

أحمد
علي
منهاج

الكيمياء التحليلية

اعداد

أ.م.د. علي حسين عبدالكريم العامري

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الكيمياء التحليلية: Analytical Chemistry:

هي أحد فروع علم الكيمياء وتعرف بأنها الوسيلة الكيميائية التي يتم بها الكشف عن العناصر والمواد وطرق فصلها ومعرفة مكونات تلك المواد في خليط منها إضافة إلى تقدير هذه المكونات تقديرا كميًا. وتقسم الكيمياء التحليلية الى قسمين:

1- الكيمياء التحليلية النوعية: Qualitative analytical chemistry:

هي مجموعة العمليات التي يتم بها تشخيص المواد والمركبات أو العناصر الموجودة في نموذج معين.

2- الكيمياء التحليلية الكمية: Quantitative analytical chemistry:

وتبحث في تقدير كميات المكونات أو العناصر الداخلة في تركيب المركب الكيميائي أو الخليط (أي ماهي كمية كل مكون موجود في المادة ، وماهي نسبته المئوية). وتقسم الى قسمين :

أ- التحليل الكمي الوزني: Gravimetric quantitative analysis:

ويتم بترسيب المادة المراد تقديرها بفصلها عن المحلول بالترسيب ثم غسل الراسب وتجفيفه ووزنه ثم تعين وزن المادة المراد تقديرها من معرفتنا لوزن الراسب.

ب- التحليل الكمي الحجمي : Volumetric quantitative analysis :

ويعنى هذا التحليل بقياسات الحجم ويشمل طرق غير مباشرة لتعيين أوزان المواد أو بعض مكوناتها. وتشمل هذه الطرق مايلي:

1- طرق التسحيح الحجمي: Volumetric titration methods:

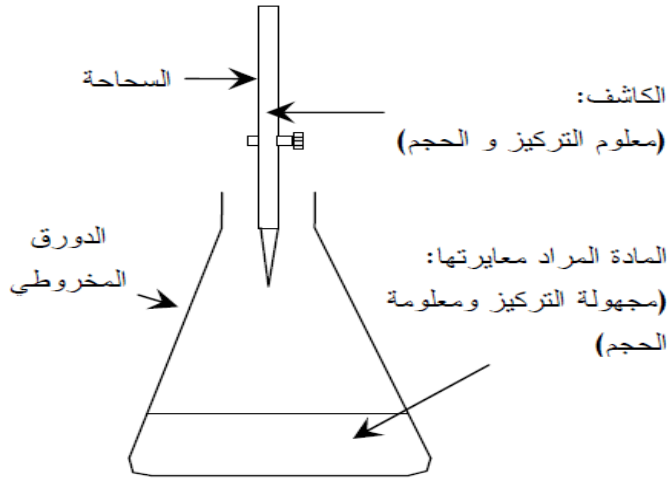
تتضمن استعمال محاليل ذات تركيز معلوم وقياس حجم هذه المحاليل التي تتفاعل كميًا مع المحلول المراد تقديره لحد نقطة معينة تسمى نقطة التكافؤ equivalence point أو نقطة الانتهاء end point وتكشف بواسطة تفاعلات الدلائل Indicators التي تتضمن تغيرًا حادًا في خواص المحلول أو حدوث عكارة في المحلول التي تتحسسها العين المجردة أو ما يقاس بالطرق الكيميائية أو الفيزيائية كقياس فرق الجهد أو التوصيل الكهربائي ويسمى المحلول معلوم التركيز بالمحلول القياسي standard solution.

2- طريقة التحليل الغازي : Gas analysis method :

تقاس بهذه الطريقة كمية الغازات الناتجة أو المستهلكة وفيه تقدر المادة بتقدير حجم الغاز الذي قد يتكون بحيث تعطي المادة غاز يمكن تقديره.

مبادئ التحليل الحجمي بطريقة التسحيح: Principle of volumetric analysis by titrimetric method:

أن طريقة التحليل الحجمي بالتسحيح هي إحدى الطرق المفيدة جدا في الكيمياء التحليلية لكونها سريعة وذات دقة عالية. ويقصد بعملية التسحيح titration: هي إضافة المحلول القياسي titrant تدريجيا من الأنبوبة المدرجة المسماة بالسحاحة Burette الى حجم معين من المادة المجهولة التركيز titrand في دورق التسحيح المخروطي الشكل conical flask أو العكس حتى يتم التفاعل.



