶ في كثير من الاجهزة التحليلية المتقدمة يتم إدخال وتقديم العينة على شكل محلول سائل
- ▶ ولهذا يجب إذابة جميع العينة سواء باستخدام المذيبات الكيميائية مثل الماء الذي يذيب العديد من الاملاح والمركبات غير العضوية القطبية
 - ▶ أو استخدام المذيبات العضوية (مثل الكحولات والكيبنونات) لإذابة العينات الحيوية والطبية والغذائية وما شابهها من المواد غير القطبية.

- ▶ أما فيما يتعلق بالمواد الصلبة
- ▶ فتحتاج في الغالب لإذابتها باستخدام الأحماض الكيميائية القوية والمركزة مع استخدام التسخين
- ▶ مثل أحماض HCl أو HNO₃ أو H₂SO₄ أو مزيج منها مثل الماء الملكي (مزيج من حمض النيتريك وحمض الهيدروكلوريك).
- ▶ وهذه الأحماض ملائمة لإذابة المعادن أو أكاسيدها وكذلك لإذابة السبائك والفولاذ والصخور والتربة .
- ▶ والجدير بالذكر أن عملية الإذابة بالأحماض ترتبط بعملية التسخين بالحرارة وهي ما تسمى الهضم digestion
- ▶ وتتم عن طريق تسخين الأحماض أو مزيج منها على سطح سخان كهربائي لفترة طويلة بشرط أن لا يسمح بوصول هذه الأحماض لدرجة الغليان.
- ▶ وفي الوقت الحالي كثير ما يستخدم جهاز المايكرويف Microwave لتسخين وهضم العينات بدلا من السخان الكهربائي التقليدي.

- ▶ أما في حالة المواد الصلبة صعبة الاذابة بالأحماض مثل السيليكات أو البلمرات والبلاستيك والزجاج
- ▶ فتستخدم عملية الصهر fusion حيث يتم استخدام مادة صاهره flux مثل بيروكبريتات الصوديوم $K_2S_2O_4$ ذات الخاصية الحمضية لصهر المواد المحللة ذات الصفة القاعدية
- ▶ وفي المقابل يمكن استخدام كربونات الصوديوم Na_2CO_3 ذات الخاصية القاعدية لصهر المواد غير العضوية ذات الصفة الحمضية
- ▶ أو مادة مؤكسدة مثل فوق اكسيد الصوديوم Na_2O_2 .
- ▶ وتتم عملية الصهر بخلط المادة المحللة مع المادة الصاهر في جفنة من السيراميك وتسخن على اللهب المباشر ثم تذاب المادة المصهورة من الجفنة بالماء أو بالحمض المخفف.

- ▶ بالرغم من شيوع استخدام الازابة بالأحماض المركزة والمسخنة (الحرق الرطب)
- ▶ إلا أنه في بعض الحالات تستخدم طريقة (الحرق الجاف) أو ما تسمى عملية تحويل المادة إلى رماد ashing
- ▶ وغالبا ما تتم في اثناء تحليل العناصر غير العضوية مثل المعادن في عينات عضوية مثل تقدير الرصاص في ورق الشجر أو تقدير عنصر الكبريت في النفط.
- ▶ في هذه العملية يتم وضع مقدار من العينة قيد الدراسة في جفنة ملائمة والتي توضع في فرن تسخين عند درجات حرارة عالية جدا
- ▶ تتسبب في حرق المادة العضوية إلى غاز CO_2 وبخار ماء بينما يبقى الرماد (الذي يحتوي العنصر المعدني المراد تحليله) في اسفل الجفنة ويتم غسله واخراجه بالماء أو بحمض مخفف.

٣- فصل المتداخلات Interferences separation

- ▶ بعد ذوبان العينة يجرى عزل كل المكونات التي تتداخل مع المادة المراد تحليلها وتوجد طرق كيميائية وعلمية متعددة يمكن استخدامها لفصل المادة أو العنصر المراد تحليله analyte عن المتداخلات interferences وذلك قبل الشروع في عملية التقدير التحليلية.
- ▶ من الاساليب والتقنية العلمية المستخدمة لإزالة أو تقليل تأثير المتداخلات مثل استخدام اضافة كواشف كيميائية لترسيب المتداخلات أو استخدام الترسيب الكهربائي
- ▶ أو طرق الفصل الكروماتوجرافيه مثل التبادل الأيوني أو طرق الاستخلاص بالمذيبات
- ▶ أو طرق الحجب الكيميائي أو تغيير الرقم الهيدروجيني pH أو تغيير حالة الأكسدة.

٤- إجراء التحليل الكيميائي analytical measurements

- ▶ بعد تجهيز وتحضير العينات sample preparation من إذابة العينة وإزالة المتداخلات وزيادة تركيز العينة في حال كانت العينة مخففة تتم عملية التحليل والقياس measurements
- ▶ وذلك لتنفيذ المهام التحليلية السابقة الذكر (التحليل الكمي أو الكيفي) وذلك باستخدام الاجهزة العلمية أو حتى تقنيات التحليل التقليدية وخصوصا المعايير الحجمية.
- ▶ وفيما يتعلق بالحصول على النتائج التحليلية أما أن تتم بشكل ذاتي أتوماتيكي من قبل الجهاز أو عن طريق إجراء الحسابات الرياضية من خلال منحنيات التقييس والمعايرة.

٥- تقويم النتائج والبيانات التحليلية analytical results evaluation

- ▶ يفضل دائماً أن يتم تقسيم العينة المراد تحليلها إلى عدة أجزاء متماثلة تماماً aliquots وذلك بهدف تكرار repeat عملية التحليل
- ▶ مما يمكن من المعالجة الاحصائية للبيانات التحليلية والتي من خلالها يمكن التأكد من جودة النتائج التحليلية
- ▶ من حيث مصداقية ودقة وصحة النتائج والكشف عن الاخطاء العشوائية والاختاء المنتظمة.

طرق التعبير عن التركيز الكيميائي

Chemical concentration expression

التركيز concentration هو عبارة مفهوم علمي يبين كمية المذاب solute الموجودة في كمية معينة من المذيب solvent أو حجم محدد من المحلول solution. ويمكن التعبير عن التركيز بطريقتين أساسيتين هما الطريقة الكيميائية والطريقة الفيزيائية.

أ- الطرق الكيميائية للتعبير عن التركيز Chemical methods

١- المول Mole

وهي الوحدة المستخدمة في النظام العالمي للوحدات (SI) للتعبير عن كمية أي مادة كيميائية. والمول الواحد من المادة n يحتوي على عدد أفوجادرو من الجزيئات أو الذرات 6.02×10^{23} .

عدد المولات = وزن المركب / الوزن الجزيئي للمركب

$$n = \frac{wt}{M} \quad \text{wt (g)}$$

ويمكن كذلك حساب عدد المولات من حاصل ضرب التركيز المولاري في حجم المحلول:

$$n = M \times V$$

٢- الوزن المكافئ Equivalent weight

وهو عبارة عن الكتلة المولية (الوزن الجزيئي) للمادة مقسومة على عدد الوحدات الفعالة في المركب الكيميائي.

علما بأن عدد الوحدات الفعالة بالنسبة لتفاعلات الأحماض والقواعد هي عدد أيونات الهيدروجين H^+ لأحماض وبالنسبة للقواعد عدد أيونات الهيدروكسيل OH^- بينما عدد الوحدات الفعالة في تفاعلات الأكسدة والاختزال هي عدد الإلكترونات المنتقلة.

$$\text{Eq. wt} = \text{M. Wt} / h (H^+, OH^-, e^-)$$

٣- المولارية Molarity

وهي عدد مولات المذاب في لتر من المحلول وتقاس بوحدة مول/لتر .

$$\text{Molarity} = \text{no. of moles} / \text{Volume (L)}$$

$$M = n / V_{(L)}$$

4- (-) Normality العيارية

هي عدد الأوزان المكافئة المذابة في لتر من المحلول

$$\text{Normality} = \text{no. of equivalent of solute} / \text{Volume (L)}$$

بصورة عامة تستخدم (المولارية) بشكل واسع جدا في التعبير عن التركيز الكيميائي والسبب في الاحتياج قديما لاستخدام العيارية أن ليس كل أنواع التفاعل بين الأحماض والقواعد نسبة تفاعلها (القياس المتكافئ stoichiometry) نسبتها 1 : 1 مثل HCl : NaOH وبهذا التركيز المولاري للحمض والقاعد متساوي.

لكن المشكلة أن نسبة التفاعلات قد تختلف عن التساوي لتصبح مثلا 1 : 2 كما في تفاعل $2 \text{NaOH} : 1 \text{H}_2\text{SO}_4$ ولهذا التركيز المولاري لهما مختلف وحتى يعاد تصحيح نسبة التفاعل في هذه الحالة إلى 1:1 نستخدم طريقة التعبير عن التركيز بالعيارية بدلا من المولارية.

تجدر الإشارة إلى أن الحاجة للتعبير عن التركيز بالعيارية قد تكون في بعض التخصصات العلمية مثل الكيمياء الطبية فالتركيز الكيميائي لأيونات Na^+ و Ca^{2+} يختلف ولكي يتم التوحيد بينهما يفضل استخدام العيارية في هذه الحالة.

العلاقة بين المولارية والعيارية:

$$N = n M$$

حيث أن n هو عدد (H^+ , OH^- , e^-)

▶ ٥- المولالية Molality

▶ وهي عدد مولات المذاب في وزن كيلوجرام من المذيب وتقاس بوحدة مول/كجم .

$$\text{Molality} = \text{no. of moles} / \text{Weight (Kg)} \quad \blacktriangleright$$

▶ في الوقت الحالي استخدام المولالية في التعبير عن التركيز نادر جدا وفي حالة محدودة جدا تتعلق بتأثير درجة الحرارة في تغيير حجم المحلول المذيب (الحرارة تزيد حجم المذيب وتخفف التركيز) ولإهمال تأثير التغير في حجم المذيب يستخدم (وزن المذيب).

▶ تنبيه:

▶ من القوانين المهمة في حساب التراكيز قانون ومعادلة حساب وزن المادة المذابة لتحضير تركيز معين:

▶ وزن المادة بالجرام = (التركيز المولالي x الحجم بالمليتر x الوزن الجزيئي) /

1000

$$\text{Wt}_g = (\text{M} \times \text{V}_{\text{ml}} \times \text{M Wt}) / 1000 \quad \blacktriangleright$$

مسائل وتمارين عن حساب التركيز الكيميائي

▶ مثال:

▶ أحسب التركيز المولاري لمحلول من السكروز ($C_{12}H_{22}O_{11}$) حضر عن طريق إذابة 25 g منه في مذيب مناسب حجمه 400 ml ؟

▶ الحل:

▶ عدد مولات السكروز $n = \text{wt}_{(g)} / M. \text{wt}$

$$n = 25 / 342 \quad \blacktriangleright$$

$$n = 0.073 \text{ mol} \quad \blacktriangleright$$

▶ ومنه نحسب التركيز المولاري $M = n / V_{(L)}$

$$M = 0.073 / 0.4 \quad \blacktriangleright$$

$$\blacktriangleright \text{Molarity} = 0.183 \text{ M}$$

▶ مثال:

▶ عينة مياه البحر حجمها 100 ml وجد بأنها تحتوي على 2.7 g من الملح (2.7 per 100ml NaCl) وعلية أحسب التركيز المولاري للمح في ماء البحر ؟

▶ الحل:

▶ عدد مولات الملح

$$n = \text{wt}_{(g)} / M. \text{ wt}$$

$$n = 2.7 / 58.5 \quad \blacktriangleright$$

$$n = 0.046 \text{ mol} \quad \blacktriangleright$$

▶ ومنه نحسب التركيز المولاري

$$M = n / V_{(L)}$$

$$M = 0.046 / 0.1 \quad \blacktriangleright$$

▶ Molarity = 0.46 M

▶ مثال:

▶ أحسب عيارية محلول لقاعدة Ca(OH)_2 حضر عن طريق إذابة 650 mg من القاعدة في محلول مائي حجمه 350 ml ؟

▶ الحل: عدد مولات القاعدة
 $n = \text{wt}_{(g)} / \text{M. wt}$

$$n = 0.650 / 74 \quad \blacktriangleright$$

$$n = 0.009 \text{ mol} \quad \blacktriangleright$$

▶ ومنه نحسب التركيز المولاري $M = n / V_{(L)}$

$$M = 0.009 / 0.35 \quad \blacktriangleright$$

$$\text{Molarity} = 0.024 \text{ M} \quad \blacktriangleright$$

▶

▶ وبحم أن العلاقة بين المولارية والعيارية هي:

$$N = n M \quad \blacktriangleright \quad \text{حيث } n \text{ هو عدد } \text{OH}^-$$

$$N = 2 \times 0.024 \quad \blacktriangleright$$

$$\blacktriangleright \text{Normality} = 0.048 \text{ N}$$

▶ مثال:

▶ أحسب عدد جرامات حمض الأوكسليك ($H_2C_2O_4$) الازم إذابتها في 2 L من المذيب لتحضير محلول تركيزه 0.25 M ؟

▶ الحل:

▶ نستخدم القانون:

$$Wt_g = (M \times V_{ml} \times M Wt) / 1000 \quad \blacktriangleright$$

$$Wt_g = (0.25 \times 2000 \times 90) / 1000 \quad \blacktriangleright$$

$$Wt_g = 45 \text{ g} \quad \blacktriangleright$$

▶ مثال:

▶ أحسب عدد مولات حمض H_2SO_4 تركيزه العياري 0.45 N وحجمه 500 ml ؟

▶ الحل:

▶ نعيد أولاً حساب التركيز من العياري إلى المولاري باستخدام المعادلة:

$$N = n M \quad \blacktriangleright$$

$$0.45 = 2 M \quad \blacktriangleright$$

$$\text{Molarity} = 0.225 M \quad \blacktriangleright$$

▶ ونعلم ان قانون حساب عدد المولات:

$$n = M \times V \quad \blacktriangleright$$

$$n = 0.225 \times 0.5 \quad \blacktriangleright$$

$$n = 0.113 \text{ mol.} \quad \blacktriangleright$$

▶ مثال:

▶ ما هو حجم المذيب اللازم استخدامه لإذابة 7.4 g من قاعدة Ca(OH)_2 لتحضير محلول عياريته 0.4 N ؟

▶ الحل: أولاً نقوم بتحويل التعبير عن التركيز الكيميائي من العيارية إلى المولارية:

$$N = n M \quad \blacktriangleright$$

$$0.4 = 2 M \quad \blacktriangleright$$

$$\text{Molarity} = 0.2 M \quad \blacktriangleright$$

▶ ثانياً نحسب عدد مولات القاعدة القوية:

$$n = \text{wt}_{(g)} / M. \text{wt} \quad \blacktriangleright$$

$$n = 7.4 / 74 \quad \blacktriangleright$$

$$n = 0.1 \text{ mol} \quad \blacktriangleright$$

▶ وبعد معرفة عدد المولات والتركيز المولاري يمكن حساب الحجم من المعادلة:

$$M = n / V_{(L)} \quad \blacktriangleright$$

$$0.2 = 0.1 / V \quad \blacktriangleright$$

$$\blacktriangleright \text{Volume} = 0.1 / 0.2 = 0.5 \text{ L}$$

▶ تمارين إضافية

- ▶ ١-) أحسب التركيز المولاري لمحلول ملح $BaCl_2$ حضر من إذابة 15 g في 600 ml من الماء ؟
- ▶ ٢-) أعد حساب التركيز المولاري لمحلول من حمض H_3PO_4 حجمه 250 ml وتركيزه 0.4 N ؟
- ▶ ٣-) كم عدد جرامات مركب الايثانول CH_3CH_2OH الموجودة في محلول حجمه 2.5 L لتعطي تركيز مولاري يبلغ 0.85 M ؟
- ▶ ٤-) محلول الأمونيا NH_3 المركز يحتوي على 26 g لكل 100 ml من المحلول. ما هو التركيز المولاري لمحلول الأمونيا هذا ؟

ب- الطرق الفيزيائية للتعبير عن التركيز

Physical methods

- ▶ (١-) قوة المحلول solution strength: جم / لتر (g/L)
- ▶ وهي عبارة عن عدد الجرامات من المذاب في لتر من المحلول

$$g/L = Wt_{(g)} / V_{(L)} \quad \blacktriangleright$$

- ▶ العلاقة بين g/L وبين المولارية

$$g/L = M \times M. Wt \quad \blacktriangleright$$

▶ **٢- الجزء من المليون (part per million ppm)** ▶
▶ ويتم تعريفها بأنها: عدد الميلجرامات من المذاب في لتر من المحلول ▶

$$\text{ppm} = \text{Wt}_{(\text{mg})} / \text{V}_{(\text{L})} \quad \blacktriangleright$$

▶ أما علاقة الجزء من المليون بالمولارية أو جم / لتر فهي: ▶

$$\text{ppm} = \text{M} \times \text{M. Wt} \times 1000 \quad \blacktriangleright$$

$$\text{g/L} = 1000 \text{ ppm} \quad \blacktriangleright$$

▶ علما بأنه يوجد كذلك ما يسمى بالجزء من الألف ($\text{ppt} = \text{Wt}_{(\text{g})} / \text{V}_{(\text{ml})} \times 10^3$) ▶

▶ أو الجزء من البليون ($\text{ppb} = \text{Wt}_{(\text{g})} / \text{V}_{(\text{ml})} \times 10^9$) ▶

▶ ٣- النسبة المئوية percent %

▶ والنسبة المئوية في التعبير عن التركيز هي (جزء من المئة) ويوجد منها ثلاث أنواع رئيسية:

▶ أ- النسبة المئوية الوزنية w/w %

▶ وهي عدد الجرامات المذابة في ١٠٠ جرام من المذيب وهي تستخدم في التعبير عن نسبة السبائك أو نسبة البروتين أو الألياف في المواد الغذائية

$$\text{w/w \%} = \left(\frac{W_{t(g)}}{W_{t(g)}} \right) \times 100 \quad \blacktriangleright$$

▶ ب- النسبة المئوية الحجمية v/v %

▶ وهي عدد المليلتر المذابة في ١٠٠ مليلتر من المذيب وهي تستخدم مثلا في التعبير عن تركيز السوائل مثل العصيرات أو الخل التجاري

$$\blacktriangleright \text{v/v \%} = \left(\frac{V_{(ml)}}{V_{(ml)}} \right) \times 100$$

▶ ج- النسبة المئوية الوزنية الحجمية % w/v ▶

▶ وهي عدد الجرامات المذابة في ١٠٠ مليلتر من المذيب وهي تستخدم في التعبير عن المواد الصلبة في المحاليل مثل الأملاح الذائبة في ماء البحر

$$\% w/v = (W_{t(g)} / V_{(ml)}) \times 100 \quad \blacktriangleright$$

▶ مسائل وتمارين عن حساب التركيز الكيميائي

▶ مثال: زجاجة مياه صحية تحتوي على أيونات البيكربونات HCO_3^- بتركيز 50 ppm وكاتيون Ca الكالسيوم بتركيز 11.5 ppm لذا أعد حساب هذه التراكيز بالمولارية؟

▶ الحل:

▶ نستخدم القانون $\text{ppm} = M \times M. \text{Wt} \times 1000$

▶ ومن يعاد صيغة القانون ليصبح:

$$M = \text{ppm} / (M. \text{Wt} \times 1000) \quad \blacktriangleright$$

▶ تركيز البيكربونات:

$$M = 50 / (61 \times 1000) \quad \blacktriangleright$$

$$\text{Molarity} = 8.2 \times 10^{-4} \text{ M} \quad \blacktriangleright$$

▶ تركيز الكالسيوم:

$$M = 11.5 / (40 \times 1000) \quad \blacktriangleright$$

$$\text{Molarity} = 2.9 \times 10^{-4} \text{ M} \quad \blacktriangleright$$

▶ مثال: أحسب تركيز أيون البوتاسيوم K^+ بواسطة g/L بعد مزج 100 ml من ملح KI تركيزه 0.25 M مع 200 ml من ملح K_2SO_2 تركيزها 0.1 M ؟
▶ الحل:

▶ أولاً نحسب عدد مولات أيون البوتاسيوم في كل ملح من العلاقة

$$n = M \times V$$

▶ عدد مولات البوتاسيوم من ملح KI $n = 0.25 \times 100$

$$n = 25\text{ mmol}$$

▶ عدد مولات البوتاسيوم من ملح K_2SO_2 $n = (0.1 \times 200) \times 2$

$$n = 40\text{ mmol}$$

▶ عدد مولات البوتاسيوم الكلية $n = 25 + 40 = 65\text{ mmol}$

▶ ثانياً نحسب التركيز المولاري لأيون البوتاسيوم من المعادلة $M = n / V$

$$M = 65 / 300$$

$$\text{Molarity} = 0.22\text{ M}$$

▶ وأخيراً نستخدم القانون $g/L = M \times M. Wt$

$$g/L = 0.22 \times 39.1$$

$$g/L = 8.47$$

▶ مثال:

▶ أحسب الوزن المطلوب من ملح NaCl التحضير 1.5 L من محلول يحتوي على 500 ppm من أيون الصوديوم Na⁺ ؟

▶ الحل:

▶ أولاً نحول التركيز إلى التركيز المولاري:

$$M = \text{ppm} / (\text{M. Wt} \times 1000) \quad \blacktriangleright$$

$$M = 500 / (23 \times 1000) \quad \blacktriangleright$$

$$\text{Molarity} = 0.022 \text{ M} \quad \blacktriangleright$$

▶ ثانياً نوجد الوزن بالمعادلة:

$$\text{Wt}_g = (M \times V \times \text{M Wt}) / 1000 \quad \blacktriangleright$$

$$\text{Wt}_g = (0.022 \times 1500 \times 23) / 1000 \quad \blacktriangleright$$

$$\text{Wt}_g = 0.759 \text{ g} \quad \blacktriangleright$$

▶ **مثال:** إذا تم إذابة 3.5 g من كبريتات النحاس CuSO_4 في 800 ml من الماء فأحسب النسبة المئوية w/v% لكبريتات النحاس وكذلك عبر عن التركيز بوحدة ppm وبالمولارية

▶ **الحل:**

▶ أولاً النسبة المئوية الوزنية الحجمية:

$$\% \text{ w/v} = \text{Wt}_{(g)} / \text{Wt}_{(ml)} \times 100 \quad \blacktriangleright$$

$$\% \text{ w/v} = 3.5 / 800 \times 100 \quad \blacktriangleright$$

$$\% \text{ w/v} = 0.44\% \quad \blacktriangleright$$

▶ ثانياً حساب التركيز بوحدة ppm

$$\text{ppm} = \text{Wt}_{(mg)} / \text{V}_{(L)} \quad \blacktriangleright$$

$$\text{ppm} = 3500 / 0.8 \quad \blacktriangleright$$

$$\text{ppm} = 4375 \quad \blacktriangleright$$

▶ ثالثاً حساب التركيز بالمولارية

$$M = \text{ppm} / (M. \text{Wt} \times 1000) \quad \blacktriangleright$$

$$M = 4375 / (159.5 \times 1000) \quad \blacktriangleright$$

$$\text{Molarity} = 0.027 \text{ M} \quad \blacktriangleright$$

▶ مثال:

▶ كيف يمكن تحضير محلول من الايثانول حجمه 500 ml وتركيزه 16% (v/v)

▶ الحل:

▶ نستخدم المعادلة:

$$\% \text{ v/v} = (V_{(\text{ml})} / V_{(\text{ml})}) \times 100 \quad \blacktriangleright$$

$$16\% = (V_{(\text{ml})} / 500) \times 100 \quad \blacktriangleright$$

▶ ومنه نجد

$$V_{(\text{ml})} = (16 / 100) \times 500 \quad \blacktriangleright$$

$$\text{Volume} = 80 \text{ ml} \quad \blacktriangleright$$

▶ فعن طريق إذابة 80 ml من الايثانول في ورق حجمي سعة 500 ml وتكميل الحجم إلى العلامة بالماء المقطر يمكن تحضير التركيز المطلوب.

▶ مثال:

▶ نصف لتر من محلول NiSO_4 تركيزها 400 ppm كم وزن مركب كبريتات النيكل الذي تحتويه

▶ الحل:

▶ نستخدم المعادلة:

$$\text{ppm} = \text{Wt}_{(\text{mg})} / \text{V}_{(\text{L})} \quad \blacktriangleright$$

$$400 = \text{Wt}_{(\text{mg})} / 0.5 \quad \blacktriangleright$$

$$\text{Wt}_{(\text{mg})} = 200 \text{ mg} \quad \blacktriangleright$$



▶ تمارين ومسائل إضافية

▶ (١-) عينة مياه البحر تحتوي على تركيز أيون الصوديوم بقيمة 1080 ppm وايون الكبريتات SO_4^{2-} أعد حساب التراكيز بالمولارية ؟

▶ (٢-) أحسب التركيز بوحدة ppm و ppb لمحلول أيون المغنيسوم Mg^{2-} تركيزه 0.035 M ومحلول لحمض النيتريك HNO_3 تركيزه 2.5×10^{-4} مولار ؟

▶ (٣-) عينة من اغشية نباتية وزنها 2.6 g بعد تحليلها وجد انها تحتوي على 3.6×10^{-6} g من عنصر الزنك لذا أحسب تركيز الزنك في هذه العينة بوحدة % w/w وكذلك ppm ؟

▶ (٤-) عينة مياه احد الانهار وجد انها تحتوي على كمية من عنصر الكالسيوم تبلغ 183 ppm لذا أحسب عدد الميلجرامات من عنصر الكالسيوم الموجودة في 100 ml من المياه. وكذلك أعد التعبير عن تركيزه بالمولارية و % Ca (w/v) ؟

تحضير المحاليل الكيميائية

Chemical solutions preparation

▶ لتحضير محلول solution بتركيز كيميائي معين يمكن تحضير هذا المحلول بمعرفة حجم هذا المحلول وكذلك عن طريق حساب كمية المادة المذابة التي يجب أن تضاف لهذا المحلول وذلك باستخدام القانون التالي:

▶ الوزن بوحدة الجرام = المولارية × الحجم بالمليتر × الوزن الجزيئي / 1000

$$Wt_g = (M \times V_{ml} \times M Wt) / 1000 \quad \blacktriangleright$$

▶ **مثال سابق:**

▶ أحسب عدد جرامات حمض الأوكسليك ($H_2C_2O_4$) الازم إذابتها في 2 L من المذيب لتحضير محلول تركيزه 0.25 M ؟

▶ تحضير المحاليل من سوائل العبوات المركزة

▶ ما سبق ذكره كان يتعلق بتحضير المحاليل الكيميائية عن طريق إذابة مادة صلبة من المذيب ولكن فيما يتعلق بتحضير المحاليل الكيميائية للأحماض هي في الغالب تكون متوفرة في عبوات زجاجية خاصة تحتوي على تركيز عالي (وبنسبة نقاوة محددة) من هذه الأحماض.

▶ ولهذا عند الرغبة في تحضير محاليل لهذه الأحماض لها تركيز كيميائي معين نستخدم المعادلة التالية:

▶ الحجم المطلوب = (الحجم الكلي × المولارية × الوزن الجزيئي × ١٠٠) / (الكثافة × النسبة المئوية)

$$\mathbf{V_{ml} = (V_L \times M \times M. Wt \times 100) / (density \times percent)}$$



▶ تخفيف المحاليل الكيميائية Dilution of chemical solutions

▶ في الغالب يتم تحضير محاليل عالية التركيز stock solution ثم يحتاج بعد ذلك لتخفيف هذه المحاليل المخزنة حسب الحاجة وذلك باستخدام معادلة التخفيف التالية:

▶ التركيز الأصلي × الحجم المأخوذ = التركيز المخفف × الحجم الكلي

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

$$\blacktriangleright M_{\text{original}} \times V_{\text{original}} = M_{\text{final}} \times V_{\text{final}}$$

▶ أمثلة وتمارين على تحضير المحاليل

- ▶ مثال: كيف يتم تحضير محلول حجمه 500 ml من CaBr_2 تركيزه 0.15 M ؟
ثم كم يضاف لهذا الحجم من الماء المقطر ليتم تخفيف التركيز إلى 0.05 M ؟
▶ الحل:

▶ أولاً نحسب الوزن المطلوب إذابته من القانون:

$$\text{Wt}_g = (M \times V_{\text{ml}} \times M \text{ Wt}) / 1000 \quad \blacktriangleright$$

$$\text{Wt}_{(g)} = 0.15 \times 500 \times 200 / 1000 \quad \blacktriangleright$$

$$\text{Wt}_{(g)} = 15 \text{ g} \quad \blacktriangleright$$

▶ ثانياً لإجراء التخفيف نستخدم القانون:

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

$$0.15 \times 500 = 0.05 \times V_2 \quad \blacktriangleright$$

$$V_2 = 1500 \text{ ml} \quad \blacktriangleright$$

- ▶ بمعنى أنه يجب تغيير حجم المحلول من 500 ml إلى 1500 ml وذلك بإضافة 1000 ml من الماء المقطر

▶ **مثال:** أحسب عدد المليلترات من حمض HCl المركز اللازم استخدامها لتحضير محلول قياسي تركيزه 0.1 M وحجمه 350 ml ثم أعد حساب التركيز إذا خفف المحلول القياسي إلى حجم 2.5 L؟ علما بأن الكثافة النوعية للحمض 1.19 g/ml ونسبة نقاوة الحمض 38%

▶ **الحل:**

▶ نحسب أولا الحجم المطلوب اخذه من قارورة الحمض المركز بواسطة القانون التالي:

$$V_{ml} = (V_L \times M \times M. Wt \times 100) / (density \times percent) \quad \blacktriangleright$$

$$V_{1ml} = (0.35 \times 0.1 \times 36.5 \times 100) / (1.19 \times 38) \quad \blacktriangleright$$

$$V_{1ml} = 127.75 / 45.22 \quad \blacktriangleright$$

$$V_{1ml} = 2.83 \text{ ml} \quad \blacktriangleright$$

▶ ثانيا حساب التخفيف عن طريق القانون:

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

$$0.1 \times 350 = M_2 \times 2500 \quad \blacktriangleright$$

$$M_2 = 0.014 \text{ M} \quad \blacktriangleright$$

▶ تمارين إضافية:

▶ ١-) قارورة تجارية من حمض HClO_4 نسبة نقاوتها 70% والكثافة النوعية لهذا الحمض القوي 1.66 g/ml وعلية احسب الحجم اللازم أخذه من هذا الحمض المركز لتحضير محلول قياسي منه حجمه 1.5 L وتركيزه 0.5 M ؟

▶ ٢-) إلى أي حجم يجب تخفيف محلول قياس من قاعدة NaOH تركيزه 0.8 M وحجمه 15 ml حتى يعطي محلول مخفف تركيزه 0.05 M ؟



▶ مدخل عام عن التحليل الحجمي والمعايرات

▶ Introduction to volumetric analysis and titrations

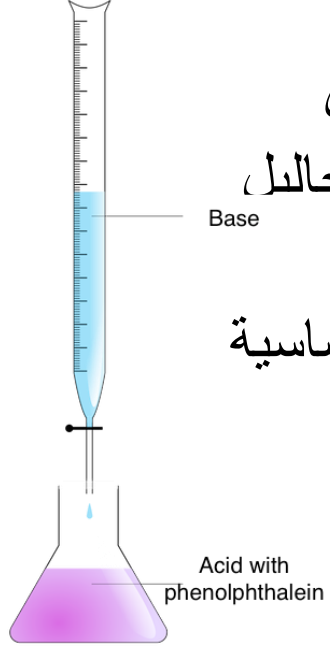
▶ طرق التحليل الحجمي volumetric analysis من أسهل وأقدم طرق التحليل الكيميائية التقليدية وهي قائمة على توظيف عملية المعايرة titration وهي التفاعلات الكيميائية التي يتم فيها تعيين تركيز مادة ما عن طريق تفاعلها بحجم معين من محلول قياسي.

▶ تسمى المادة المجهولة التركيز والمراد تحليلها بالمادة المعايرة titrand

▶ في حين يسمى المحلول القياسي معلوم التركيز بالكاشف reagent أو المادة المعايرة titrant

▶ كما تعرف النقطة أو المرحلة التي تضاف عندها الكمية من الكاشف اللازمة لتمام التفاعل بنقطة التكافؤ equivalent point

▶ في الواقع في الفترة الأخيرة بدأ يحصل تناقص كبير في استخدام الطرق الحجمية التقليدية في التحليل الكمي ومع ذلك نجد أن للمعايرات الحجمية بعض المميزات التي تضمن استخدامها من حين لآخر ومن ذلك:



- ▶ هي طريقة علمية سهلة وبسيطة ولا تحتج خبرة علمية أو تدريب معين
- ▶ تتطلب فقط أدوات علمية رخيصة الثمن (مثل السحاحة والدورق) ومحاليل وكواشف كيميائية شائعة الانتشار
- ▶ لها مواصفات هامة من ناحية جودة الاداء التحليلي مثل السرعة والحساسية المقبولة والمصدقية والتكرارية الجيدة

▶ فكرة المعايرات الحجمية

- ▶ في عملية المعايرات كميات متزايدة من المادة الكاشف المعلومة التركيز يتم اضافتها من السحاحة buret إلى المحلول المجهول التركيز الموضوع في دورق المعايرة flask وتستمر عملية المعايرة حتى يكتمل التفاعل بينهما عند الوصول إلى نقطة التكافؤ أو نقطة النهاية.
- ▶ بعد ذلك من قياس حجم الكمية المستهلكة من المحلول الكاشف يمكن حساب تركيز المادة المجهولة.

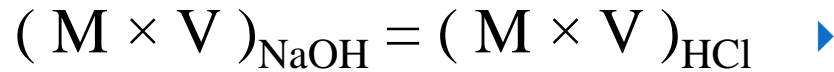
▶ معايرة نموذجية ideal titration

- ▶ مثل معايرة حمض HCl مع قاعدة NaOH حيث يضاف الحمض من السحاحة بشكل متدرج إلى محلول القاعدة في ورق المعايرة
- ▶ وبعد إضافة أحد الأدلة البصرية visual indicators مثل دليل الميثيل البرتقالي M.O نصل إلى نقطة التكافؤ في اللحظة التي يتغير فيها لون المحلول من الأصفر إلى الأحمر (وفي حال استخدام دليل الفينول فتالين ph. ph. يتحول اللون من بنفسجي إلى عديم اللون).



▶ وبعد قياس حجم الحمض المضاف يمكن حساب تركيز القاعدة المحللة حسب المعادلة:

▶ عدد مولات الحمض (الكاشف المضاف) = عدد مولات القاعدة



▶ فإذا علم ثلاثة حدود من المعادلة السابقة (حجم الحمض وتركيزه وحجم القاعدة) يمكن حساب المجهول وهو الحد الرابع (تركيز القاعدة).

المحلول القياسي standard solution

- المحلول القياسي هو ما تم تسميته بالمحلول الكاشف reagent المعلوم التركيز وكامل طريقة التحليل الكيميائي (عن طريق المعايير الحجمية) تعتمد على معرفة تراكيز أحد المواد الداخلة في تفاعل المعايرة.
- وبحكم أن عملية المعايرة هي: تحديد تركيز المجهول عن طريق قياس حجم المحلول الكاشف المعلوم التركيز يتبين أهمية ومركزية هذا المحلول الذي يجب ان يقاس حجمه المستهلك بدقة وكذلك يجب أن يكون تركيزه معلوم بدرجة دقيقة.

تحضير المحلول القياسي

- إما أن يحضر: (أ) بالطريقة المباشرة direct method عن طريق إذابة كمية موزنة بدقة من مادة قياسية أولية primary standard وتذاب في محلول معلوم الحجم بشكل دقيق. وهنا نستخدم القانون:

$$Wt_g = (M \times V_{ml} \times M Wt) / 1000$$

► ويشترط في المادة القياسية أن تكون:

- عالية النقاوة بنسبة 99.9% أو على الأقل أن يمكن تنقيتها بسهولة
- ثابتة ولا تتفكك عند التخزين ولا تتأثر بالهواء وغاز CO₂ وخالية من الرطوبة
- أن تكون ثابتة حراريا عند التجفيف للتخلص من الرطوبة (أغلبها مركبات غير عضوية)
- يفضل أن يكون لها وزن جزيئي كبير حتى نقل من أخطاء الوزن وبالتالي تتحسن الدقة

$$W_{t_g} = (M \times V_{ml} \times M_{Wt}) / 1000 \quad \blacktriangleright$$

- أن تكون رخيصة الثمن ومتوفرة تجاريا أو يسهل تحضيرها
- أن يكون لها ذوبانية جيدة وسريعة في محلول المعايرة

من المعلوم أن توفر مادة قياسية أولية تحقق كل أو أغلب هذه الخواص والصفات
أحيانا متعذر ولهذا نستخدم الطريقة الأكثر شيوعا وهي الطريقة غير المباشرة:

طريقة التقييس / التعبير standardization

حيث نستخدم ونذيب ماد قياسية ثانوية (غير أولية) secondary ولأنها غير نقية
مثلا قاعد NaOH (تحتوي رطوبة) لذا يكون التركيز غير معلوم تماما لهذا
المحلول المحضر.

يوجد هذا التركيز (المجهول) عن طريق معايرتها بمحلول قياسي لمادة قياسية
أولية Potassium Hydrogen Phthalate (KHP) ومن ذلك نتعرف على
التركيز السابق والذي بدوره يستخدم لتحليل عينات اخرى.

وعلى العملية التقييس كالتالي: نحضر محلول قياسي من KHP والذي يستخدم
لتحديد (تقييس) تركيز NaOH وهذا بدوره يمكن الآن استخدامها لتقييس وتعير
(تحديد تركيز) عدد كبير من محاليل الاحماض المتنوعة:



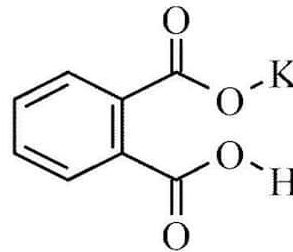
▶ مثال على تحضير المحاليل القياسية:

▶ حضر محلولاً من KPH تركيزه 0.1 M في ورق حجمي سعته 5000 ميليلتر.
▶ نستخدم القانون:

$$Wt_g = (M \times V_{ml} \times M Wt) / 1000 \quad \blacktriangleright$$

$$Wt_{(g)} = 0.1 \times 5000 \times 204.2 / 1000 \quad \blacktriangleright$$

$$Wt_{(g)} = 102.2 \text{ g} \quad \blacktriangleright$$



تصنيف طرق المعايرات الحجمية types of volumetric titrations

بالجملة تصنف إلى أربعة طرق رئيسة بناء على طبيعة التفاعل الكيميائي الحاصل بين المادة الكاشف والمادة المحللة:

١- معايرات الاحماض والقواعد (معايرات التعادل)

٢- معايرات الترسيب

٣- معايرات التعقيد

٤- معايرات الاكسدة والاختزال

▶ مدخل عن معايرات الاحماض والقواعد

▶ Acid – Base Titrations

- ▶ تعتبر معايرات التعادل neutralization من أكثر معايرات التحليل الحجمي تطبيقاً وانتشاراً كما إنها من أقدم الطرق الحجمية.
- ▶ وتمتاز معايرات الاحماض والقواعد بدرجة جيدة من الدقة والمصدقية إلى جانب كونها سريعة وسهلة ورخيصة كما يسهل جعلها طريقة اتوماتيكية.
- ▶ وهي تستخدم لتقدير المواد العضوية أو غير العضوية التي لها صفات قاعدية أو حمضية
- ▶ أو تلك التي يمكن تحويلها إلى مشتقات كيميائية derivatives لها هذه الصفات وكذلك يمكن استخدامها في الطرق غير المباشرة التي ينتج عنها أو يستهلك بها H^+ البروتون.

قياس الحموضة ومقياس pH measuring acidity

- ▶ بما ان تركيز H^+ المتأين من الماء أو الأحماض الضعيفة ضئيل فلهذا بدلا من استخدام التركيز المولاري مباشرة يكون استخدام مقياس الحمضية (مقياس pH) أكثر ملائمة واسهل في الادراك أو التعبير عن حمضية أو قاعدية المحلول.
- ▶ يمكن التعبير عن الحمضية باستخدام pH والذي هو اللوغاريثم السلبي لتركيز أيون الهيدروجين المولاري للمحلول:

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

- ▶ وبصورة مشابهة نجد أن:

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

- ▶ وبحكم أن $[H^+]$ و $[OH^-]$ مرتبطة بمعادلة ثابت تفكك الماء فإن معرفة أحدهما تغني عن معرفة الآخر كالتالي:

$$K_w = [H^+] [OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad \blacktriangleright$$

$$-\log (K_w) = -\log [H^+] + -\log[OH^-] = -\log (1.0 \times 10^{-14}) \quad \blacktriangleright$$

$$\blacktriangleright pK_w = pH + pOH = 14$$

حساب الـ pH لمحاليل الاحماض والقواعد القوية ▶

pH of strong acids and bases ▶

الاحماض والقواعد القوية تتأين تأين كامل 100% في المحاليل المائية لتعطي H^+ و OH^- ولذلك فإن تركيز أيون H^+ في الماء هو نفس التركيز المولاري المتوقع وبالتالي نستخدم مباشرة القوانين:

$$pH = -\log [H^+] \quad pOH = -\log [OH^-] \quad ▶$$

مثال: أحسب قيمة pH و pOH لمحلول قاعدة NaOH تركيزه $5 \times 10^{-2} M$ ▶

الحل: ▶

$$pOH = -\log [5 \times 10^{-2}] = 1.3 \quad ▶$$

$$pH = 14 - 1.3 = 12.7 \quad ▶$$

▶ مثال: أحسب تركيز أيون OH^- في محلول HCl تركيزه 0.2 M
▶ الحل:

▶ بما أننا نعلم أن $K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$

▶ $[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+]$

▶ $[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} / 0.2 = 5 \times 10^{-14} \text{ M}$

▶ مثال :

▶ محلول لحمض HNO_3 قيمة حمضيته $\text{pH} = 2.2$ لذا أحسب تركيز $[\text{H}^+]$

▶ الحل:

▶ نستخدم القانون $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 2.2$

▶ $[\text{H}^+] = 10^{-2.2} = 0.0063 \text{ M}$

▶ نستخدم بالآلة الحاسبة $(\text{Inv} \rightarrow \log)$

▶ حساب الـ pH للأحماض والقواعد الضعيفة

▶ pH of weak acids and bases

▶ هذه المركبات الكيميائية تتأين بشكل جزئي وليس كلي في المحاليل المائية وبالتالي تركيز $[H^+]$ المتفكك لن يساوي تركيز الحمض الضعيف.