شروط (متطلبات) التسحيح الحجمي :

1- يجب أن تمثل العملية تفاعلا بسيطا يمكن أن يعبر عنه بمعادلة كيميائية متكافئة.
2- عدم وجود تفاعلات جانبية بين الدليل والمادة المجهولة أو بين المحلول القياسي ومواد أخرى مع المادة المجهولة.

3- يجب أن يكون التفاعل سريعا حيث معظم التفاعلات الأيونية تحقق ذلك.



4- يجب أن يكون للتفاعل نقطة انتهاء واضحة - تغير ملحوظ في بعض الصفات الفيزيائية أو الكيميائية للمحلول وأن يتوفر دليل مناسب.

5- أن يستمر التفاعل إلى نهايته.

نقطة التكافؤ : Equivalence point

هي تلك النقطة التي يتساوى فيها كميات المادة القياسية مع كميات المادة المجهولة.

نقطة الانتهاء : End point

هي تلك النقطة التي يظهر فيها اكتمال التفاعل عن طريق تغيير في بعض صفات المحلول كتغيير في لون الدليل. يمكن أن تتطابق نقطتي التكافؤ والانتهاء نظريا ، ولكن عمليا لا تتطابق والسبب في ذلك احتياج كمية إضافية من المحلول القياسي لنقطة الانتهاء لتتفاعل مع الدليل لتغيير لونه والفرق في حجم المحلول القياسي يسمى بالخطأ التسحيحي.

الخطأ التسحيحي = حجم المحلول القياسي عند نقطة الانتهاء - حجم المحلول القياسي عند نقطة التكافؤ

المحلول : Solution

عبارة عن مزيج متجانس من مادتين أو أكثر وتوجد هذه المواد في طور واحد ويختلف المحلول بصفاته عن صفات مكوناته ويطلق على المادة الأقل بالمذاب solute والأخرى بالمذيب solvent.

عملية الإذابة: Dissolution

هي عملية اختفاء الذرات أو الجزيئات أو الأيونات للمادة المذابة بين جزيئات المادة المذيبة، وهي عملية

Standard Solution المحاليل القياسية

المحلول القياسي : Standard Solution

يعرف المحلول القياسي بأنه المحلول الذي يحتوي الحجم المعين منه على وزن معلوم من المادة المذابة. وتقسم المحاليل القياسية إلى نوعين:

1- المحاليل القياسية الأولية : Primary standard solutions

تحضر بإذابة وزن مضبوط بدقة من مادة تتصف بكونها على درجة عالية من النقاوة والثبات في حجم معين لتعطي التركيز اللازم بالضبط.

أهم شروط (مواصفات) المادة القياسية الأولي:

- 1- ذات تركيب معروف ويسهل الحصول عليها بدرجة عالية من النقاوة 100% ، وإذا كانت المادة غير نقية فان نسبة الشوائب يجب أن لا تتجاوز % (0.1-0.2).
- 2- أن تكون المادة غير متميعة non hygroscopic ، كما يجب أن لا تكون قابلة لأي تغيير فيها خلال عملية الوزن.

3- يجب أن تكون المادة سهلة الذوبان في الماء تحت الظروف التي تستعمل فيها.

4- يجب أن يكون وزنها المكافئ كبير (أو وزنها الجزيئي كبير) حتى تصبح أخطاء الوزن في حدود الإهمال.

5- أن يكون التفاعل مع المادة القياسية من التفاعلات التي تظهر تماما عند نقطة التكافؤ وان يتم بسرعة وان يكون خطأ المعايرة صغير يمكن إهماله.

6- يجب أن لا يكون محلول المادة القياسية الأولية ملونا قبل وبعد انتهاء عملية المعايرة منعا لتداخل لونها مع لون الدليل المستعمل لإيجاد نقطة انتهاء التفاعل.

7- يجب أن لا يتأثر بالضوء ودرجات الحرارة والغبار والمواد العضوية.

طرق التعبير عن تركيز المحاليل Concentration of Solutions

المولارية : Molarity (M)

عدد مولات المادة المذابة في لتر من المحلول.

المولارية (M) = عدد المولات / الحجم (لتر) ، عدد المولات = الوزن (غم) / الوزن الجزيئي
المواد الصلبة :

$$\text{المولارية (M)} = \frac{\text{الوزن (غم)}}{\text{الوزن الجزيئي}} \times \frac{1000}{\text{الحجم مل}} ، \text{ وحداتها مول/ لتر}$$

المواد السائلة : أولا: استخراج مولارية المادة المركزة من خلال القانون الآتي:

$$M_1 = \frac{x\% \text{ الوزن النوعي} \times 1000}{100 \times \text{الوزن الجزيئي}}$$

المحلول المركز المحلول المخفف

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

ثانيا : نطبق قانون التخفيف :

مثال: احسب عدد غرامات المادة المذابة في 200 مليلتر من محلول 0.1 مولاري كربونات الصوديوم Na_2CO_3 .
 علما بان الأوزان الذرية: $\text{C}=12, \text{O}=16, \text{Na}=23$.