▶ وبحكم أن عملية التفكك والتأين هي في حالة إتران كيميائية ويمكن حساب لحمضية وقيمة الـ pH كالتالي:

$$pH = -\log \sqrt{K_a \cdot C_a} \quad \blacktriangleright$$

▶ وعلى نفس النسق يمكن أن نجد الـ pH (أو في الواقع pOH) للقواعد الضعيفة:

$$pOH = -\log \sqrt{K_b \cdot C_b} \quad \blacktriangleright$$

- ▶ أمثلة وتمارين على حساب الـ pH للأحماض والقواعد
- ▶ مثال: أحسب قيمة الـ pH و الـ pOH لمحلول تركيزه 0.025 M من قاعدة Ca(OH)_2 ؟
- ▶ الحل: تركيز ايون الهيدروكسيل $[\text{OH}^-] = 2 \times 0.025 = 0.05 \text{ M}$
- ▶ $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$
- ▶ $\text{pOH} = -\log [0.05]$
- ▶ $\text{pOH} = 1.30$
- ▶ $\text{pH} = 14 - 1.3$
- ▶ $\text{pH} = 12.7$
- ▶ ومنه أخيرا

▶ مثال: احسب قيمة الـ pH لقاعدة البيريدين الضعيفة تركيزها 0.2 M علما بأن قيمة ثابت التفكك لها يساوي $K_b = 1.7 \times 10^{-9}$ ؟
▶ الحل:

$$pOH = -\log \sqrt{K_b \times C_b} \quad \blacktriangleright$$

$$pOH = -\log \sqrt{1.7 \times 10^{-9} \times 0.2} \quad \blacktriangleright$$

$$pOH = -\log 1.8 \times 10^{-5} \quad \blacktriangleright$$

$$pOH = 4.7 \quad \blacktriangleright$$

$$\blacktriangleright pH = 14 - 4.7 = 9.3$$

▶ مثال:

▶ محلول لحمض الخل قيمة مقياس الرقم الهيدروجيني له (pH = 3.26) أحسب التركيز المولاري لأيونات H⁺ الموجودة في المحلول علماً بأن $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ ؟

▶ الحل:

$$\text{pH} = -\log \sqrt{K_a \times C_a} \quad \blacktriangleright$$

$$3.26 = -\log \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times C_a} \quad \blacktriangleright$$

$$5.5 \times 10^{-4} = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times C_a} \quad \blacktriangleright$$

$$3.03 \times 10^{-7} = 1.75 \times 10^{-5} \times C_a \quad \blacktriangleright$$

$$C_a = 0.017 \text{ M} \quad \blacktriangleright$$



▶ تمارين إضافية

▶ (١-) أحسب قيمة الـ pH لمحلول من حمض الفورميك الضعيف HCOOH تركيزه 0.25 M وثابت تفككه $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$ وكذلك لمحلول من قاعدة الهيدرازين الضعيفة H_2NNH_2 تركيزها 0.08 M وثابت تفككها $K_b = 9.5 \times 10^{-9}$ ؟

▶ (٢-) أحسب ثابت التفكك K لقاعدة benzylamine البنزويك الضعيفة إذا علمت أن محلول منها تركيزه 0.35 M قيمة الرقم الهيدروجيني له $pH = 11.44$ ؟



حساب الـ pH لأملح الأحماض والقواعد الضعيفة

pH of weak acid and base salts

(١) الأملاح القوية مثل NaCl المشتقة من تفاعل الأحماض والقواعد القوية تعتبر محاليلها الكتروليتية وموصله للكهرباء لأن الملح يتأين بشكل كامل:

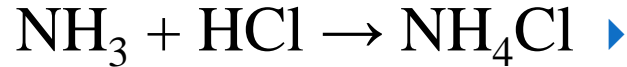


وحيث أنه هذه الأيونات Na^+ و Cl^- قادمة من حمض قوي وقاعدة قوية فلا تتصف بالحمضية أو القاعدية لأن Na^+ لا يميل للتفاعل مع OH^- وكذلك أيون H^+ لا يميل للتفاعل مع Cl^- وبالتالي لا تؤثر في معادلة تفكك أو الاتزان:



ولهذا هذه الأملاح القوية مثل NaCl و KBr تمتاز بأنها ذات أثر متعادل بمعنى أن $\text{pH} = 7$

▶ (٢) في المقابل الاملاح المشتقة من تفاعل الحمض القوي وقاعدة ضعيفة مثل



▶ ونجد أن هذا الملح NH_4Cl يحصل له تفكك وتأيين جزئي فقط:

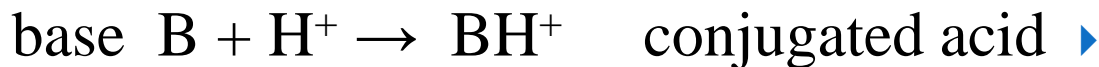


▶ وفي حين أن أيون الكلوريد Cl^- كقاعدة مقابلة لحمض قوي (HCl) عديمة الأثر القاعدي أما في المقابل نجد أن الأمونيا NH_4^+ فهي حمض مقابل لقاعدة ضعيفة (NH_3) وبالتالي له صفة حمضية فهو يتفكك ويتأين كالتالي:



▶ بمعنى أن الملح NH_4Cl من نواتج تفككه يعطي أيونات H^+ مما يعمل على زيادة حمضية المحلول.

▶ ومن المعروف أن ملح القاعد الضعيفة يوصف بأنه حمض مرافق:



- ▶ ▶ لمثل هذا النوع من الاملاح الضعيفة ذات الخاصية $[H^+]$ ولحساب قيمة تركيز الحمضية نستخدم المعادلة التالية:

- ▶ $pH = - \log \sqrt{(Kw/Kb) \cdot Cs}$

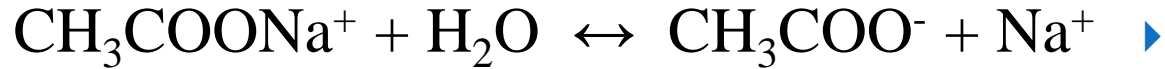
- ▶ $pH = - \log \sqrt{\frac{Kw}{Kb} \cdot Cs}$

- ▶ حيث أن C_s هو التركيز المولاري للملح الناتج من تفاعل القاعدة الضعيفة مع الحمض القوي.

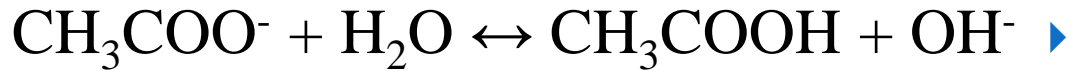


▶ (٣) الأملاح المشتقة من حمض ضعيف وقاعدة قوية مثل خلات الصوديوم
 $\text{CH}_3\text{COONa}^+$

▶ ملح الحمض الضعف هذا يذوب ويتأين في الماء كالتالي:



▶ وهنا كذلك Na^+ هو حمض مقابل لقاعدة قوية (NaOH) عديم الأثر الحمضي في حين أن الخلات CH_3COO^- هي قاعدة مقابلة (مقترنة) لحمض ضعيف (CH_3COOH) وبالتالي لها صفة قاعدية وتعطي محلول قاعدي:



▶ تنبيه: ملح الحمض الضعيف له صفة قاعدية

▶ كما إن ملح القاعدة الضعيفة له صفة حمضية

- ▶ ولحساب قيمة تركيز $[OH^-]$ لمثل هذا النوع من الاملاح الضعيفة ذات الخاصية القاعدية نستخدم المعادلة التالية:

$$pOH = - \log \sqrt{(K_w/K_a) \cdot C_s} \quad \blacktriangleright$$

$$pOH = - \log \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_s} \quad \blacktriangleright$$

▶ أمثلة وتمارين على حساب الـ pH لأملح الأحماض القواعد

▶ مثال: أحسب قيمة الـ pH لمحلول ملح خلات الصوديوم حجمه 450 ml ويحتوي

على 25 g من الملح علما بأن ثابت تفكك الحمض الضعيف $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$

▶ الحل:

▶ أولا نحسب التركيز المولاري للملح

$$n = \text{wt}_{(g)} / M. \text{ wt} \quad \text{عدد المولات} \quad \text{▶}$$

$$n = 25 / 122 = 0.20 \text{ mol} \quad \text{▶}$$

$$M = n / V_L \quad \text{التركيز المولاري} \quad \text{▶}$$

$$\text{Molarity} = 0.2 / 0.45 = 0.44 \text{ M} \quad \text{▶}$$

▶ حساب الـ pH لملاح الحمض الضعيف من القانون

$$\text{pOH} = -\log \sqrt{(K_w / K_a) \times C_s} \quad \text{▶}$$

$$\text{pOH} = -\log \sqrt{(1 \times 10^{-14} / 1.8 \times 10^{-5}) \times 0.44} \quad \text{▶}$$

$$\text{pOH} = -\log 1.5^{-5} = 4.82 \quad \text{▶}$$

$$\text{pH} = 14 - 4.82 = 9.18 \quad \text{▶}$$

▶ مثال:

▶ أحسب ثابت التفكك للقاعدة الضعيفة هيدروكسيل أمين HONH_2 إذا علمت أن محلول ملحها HONH_3Cl ذو التركيز 0.05 M قيمة الرقم الهيدروجيني له $\text{pH} = 3.63$ ؟

▶ الحل:

▶ نستخدم المعادلة التالية

$$\text{pH} = -\log \sqrt{(K_w/K_b) \times C_s} \quad \blacktriangleright$$

$$3.63 = -\log \sqrt{(1 \times 10^{-14} / K_b) \times 0.05} \quad \blacktriangleright$$

$$2.34 \times 10^{-4} = \sqrt{(1 \times 10^{-14} / K_b) \times 0.05} \quad \blacktriangleright$$

$$5.48 \times 10^{-8} = (1 \times 10^{-14} / K_b) \times 0.05 \quad \blacktriangleright$$

$$1.1 \times 10^{-6} = 1 \times 10^{-14} / K_b \quad \blacktriangleright$$

$$\blacktriangleright K_b = 9.1 \times 10^{-9}$$

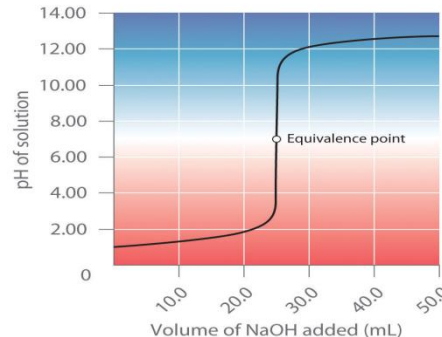
▶ تمارين إضافية

▶ (١-) أحسب قيمة الرقم الهيدروجيني لمحلول من ملح سترات الصوديوم تركيزه 0.4 M وثابت تفككه $K_a = 7.5 \times 10^{-4}$ ؟

▶ (٢-) أحسب قيمة الـ pOH لملاح قاعدة الأنلين حضرت من إذابة 15 g من هذه القاعدة الضعيفة في حجم 250 ml من الماء، علما بأن ثابت التفكك للقاعدة الضعيفة $K_b = 4.3 \times 10^{-3}$ ؟

▶ منحنى المعايرة Titration Curve

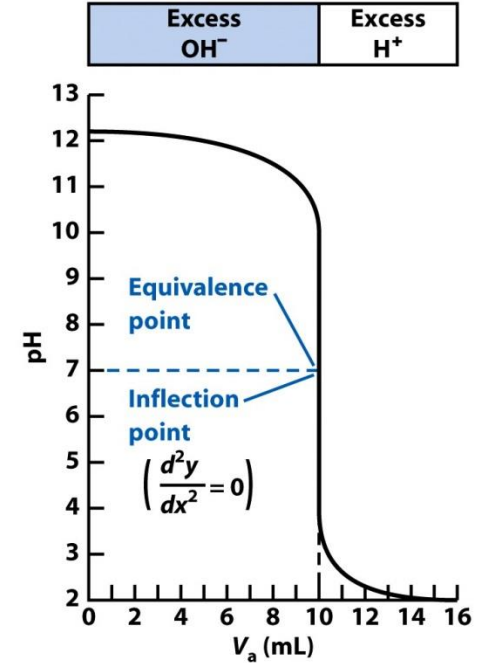
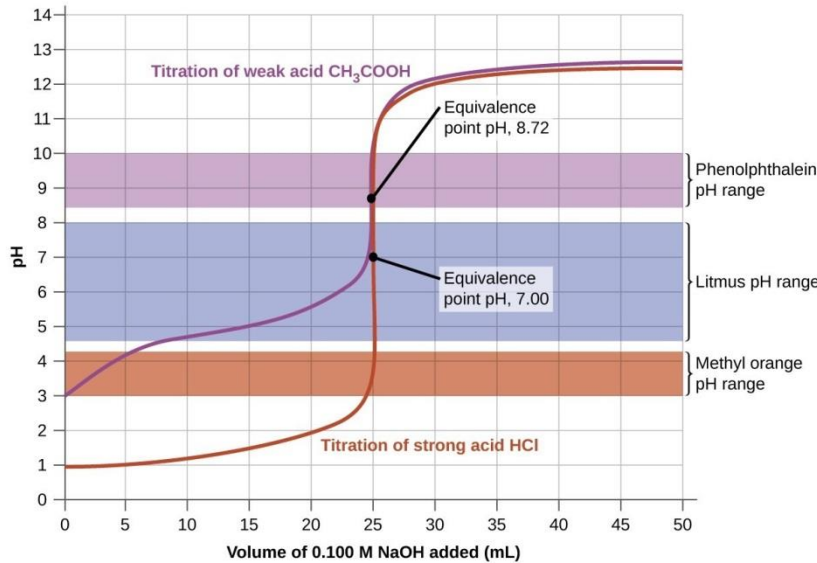
- ▶ اثناء عملية المعايرة تتغير تراكيز المواد المتفاعلة نتيجة لاستهلاكها اثناء المعايرة. ولمتابعة التغيير progress لهذه العملية فإننا نرسم ما يسمى منحنى المعايرة عن طريق رسم العلاقة بين قيم الـ pH لمحلول المعايرة وحجم وكمية المحلول الكاشف المضاف.
- ▶ بمعنى أن منحنى المعايرة هو شكل بياني graph يوضح تطور ومسار عملية المعايرة كدالة لحجم المحلول الكاشف (pH vs. Volume) ويتم ذلك باستخدام جهاز مقياس الرقم الهيدروجيني pH meter والذي يتحسس التغيير في تركيز $[H^+]$ عن طريق قياس أحد الخواص الكهربائية (فرق الجهد بين القطب العامل والقطب المرجع).
- ▶ وبغمس قطب الـ pH في محلول المعايرة وقياس قيمة الـ pH بعد كل إضافة من المحلول الكاشف (المحلول القياسي) نحصل على شكل منحنى المعايرة التالي:



► ويستفاد من منحنى المعايرة:

► تحديد نقطة التكافؤ

► تحديد اي من الادلة البصرية ملائم استخدامه للكشف عن نقطة التكافؤ



► تنبيه: بالإضافة لرسم منحنى المعايرة باستخدام جهاز pH meter يمكن اشتقاق

منحنى المعايرة نظريا وحساب قيمة الـ pH بعد كل إضافة وذلك باستخدام

المعلومات والمعادلات المعروفة لحساب قيمة حمضية المحلول pH للأحماض

والقواعد (القوية والضعيفة) وأملاحها السابقة الذكر.

- ▶ أ-) أحسب عدد جرامات الكفائين ($C_8H_{10}N_4O_2$) اللازم أذابتها في 0.8 L من المذيب لتحضير محلول تركيزه 0.05 M ؟
- ▶ ب-) إذا تم أخذ 200 ml من محلول الكفائين السابق التحضير ثم خففت في محلول حجمة 1.5 L فكم سوف يصبح تركيز الكفائين بوحدة ppm ؟

معايرات الاحماض والقواعد

Acid -Base titrations

أولاً: معايرة حمض قوي بقاعدة قوية ▶

strong acid titrated with strong base ▶

وهي الصورة المثالية والنموذجية في معايرات التعادل مثل استخدام الاحماض (H₂SO₄, HNO₃, HCl) والقواعد القوية (Ba(OH)₂, Ca(OH)₂, KOH, NaOH) ولكن للأسف هذا النوع من المعايرات غير شائع كثيرا. يمتاز هذا النوع من المعايرة بضخامة القفزة الحاصلة حول نقطة التكافؤ وفي الغالب تتم عملية المعايرة عبر المراحل العامة التالية (قبل نقطة التكافؤ، عند نقطة التكافؤ، بعد نقطة التكافؤ).

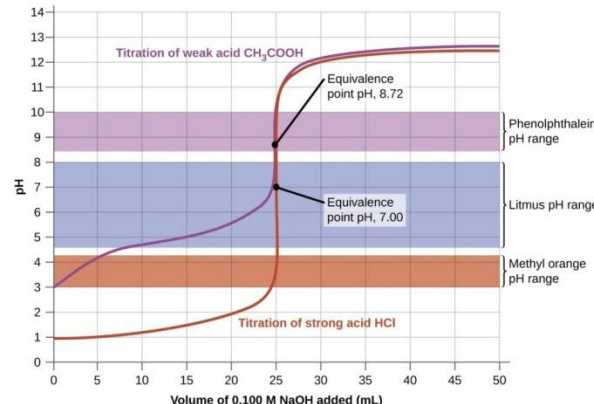
معايرات الاحماض والقواعد

Acid -Base titrations

أولاً: معايرة حمض قوي بقاعدة قوية

strong acid titrated with strong base

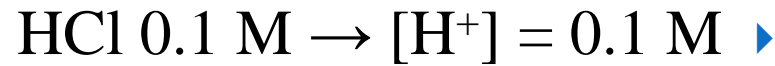
- وهي الصورة المثالية والنموذجية في معايرات التعادل مثل استخدام الاحماض (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) والقواعد القوية ($Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, KOH , $NaOH$) ولكن للأسف هذا النوع من المعايرات غير شائع كثيراً.
- يمتاز هذا النوع من المعايرة بضخامة القفزة الحاصلة حول نقطة التكافؤ وفي الغالب تتم عملية المعايرة عبر المراحل العامة التالية (قبل نقطة التكافؤ، عند نقطة التكافؤ، بعد نقطة التكافؤ).



▶ مثال:

▶ أشتق منحنى معايرة 50 ml من حمض HCl تركيزه 0.1 M مع قاعدة NaOH تركيزها 0.1 M في المراحل التالية بعد إضافة 55 ml, 50 ml, 5 ml, 0 ml من القاعدة.

▶ الإضافة صفر: عند 0 ml أي قبل إضافة أي كمية من محلول القاعدة يكون دورق المعايرة يحتوي فقط الحمض القوي وهي بالتالي مرحلة (قبل بدء المعايرة):



$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (0.1) = 1 \quad \blacktriangleright$$

▶ الإضافة الأولى: بعد إضافة 5 ml من القاعدة يحصل هنا بدء تفاعل التعادل بين الحمض والقاعدة ولكن نحن هنا في مرحل (قبل الوصول لنقطة التكافؤ).
▶ ما يحصل هنا أن تركيز الحمض سوف ينقص عن 0.1 M ولهذا نحتاج أن نحسب الكمية المتبقية من وفق المعادلة التالية:

$$[H^+]_{\text{remain}} = n/V \quad \blacktriangleright$$

تركيز الحمض المتبقي = عدد المولات المتبقية / الحجم الكلي \blacktriangleright

= (عدد المولات الحمض الاصلية - عدد مولات القاعدة المضافة) / الحجم الكلي \blacktriangleright

$$[H^+] = (M_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}) - (M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}) / V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}} \quad \blacktriangleright$$

$$= (0.1 \times 50) - (0.1 \times 5) / 50 + 5 \quad \blacktriangleright$$

$$= 4.5 \text{ mmol} / 55 \text{ ml} \quad \blacktriangleright$$

$$= 0.082 \text{ M} \quad \blacktriangleright$$

ومنه نحسب قيمة pH بعد أن نقص تركيز الحمض من 0.1 M إلى 0.08 M \blacktriangleright

$$\text{pH} = -\log (0.082) = 1.09 \quad \blacktriangleright$$



▶ الإضافة الثانية:

▶ الآن نحن عند مرحلة (نقطة التكافؤ) لأن عدد مولات الحمض الأصلية تساوي تماماً عدد مولات القاعدة المضافة:

$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}} \quad \blacktriangleright$$

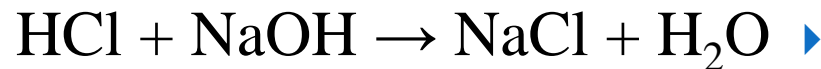
$$M_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} = M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \quad \blacktriangleright$$

$$50 \times 0.1 = 50 \times 0.1 \quad \blacktriangleright$$

$$5 \text{ mmol} = 5 \text{ mmol} \quad \blacktriangleright$$

▶

▶ وكما سبق ذكره أنه عند نقطة التكافؤ في معايرات الأحماض القوية والقواعد القوية يتكون ملح وماء ويكون الوسط متعادل:



▶ وكما هو معلوم حمضية الوسط المتعادل $\text{pH} = 7.0$

▶ الإضافة الثالثة: وفي هذه المرحلة نكون قد تخطينا نقطة التكافؤ حيث يكون قد تلاشى جميع الحمض والكمية الزائدة من القاعدة بعد نقطة التكافؤ سوف تبقى كما هي وكل ما يحصل لها هو عملية تخفيف لها نتيجة إذابتها في الحجم الكلي.