الحل: الوزن الجزيئي $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 12+16 \times 3+23 \times 2 = 106$ غم/مول

$$\frac{1000}{\text{الحجم مل}} \times \frac{\text{الوزن (غم)}}{\text{الوزن الجزيئي}} = \text{المولارية (M)}$$

$$\frac{1000}{200} \times \frac{\text{الوزن}}{106} = 0.1, \quad \text{إذن الوزن} = 2.12 \text{ غم}$$

مثال: أحسب وزن حامض الهيدروكلوريك HCl في محلول حجمه 5 مليلتر ونسبته المئوية 37.32 %
 (وزن/ وزن) ووزنه النوعي 1.19 علما بان الوزن الجزيئي للحامض يساوي 36.5.
الحل: نستخرج مولارية المحلول من القانون الآتي:

$$12.16 \text{ مول/لتر} = \frac{1000 \times 1.19 \times 37.32}{100 \times 36.5} = \frac{1000 \times \text{الوزن النوعي} \times \%}{100 \times \text{الوزن الجزيئي}} = M$$

نحسب وزن الحامض من قانون المولارية :

$$\frac{1000}{\text{الحجم مل}} \times \frac{\text{الوزن (غم)}}{\text{الوزن الجزيئي}} = \text{المولارية (M)}$$

$$12.16 = \frac{1000}{5} \times \frac{\text{الوزن (غم)}}{36.5}, \quad \text{الوزن} = 2.21 \text{ غم وزن حامض HCl}$$

العيارية: Normality (N)

عدد مكافئات المادة المذابة في لتر من المحلول.

$$N = \frac{\text{عدد المكافئات}}{\text{الحجم (لتر)}} = \frac{\text{الوزن (غم)}}{\text{الوزن المكافئ}}, \quad \text{عدد ملي مكافئات} = \frac{\text{الوزن (ملغم)}}{\text{الوزن المكافئ}}$$

عدد المكافئات = العيارية \times الحجم (لتر) ، عدد ملي مكافئات = العيارية \times الحجم (مليلتر)
المواد الصلبة: تحسب العيارية للمواد الصلبة من القانون الآتي :

$$N = \frac{\text{الوزن (غم)}}{\text{الوزن المكافئ}} \times \frac{1000}{\text{الحجم (مليلتر)}}, \quad \text{الوزن المكافئ} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{الوحدات الفعالة (n)}}$$

الوحدات الفعالة: للحوامض عدد H^+ القابلة للتأين ، للقواعد عدد OH^- القابلة للتأين ، العوامل المؤكسدة والمختزلة
 عدد الالكترونات المكتسبة والمفقودة على التوالي ، الأملاح عدد الشحنات الكلية للأيونات الموجبة .

مثال : احسب عيارية محلول كربونات الصوديوم Na_2CO_3 عند إذابة 0.53 غم منها في 500 مليلتر من الماء .

الحل :

$$53 = \frac{106}{2} = \frac{ج.و}{n} = \text{الوزن المكافئ } Na_2CO_3$$

$$\frac{1000}{\text{الحجم (مليلتر)}} \times \frac{\text{الوزن (غم)}}{\text{الوزن المكافئ}} = N$$
$$0.02 \text{ عياري} = \frac{1000}{500} \times \frac{0.53}{53} = N$$

المواد السائلة : أولاً : استخراج عيارية المادة المركزة من خلال القانون الآتي :

$$N = \frac{1000 \times \text{النوعي الوزن} \times \%}{\text{المكافئ الوزن} \times 100}$$

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2 \quad \text{ثانياً: نطبق قانون التخفيف :}$$

المحلول المركز المحلول المخفف

مثال : أحسب عدد مليلترات H_2SO_4 المركز وزنه النوعي 1.835 ويحتوي 93.2 % وزناً H_2SO_4 المطلوبة

لتحضير (500 مليلتر) من حامض (3 عياري) .

الحل : نحسب عيارية المحلول المركز من القانون الآتي :

$$N = \frac{1000 \times \text{النوعي الوزن} \times \%}{\text{المكافئ الوزن} \times 100}$$
$$98 = 1 \times 2 + 32 \times 1 + 16 \times 4 = H_2SO_4 \text{ ج.و.} \quad \text{و.ج.} = 49$$

$$\text{الوزن المكافئ } H_2SO_4 = \text{ج.و.} / \text{عدد } H^+ = 98 / 2 = 49$$

$$N = \frac{93.2 \times 1.835 \times 1000}{49 \times 100}$$

$N = 34.90$ عياري ، بعدها نطبق قانون التخفيف

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

المحلول المركز المحلول المخفف

$$3 \times 500 = 34.9 \times V_2 \quad \text{،} \quad V_2 = 42.97 \text{ مليلتر حجم حامض } H_2SO_4 \text{ المركز}$$

العلاقة بين المولارية والعيارية :

$$\frac{1}{\text{الحجم (مليلتر)}} \times \frac{و.م}{و.ج.} = N \quad \text{،} \quad \frac{1}{\text{الحجم (مليلتر)}} \times \frac{و.ج.}{و.م} = M$$

$M = و.ج. \times \text{الحجم (لتر)}$ ، و $N = و.م. \times \text{الحجم (لتر)}$ ، بما إن الوزن متساوي

إن $M \times و.ج. \times \text{الحجم (لتر)} = N \times و.م. \times \text{الحجم (لتر)}$ ، حذف الحجم من الطرفين نحصل :

$$M \times و.ج. = N \times و.م. \quad \text{،} \quad \text{بما إن } و.م. = و.ج. / n \text{ حيث } n \text{ الوحدات الفعالة}$$

$$M \times و.ج. = N \times و.ج. / n \quad \text{،} \quad \text{حذف و.ج. من الطرفين :}$$

$$n \times M = N \quad \text{إن}$$

الفورمالية (F) : Formality (F)

عدد أوزان الصيغة المذابة في لتر من المحلول.

$$F = \frac{\text{وزن المذاب (غم)}}{\text{وزن الوضعية الصيغة}} \times \frac{1000}{\text{الحجم (مليلتر)}}$$

مثال : كم عدد الغرامات اللازم استعمالها من KOH النقية لتحضير محلول تركيزه 0.1 فورمالي (F) وحجمه 500 مليلتر.

الحل : وزن الصيغة الوضعية (f.w) = KOH = 39x1 + 1x16 + 1x1 = 56 غم/مول

$$F = \frac{\text{وزن المذاب (غم)}}{\text{وزن الوضعية الصيغة}} \times \frac{1000}{\text{الحجم (مليلتر)}}$$

$$0.1 = \frac{1000}{56} \times \frac{\text{وزن المذاب (غم)}}{500}$$

و = 2.8 غم وزن هيدوكسيد البوتاسيوم

المولالية (m) : Molality (m)

عدد مولات المادة المذابة في 1000 غم من المذيب .

$$m = \frac{\text{الوزن (غم)}}{\text{وزن المذيب (غم)}} \times \frac{1000}{\text{الوزن الجزيئي}}$$

مثال : احسب التركيز المولالي لمحلول حامض الكبريتيك H₂SO₄ المركز (و.ج 98 غم/مول) ووزنه النوعي 1.84 ويحتوي على 98% وزنا H₂SO₄.

الحل : وزن 1 لتر من المحلول = الكثافة x الحجم = 1.84x1000 = 1840 غم

وزن الحامض H₂SO₄ = وزن المحلول x % للحامض = 1840 x 98 / 100 = 1803.2 غم

أذن وزن الماء (المذيب) = وزن المحلول - وزن الحامض = 1840 - 1803.2 = 36.8 غم

$$m = \frac{\text{الوزن (غم)}}{\text{وزن المذيب (غم)}} \times \frac{1000}{\text{الوزن الجزيئي}} = \frac{1803.2}{36.8} \times \frac{1000}{98} = 500 \text{ مول/كغم}$$

الكسر المولي (x) : Mole fraction (x)

هو الكسر الذي يمثل نسبة مولات أحد مكونات المحلول (المذاب أو المذيب) الى مولات المحلول.

الكسر المولي للمذاب (X₁) = $\frac{n_1}{n_1 + n_2}$ ، n₁ عدد مولات المذاب ، n₂ عدد مولات المذيب

الكسر المولي للمذيب (X₂) = $\frac{n_2}{n_1 + n_2}$

$$1 = x_2 + x_1$$

مثال : يحتوي محلول على 116 غم من الأستون CH₃COCH₃ و 138 غم من الكحول الأثيلي C₂H₅OH و

126 غم من الماء H₂O عين الكسر المولي لكل منهم .