▶ التركيز الزائد من القاعدة يحسب كالتالي من المعادلة:

▶ التركيز الزائد = عدد المولات الزائدة / الحجم الكلي

$$[\text{OH}^-]_{\text{excess}} = n_{\text{NaOH}} / V_{\text{total}} \quad \blacktriangleright$$

$$= M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} / V_{\text{total}} \quad \blacktriangleright$$

$$= 5 \times 0.1 / 105 \quad \blacktriangleright$$

$$= 0.0048 \text{ M} \quad \blacktriangleright$$

▶ وبعد معرفة تركيز القاعدة الزائده نحسب pOH

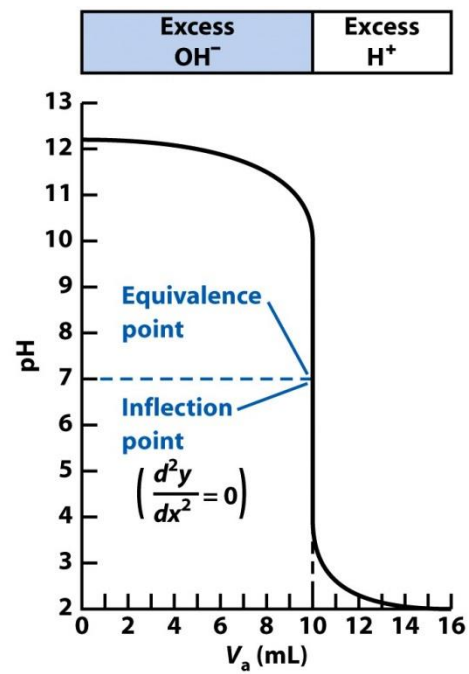
$$\text{pOH} = -\log (0.0048) \quad \blacktriangleright$$

$$\text{pOH} = 2.32 \quad \blacktriangleright$$

▶ ومنه اخيرا نحسب الـ pH

$$\text{pH} = 14 - 2.32 = 11.7 \quad \blacktriangleright$$

▶ وهكذا بعد الحصول على هذه القيم المختلفة لـ pH عند احجام متتالية من القاعدة المضافة يمكن رسم منحنى المعايرة.



▶ معايرات التعادل والتحليل الكمي

▶ **neutralization titration and quantitative analysis**

▶ الأمر البالغ الأهمية في معايرات الأحماض والقواعد هي توظيفها لحساب تركيز المحلول المجهول وذلك من خلال التحليل الحجمي.

▶ **مثال:**

▶ 40 ml من محلول حمض HCl احتيج لمعايرتها حتى نصل لنقطة التكافؤ أن يتم إضافة 24 ml من قاعدة Ba(OH)_2 تركيزها 0.02 M وعلية احسب التركيز المولاري لحمض الهيدروكلوريك.

▶ عدد مولات الكاشف (القاعدة) المضاف من السحاحة

$$(0.02 \times 24) \times 2 = 0.96 \text{ mmol} \quad \blacktriangleright$$

▶ واعتماد على مفهوم المعايرة عند نقطة التكافؤ وان عدد مولات الحمض تساوي عدد مولات القاعدة:

$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{Ba(OH)}_2} \quad \blacktriangleright$$

$$n_{\text{HCl}} = 0.96 \text{ mmol} \quad \blacktriangleright$$



▶ ولحساب التركيز نستخدم القانون $M = n / V$

$$M = 0.96 \text{ mmol} / 40 \text{ ml} \quad \blacktriangleright$$

$$M = 0.024 \text{ M} \quad \blacktriangleright$$

▶ مثال:

▶ عينة من حمض HNO_3 حجمها 25 ml تم تخفيفها بالماء المقطر إلى حجم 100 ml ثم أخذ من محلول الحمض المخفف 10 ml والتي تم معايرتها بمحلول قاعدة KOH حجمها 17.3 ml وتركيزها 0.15 M مما سبق أحسب التركيز المولاري لعينة حمض النيتريك الاصلية.

▶ الحل:

▶ نحسب أولاً عدد مولات المحلول الكاشف (قاعد KOH)

$$n_{\text{KOH}} = M_{\text{KOH}} \times V_{\text{KOH}} \quad \blacktriangleright$$

$$= 0.15 \times 17.3 \quad \blacktriangleright$$

$$= 2.6 \text{ mmol} \quad \blacktriangleright$$

▶ وعلية تكون عدد مولات حمض HNO_3 المخفف هي:

$$n_{\text{HNO}_3} = 2.6 \text{ mmol} \quad \blacktriangleright$$

▶ ومن هنا نحسب تركيز الحمض المخفف:

$$M = n/V \quad \blacktriangleright$$

$$= 2.6 / 10 \quad \blacktriangleright$$

$$= 0.26 \text{ M} \quad \blacktriangleright$$

▶ واخيرا نحسب تركيز حمض النيتريك الاصلي غير المخفف باستخدام قانون التخفيف:

▶ التركيز الأصلي × الحجم المأخوذ = التركيز المخفف × الحجم الكلي

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

$$0.26 \times 100 = M_2 \times 25 \quad \blacktriangleright$$

▶ ومنه نجد أن التركيز الاصلي (M_2) يبلغ:

$$M = (0.26 \times 100) / 25 \quad \blacktriangleright$$

$$M = 1.04 \text{ molar} \quad \blacktriangleright$$

▶ تمارين ومسائل إضافية ▶

▶ ١-) أحسب الحجم المطلوب إضافته من حمض H_2SO_4 تركيزه $0.16M$ للوصول إلى نقطة التكافؤ عند معايرته بعينة من $LiOH$ تزن $0.29 g$ ونسبة نقاوتها 90% ومذابة في حجم مقداره $25 ml$ من الماء؟

▶ ٢-) احسب التركيز المولاري لعينة من قاعدة $Ba(OH)_2$ حجمها $20 ml$ تم معايرتها بواسطة حمض HNO_3 تركيزه $0.4 M$ وحده المستهلك $11.7 M$ وكذلك أعد حساب تركيز القاعدة القوية لو تم تخفيفها في ورق قياسي حجمه $100 ml$ ؟

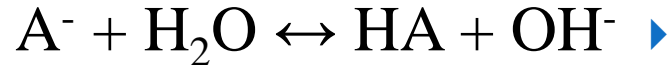
▶ ثانياً: معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية

▶ weak acid titrated with strong base

▶ من الاحماض الضعيفة الشائعة حمض الخل CH_3COOH وحمض الفورميك HCOOH وحمض البنزويك والفينول
▶ والمعادلة العامة لتفاعل معايرات التعادل هي:



▶ وهنا نحصل على نقطة التكافؤ التي تقع في الوسط القاعدي لأن ملح الحمض الضعيف له صفة قاعدية كما سبق ذكره (الأيون A^- هو قاعدة مرافقة):



▶ ولهذا من المتوقع أن تكون القفزة لـ pH عند نقطة التكافؤ في هذا النوع من المعايرات أقل من تلك المسجلة في معايرات الاحماض القوية والقواعد القوية.

▶ أمثلة تطبيقية لمعايرات التعادل

▶ مثال:

▶ تم تحليل عينة بودرة حمض السليسلك (M.Wt 138 g/mol) التي تستخدم لتصنيع دواء الاسبرين عن طريق معايرتها بقاعدة KOH تركيزها 0.14 M وحجمها 23 ml فإذا علمت أن وزن عينة البودرة المحللة كان 0.46 g فأحسب نسبة نقاوة عينة الحمض الضعيف.

▶ الحل:

▶ بحكم أن حمض salicylic يحتوي على مجموعتين حمضية (مجموعة الكربوكسيل ومجموعة الفينول) لذا نفترض استخدام دليل مناسب يستشعر نقطة النهاية الأولى فقط بمعنى أن نسبة التفاعل بين الحمض الضعيف والقاعدة القوية

1 : 1

▶ عدد مولات قاعدة $(0.14 \times 23) = 3.22 \text{ mmol}$ KOH

▶ عدد مولات حمض السليسلك 3.22 mmol

▶ من معادلة حساب عدد المولات ($n = W_t / M.W_t$) يمكن حساب الوزن النقي للحمض:

$$W_t = n \times M.W_t \quad \blacktriangleright$$

$$W_t = 3.22 \times 138 \quad \blacktriangleright$$

$$W_t = 444.4 \text{ mg} \quad \blacktriangleright$$

$$W_t = 0.444 \text{ g} \quad \blacktriangleright$$



▶ وأخيرا نحسب نسبة النقاوة:

▶ نسبة النقاوة = (وزن المادة النقية / وزن العينة) $\times 100$

$$= (0.444 / 0.46) \times 100 \quad \blacktriangleright$$

$$\blacktriangleright = 96.6 \%$$

▶ مثال:

▶ عينة لحمض لخل الطعام حجمها 50 ml خفت إلى 250 ml في دورق حجمي ثم أخذ من المحلول المخفف 25 ml والتي أحتيج لمعايرتها إلى 34.6 ml من قاعدة NaOH تركزيها 0.1 M أحسب كمية حمض الخل (M.Wt 60 g/mol) الموجودة في العينة بوحدة التركيز (mg/ml).

▶ الحل:

▶ عدد مولات القاعدة القوية $(0.1 \times 34.6) = 3.46 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الحمض الضعيف (في 25 ml) هي نفسها عدد مولات القاعدة القوي أي (3.46 mmol)

▶ عدد مولات الحمض الضعيف الكلية (في 250 ml):

▶ $(3.46 \times 10) = 34.6 \text{ mmol}$

▶ وزن حمض الخل الكلي $34.6 \times 60 = 2076 \text{ mg}$

▶ تركيز الخل في العينة الاصلية (50 ml) بوحدة التركيز المطلوبة:

▶ $2076 / 50 = 41.5 \text{ mg/ml}$

▶ **تكملة للسؤال:**

▶ إذا علمت أن كثافة حمض الخل $d = 1.06 \text{ g/ml}$ فأعد حساب تركيز الخل في العينة السابقة بوحدة النسبة المئوية $\% \text{ V/V}$

▶ نحسب أولاً حجم حمض الخل من استخدام معادلة حاسب الكثافة:

$$d = Wt / V \quad \blacktriangleright$$

$$V \text{ ml} = Wt \text{ (g)} / d \quad \blacktriangleright$$

$$V = 2.076 / 1.06 \quad \blacktriangleright$$

$$V = 1.96 \text{ ml} \quad \blacktriangleright$$

▶ وبهذا نحسب أخيراً النسبة المئوية الحجمية الحجمية:

$$\% \text{ V/V} = 1.96 / 50 \times 100 \quad \blacktriangleright$$

$$\blacktriangleright = 3.4 \%$$

▶ مثال: عينة من عصير البرتقال بحجمها 50 ml احتيج لتحليلها إلى 17.6 ml من قاعدة NaOH تركيزها 0.04 M ولهذا عبر عن حمضية عينة العصير بحساب عدد ميلجرامات حمض الستريك لكل 100 ml (يعني بوحدة mg/100 ml) علما بأن معادلة تفاعل المعايرة:



▶ وعلما بأن الوزن الجزيئي لحمض الستريك 192 g/mol
▶ الحل:

▶ عدد مولات الكاشف (NaOH) $(0.04 \times 17.6) = 0.704 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات حمض الستريك $0.704/3 = 0.235 \text{ mmol}$

▶ وزن حمض الستريك في 50 ml من العصير:

$$Wt = 0.235 \times 192 \quad \blacktriangleright$$

$$= 45.12 \text{ mg} \quad \blacktriangleright$$

▶ إذا كان ذلك هو وزن حمض الستريك في 50 ml فإن وزن هذا حمض الستريك في 100 ml سوف يكون:

$$Wt = 45.12 \times 2 \quad \blacktriangleright$$

$$Wt = 90.24 \text{ mg/100 ml} \quad \blacktriangleright$$

▶ تمارين ومسائل إضافية

▶ (١-) عينة من صلصلة الطماطم تزن 100 g تم استخلاص حمض البنزويك منها بطريقة الاستخلاص بالمذيبات، وبعد معايرة هذا الحمض الضعيف بواسطة محلول قياسي لقاعدة NaOH تركيزها 0.05 M وجد أنه عند الوصول لنقطة التكافؤ استهلك 16.7 ml من هذه القاعدة أحسب تركيز حمض البنزويك في العينة بوحدة ppm ؟

▶ (2-) عينة من الخل التجاري حجمها 50 ml تم تخفيفها في دورق قياسي حجمه 250 ml وعند معايرة 25 ml من محلول الخل المخفف وجد انها تحتاج إلى 17.3 ml من قاعدة Ca(OH)_2 تركيزها 0.1 M فإذا علمت أن كثافة الخل $d = 1.06 \text{ g/ml}$ وان الوزن الجزيئي للخل 60 g/mol لذا احسب تركيز الخل في العينة التجارية بالوحدات:

▶ (١-) التركيز الولاري
المئوية % v/v
(-٢) mg/100 ml
(-٣) ppm
(-٤) النسبة

▶ ثالثا معايرة قاعدة ضعيفة بحمض قوي

▶ weak base titrated with strong acid

▶ هذا النوع من معايرات التعادل هو الشكل المعكوس لمنحنى معايرة حمض ضعيف بواسطة قاعدة قوية.

▶ القواعد الضعيفة الشائعة الاستخدام مثل النشادر NH_3 والأنلين والبيريدين

▶ يمتاز هذا النوع من المعايرة أن نقطة التكافؤ تقع في الوسط الحمضي نظرا لأن

▶ ملح القاعدة الضعيفة (أي BH^+) قادر على منح واعطاء بروتون H^+

▶ (weak base) $\text{B} + \text{HCl} \leftrightarrow$ (conjugate acid) $\text{BH}^+ + \text{Cl}^-$

▶ $\text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{B} + \text{H}_3\text{O}^+$

▶ أمثلة تطبيقية

▶ مثال:

▶ بحكم أن سبب قرحة المعدة هي وجود الحمض القوي HCl فهذا أغلب أدوية قرحة المعدة هي عبارة عن قواعد ضعيفة. وعليه تم تحليل بوردة أحد أدوية القرحة antiulcer والتي تستخدم لتصنيع كبسولات هذا الدواء. إذا علمت أن وزن البودرة المحللة كان 7.9 g وأنها أذيت في 30 ml من الماء المقطر ثم أخذ منها 5 ml والتي احتيج إلى معايرتها إلى 15 ml من حمض النيتريك تركيزه 0.4 M وبمعرفة أن الوزن الجزيئي لهذا الدواء 215 g/mol ونسبة التفاعل 1:1 فاحسب نسبة نقاوة دواء القرحة.

▶ الحل:

▶ عدد مولات الكاشف (HNO₃) $(0.4 \times 15) = 6 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الحمض القوي الكلية $6 \times (30/5) = 36 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الدواء (القاعدة الضعيفة) 36 mmol

▶ وزن الدواء النقي $\text{Wt.} = 36 \times 215 = 7740 \text{ mg}$

▶ نسبة النقاوة $\text{W/W}\% = (7.74/7.9) \times 100$

$= 97 \%$ ▶

▶ تمارين ومسائل إضافية

▶ ١- احسب الرقم الهيدروجيني (pH) لمحلول نتج من معايرة 28 ml من قاعدة الميثيل أمين CH_3NH_2 تركيزها 0.04 M وذلك بعد إضافة 12 ml ثم 22 ml من حمض HNO_3 تركيزه 0.06 M علما بأن قيمة ثابت التفكك $K_b = 4.4 \times 10^{-4}$ ؟

▶ ٢- احسب الـ pH لمحلول قاعدة Aniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ الضعيفة حجمه 20 ml و تركيزه 0.2 M ؟ و إذا أضيف إلى هذا المحلول 15 ml من حمض H_2SO_4 تركيزه 0.1 M ، كم تصبح قيمة الـ pH للمحلول الناتج علما بأن $K_b = 4 \times 10^{-10}$ ؟

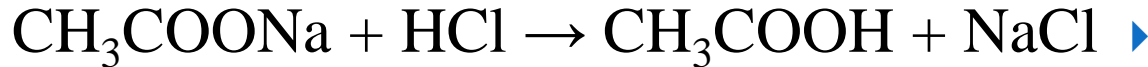
▶ رابعا معايرة حمض ضعيف بواسطة قاعدة ضعيفة

▶ وهذه صورة غير مثالية ولا ينصح باستخدامها على الاطلاق في معايرات التعادل بسبب أن الكشف عن نقطة التعادل يكون غير دقيق لأن القفزة في قيمة الـ pH تكون ضعيفة ومحدودة على العكس مما لو استخدم حمض قوي أو قاعدة قوية في عملية المعايرة

▶ خامسا معايرة ملح حمض ضعيف بواسطة حمض قوي

▶ **salt of weak acid titrated with strong acid**

▶ سبق وأن ذكرنا أن ملح الحمض الضعيف مثل خلات الصوديوم CH_3COONa له صفة قاعدية ضعيفة لأنه قاعدة مرافقة (قاعدة مقترنة) ولهذا يمكن معايرته بواسطة حمض قوي:



▶ وبحكم تكون ملح حمض قوي بدل من ملح الحمض الضعيف لهذا تم صياغة القاعدة المشهورة (الحمض القوي يطرد الحمض الضعيف من أملاحه)

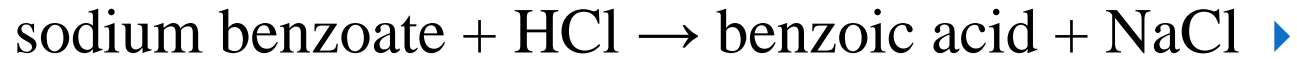
▶ وبنفس الطريقة السابقة ومن معرفة طبيعة التفاعل الكيميائي الحاصل والمعادلات والقوانين الأساسية للأحماض والقواعد يمكن تتبع مراحل عملية المعايرة بين ملح الحمض الضعيف بواسطة الحمض القوي.

▶ **مثال تطبيقي:**

▶ من المعلوم أن ملح بنزوات الصوديوم يستخدم كمادة حافظة في العديد من الصناعات الغذائية. إذا علمت أنه عند استخلاص كمية من بنزوات الصوديوم من أحد المشروبات الغازية ومن ثم أذيبت في 15 ml من الماء فإننا احتجنا إلى 12 ml من حمض HCL تركيزه 0.01 M حتى نصل إلى نقطة النهاية. مما سبق احسب تركيز هذه المادة الحافظة في العينة المحللة بوحدة ppm علما بأن الوزن الجزيئي لملاح بنزوات الصوديوم 144 g/mol

▶ الحل:

▶ هذه عملية معايرة ملح حمض ضعيف بواسطة حمض قوي:



▶ عدد مولات الحمض القوي $(0.01 \times 12) = 0.12 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات ملح بنزوات الصوديوم 0.12 mmol

▶ تركيز الملح (المادة الحافظة) $C_s = 0.12 \text{ mmol} / 15 \text{ ml}$

▶ $C_s = 0.008 \text{ M}$

▶ العلاقة بين التركيز المولاري و ppm

▶ $\text{ppm} = M \times M. \text{Wt.} \times 1000$

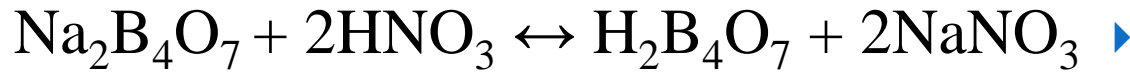
▶ $\text{ppm} = 0.08 \times 144 \times 1000$

▶ $\text{ppm} = 1152$

▶ مثال تطبيقي:

▶ مادة sodium tetraborate تضاف إلى الصابون كمادة كيميائية تساعد على لزوجة الصابون ولهذا عند تحليل عينة من مسحوق التنظيف تزن 3.5 g اذبيت ثم خففت بالماء. المحلول الذي يحتوي sodium tetraborate وهي ملح لحمض ضعيف تم معايرته بمحلول HNO₃ حجمه 34.8 ml وتركيزه 0.1 M أحسب النسبة المئوية لـ Na₂B₄O₇ في العينة علما بأن الوزن الجزيئي لرباعي بورات الصوديوم هو 157 g/mol

▶ تفاعل المعايرة:



▶ عدد مولات الحمض القوي $(0.1 \times 34.8) = 3.48 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات ملح الحمض الضعيف $3.48/2 = 1.74 \text{ mmol}$

▶ وزن الملح $1.74 \times 157 = 273.2 \text{ mg}$

▶ النسبة المئوية $\text{W/W \%} = 0.273/3.5 \times 100$

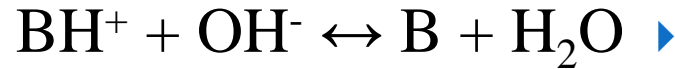
▶ $\text{W/W \%} = 7.8 \%$

سادسا معايرة ملح قاعدة ضعيفة بواسطة قاعدة قوية ▶

salt of weak base titrated with strong base ▶

وهي الصورة المعكوسة لمعايرة ملح حمض ضعيف بواسطة قاعدة قوية ▶

وبحکم أن ملح القاعدة الضعيفة له صبغة حمضية (BH⁺) لذا هو قابل للتفاعل مع القاعدة القوية وينتج من هذا التفاعل إعادة إنتاج القاعدة الضعيفة:



▶ مثال تطبيقي:

▶ عينة لملح كلوريد الأنلين تزن 2 g أذيبت في 20 ml واحتيج لمعايرتها إلى 23 ml من قاعدة Ca(OH)_2 تركيزها 0.15 M أحسب النسبة المئوية لهذا الملح في العينة المحللة إذا علمت أن الوزن الجزيئي للملح 128 g/mol

▶ عدد مولات الكاشف $\text{Ca(OH)}_2(0.15 \times 23) \times 2 = 6.9 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات ملح كلوريد الأنلين 6.9 mmol

▶ وزن الملح للقاعدة الضعيفة $\text{Wt.} = 6.9 \times 128 = 883 \text{ mg}$

▶ النسبة المئوية للملح $\text{W/W \%} = (0.883/2) \times 100$

▶ $\text{W/W \%} = 44.2\%$

المعايرة الخلفية back titration

- ▶ الصورة النموذجية للمعايرات المتعادلة أن تكون عملية المعايرة بين حمض قوي وقاعدة قوية والسبب في ذلك يرجع لأن الكشف عن نقطة النهاية بالأدلة البصرية يكون واضح كما إن التفاعل الكيميائي يكون سريع .
- ▶ لكن في بعض الحالات لا يمكن استخدام المعايرة المباشرة حيث قد لا يوجد دليل مناسب مثلا أو لتكون رواسب أو غير ذلك من المشاكل في عملية المعايرة وعند ذلك يتم اللجوء إلى طريقة المعايرة الخلفية (**الطريقة البديلة**).
- ▶ فكرة المعايرة الخلفية قائمة على زيادة كمية قليلة (معلومة التركيز والمقدار) من الحمض بعد الوصول إلى ما يعتقد أنه نقطة النهاية.
- ▶ بعد ذلك يتم تقدير هذه الكمية الزائدة والتي لم تتفاعل (بسبب تلاشي كل القاعدة التي من المفترض تتفاعل معها) حيث يتم معايرتها بواسطة قاعدة قوية وبهذا تكون الصورة الظاهرية في المعايرة الخلفية أنها بين حمض قوي وقاعدة قوية وهي الصورة المثالية.

▶ **مثال:** كمية من كربونات الصوديوم حجمها 10 ml تم معايرتها بواسطة حمض HCl تركيزه 0.1 M في وجود دليل ph.ph. وبعد الوصول لنقطة النهاية تم إضافة كمية قليلة من الحمض ليصبح الحجم الكلي 12.5 ml وهذه الكمية الزائدة من الحمض تم تقديرها عن طريق معايرتها بمحلول قياسي من قاعدة NaOH تركيزها 0.05 M وحجمها 3 ml مما سبق أحسب التركيز الأصلي لكربونات الصوديوم.

▶ **الحل:**

▶ عدد مولات HCl الكلية $0.1 \times 12.5 = 1.25 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الحمض الزائدة = عدد مولات القاعدة القوية

▶ عدد مولات NaOH $0.05 \times 3 = 0.15 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الكربونات الأصلية = عدد مولات HCl المتفاعلة أصلاً

▶ عدد مولات $\text{Na}_2\text{CO}_3 = (\text{عدد مولات الحمض} - \text{عدد مولات القاعدة})$

▶ $1.25 - 0.15 = 1.1 \text{ mmol}$

▶ تركيز كربونات الصوديوم $1.1 / 10 = 0.11 \text{ M}$

▶ تمرين إضافي

▶ محلول مائي حجمه 50 ml يحتوي على كمية ذائبة من حمض الفينول C_5H_5OH تم تقديرها باستخدام طريقة المعايرة الخلفية. حيث تم إضافة 15 ml من قاعدة $Ba(OH)_2$ تركيزها 0.25 M والكمية الزائدة من هذه القاعدة القوية تم معايرتها عن طريق استخدام 11.7 ml من حمض HNO_3 تركيزه 0.1M مما سبق أحسب تركيز الفينول في المحلول المائي بوحدة المولارية ووحدة ppm ؟

▶ تطبيقات معايرات التعادل application of acid-base titrations

- ▶ تستخدم معايرات التعادل بشكل واسع جدا لتقدير العديد من المركبات الطبيعية أو الصناعية ذات الصفة الحمضية أو القاعدية أو املاحها.
- ▶ في حين ان بعض المركبات الاخرى المتعادلة neutral من ناحية الحمضية يمكن تحويلها convert ومعالجتها لتصبح أحد مشتقات derivative الأحماض أو القواعد باستخدام طرق وتفاعلات كيميائية متنوعة كما سنذكره لاحقا بمشيئة الله.

- ▶ استخدام معايير التعادل في تحليل المواد غير العضوية
- ▶ تستخدم هذه الطريقة التحليلية لتقدير عدد كبير من المركبات غير العضوية التي لها خواص حمضية أو قاعدية أو أملاحها وكذلك بعض المركبات الأخرى التي يمكن تحويلها عبر اجراء معالجة كيميائية ملائمة.
- ▶ (١-) تقدير النترات NO_3^- والنترينات NO_2^- وبالرغم من أن لها خواص قاعدية ضعيفة إلا ان الطريقة الافضل في تقديرها تتم عبر تحويلها إلى النشادر NH_3 وذلك باختزالها عند طريق استخدام سبيكة من Cu و Al .
- ▶ (٢-) أملاح الأمونيا NH_4^+ يمكن معايرتها عبر تفاعلها أولاً مع قاعدة قوية تحولها إلى NH_3 والتي تقطر وتعاير حسب طريقة كاليدال التي سوف تشر لاحقاً.
- ▶ (٣-) تقدير حمضية الماء acidity وهي مقياس لمدى قدرة الماء على معادلة القاعدة. مثلا المطر الحامضي الناتج من ذوبان غاز CO_2 القادم من المداخن والسيارات ليكون حمض H_2CO_3 الضعيف.
- ▶ كما يمكن تقدير الاحماض القوية مثل HCl و H_2SO_4 في مياه مخلفات المصانع ومياه مجاري المناجم.

▶ ٤-) تقدير الاملاح الكلية: وهنا يتم تقدير الملح من خلال تحويله أولاً إلى كمية مكافئة من الحمض أو القاعدة عبر تمرير الماء الملحي من خلال مبادل كاتيوني في صورة حمضية وبالتالي ينتج أيون H^+ بدلا من الكاتيونات الموجبة الموجودة في الملح (K^+ , Na^+ , Ca^{2+}).

▶ أو باستخدام المبادل الانبويني يمكن تحويل الانيونات السالبة في الملح (Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-}) إلى أنيون OH^- ومن ثم يمكن تقدير هذه الايونات (H^+ , OH^-) بواسطة معايرات التعادل الملائمة.

▶ مثال: استخدم مبادل كاتيوني في صورته الحمضية لتقدير الاملاح الكلية لعينة من مياه الشرب، فإذا مررت 15 ml من عينة المياه عبر عامود المبادل الكاتيوني ثم عوירת بقاعدة NaOH حجمها 18 ml وتركيزها 0.05 M فأحسب التركيز الكلي للاملاح

▶ الحل:

▶ عدد مولات NaOH $0.05 \times 12 = 0.6 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الاملاح المحولة إلى H^+ 0.6 mmol

▶ تركيز الاملاح الكلية $0.6 / 15 = 0.04 \text{ M}$

- ▶ **تقدير المركبات العضوية باستخدام معايير التعادل**
- ▶ إلى حد ما زال استخدام طرق المعايير الحجمية يشكل دور مستمر في تقدير العديد من المركبات العضوية إما عبر الطريقة المباشرة من خلال توظيف الخواص الحمضية أو القاعدية للمجاميع العضوية الفعالة.
- ▶ أو من خلال الطرق غير المباشرة عبر ما يسمى التحليل العنصري وذلك للعينات الصيدلانية والطبية والزراعية والصناعية والبيئية.

- ▶ **التقدير عبر المجاميع الفعالة functional groups**
- ▶ العديد من المجاميع العضوية الفعالة المنتشرة في المركبات العضوية الطبيعية أو الاصطناعية تمتاز بان لها خواص حمضية او قاعدية ولهذا يمكن تقديرها وتحليلها عبر استخدام معايير التعادل.

- ▶ ١- مجموعة الكاربوكسيل COOH - ومجموعة السلفونيك SO_3H -
- ▶ هي من أكثر المجاميع الفعالة العضوية المسؤولة عن إعطاء الصبغة الحمضية للمركبات العضوية.
- ▶ ينبغي التنبيه أن المركبات الكربوكسيلية (مثل حمض السيتريك) بالرغم من حمضيتها الضعيفة المقبولة إلا أنها تعاني من مشكلة ذوبانيتها الضعيفة في المحاليل المائية
- ▶ ولهذا يمكن إذابتها أولاً في الايثانول ثم معايرتها أو استخدام الطريقة البديلة بإذابتها أولاً في وسط قاعدي ثم تقديرها بواسطة المعايرة الخلفية.
- ▶ في المقابل معايرة الأحماض السلفونية أكثر سهولة لأن حمضيتها أعلى وذوبانيتها أفضل بكثير في الأوساط المائية.

▶ ٢- مجموعة الأمين -NH_2

▶ ومن امثلتها الأيثيل أمين $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ نجد هنا أن الامينات الالفاتية ذات السلسلة المفتوحة لها صفة قاعدية ضعيفة مقبولة لذا يمكن معايرتها بسهولة بواسطة حمض قوي.

▶ وفي المقابل نجد الأمينات الحلقية (العطرية) له صفة قاعدية ضعيفة جدا كما هو الحال مع الانلين ومشتقاتها فمثلا قيمة ثابت التفكك لها منخفض جدا $K_b \approx 10^{-10}$ ولهذا يتم معايرة هذه الأمينات العطرية في أوساط غير مائية مثل حمض الخل الامائي مما يساعد في زيادة قاعديتها.

▶ ٣- مجموعة الهيدروكسيل -OH

▶ الموجودة في الايثانول وحمض الفينول لها صبغة حمضية ضعيفة ولهذا يتم استخدام طرق المعايرة غير المباشرة Indirect titrations وذلك عن طريق تحويل الكحول إلى إستر ester عن طريق مفاعله مع حمض الخل الامائي:

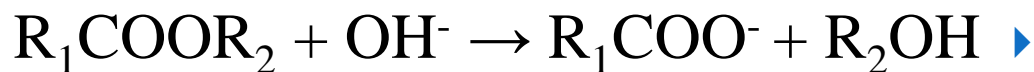


▶ وحمض الخل الناتج يعاير بواسطة قاعدة قوية مثل KOH حيث أن كمية حمض الخل الناتج تكافؤ كمية الكحول قيد التحليل.

▶ ٤- مجموعة الإستر R_1COOR_2

▶ وهنا المركبات العضوية التي تحتوي على هذه المجموعة الفعالة يتم تقديرها بطريقة معاكسة للتفاعل السابق (المتعلق بتقدير الكحولات).

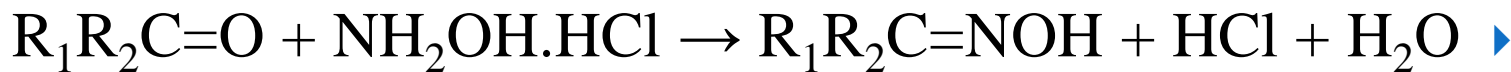
▶ في هذه الحالة يتم تقدير المركب الإستري عن طريق كسر مجموعة الاستر بواسطة قاعدة قوية حيث ينتج كما هو متوقع حمض كربوكسيلي وكحول:



▶ وأخيرا تتم المعايرة بطريقة المعايرة الخلفية لتقدير القاعدة التي تفاعلت بالضبط مع المركب الاستري.

▶ ٥- مجموعة الكربونيل $C=O$

▶ العديد من مركبات الالدهيدات والكي-tonات يمكن تقديرها عن طريق مفاعلتها مع كاشف hydroxylamine.hydrochloride وفق التفاعل التالي:



▶ ونتيجة لتكون مركب Oxime تتحرر كمية من حمض HCl والتي يمكن معايرتها بواسطة قاعدية قوية مناسبة.

▶ مثال:

▶ نقاوة أحد المركبات الكيتونية methylethyl ketone قدرت كالتالي: تم أخذ 3 ml من العينة والتي أذيبت في 50 ml ثم عویرت بزيادة من كاشف NH₂OH.HCl وكمية HCl المحررة عویرت بواسطة قاعدة NaOH تركيزها 1.0 M وحجمها 32.7 ml و عليه أحسب النسبة المئوية لنقاوة مركب الكيتون المحضر مختبريا علما بأن كثافة المركب 0.81 g/ml ووزنه الجزيئي 72 g/mol

▶ الحل:

▶ عدد مولات القاعدة $1.0 \times 32.7 = 32.7 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الحمض = عدد مولات المركب الكيتوني = 32.7 mmol

▶ وزن المركب الكيتوين $32.7 \times 72 = 2354 \text{ mg}$

▶ = 2.35 g

▶ حجم الكيتون النقي $V = wt / d$

▶ = 2.35 / 0.81 = 2.91 ml

▶ نسبة النقاوة $2.91 / 3 \times 100 = 96.9 \%$

- ▶ **تقدير المركبات العضوية عن طريق التحليل العنصري elemental analysis**
- ▶ يمكن تقدير وتحليل العديد من المركبات العضوية والبيولوجية باستخدام معايير التعادل بطريقة غير مباشرة عن طريق تحويل واشتقاق العديد من العناصر غير المعدنية (مثل الكربون والنيتروجين والكبريت) لتعطي قواعد أو أحماض غير عضوية يمكن معايرتها بمعايير التعادل.
- ▶ وفي هذه الحالة نجري أولاً خطوات المعالجة الأولية pretreatment ليتم تحويل convert العنصر إلى الأحماض أو القواعد والمركبات التالية:

F	P	Cl, Br	N	S	C
SiF ₄	H ₃ PO ₄	HCl, HBr	NH ₃	SO ₂	CO ₂

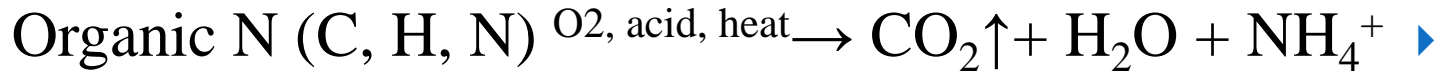
▶ أ- تقدير المركبات العضوية النيتروجينية (طريقة كاليدال Kjeldahl)

▶ عنصر النيتروجين يوجد في العديد من المواد الهامة جدا صناعيا وطبيا وزراعيًا وبيئيا مثل البروتينات والادوية والاسمدة والاصباغ والمخدرات والمتفجرات.

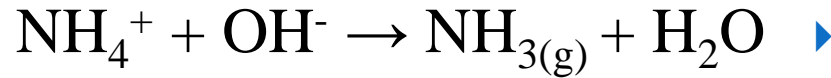
▶ لذلك تعتبر طريقة كاليدال التحليلية على درجة عالية من الاهمية ولا زالت حتى الان تستخدم عبر تحويلها إلى طريقة تحليل آلية متقدمة automation حيث أنها تعتبر الطريقة المثالية لتحليل وتقدير نسبة البروتين في الحبوب واللحوم ومشتقات الالبان.

▶ تقوم هذه الطريقة عبر خطوتين اساسيتين يتم في الاولى تحرير عنصر النيتروجين ثم تحويله إلى مركب الأمونيا.

▶ في الخطوة الاولى يتم تفكيك العينة عن طريق استخدام حمض الكبريتيك المركز والمسخن وهنا يتم تحرير عنصر النيتروجين وأكسدة عنصر الكربون (إلى غاز CO₂) وعنصر الهيدروجين (بخار H₂O) وكذلك أكسدة عنصر النيتروجين إلى مركبات NO₂ و NO₃.



▶ بعد ذلك تضاف عوامل حفازة catalyst (سبيكة من Cu و Al) لاختزال أكساييد النيتروجين إلى NH_4^+ والتي بدورها تحور إلى قاعدة النشادر NH_3 عن طريق اضافة قاعدة NaOH (القاعدة القوية تطرد القاعدة الضعيفة من أملاحها).



▶ يتم انتاج النشادر على هيئة غاز والتي عند تقطيرها وتجميعها في ورق خاص يسمى ورق كاليدال يحتوي على كمية زائدة ومعلومة التركيز من حمض

HCl

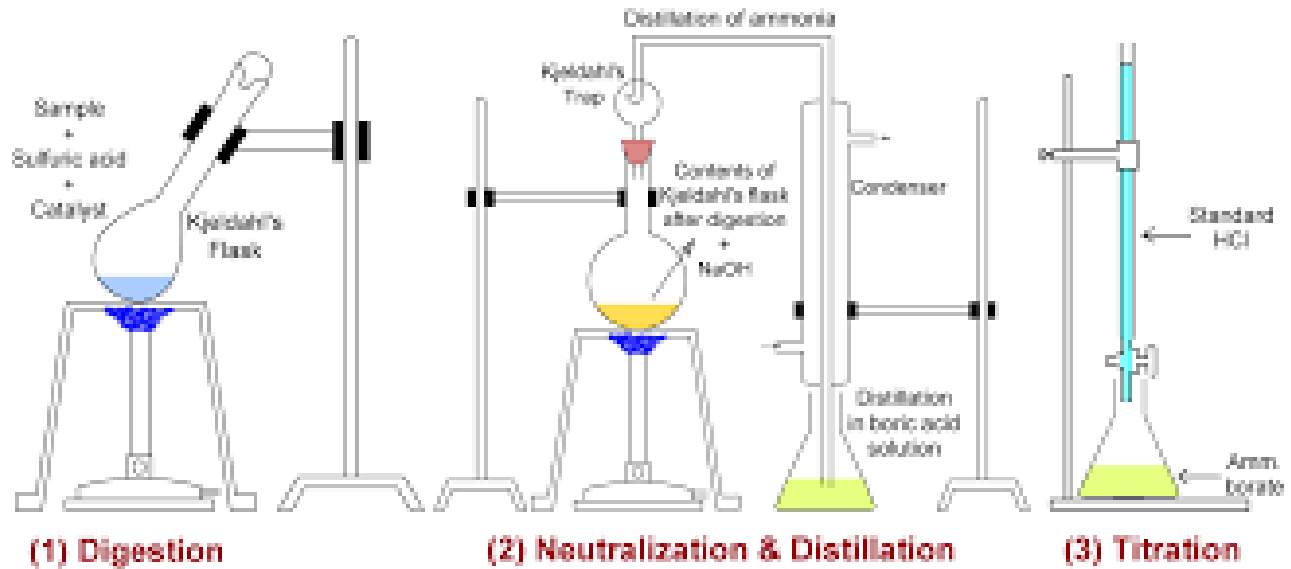
▶ ويتم تقدير كمية الأمونيا (التي تكافؤ كمية المركب النيتروجيني المحلل) عن طريق إجراء المعايرة الخلفية بواسطة محلول قاعدة قوية في وجود دليل مناسب.

▶ **تنبيه:** إذا كان المطلوب مثلا تقدير البروتينات فإن نسبتها ثابتة تقريبا في كل طائفة من المواد الغذائية المحللة ولهذا نضرب وزن N في الخطوة الاخيرة بالمعامل factor التالي:

▶ اللحوم (6.25) مشتقات الالبان (6.38) الحبوب (5.7)

▶ وهذا يعني مثلا أن كل 6.25 جرام من اللحم تعطي جرام واحد من النيتروجين.

▶ تلخيص طريقة كاليدال



▶ مثال:

▶ عينة من الحبوب تزن 0.76 g حلت بواسطة طريقة كاليدال لإيجاد نسبة البروتين فيها. بعد هضم العينة، الأمونيا المقطرة جمعت في 50 ml من حمض HCl تركيزه 0.1 M وبمعايرة الجزء الزائد من الحمض بواسطة المعايرة الخلفية احتيج إلى 2.44 ml من قاعدة NaOH تركيزها 0.15 M وعليه أحسب نسبة البروتين في العينة.

▶ الحل:

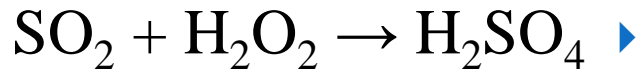
- | | |
|---|----------------------------|
| $0.1 \times 50 = 5 \text{ mmol}$ | ▶ عدد مولات الحمض الكلية |
| $0.15 \times 2.44 = 0.366 \text{ mmol}$ | ▶ عدد مولات القاعدة القوية |
| $5 - 0.366 = 4.63 \text{ mmol}$ | ▶ عدد مولات الأمونيا (N) |
| $4.63 \times 14 = 64.9 \text{ mg}$ | ▶ وزن النيتروجين |
| $64.9 \times 5.7 = 369.8 \text{ mg}$ | ▶ وزن البروتين في الحبوب |
| $0.369 / 0.76 \times 100 = 48.7 \%$ | ▶ نسبة البروتين في الحبوب |

▶ تمرين إضافي:

- ▶ عينة من الجبنة تزن 0.98 g حلت بواسطة طريقة كاليدال لإيجاد نسبة البروتين فيها. بعد هضم العينة، تم تقطير الأمونيا وتجميعها في ورق كاليدال يحتوي 50 ml من حمض HCl تركيزه 0.1 M وبمعايرة الجزء الزائد من الحمض بواسطة المعايرة الخلفية احتيج إلى 22.8 ml من قاعدة NaOH تركيزها 0.12 M لذا حدد نسبة البروتين في عينة الجبنة المحللة.