الحل : و.ج $\text{CH}_3\text{COCH}_3 = 16x_1 + 12x_3 + 6x_1 = 58$ غم /مول

و.ج $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 16x_1 + 12x_2 + 6x_1 = 46$ غم/مول

و.ج $\text{H}_2\text{O} = 16x_1 + 2x_1 = 18$ غم/مول

عدد مولات $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{الوزن} / \text{و.ج} = 58 / 116 = 2$ مول

عدد مولات $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{الوزن} / \text{و.ج} = 46 / 138 = 3$ مول

عدد مولات $\text{H}_2\text{O} = \text{الوزن} / \text{و.ج} = 18 / 126 = 7$ مول

X_1 الكسر المولي للأستيون = عدد مولاته / مجموع المولات = $2 / (7+3+2) = 0.166$

X_2 الكسر المولي للكحول = عدد مولاته / مجموع المولات = $3 / (7+3+2) = 0.250$

X_3 الكسر المولي للماء = عدد مولاته / مجموع المولات = $7 / (7+3+2) = 0.584$

$1 = 0.584 + 0.250 + 0.166 = X_3 + X_2 + X_1$

النسبة المئوية : Percentage

ويعبر عن تركيز المحلول بالنسب المئوية وتقسّم إلى ثلاثة أنواع :

النسبة المئوية الحجمية (v/v) (حجم/حجم)%

هي النسبة المئوية لحجم المذاب (مليلتر) إلى حجم المحلول بالمليترات.

$$\% (v/v) = \frac{\text{حجم المذاب (مليلتر)}}{\text{حجم المحلول (مليلتر)}} \times 100$$

النسبة المئوية الوزنية (w/w) (وزن/وزن)%

هي عدد غرامات المذاب في 100 غم من المحلول.

$$\% (w/w) = \frac{\text{وزن المذاب (غم)}}{\text{وزن المحلول (غم)}} \times 100$$

النسبة المئوية (v/w) (وزن/حجم) %

هي عدد غرامات المذاب في حجم 100 مليلتر من المحلول.

$$\% (v/w) = \frac{\text{وزن المذاب (غم)}}{\text{حجم المحلول (مليلتر)}} \times 100$$

مثال : احسب النسبة الحجمية (v/v) لمحلول حضر بإضافة 50 مليلتر من الكحول الأثيلي إلى 450 مليلتر من

الماء مع الافتراض بان هذه الحجم قابلة للإضافة.

الحل : حجم المحلول الكلي = $50 + 450 = 500$ مليلتر

$$\% v/v = \frac{\text{حجم المذاب (مليلتر)}}{\text{حجم المحلول (مليلتر)}} \times 100 = \frac{50}{500} \times 100 = 10\%$$

مثال : ما وزن الماء الذي يجب إضافته للإذابة 25 غم من ملح الطعام للحصول على محلول نسبته الوزنية 8%

.w/w

$$\% w/w : \frac{\text{وزن المذاب (غم)}}{\text{وزن المحلول (غم)}} \times 100$$

$$100 \times \frac{25}{\text{وزن المحلول}} = 8 \quad \text{وزن المحلول} = 312 \text{ غم}$$

وزن المحلول = وزن المذاب + وزن المذيب

$$312 = 25 + \text{وزن المذيب (الماء)} = 287 \text{ غم}$$

مثال : إذا كانت نسبة الوزن إلى الحجم (v/w) لمحلول كلوريد الصوديوم 10% فما عدد غرامات الملح المذاب منه في لتر.

$$\text{الحل :} \quad 100 \times \frac{\text{وزن المذاب (غم)}}{\text{حجم المحلول (مليلتر)}} = (v/w)$$

$$100 \times \frac{\text{وزن المذاب (غم)}}{1000} = 10 \quad \text{وزن المذاب} = 100 \text{ غم}$$

جزء من المليون : (ppm)

هي عبارة عن علاقة وزن إلى حجم حيث أن : $1 \text{ ppm} = \mu\text{g} / \text{ml}$ أو $1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg} / 1$

أو هي عبارة عن علاقة وزن إلى وزن حيث أن : $1 \text{ ppm} = \mu\text{g} / \text{g}$ أو $1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg} / \text{kg}$

$$\text{ppm} = \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن المحلول}} \times 10^6$$

نستخدم القانون التالي من أجل تحضير محلول ما :

$$\text{عدد الملغرامات mg} = \text{عدد ppm} \times V_{\text{ml}}$$

$$\text{إذن} \quad V_{\text{ml}} \times \frac{\text{mg}}{1000\text{ml}} = \text{mg}$$

مثال : حضر محلول (100 جزء من المليون ppm) NaCl حجمه 500 مليلتر.