▶ (ب-) تقدير المركبات العضوية الكبريتية

▶ يمكن تقدير المركبات الكيميائية المحتوية على عنصر الكبريت عن طريق حرق العينة بتقنية الحرق الجاف (بدل الحرق الرطب كما في طريقة كاليدال) في تيار من غاز O₂ ومن ثم غاز ثاني اكسيد الكبريت الناتج من عملية الحرق يتم تجميعه بالتقطير في محلول مخفف من فوق أكسيد الهيدروجين وفق المعادلات التالية:



▶ ومن ثم كمية حمض الكبريتيك المتكونة تقدر بواسطة معايرتها بقاعدة قوية حيث تكون كمية H₂SO₄ مكافئة كميًا لكمية المركب العضوي الكبريتي.

▶ مثال: نسبة نقاوة أحد المضادات الحيوية وهو أحد أدوية السلفا
(sulfonamides) $C_6H_4N_2O_2S$ قدرت عن طريق تحويل عنصر الكبريت إلى
غاز SO_2 باستخدام الحرق الجاف. وعند معايرة حمض H_2SO_4 الناتج بقاعدة
 $NaOH$ تركيزها $0.125 M$ وجد أن تستهلك حجم مقداره $48 ml$ من القاعدة لذا
أحسب نسبة نقاوة الدواء إذا كان وزن العينة المحللة $0.51 g$

▶ الحل:

▶ عدد مولات القاعدة $0.125 \times 48 = 6 \text{ mmol}$

▶ وحيث أن $1 \text{ mol } H_2SO_4 = 2 \text{ mol } NaOH$

▶ عدد مولات حمض الكبريتيك $6 / 2 = 3 \text{ mmol}$

▶ وبحكم أن عدد مولات الحمض = عدد مولات المركب الكبريتي

▶ عدد مولات الدواء 3 mmol

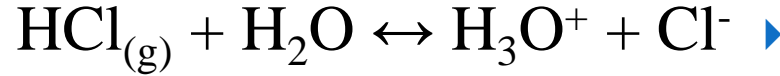
▶ وزن الدواء $3 \times 168 = 504 \text{ mg}$

▶ نسبة نقاوة الدواء $0.504 / 0.510 \times 100$

▶ = 99 %

▶ (ج-) تقدير المركبات العضوية الهالوجينية

▶ بعد تفكيك المركب العضوية وتحويل العنصر الهالوجيني (مثل عنصر الكلور) ينتج مركب HCl على هيئة أبخرة تجمع في محلول مائي:



▶ وبالتالي يتم معايرة المحلول المائي الحمض بواسطة محلول كاشف لقاعدة قوية.

▶ (د-) تقدير المركبات العضوية الفسفورية

▶ بعد تفكيك المركب الكيميائي يمكن بنفس الطريقة السابقة تحويل عنصر الفسفور P إلى مركب حمض H_3PO_4 والمحلول المائي لهذا الحمض الضعيف يعاير بواسطة قاعدة قوية.

▶ معايرات الترسيب precipitation titration

▶ معايير الترسيب

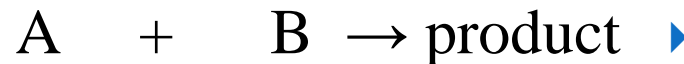
▶ Precipitation Titrations

▶ هذا النوع من المعايرات يعتبر واحد من أقدم أنواع المعايرات الحجمية بل الطرق التحليلية على الاطلاق حيث تعود بعض طرقها إلى منتصف القرن الثامن عشر. ومع ذلك ما زالت هذه الطريقة إلى حد ما جيدة وبالإمكان استخدامها لكن بشرط أن تكون المادة المحللة غير منخفضة التركيز وكذلك تفاعل الترسيب سريع.

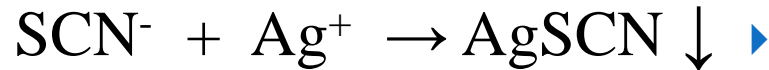
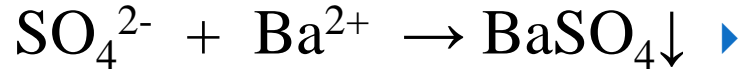
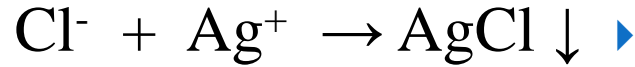
▶ الفكرة الأساسية:

▶ في معايرات الترسيب تدور الفكرة الأساسية حول حصول تفاعل بين المادة المحللة والمحلول الكاشف وينتج عن هذا التفاعل راسب هو في الواقع مركب أيوني منخفض و شحيح الذوبانية ولهذا يظهر على شكل راسب.

▶ وبمعنى آخر نحن هنا حولنا المادة المحللة من صورتها الذائبة (الأيونية) وبشكل إنتقائي إلى صورتها غير الذائبة عن طريق مفاعلها بكاشف/ مرسب كيميائي محدد.



Analyte + Reagent → precipitate ▶



المعايرات الفضية Argentometry ▶

▶ أكثر معايرات الترسيب استخداما ونجاحا هي تلك التي يستخدم فيها محلول نترات الفضة AgNO_3 كمحلول قياسي لتقدير العديد من الأنيونات السالبة التي تكون راسب شحيح الذوبان من أملاح الفضة.

▶ ومن أمثلة الانيونات السالبة التي يمكن تقديرها بمعايرات الترسيب الهالوجينات (Cl^- Br^- F^- I^-) و السيانيد CN^- والثيوسيانيد SCN^- بالإضافة إلى الكبريتات SO_4^{2-} والكربونات CO_3^{2-} والفوسفات PO_4^{2-} والكرومات CrO_4^{2-} والزرنيخات AsO_3^{2-}

▶ وبالرغم من القلة النسبية لهذه الانيونات التي يمكن تقديرها بمعايرات الترسيب إلا أن بعض هذه الانيونات على درجة عالية من الأهمية ومن ذلك مثلا الهاليدات التي قد توجد في عينات حيوية مثل بعض الادوية أو المبيدات الحشرية.

- ▶ **تنبيه:** صحيح أن كاشف نترات الفضة واسع الانتشار في معايرات الترسيب أي أنه توجد كواشف ومرسبات كيميائية أخرى ذات أهمية من مثل
- ▶ محلول كلوريد الباريوم $BaCl_2$ الذي يمكن استخدامه لتقدير الكبريتات بتكوين راسب كبريتات الباريوم وأول ن درس هذا التفاعل العالم الكيميائي المسلم جابر بن حيان.

▶ **تحديد نقطة النهاية في معايرات الترسيب**

- ▶ تقوم على استخدام الأدلة الكيميائية من خلال إضافة كواشف كيميائية لمحلول المعايرة وتوظيف ظاهرة تغير اللون أو ظهور أو اختفاء عكارة في محلول المعايرة للكشف عن الوصول لنقطة النهاية.

▶ تنبيه حول آلية عمل الأدلة البصرية:

- ▶ في واقع الأمر نجد ان الأدلة البصرية visual indicators المستخدمة في معايير الأحماض والقواعد هي في الاصل أحماض أو قواعد عضوية ضعيفة يتم انتقائها بشرط أن يكون لون المركب الاساسي يختلف بشكل حاد عن لون المركب المتأين.
- ▶ وبحكم ان هذه الادلة البصرية هي أحماض ضعيفة فبهذا في وجود أحماض قوية سوف تتأخر لحظة تفاعلها (ومن ثم تفككها وتأيئها) إلى لحظة استهلاك الاحماض التي هي أقوى منها وبهذا نعلم اننا وصلنا لنقطة النهاية.
- ▶ وعلى نفس النسق في معايير الترسيب نجد أن الأدلة اللونية المستخدمة هنا هي عوامل ترسيب precipitating agents ضعيفة (الدليل مرسب ضعيف) وبالتالي راسبها المتكون له ذوبانية أعلى من الراسب المتكون من تفاعل الراسب المتكون بين أيونات الفضة وأيونات الهاليدات مثلا
- ▶ وهنا نجد أن راسب الدليل مع كاشف أيونات Ag^+ يتأخر حتى نقطة التكافؤ. وهذا ما سوف يتم توضيحه في الطرق المختلفة للكشف عن نقطة النهاية في معايير الترسيب.

أولا طريقة موهر Mohr`s method ▶

فكرة هذه الطريقة التحليلية التي طورها عالم الكيمياء الالمانى كارل موهر عام ١٨٤٠ تدور حول أن الدليل المضاف يتفاعل مع كمية الكاشف titrant الزائدة بعد نقطة التكافؤ ويعطي راسب ذو لون مميز.

هذه الطريقة العلمية ناجحة لتقدير أيونات Cl^- و Br^- بمحلول قياسي من نترات الفضة في وجود دليل أيون الكرومات CrO_4^{2-}

تفاعل المعايرة راسب ابيض $Ag^+ + Cl^- \leftrightarrow AgCl \downarrow$ ▶

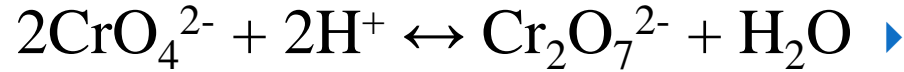
قبل نقطة التكافؤ أي كمية من الكاشف ($AgNO_3$) سوف تكون راسب مع أيون الكلوريد Cl^- فقط دون ايون الكرومات لأن راسب كرومات الفضة أكثر ذوبانية بخمس مرات من راسب كلوريد الفضة (ولهذا قلنا أن دليل أيون الكرومات مرسب ضعيف).

- ▶ وبهذا سوف يتأخر ترسيب أيون الكرومات CrO_4^{2-} حتى يتم استهلاك جميع ايونات هاليد الكلوريد
- ▶ وعند نقطة النهاية لا يبقى في محلول المعايرة إلا دليل الكرومات الذي يتفاعل مع كمية كاشف نترات الفضة الزائدة ليعطي راسب كرومات الفضة ذو اللون الأحمر المميز:



▶ ملاحظات على طريقة موهر

▶ يشترط في طريقة موهر أن يتم التفاعل في وسط متعادل إلى قاعدي منخفض pH 7-10 لأن أيون الكرومات في الوسط الحمضي يتحول إلى حمض الكروميك HCrO_4^- أو الدايكرومات:



▶ وكلاهما أكثر ذوبانية من كرومات الفضة لذلك يتطلب إضافة كمية أكثر من كاشف نترات الفضة لإجراء الترسيب. وهذا يعني أننا سوف نقع في خطأ إيجابي ونقدر كمية الهاليد بأكثر من قيمتها الحقيقية.

▶ أما في الوسط القاعدي العالي فهذا يؤدي إلى ترسيب أيون الفضة على هيئة هيدروكسيد فضة أو أوكسيد الفضة:



▶ وعليه يجب في طريقة موهر ضبط الـ pH عند قيمة 7-10 باستخدام محلول منظم للكربونات.

▶ مثال تطبيقي:

▶ عينة لمعجون الاسنان تزن 0.35 g أذيت في محلول حمض مخفف حجمه 40 ml ولتقدير كمية أيون الفلوريد-F بها تم معايرة 10 ml من المحلول المخفف بمحلول AgNO_3 تركيزه 0.01 M وحجمه 8.6 ml لذا عبر عن تركيز الفلوريد في العينة بالنسبة المئوية الوزنية w/w% و ppm

▶ الحل:

▶ عدد مولات الكاشف نترات الفضة $0.01 \times 8.6 = 0.086 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الفلوريد الكلية $0.086 \times 4 = 0.344 \text{ mmol}$

▶ وزن الفلوريد $0.344 \times 19 = 6.5 \text{ mg}$

▶ النسبة المئوية الوزنية $(0.0065 / 0.35) \times 100$

▶ $w/w\% = 1.86\%$

▶ وبحكم أننا نعلم أن:

▶ $\text{ppm} = \mu\text{g} / \text{g} = 6500 \mu\text{g} / 0.35 \text{ g}$

▶ $\text{ppm} = 18571$

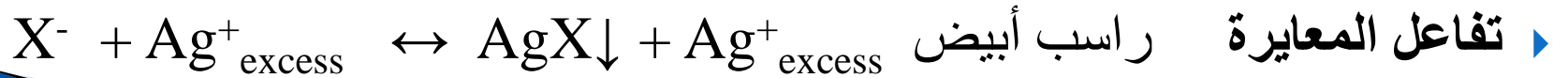
▶ ثانيا طريقة فولهارد Volhard's method

▶ وهي طريقة غير مباشرة (طريقة المعايرات الخلفية) مكتشفة من قبل الكيميائي الألماني فولهارد عام ١٨٧٤م وتستخدم لمعايرة الأنيونات التي تكون راسب مع الفضة مثل أيونات الكلوريد والبروميد وعلى العكس من طريقة موهر هي أيضا جيدة للايونات الأخرى مثل اليوديد والثيوسنات SCN^-

▶ فكرة الطريقة

▶ بحكم أن ايونات I^- و SCN^- لا تناسبها طريقة موهر المباشرة وذلك لأن راسب يوديد الفضة أو راسب ثيوسيانات الفضة تمتاز وتدمص على سطح راسب كرومات الفضة وهذا ما يتسبب في جعل لون الراسب باهت بدل من اللون الأحمر ولهذا لا يتم تقدير نقطة النهاية بشكل جيد.

▶ ولهذا يستخدم في طريقة فولهارد طريقة المعايرات الخلفية للتخلص من تلك المشكلة. تضاف كمية زائدة من كاشف نترات الفضة لتكون راسب مع الأنيون السالب المراد تقديره:



▶ الكمية الزائدة من ايونات الفضة Ag^+_{excess} يتم تقديرها بطريقة المعايرة الخلفية بواسطة محلول قياسي من ثيوسيانات البوتاسيوم KSCN كالتالي:

▶ **تفاعل المعايرة الخلفية** راسب أبيض $AgSCN \downarrow$ $Ag^+_{excess} + SCN^- \leftrightarrow AgSCN \downarrow$

▶ ولتحديد نقطة النهاية للمعايرة الخلفية يستخدم ايون الحديد الثلاثي Fe(III) الذي يكون معقد ذائب أحمر اللون مع أول القطرات الزائدة من كاشف SCN^- بعد نقطة التكافؤ:

▶ **تفاعل الدليل معقد احمر** $Fe^{3+} + SCN^- \leftrightarrow Fe(SCN)^{2+}$

▶ ملاحظات على طريقة فولهارد

▶ يجب أن تتم طريقة فولهارد في الوسط الحمض ولهذا تضاف قطرات من حمض HNO_3 لوسط التفاعل وذلك لمنع التحلل المائي hydrolysis لأيون الحديد الثلاثي حيث أنه يتحول بسهولة إلى هيدروكسيد الحديد $Fe(OH)_3$ في الوسط القاعدي وهذا من شأنه حجب أيون دليل الحديد الثلاثي من التفاعل مع كاشف SCN^- لتحديد نقطة النهاية.

▶ مثال تطبيقي:

▶ عينة من الزبدة المملحة تم استخلاص ملح NaCl منها في محلول حجمه 18 ml ولتقدير كمية الملح المستخلصة تم إضافة 25 ml من محلول AgNO_3 تركيزه 0.20 M ولمعايرة الكمية الزائدة من أيون Ag^+ استخدمت 9.4 ml من محلول KSCN تركيزه 0.13 M مما سبق عبر عن تركيز ملح NaCl بوحدة g/L

▶ الحل:

▶ عدد مولات نترات الفضة $0.20 \times 25 = 5 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات ثيوسينات البوتاسيوم $0.13 \times 9.4 = 1.22 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الكلوريد = عدد مولات الملح $5 - 1.22 = 3.78 \text{ mmol}$

▶ تركيز ملح كلوريد الصوديوم $3.78 / 18 = 0.21 \text{ M}$

▶ ومنه أخيرا $\text{g/L} = \text{M} \times \text{M Wt}$

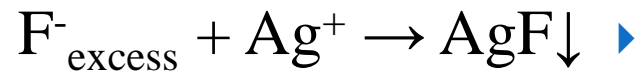
▶ $\text{g/L} = 0.21 \times 59.5 = 12.5$

▶ ثالثا طريقة فاجان Fajan`s method

- ▶ وتعرف أيضا بطريقة الأدلة الادمصاصية adsorptive indicators والتي تم تطويرها بواسطة عالم الكيمياء البولندي فاجان عام ١٩٢٦م وفكرة هذه الطريقة قائمة على استخدام مركبات وادلة عضوية يكون لونها عندما تدمص / تمتز على سطح الراسب (عند نقطة النهاية) يختلف عن لونها وهي ذائبة في وسط المحلول.
- ▶ وينبغي التنوية انه يشترط في طريقة فاجان ان تتم في الوسط القاعدي وذلك لتحصل عملية تأين الدليل/ الصبغة مما يحقق آلية عمل الدليل (الشكل الايوني السالب من الدليل هو الذي يدمص على سطح الراسب ويتغير لونه).

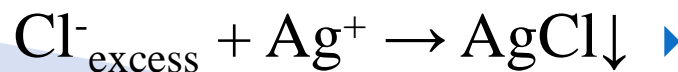
- ▶ استخدام معايرات الترسيب في تقدير الكاتيونات
- ▶ أغلب استخدامات وتطبيقات معايرات الترسيب هي لتقدير الأنيونات السالبة كالهاليدات والسيانيد والكاربونات والكبريتات والكرومات .. الخ.
- ▶ ولكن من جانب آخر يمكن توظيف معايرات الترسيب في تقدير الكاتيونات الموجبة (مثل أيونات المعادن) وذلك عن طريق استخدام فكرة المعايرات الخلفية back titrations

▶ مثلا يمكن تقدي أيون الكالسيوم Ca^{2+} كالتالي:



- ▶ حيث أن التفاعل الثاني (تفاعل المعايرة الخلفية) يتم الكشف عن نقطة النهاية فيه باستخدام أي من الطرق الثلاثة السابقة الذكر.

▶ مثال آخر:



▶ مثال تطبيقي:

▶ عينة لمياه مجاري أحد المصانع يشك بانها ملوثة بأيونات الرصاص، إذا أخذ منها عينة حجمها 20 ml وأضيف لها كمية من محلول NaCl حجمه 13 ml وتركيزه 0.22 M والكمية الزائدة من أيونات الكلوريد تم معايرتها بمحلول قياسي من AgNO_3 حجمه 4.7 ml وتركيزه 0.15 M لذا أحسب تركيز أيونات الرصاص بوحدة ppm

▶ الحل:

▶ عدد مولات أيون الكلوريد الكلية $0.22 \times 13 = 2.86 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات Ag^+ = عدد مولات Cl^- الزائدة $0.15 \times 4.7 = 0.71 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الكلوريد المتفاعلة $2.86 - 0.71 = 2.16$

▶ عدد مولات الرصاص $2.16 / 2 = 1.08 \text{ mmol}$

▶ تركيز الرصاص $1.08 / 20 = 0.054 \text{ M}$

▶ $\text{ppm} = 0.054 \times 82 \times 1000 = 4428$

▶ تمرين إضافي:

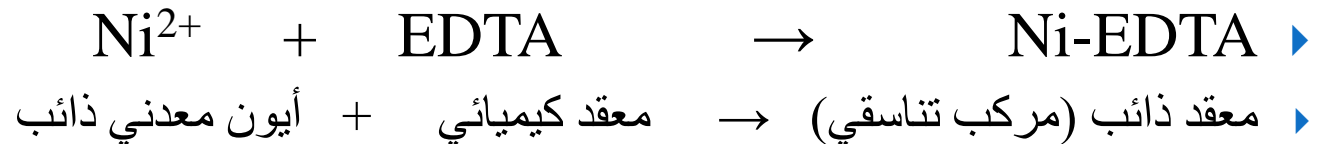
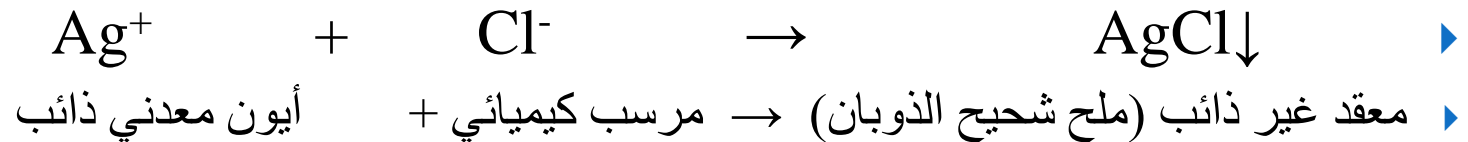
▶ لتقدير أيون الكلوريد في مياه البحر في عينة حجمها 10 ml تم استخدام محلول قياسي من AgNO_3 حجمه 15 ml وتركيزه 0.12 M والكمية الزائدة من أيون الفضة تم معايرتها بمحلول قياسي من KSCN تركيزه 0.1 M وحجمه 2.4 ml وعليه أحسب تركيز أيون Cl^- في ماء البحر بوحدة g/L

▶ معايرات التعقيد

▶ Complex - Formation Titrations

▶ بصورة ما يمكن اعتبار معايرات الترسيب متشابهة بالجملة مع معايرات التعقيد حيث أن كلا منهما عبارة عن تفاعل كيميائي بين ايونات معدنية (مثل Ag^+ في معايرات الترسيب أو أيونات Ca^{2+} أو Ni^{2+} في معايرات التعقيد) مع مركبات وعوامل تعقيد (مثل Cl^- في معايرات الترسيب أو EDTA (Y^{4-}) في معايرات التعقيد).