الحل : نستخرج وزن NaCl المطلوب للتحضير من العلاقة :

$$\text{عدد الملغرامات (mg)} = V_{\text{ml}} \times \text{ppm}$$

$$V_{\text{ml}} \times \frac{\text{mg}}{1000\text{ml}} = 500 \text{ ml} \times \frac{100\text{mg}}{1000\text{ml}} = 50 \text{ ملغرام} = 0.05 \text{ غم}$$

يوزن 0.05 غم من NaCl في ميزان حساس ثم يذاب وينقل إلى قنينة حجمية سعتها 500 مليلتر ويخفف إلى

العلامة بالماء المقطر.

مثال : حضر محلول (250 ppm) من Na^+ حجمه 100 مليلتر من كربونات الصوديوم Na_2CO_3 .

الحل : أولاً: نستخرج وزن Na^+ الذي يوجد في 250 جزء من المليون من القانون :

$$\text{عدد الملغرامات (mg)} = V_{\text{ml}} \times \text{ppm} = V_{\text{ml}} \times \frac{\text{mg}}{1000\text{ml}} = 100 \text{ ml} \times \frac{250}{1000\text{ml}} = 25 \text{ ملغرام} = 0.025 \text{ غم}$$

ثانياً : نستخرج وزن Na_2CO_3 الذي يكافئ وزن Na^+ من خلال العلاقة :

$$\text{و.ج} \quad \text{Na}_2\text{CO}_3 = 23 \times 2 + 12 \times 1 + 16 \times 3 = 106 \text{ غم/مول}$$

$$\begin{array}{r} \underline{\text{Na}_2\text{CO}_3} \\ 106 \\ \times \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{r} \underline{2\text{Na}} \\ 2 \times 23 \\ \hline 0.025 \end{array}$$

$$x = 0.0576 \text{ غم} \quad \text{يأخذ هذا الوزن ويذاب في قنينة}$$

حجمية سعتها 100 مليلتر ويخفف إلى العلامة بالماء المقطر.

أمثلة غير محلولة على تركيز المحلول :

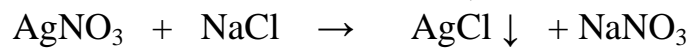
- 1- احسب حجم حامض H_2SO_4 المركز الذي وزنه النوعي 1.84 ويحتوي على 98% وزنا H_2SO_4 الذي سيحتوي على 40 غم من H_2SO_4 النقي.
- 2- احسب الحجم التقريبي للماء اللازم إضافته إلى 250 مليلتر من محلول 1.25 عياري للحصول على 0.5 عياري.
- 3- يحتوي محلول على 10.6 غم من حامض الخليك CH_3COOH في 125 غم من الماء . احسب تركيز المحلول بدلالة: أ- الكسر المولي من حامض الخليك والماء ب- المولالية.
- 4- كم غراما من الكحول الأيثلي C_2H_5OH يمكن إذابتها في 2500 غم من الماء للحصول على محلول الكحول في الماء تركيزه 1.54 مولالا.
- 5- إذا احتوى محلول حجمه لتر ونصف على عصير فاكهة بنسبة 20 جزء من المليون منه فكم ملغراما يحتوي المحلول من العصير.
- 6- ما التركيز المولاري لمحلول كلوريد الصوديوم $NaCl$ وزنه الجزيئي 58.5 غم/مول الذي نسبة وزنه إلى حجمه 0.85%.
- 7- احسب النسبة الوزنية w/w لمحلول حضر بإذابة 10 غم من السكر في 100 مليلتر من الماء مفترضا بان كثافة الماء 1 غم/مليلتر.

طرق التسحيح الحجمي: Volumetric Titration Methods

- 1- تقسم طرق التسحيح إلى قسمين حسب التغير في تكافؤات المواد المتفاعلة:
أ- طرق التسحيح التي تعاني تغيرا في تكافؤاتها مثل طرق تسحيح الحوامض والقواعد والترسيبي وتكوين المعقدات :
 $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$
 $AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + NaNO_3$
ب - طرق التسحيح التي تعاني تغيرا في تكافؤاتها مثل تسحيح الأكسدة والاختزال:
 $Fe^{+2} + Ce^{+4} \rightarrow Fe^{+3} + Ce^{+3}$
أيون السيريوم الثلاثي أيون الحديدك أيون السيريوم الرباعي أيون الحديدوز
- 2- تقسم طرق التسحيح حسب طبيعة المواد المتفاعلة إلى :

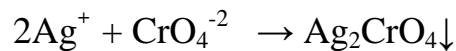
أ - تسحيح التعادل أو تسحيح الحوامض والقواعد $CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$

ب- التسحيح الترسيبي : وهي تلك التسحيحات التي ينتج فيها رواسب غير ذائبة تلاحظ أثناء التسحيح



راسب كلوريد الفضة

الدليل المستخدم لتحديد نقطة الانتهاء هو كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 .