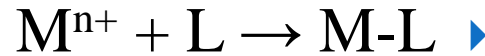
▶ وتكون نواتج هذا التفاعل إما تكون معقدات أو مركبات تناسقية/تساهمية coordination complex قليلة التحلل (وهو أساس مبدأ معايرات التعقيد) أو معقد ناتج في هيئة ملح شحيح الذوبان (وهو أساس مبدأ معايرات الترسيب).



ولهذا ليس غريبا أن نجد أن أصول هذه المعايير قد تعود إلى منتصف القرن التاسع عشر لتقدير Cl^- أو CN^- بواسطة ايونات Ag^+ أو Hg^{2+} بواسطة العالم الالمانى ليبيج.

الفكرة الأساسية لمعايير التعقيد:

- العديد من أيونات الفلزات أو الكاتيونات إجمالاً قادرة على التفاعل مع مركبات لديها زوج الكتروني حر غير رابط على ذرات O أو N أو S في تركيبها الجزيئي ولهذا نقول عن هذه المركبات بأنها مانحة للزوج الإلكتروني (e⁻ pair donor).
- ونتيجة لمنح هذا الزوج الإلكتروني الحر غير الرابط تتكون رابطة تساهمية بين المعدن الفلزي وبين الجزيء المانح للإلكترون وبهذا ينتج مركب أو معقد تساهمي / تناسقي:



- يدعى الأيون أو الجزيء المانح للإلكترونات باللاقط ligand أو العامل المعقد complexing agent
- لاحظ أن عدد الروابط التساهمية المتكونة بين الكاتيون أو الفلز وبين اللاقط تسمى العدد التناسقي وقيمة غالباً 2 أو 4 أو 6.



▶ أنواع اللواقط types of ligands

▶ أحادية الاسنان (unidentate/ single toothed)

▶ لأنها ترتبط بالمعدن عبر رابطة تساهمية واحدة فقط حيث أنها تحتوي مجموعة واحدة قادرة على منح الزوج الإلكتروني الحر. واغلب اللواقط أحادية الاسنان لواقط غير عضوية مثل:



▶ وبعض اللواقط أحادية الاسنان قد تكون مركبات عضوية بها المجاميع العضوية الفعالة مثل مجموعة الكاربونيل أو مجموعة الكاربوكسيل أو مجموعة الأمين.

▶ ثنائية الاسنان (bidentate ligands)

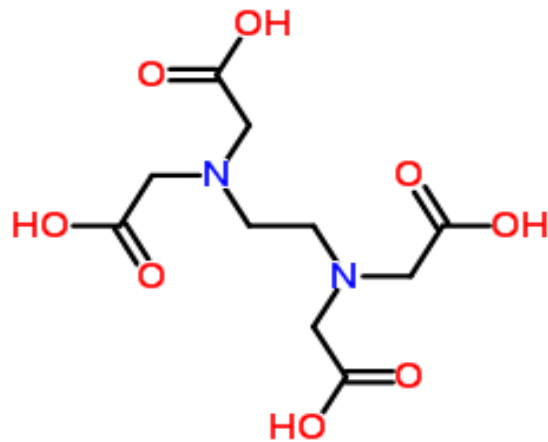
▶ وهنا نجد أن المعقد التساهمي يحتوي على مجموعتين مانحتين للإلكترونات ترتبط بالأيون الفلزّي بواسطة رابطتين تساهميتين ومن أشهر أمثلتها عامل التعقيد:



عديدة الاسنان (polydentate) ▶

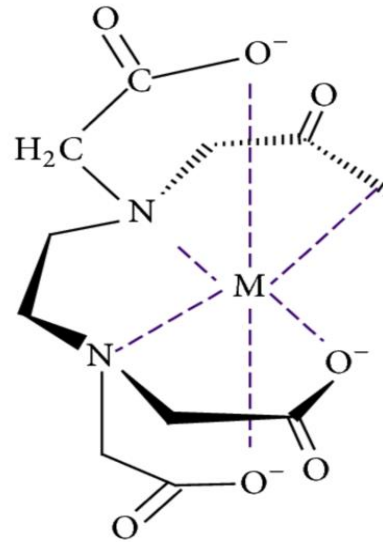
ويحتوي هذا النوع من اللواقط على ثلاث مجاميع فأكثر قادرة على منح الزوج الإلكتروني الحر وذلك لتكوين الروابط التساهمية. ومن أشهر اللواقط عديدة الاسنان:

Ethylene **D**iamine **T**etra **A**cetic acid (EDTA) ▶



▶ تنبيه:

- ▶ إذا كان اللاقط أو عامل التعقيد يحتوي على مجموعتين فأكثر من الاسنان فإنه يرتبط بالكاتيون برابطتين تساهميتين أو أكثر ونتيجة لذلك يكون الشكل البنائي للمركب (المعقد) التناسقي يحتوي على حلقة أو أكثر.
- ▶ ولهذا يطلق على عامل التعقيد هذا أسم خاص حيث يسمى بعامل التعقيد الكلابي أو المخلبي **chelating agent** والمركبات الناتجة منه باسم المعقدات الكلابية أو المخلبية.



▶ معايرات الـ EDTA

▶ كما تم التركيز في معايرات الترسيب على المعايرات الفضية سوف يتم هنا في معايرات التعقيد التركيز على استخدام عامل التعقيد المخلي EDTA والذي يعتبر أهم عوامل التعقيد المستخدمة في الكيمياء التحليلية. وذلك لكونه يعطي معقدات مخلبية قوية مع عدد كبير من أيونات الفلزات ذات الأهمية البيئية والصناعية والطبية.

▶ حيث أن اللاقط كما ذكرنا يحتوي ستة مواضع لتكوين روابط تساهمية ولهذا يعرف عامل التعقيد هذا باسم سداسي الأسنان hexadentate ويقال أنه يستخدم لتقدير عدد كبير من العناصر الكيميائية قد تزيد عن أربعين عنصر وعليه يعد EDTA من أكثر الكواشف الكيميائية المستخدمة في المعايرات الحجمية.

▶ ولتسهيل كتابة معادلات التعقيد لـ EDTA يرمز له بالصيغة H_4Y حيث تمثل H ذرات الهيدروجين الحمضية الأربع القابلة للتأين في حين يرمز Y لباقي الجزيء

▶ طرق معايرات الـ EDTA

▶ توجد عدة طرق لمعايرات التعقيد لتقدير عدد كبير من الكاتيونات وحتى الانيونات السالبة بواسطة كاشف EDTA من أشهرها وأهمها

▶ ١- المعايرات المباشرة Direct titrations

▶ العديد من العناصر الكيميائية يمكن تقديرها بواسطة الطريقة المباشرة لمعايرات التعقيد من خلال استخدام محلول كاشف معلوم التركيز من EDTA كعامل تعقيد في وجود دليل مناسب.

▶ وهذه الطريقة سهلة وأكثر ملائمة لتقدير أيونات المعادن المتنوعة بشرط التحكم الجيد في قيمة الـ pH لتحسين الانتقائية لعملية المعايرة.

▶ مثال:

▶ قشرة بيض احد الطيور تزن 5.6 g بعد طحنها وإذابتها في دورق حجمي سعته 250 ml أخذ من المحلول المخفف 10 ml ولمعايرة أيونات الكالسيوم المحررة من القشرة تم استخدام عامل تعقيد EDTA تركيزه 0.05 M وحجمه 44.2 ml لذا احسب النسبة المئوية للكالسيوم في قشرة البيض.

▶ الحل:

▶ عدد مولات عامل التعقيد $0.05 \times 44.2 = 2.21 \text{ mmol}$

▶ عد مولات أيونات الكالسيوم المخففة 2.21 mmol

▶ عدد مولات الكالسيوم الكلية $2.21 \times 25 = 55.25 \text{ mmol}$

▶ وزن الكالسيوم $55.25 \times 40 = 2210 \text{ mg}$

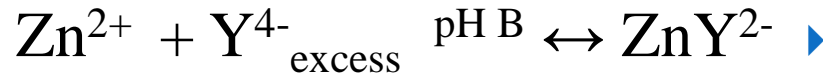
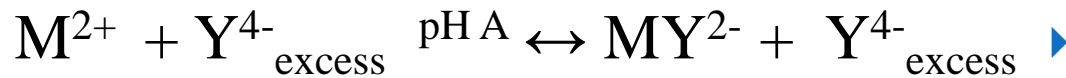
▶ نسبة الكالسيوم في القشرة $2.21 / 5.6 \times 100$

$= 39.5 \% \quad \blacktriangleright$

2- المعايير الخلفية back titrations

في بعض التطبيقات لا يمكن تقدير بعض الكاتيونات بالطريقة المباشرة إما لعدم وجود الدليل المناسب أو لأن تفاعلها مع EDTA بطيء أو غير انتقائي أو لأن الفلز يترسب مثل Al^{3+} يترسب على هيئة $Al(OH)_3$ في الأوساط القاعدية المفضلة في معايرات التعقيد.

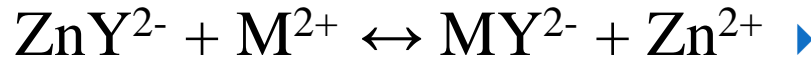
لهذه الأسباب وغيرها يفضل استخدام طريقة لمعايرة الخلفية عن طريق إضافة كمية زائدة من كاشف EDTA إلى محلول اليون الفلزي المراد تقديره ومن ثم معايرة الزائدة من EDTA باستخدام محلول قياسي من Zn^{2+} في وجود دليل مناسب:



يلاحظ أنه يشترط أن يكون معقد الفلز مع EDTA أكثر ثباتية من معقد Zn مع EDTA وإلا فإن أيون الزنك سوف يحل محل الأيون الفلزي في معقده.

▶ ٣- معايرات الاحلال displacement titrations

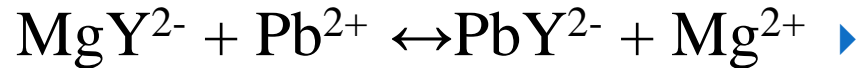
- ▶ هي طريقة إضافية للتغلب على مشكلة عدم وجود دليل مناسب للطريقة المباشرة كما أنها أكثر سهولة من طريقة المعايرة الخلفية حيث أنها لا تتطلب تحضير محلولين قياسيين للـ EDTA وأيون الزنك.
- ▶ وفي هذه الطريقة يتم إضافة كمية زائدة (لا يشترط معرفة تركيزها) من محلول معقد EDTA مع أيون الزنك (أي معقد ZnY^{2-}). فإذا كان الكاتيون المراد تقديره (وأحيانا هنا المشكلة) يعطي معقد مع الـ EDTA أكثر ثباتية واستقرار من المعقد الأصلي ZnY^{2-} فسيحصل تفاعل الاحلال التالي:



- ▶ ومن ثم كمية ايونات الزنك Zn^{2+} المحررة من هذا التفاعل يمكن تقديرها بواسطة محلول قياسي من EDTA وبمعرفة تركيز أيونات الزنك فإنها سوف تكافئ تركيز أيونات الكاتيون المراد تقديره .

▶ مثال:

▶ عينة من سبيكة البرونز (تحتوي العناصر Pb, Cu, Zn) تزن 0.3 g بعد إذابتها بحمض النيتريك أضيف لها كمية زائدة من معقد EDTA-Mg ومن ثم أيونات Mg^{2+} المحررة نتيجة تفاعل الاحلال التالي:



▶ تم تقديره بمحلول قياسي من EDTA تركيزه 0.02 M وحجمه 11.7 ml وعليه احسب النسبة المئوية للرصاص في عينة البرونز.

▶ الحل:

▶ عدد مولات EDTA = عدد مولات Mg^{2+} = عدد مولات الرصاص

$$11.7 \times 0.02 = 0.234 \text{ mmol} \quad \blacktriangleright$$

$$0.234 \times 207 = 48.4 \text{ mg} \quad \text{وزن الرصاص} \quad \blacktriangleright$$

$$(0.048 / 0.3) \times 100 \quad \text{النسبة المئوية للرصاص} \quad \blacktriangleright$$

$$= 16.1 \% \quad \blacktriangleright$$

▶ الاستخدامات التطبيقية لمعايير التعقيد

- ▶ كما هو متوقع يمكن استخدام معايرات EDTA لتقدير عدد كبير من الكاتيونات وأيونات الفلزات في العديد من التطبيقات الصناعية (مثل تقدير Ag^+ في محاليل التصوير أو عنصر Pb في الدهانات) أو التطبيقات الطبية (مثل تقدير أيونات K^+ و Na^+ في الدم أو البول).
- ▶ ومع ذلك تبقى أكثر أنواع تطبيقات معايرات التعقيد تلك المرتبطة بالتطبيقات البيئية مثل تقدير عسر الماء.

▶ تقدير عسر الماء water hardness

- ▶ الماء العسر هو الذي يحتوي على كمية مرتفعة من الكاتيونات والتي تكون رواسب مع الصابون (الصابون القديم لا يعطي رغوة وتم تفادي هذه المشكلة بتطوير ما تسمى المنظفات الصناعية) حيث تحل محل ايونات Na^+ أو K^+ في الرأس القطبي للصابون.
- ▶ على كل حال يعتبر تقدير عسر الماء مؤشر ومقياس ملائم للحكم على الجودة النوعية للمياه المستخدمة للشرب أو في الصناعة أو حتى في الري للمزروعات. حيث أن التراكيز العالية من أيونات الكالسيوم Ca^{2+} تسبب العديد من المشاكل مثل تقفيل وتكسير الانابيب والغلايات الصناعية وملوحة التربة الزراعية.

وبالجملة نظرا لوجود العديد من الكاتيونات الموجبة في المياه وخصوصا Ca^{2+} و Mg^{2+} بالإضافة لأيونات الفلزات الشائعة فقد تم الاصطلاح على افتراض أن تقدير كمية الكالسيوم على هيئة كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ تعتبر تقريبا جيد للكمية الكلية للكاتيونات في العينات المائية.

▶ **مثال:** عویرت عينة ماء الصنبور حجمها 100 ml عند pH 10 بواسطة محلول EDTA حجمه 55 ml إذا علمت أنه عند تحضير محلول قياسي من EDTA حجمه 30 ml احتجنا لتقييسها وتعيرها لاستخدام 15 ml من محلول $ZnCl_2$ تركيزه 0.02 M و عليه أحسب عسر الماء لعينة الصنبور بوحدة ppm

▶ **الحل:**

▶ أولاً نوجد تركيز EDTA

▶ نسبة التفاعل بين EDTA وايون الزنك الثنائي 1:1

▶ عدد مولات كلوريد الزنك $15 \times 0.02 = 0.3 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات EDTA 0.3 mmol

▶ تركيز EDTA $0.3 / 30 = 0.01 \text{ M}$

- ▶ ثانيا نوجد عدد مولات CaCO_3 باستخدام المحلول القياسي EDTA
- ▶ عدد مولات EDTA المتفاعلة مع أيون الكالسيوم $55 \times 0.01 = 0.55 \text{ mmol}$
- ▶ عدد مولات كربونات الكالسيوم 0.55 mmol
- ▶ تركيز كربونات الكالسيوم $0.55 / 100 = 5.5 \times 10^{-3} \text{ M}$
- ▶ واخيرا نعيد التعبير عن التركيز بوحدة ppm
- ▶ $\text{ppm} = \text{M} \times \text{M Wt} \times 1000$
- ▶ $\text{ppm} = 5.5 \times 10^{-3} \times 100 \times 1000$
- ▶ $\text{ppm} = 550 \text{ mg/L}$
- ▶ وبالجملة لا يفضل ان تزيد قيمة عسر الماء عن 300 ppm

▶ تمارين تطبيقية إضافية

▶ (١-) عينة من الحليب المجفف تزن 1.5 g بعد حرقها وتحويلها إلى رماد تم معايرة عنصر الكالسيوم فيها بواسطة محلول قياسي من EDTA تركيزه 0.01 M وحجمه 12.2 ml مما سبق أحسب تركيز الكالسيوم في عينة الحليب المجفف بوحدة ppm .

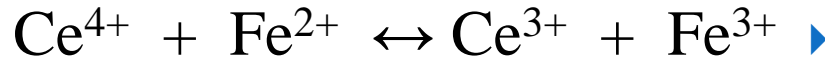
▶ (٢-) كمية البوتاسيوم في عينة بلازما الدم حجمها 0.1 ml تم تقديرها بمعايرتها باستخدام محلول قياسي من EDTA تركيزه 0.001 M وحجمه 0.203 ml لذا أحسب تركيز أيون البوتاسيوم K^+ بوحدة mg/100 ml .



▶ معايير الأكسدة والاختزال

▶ Reduction – Oxidation (Redox) Titrations

▶ هذا النوع من المعايرات الحجمية يعتبر الأحدث من الناحية التاريخية وله أهمية كبيرة واستخدامات واسعة. وهذه المعايرات قائمة على التفاعلات الكهروكيميائية بين مادتين كيميائيتين إحداهما قابلة للتأكسد والأخرى قابلة للاختزال ولهذا يقال أن هذه التفاعلات تشمل انتقال للإلكترونات من مادة متفاعلة إلى أخرى:



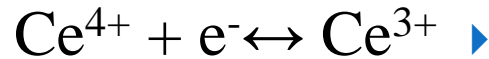
▶ وتفاعلات الأكسدة والاختزال Redox reactions قديمة من الناحية التاريخية وقد تعود لفترة تزيد عن القرنين من الزمن ولكن انتشارها الفعلي في المعايرات الحجمية لم يبدأ إلا من فترة 1920s وذلك عندما تم تطوير أدلة بصرية ملائمة لمتابعة تفاعلاتها.

▶ تعريف هامة

▶ عملية الاكسدة oxidation هي عملية كهروكيميائية يتم فيها فقد للإلكترونات وبالتالي تعطي عدد أكسدة أعلى ايجابية:



▶ عملية الاختزال reduction هي عملية كهروكيميائية يتم فيها اكتساب للإلكترونات وبالتالي تعطي عدد أكسدة أقل ايجابية:



▶ لاحظ أن عملية الاكسدة والاختزال عمليتين متزامنتين بمعنى انه إذا حدثت عملية اختزال فإنها تكون مصحوبة بعملية أكسدة والعكس صحيح. لأن الإلكترونات لا تتواجد بصورة حرة في المحلول (لا تتواجد خارج التفاعل) بل فقط تتم عملية انتقالها من مادة متفاعلة إلى مادة أخرى.

▶ العامل المؤكسد oxidizing agent هو المادة التي لها الميل إلى اكتساب الإلكترونات (مثل أيون Ce^{4+}) حيث أنها تتسبب في أكسدة غيرها عن طريق انتزاعها للإلكترونات منها.

▶ العامل المختزل reducing agent هو المادة التي لها الميل لفقد الإلكترونات (مثل أيون Fe^{2+}) حيث أنها تتسبب في اختزال غيرها عن طريق منحها وإعطائها الإلكترونات.

▶ تلخيص تفاعل الأكسدة والاختزال

▶ Ce^{4+} هو عامل مؤكسد (له ميل لانتزاع الإلكترونات من العامل المختزل مثل Fe^{2+}) وهو بعد ذاته يحصل له عملية اختزال (يتحول من Ce^{4+} إلى Ce^{3+}).

▶ في حين أن Fe^{2+} هو عامل مختزل (له ميل لإعطاء ومنح إلكترونات إلى العامل المؤكسد مثل Ce^{4+}) وإن كان هو بعد ذاته يحصل له عملية أكسدة (يتحول من Fe^{2+} إلى Fe^{3+}).

الكشف عن نقطة التكافؤ في معايرات Redox

بالإضافة للطرق الجهدية الآلية لتحديد نقطة النهاية يفضل استخدام الدلة والكواشف الكيميائية الأكثر سهولة وملائمة في الاستخدام. وبالجملة يمكن تقسيم الأدلة المستخدم في معايرات الأكسدة والاختزال إلى نوعين أساسيين هما الأدلة الخاصة والأدلة العامة.

الأدلة الخاصة وهي تشمل نوعين هي الأدلة الذاتية والأدلة النوعية

الأدلة الذاتية self-indicator

إذا كان محلول الكاشف ذو لون مميز وخاص فيمكن إذا استخدام هذا اللون للكشف عن نقطة النهاية. فمثلا مادة برمنجنات البوتاسيوم KMnO_4 تستخدم كعامل مؤكسد لونه بنفسجي مميز يتحول بفعل عوامل الاختزال إلى أيون المنجنيز الثاني Mn^{2+} عديم اللون:

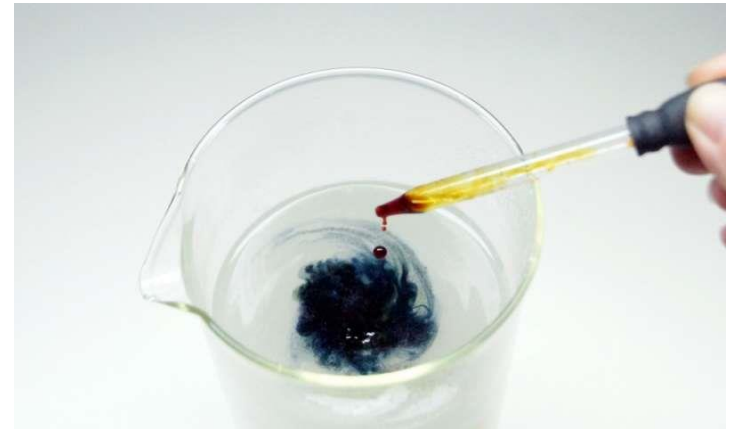


- ▶ لذلك عند إضافة محلول البرمنجنات إلى مادة مختزلة يراد تقديرها مثل أيونات Fe^{2+} وموجودة في ورق المعايرة يظل اللون قبل نقطة النهاية عديم اللون لأن كاشف البرمنجنات المضاف يختزل إلى Mn^{2+} عديم اللون.
- ▶ ولكن بعد الوصول لنقطة التكافؤ القطرات القليلة الزائدة من كاشف البرمنجنات لن تختزل إلى أيون المنجنيز الثنائي لتلاشي وانتهاء المادة المختزلة المحللة (أيونات Fe^{2+}) ولهذا يبقى اللون البنفسجي المميز دلالة على الوصول إلى نقطة التكافؤ.



الأدلة النوعية specific indicators

- ▶ وهي الأدلة التي تتفاعل مع أحد المواد الداخلة في تفاعل المعايرة حيث ينتج عن هذا التفاعل مركب ذو لون مميز. ويعتبر النشأ starch من أشهر الأمثلة على هذه الأدلة النوعية حيث يتفاعل مع اليود I_2 ويكون معقد لونه أزرق داكن.
- ▶ ولهذا يستعمل النشأ كدليل في المعايرات التي يتحرر فيها اليود (يعطي لون غامق عند نقطة النهاية) أو التفاعلات التي يستهلك فيها اليود (يختفي اللون الأزرق) عند نقطة النهاية.
- ▶ ومن الأمثلة الإضافية للأدلة النوعية دليل الثيوسيانات- SCN^- الذي يستعمل في معايرات أيونات الحديد حيث يعطي في البداية لون أحمر دموي مع Fe^{3+} ولكن عند اختزال أيون الحديد الثلاثي إلى أيون الحديد الثنائي يختفي هذا اللون الأحمر.



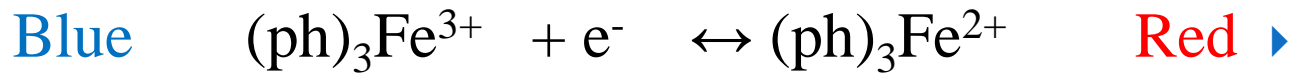
▶ أدلة الأكسدة والاختزال الحقيقية true redox indicators

▶ وهي كذلك تسمى الأدلة العامة general indicators والأدلة السابقة الخاصة تعتمد على وجود أو اختفاء أو تغير تركيز أحد المواد المتفاعلة ولا تعتمد على حصول تفاعل كهروكيميائي حقيقي.

▶ لكن في الأدلة الحقيقية لمعايرات الأكسدة والاختزال نجد أنها عبارة عن مواد أو أصباغ ملونة وهي قابلة لحصول تفاعل الأكسدة أو تفاعل الاختزال لها. وبحكم أن طبيعة خواصها الاختزالية أو التأكسدية ضعيفة فلهذا يتأخر تفاعلها الكهروكيميائي حتى الوصول لنقطة النهاية. وكما هو متوقع فإن هذه المواد الكيميائية طورها أو شكلها المؤكسد يختلف لونها عن طورها المختزل. ويمكن تمثيل ذلك كالتالي:



▶ ومن أشهر هذه الأدلة الحقيقية دليل الفيرون ferriin والذي هو عبارة عن معقد من الحديد الثنائي مع مركب 1,10 phenanthroline

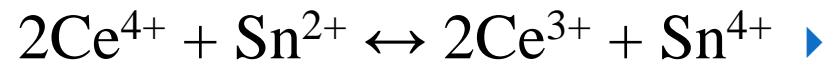


▶ ومن الأمثلة الأخرى للأدلة العامة المستخدمة في معايرات الأكسدة والاختزال:

diphenylamine , methylene blue ▶

▶ مثال تطبيقي

▶ عينة من كلوريد القصدير SnCl_2 تزن 0.19 g تم ذابتها واستخدامها لمعايرة 27 ml من محلول Ce^{4+} مجهول التركيز وفق المعادلة الكهروكيميائية التالية:

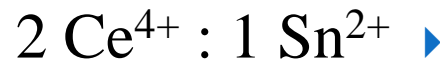


▶ علما بأن الوزن الجزيئي لكلوريد القصدير 190 g/mol

▶ الحل:

▶ عدد مولات الكاشف كلوريد القصدير $0.19 / 190$

$$n = 0.001 \text{ mol} \quad \blacktriangleright$$



▶ عدد مولات السيريوم الرباعي $n = 0.001 \times 2 = 0.002 \text{ mol}$

▶ تركيز السيريوم الرباعي $M = 0.002 / 0.027$

$$\blacktriangleright \text{Molarity} = 0.074 \text{ M}$$

الكواشف المستخدمة في معايرات الاكسدة والاختزال

أ- العوامل والكواشف المؤكسدة

١- برمنجنات البوتاسيوم $KMnO_4$

عامل مؤكسد قوي له لون بنفسجي ويتحول بالعوامل المختزلة إلى أيون المنجنزي الثاني Mn^{2+} عديم اللون وهو بهذا دليل ذاتي:



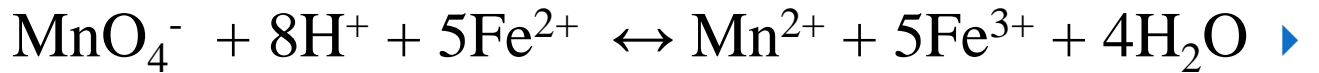
يتم التفاعل في **الوسط الحمضي العالي** لكن يجب التنبيه لضرورة عدم إضافة حمض HCl لأن البرمنجنات سوف يدخل في تفاعل جانبي مع أيون الكلوريد Cl^- لإنتاج الكلور Cl_2 وهذه قد يسبب مشكلة حقيقية نظرا لأن حمض الهيدروكلوريك كثيرا ما يستخدم كمذيب.

وبالجملة كاشف البرمنجنات رخيص الثمن ومتوفر تجاريا لكن محلوله يحتاج لعملية تقييس standardization لأنه مادة غير قياسية أولية.

▶ **مثال:** عينة من خام الحديد تزن 0.9 g تم إذابتها بواسطة حمض مناسب ثم تم اختزال كل الحديد في العينة إلى الحديد الثنائي Fe^{2+} بواسطة كلوريد القصدير. كمية ايون Fe^{2+} تم تقديرها بواسطة محلول قياسي من برمنجنات البوتاسيوم تركيزه 0.04 M وحجمه 38 ml مما سبق أحسب نسبة الحديد في العينة المحللة.

▶ **الحل:**

▶ بالاستفادة من المعادلة التالية:



▶ ومنه نسبة التفاعل $1 \text{ KMnO}_4 : 5 \text{ Fe}^{2+}$

▶ عدد مولات الكاشف (البرمنجنات) $0.04 \times 38 = 1.52 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات أيون الحديد الثنائي $1.52 \times 5 = 7.6 \text{ mmol}$

▶ وزن الحديد $7.6 \times 55.9 = 420 \text{ mg}$

▶ النسبة المئوية للحديد في العينة $0.42 / 0.9 \times 100 = 47\%$

▶ ٢- السيريوم الرباعي Ce^{4+}

- ▶ عامل مؤكسد قوي مقارب في خواصه لكاشف برمنجنات البوتاسيوم لكنه يمتاز عنه بسهولة تحضير محاليله القياسية كما أنه بديل جيد للبرمنجنات لأنه لا يواجه تلك المشاكل المتعلقة بأيون الكلوريد.
 - ▶ أما عيوبه فتتمثل بأن أكسدته تعتمد على نوع الوسط الموجود فيه كما أنه لا يمكن استخدامه في الوسط المتعادل أو القاعدي لتفاعله مع الماء وتكوين أملاح غير ذائبة مثل هيدروكسيد السيريوم.
 - ▶ ويعتبر دليل ferrion دليل مناسب للكشف عن تفاعلاته.
 - ▶ ومن أمثلة استخداماته تقدير كمية القصدير في عينة سبيكة البرونز.
- $$2Ce^{4+} + Sn^{2+} \leftrightarrow 2Ce^{3+} + Sn^{4+} \quad \blacktriangleright$$

▶ ٣- دايكرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$

▶ تعتبر قوة اكسدته أقل من العاملين المؤكسدين السابقين ولهذا تطبيقاته أقل وكذلك تفاعلاته بطيئة مع المواد المختزلة الضعيفة.

▶ لكن في المقابل مميزاته أن محاليله أكثر ثباتيه ولا تؤكسد أيون الكلوريد Cl^- لذا يمكن استخدامه مع حمض HCl وهو كذلك مادة قياسية أولية رخيصة ومتوفرة تجاريا.

▶ ويختزل الدايكرومات إلى الكروم الثلاثي كالتالي:

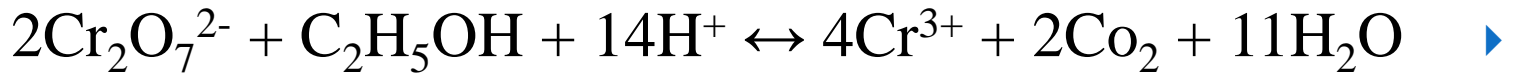


▶ وبالرغم من التغيير في اللون للدايكرومات عند اختزاله إلى أيون الكروم الثلاثي إلا أن هذا التغيير في اللون باهت نسبيا ولهذا ما زالت الحاجة قائمة إلى استخدام الأدلة البصرية.

▶ مثال: خليط من مذيب عضوي يحتوي على الايثانول أخذ منه 5 ml وخففت في
 دورق حجمي سعته 100 ml ومن ثم أخذ من المحلول المخفف 20 ml وعويرت
 بمحلول قياسي من دايكرومات البوتاسيوم تركيزه 0.25 M وحجمه 12 ml
 وعليه أحسب النسبة المئوية v/v% للإيثانول في العينة إذا علمت أن كثافة
 الايثانول 0.8 g/ml

▶ الحل:

▶ إذا علمنا أن معادلة التفاعل:



▶ نسبة التفاعل 2 : 1

▶ عدد مولات الديكرومات $0.25 \times 12 = 3 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الايثانول $3/2 = 1.5 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الايثانول الكلية $1.5 \times 5 = 7.5 \text{ mmol}$

▶ وزن الايثانول $7.5 \times 46 = 345 \text{ mg}$

▶ حجم الايثانول $v = Wt/d = 0.345 / 0.8 = 0.43 \text{ ml}$

▶ النسبة المئوية $v/v\% = 0.43 / 5 \times 100 = 8.6\%$

4- العامل المؤكسد اليود I_2

عامل مؤكسد متوسط القوة وسوف يفرد له موضوع خاص ضمن المعايير الـيودية.

ب- العوامل والكواشف المختزلة

ينبغي التنويه إلى أن المحاليل والكواشف المختزلة ليست شائعة الاستخدام في معايير الأكسدة والاختزال مثل المحاليل المؤكسدة لأن أغلب المحاليل المختزلة غير ثابتة حيث يسهل أكسدتها بالأوكسجين الذائب من الهواء الجوي ولهذا يحصل تداخلات مع الكواشف المختزلة. ولهذا تكون محاليلها القياسية غير ثابتة وليست سهلة التحضير والاستخدام. ومن أشهر هذه الكواشف المختزلة:

1- ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ وتعتبر من أكثر العوامل المختزلة استخداما حيث أنها عامل مختزل متوسط القوة وبهذا هي لا تتأثر كثيرا بالأوكسجين الجوي. وسنعلم لاحقا أنه كثيرا ما يتم أكسدته بعامل العامل المؤكسد اليود I_2 وذلك في المعايير الـيوديمترية Iodimetry

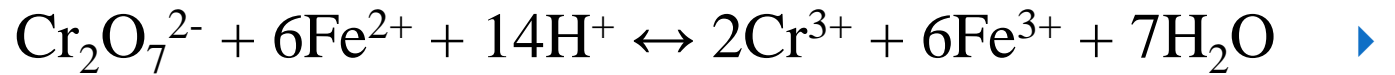
▶
▶ ٢-) أيون الحديد الثنائي (Fe (II) وهو عامل مختزل ضعيف ولهذا تطبيقاته تشترط وجود عامل مؤكسد قوي مثل السيريوم الرباعي والبرمنجنات. ومثابه له إلى حدما ما أيون Sn^{2+} القصدير الثنائي.

▶
▶ ٣-) العوامل المختزلة القوية مثل ايون الكروميوم الثلاثي Cr^{3+} والتيتانيوم الثلاثي Ti^{3+} لكن التعامل معها صعب بسبب أنها تتأكسد بالهواء الجوي.

▶
▶ **ملاحظة:** نظرا للمشاكل المتعلقة بالعوامل المختزلة فهي غالبا ما تستخدم في طرق المعايير الخلفية غير المباشرة.

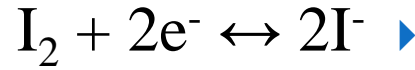
▶ تمارين إضافية

▶ (-1) عينة من نترات الحديد $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ تزن 17.5 g وجد انها بإمكانها معايرة 23 ml من محلول دايكرومات البوتاسيوم مستعينا بالمعادلة الكهروكيميائية التالية أوجد التركيز المولاري للدايكرومات.



المعايير اليودية

هي معايير الاكسدة والاختزال التي تستخدم اليود I_2 كما في نصف التفاعل التالي:

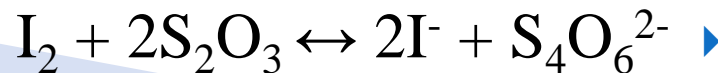
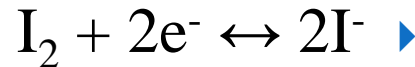


Oxidizing agent Iodine + $2e^- \leftrightarrow$ reducing agent Iodide

وعليه يمكن تقسيم هذه الانواع من المعايير إلى نوعين اساسيين هما

طريقة المعايير اليوديمترية Iodimetry

وهي تعتبر الطريقة المباشرة التقليدية حيث يستعمل اليود I_2 كعامل مؤكسد ولكن لأن درجة اكسدته ليست قوية لذلك فإن تطبيقات هذه الطريقة محدودة ومحصورة فقط على معايرة المواد المختزلة القوية. والتفاعل الكهروكيميائي كالتالي علما بأن مصدر الالكترونات من المادة المختزلة:



تنبيه:

تتم المعايرة في الاوساط المتعادلة ويجب تجنب الاوساط الحمضية العالية لأن النشأ المستخدم كدليل يتفكك ويتمياً أما في الاوساط القاعدية العالية فيتحول اليود إلى hypoiodate (IO^-).

مثال: عينة فيتامين سي $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ في عصير البرتقال قدرت عن طريقة أكسدته بكمية زائدة ومعلومة من اليود. إذا علمت أنه تم إضافة 5 ml من محلول اليود I_2 تركيزه 0.1 M إلى 5 ml من عينة العصير ثم الكمية الزائدة من اليود عوبرت بواسطة 13.8 ml من محلول ثيوكبريتات الصوديوم تركيزه 0.07 M فأحسب تركيز فيتامين سي في العينة بوحدة mg/ 100 ml

الحل:

عدد مولات اليود الكلية $0.1 \times 5 = 0.5 \text{ mmol}$

عدد مولات الثيوكبريتات المتفاعلة مع اليود الزائد $0.07 \times 13.8 = 0.966$

mmol

- ▶ عدد مولات اليود الزائدة $0.97/2 = 0.483 \text{ mmol}$
- ▶ عدد مولات اليود المؤكسد لفيتامين سي = عدد مولات فيتامين سي:
 $0.5 - 0.483 = 0.017 \text{ mmol}$ ▶
- ▶ وزن فيتامين سي $0.017 \times 176 = 2.99 \text{ mg}$
- ▶ تركيز فيتامين سي $2.99 \times 20 = 59.84 \text{ mg} / 100 \text{ ml}$



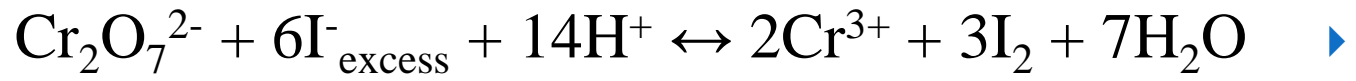
▶ تمارين اضافية

- ▶ (١-) عينة لمبيد حشري تحتوي على أحد مركبات الزرنيخ وتزن 7.5 g بعد غذابتها وتفكيكها ثم معايرة الزرنيخ على هيئة أكسيد الزرنيخ As_2O_3 بواسطة محلول قياسي من اليود تركيزه 0.018 M وحجمه 28.7 ml فاحسب نسبة As_2O_3 في العينة إذا علمت أن نسبة التفاعل:

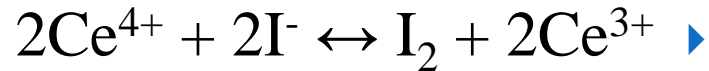


▶ طريقة المعايرات اليودومترية Iodometry

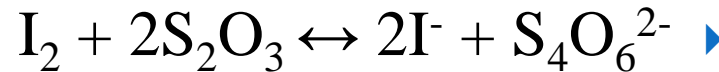
- ▶ وهي الطريقة غير المباشرة لاستخدام اليود حيث أنها الطريقة العكسية فهنا نستخدم أيون اليوديد I^- كعامل مختزل متوسط القوة في معايرة العديد من المواد المؤكسدة القوية. لكن نظر القابلية أيونات اليوديد للتأكسد بواسطة O_2 الهواء الجوي الذائب في المحاليل
 - ▶ وكذلك لصعوبة إيجاد دليل لوني مناسب لتفاعلات اليوديد المختزلة المباشرة، لهذا يلجأ إلى استخدام الطرق غير المباشرة كالتالي:
 - ▶ تضاف كمية زائدة من محلول اليوديد على شكل KI إلى المحلول الذي يحوي العامل المؤكسد مثل داكرومات البوتاسيوم في الوسط الحمض حيث ينتج عن هذا التفاعل الكهروكيميائي اليود I_2 المحرر:
- $$\text{▶ } Cr_2O_7^{2-} + 6I^-_{\text{excess}} + 14H^+ \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$



أو \blacktriangleright

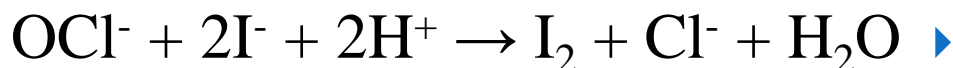


ومن ثم هذا اليود I_2 المحرر الناتج يعالج بمحلول قياسي من عامل مختزل مثل ثيوكبريتات الصوديوم: \blacktriangleright



\blacktriangleright

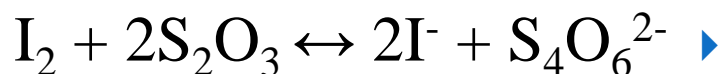
▶ مثال: عينة من مسحوق تبييض الغسيل تزن 0.65 أذبيبت في حمض مخفف ثم عويرت بكمية زائدة من KI حيث تم أكسدة ايون اليوديد بالمادة الفعالة المبيضة في المسحوق كالتالي:



▶ ولمعايرة اليود المتحرر أحتيج إلى 37 ml من محلول $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ تركيزه 0.07 M وعاليه أحسب النسبة المئوية للمادة الفعالة في مسحوق التبييض إذا عبر عنها على هيئة $\text{Ca}(\text{OCl})_2$

▶ الحل:

▶ بحكم أن تفاعل المعايرة هو:

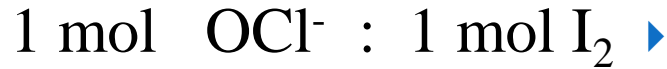


▶ عدد مولات ثيوكبريتات الصوديوم $0.07 \times 37 = 2.59 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات اليود $2.59 / 2 = 1.295 \text{ mmol}$

▶ لكن نعلم أن اليود أنتج أصلا من التفاعل الأول للمعايرة اليودومترية والذي نسبة التفاعل فيه هي





1.295 mmol hypochlorite وعلية تكون عدد مولات ▶

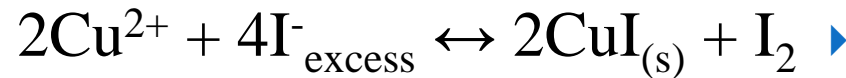
Ca(OCl)₂ 1.295/2 = 0.648 mmol المادة الفعالة المبيضة ▶

0.648 x 143 = 93 mg وزن المادة المبيضة ▶

0.093 / 0.65 x 100 = 14.3% النسبة المئوية للمادة المبيضة ▶

▶ تمارين إضافية:

▶ (١-) قطعة من سبيكة البرونز تزن 220 mg أذيبت وحضرت لتقدير كمية النحاس الموجودة بها باستخدام طريقة المعايرات اليودومترية عن طريق إضافة كمية زائدة من KI إلى المحلول حيث وجد أن اليود المحرر يحتاج إلى 26.9 ml من محلول ثيوكبريتات الصوديوم تركيزه 0.085 M لنصل إلى نقطة النهاية. مستعينا بالمعادلة الكهروكيميائية التالية أحسب النسبة المئوية للنحاس في عينة البرونز:



وفقكم الله