راسب أحمر مسمر

ج - التسحيح بتكوين المركبات المعقدة: (معقد ذائب)
 $EDTA + M^{+n} \rightarrow EDTA - M$
 الدليل المستخدم هو الايروكروم بلاك تي E.B.T : $E.B.T + M^{+n} \rightarrow E.B.T - M$

معقد ذائب نقطة الانتهاء

د- تسحيح الأوكسدة والاختزال : $Fe^{+2} + Ce^{+4} \rightarrow Fe^{+3} + Ce^{+3}$

عامل مؤكسد عامل مختزل

الدليل الذي يضاف فيها هي دلائل الأوكسدة والاختزال وبعضها يستخدم دلائل خاصة والبعض الآخر دلائل ذاتية.

الحسابات الكيميائية المستخدمة في التسحيح الحجمي :

1- عندما يكون التسحيح مباشر: Direct Titration

أ- عندما يكون التركيز بالمولارية :

عند نقطة التكافؤ: عدد ملي مولات المادة المجهولة (B) = عدد ملي مولات المادة القياسية (A) $a / b \times (A)$

حيث a و b عدد مولات المادة القياسية والمجهولة على التوالي

وزن (B) ملغم / وزن جزئي (B) $a / b \times V_A \times M_A = (B)$

إذن : وزن (B) ملغم = $(B) \times a / b \times V_A \times M_A$ وزن جزئي (B)

حساب النسبة المئوية للمادة المجهولة B :

$\% B = \text{وزن B (ملغم)} / \text{وزن النموذج (ملغم)} \times 100$

$\% B = \text{وزن جزئي (B)} \times a / b \times V_A \times M_A / \text{وزن النموذج} \times 100$

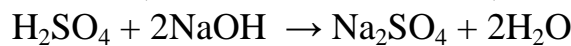
عندما يكون المطلوب تعيين مولارية المادة B نطبق القانون التالي :

$$V_B \times M_B = V_A \times M_A$$

مثال: احسب عدد المليترات من 0.25 مولاري من حامض الكبريتيك H_2SO_4 اللازم تفاعله مع 10 مليلتر من محلول

0.25 مولاري من هيدروكسيد الصوديوم NaOH.

الحل: عند نقطة التكافؤ: عدد ملي مولات H_2SO_4 = عدد ملي مولات NaOH $a/b \times NaOH$

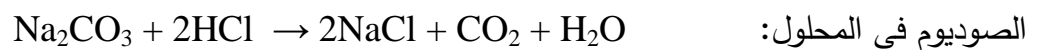


$$a/b \times M_{NaOH} \times V_{NaOH} = M_{H_2SO_4} \times V_{H_2SO_4}$$

$$5 \text{ مليلتر} = V_{H_2SO_4} \times 0.25 \times 10 \times 2/1 \text{ إذن } V_{H_2SO_4} = 5 \text{ مليلتر}$$

مثال : تمت معايرة 50 مل من محلول كربونات الصوديوم Na_2CO_3 مع 65.8 مل من محلول 3M حامض

الهيدروكلوريك HCl ، فإذا كانت كثافة محلول كربونات الصوديوم 1.25 فما هي النسبة المئوية لكربونات



الصوديوم في المحلول:

الحل: نستخرج وزن محلول كربونات الصوديوم من قانون الكثافة: الوزن = الكثافة x الحجم = $1.25 \times 50 = 62.5$ غم

$$\text{و.ج لكربونات الصوديوم} = 3 \times 16 + 1 \times 12 + 2 \times 23 = 106 \text{ غم/مول}$$

عند نقطة التكافؤ: عدد ملي مولات كربونات الصوديوم = عدد ملي مولات HCl $a/b \times HCl$

$$\text{وزن كربونات الصوديوم (ملغم)} / \text{و.ج} = a/b \times V_{HCl} \times M_{HCl}$$

وزن كربونات الصوديوم (ملغم) / $2/1 \times 65.8 \times 3 = 106$

إذن: وزن كربونات الصوديوم (ملغم) = 10462.2

% لكربونات الصوديوم = وزن كربونات الصوديوم (ملغم) / وزن النموذج (ملغم) $\times 100$

$$= \frac{10462.2}{100 \times 1000 \times 62.5} \times 100$$

$$= 16.73\%$$

ب - عندما يكون التركيز العياري:

عند نقطة التكافؤ: عدد ملي مكافئات المادة B = عدد ملي مكافئات المادة A

$$V_A \times N_A = V_B \times N_B$$

وزن B (ملغم) / الوزن المكافئ B = $V_A \times N_A$

وزن B (ملغم) = $V_A \times N_A \times$ الوزن المكافئ B

% B = وزن B (ملغم) / وزن النموذج (ملغم) $\times 100$

$$= \frac{V_A \times N_A \times \text{الوزن المكافئ B}}{100 \times \text{وزن النموذج (ملغم)}}$$

مثال: أذيب 0.9945 غم من عينة غير نقية لفتالات الصوديوم الحامضية $H_5C_8O_4Na$ في الماء وسحح المحلول

الناتج مع حجم قدره 23.3 مل هيدروكسيد الصوديوم NaOH الذي عياريته 0.1039 ، ماالنسبة المئوية

لـفتالات الصوديوم في العينة.

الحل: نستخرج الوزن الجزيئي لفتالات الصوديوم = $23 + 1 \times 16 + 4 \times 12 + 8 \times 1 + 5 \times 188 = 188$ غم/مول

الوزن المكافئ لفتالات الصوديوم = الوزن الجزيئي / عدد H^+ = $188 / 1 = 188$ غم/مكافئ

عند نقطة التكافؤ :

عدد ملي مكافئات فتالات الصوديوم = عدد ملي مكافئات هيدروكسيد الصوديوم

وزن فتالات الصوديوم (ملغم) / الوزن المكافئ = $V_{NaOH} \times N_{NaOH}$

وزن فتالات الصوديوم (ملغم) = $V_{NaOH} \times N_{NaOH} \times$ الوزن المكافئ للفتالات

$$= 188 \times 23.3 \times 0.1039 = 455.12 \text{ ملغم}$$

% لفتالات الصوديوم = وزن فتالات الصوديوم (ملغم) / وزن العينة (ملغم) $\times 100$

$$= \frac{455.12}{100 \times 0.9945} \times 100 = 45.76\%$$

مثال: عند تسحيح حامض الهيدروكلوريك HCl تفاعل 25 مل منه مع 0.1854 غم من كربونات الصوديوم

Na_2CO_3 النقية (و.ج 106) احسب عيارية الحامض؟ وإذا تفاعل 32.16 مل من نفس الحامض مع 29.65 مل

من هيدروكسيد الصوديوم NaOH احسب عيارية القاعدة ؟

الحل: نستخرج و.م لكربونات الصوديوم = و.ج / عدد H^+ = $106 / 2 = 53$ غم/مكافئ

عند نقطة التكافؤ : عدد ملي مكافئات الحامض = عدد ملي مكافئات الكربونات

وزن كربونات الصوديوم (ملغم) / و.م الكربونات = $V_{HCl} \times N_{HCl}$

$$= 25 \times N_{HCl} = 53 / 1000 \times 0.1854 \text{ إذن } N_{HCl} = 0.139 \text{ عياري}$$

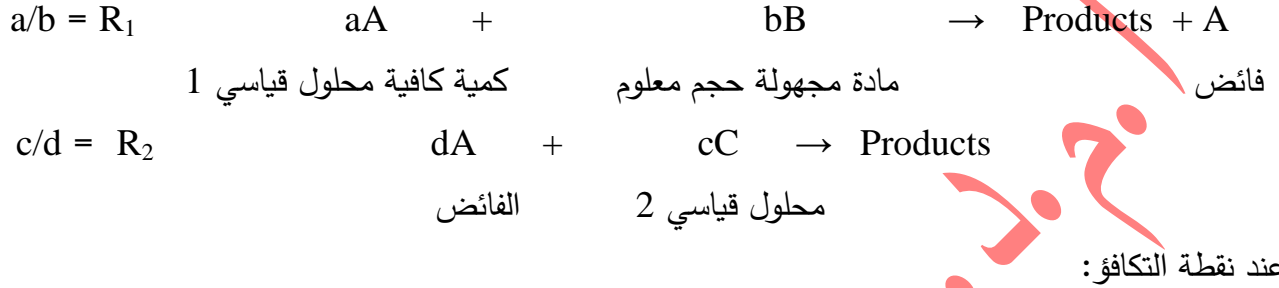
$$\text{عدد ملي مكافئات HCl} = \text{عدد ملي مكافئات NaOH}$$

$$V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}} = V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}$$

$$\text{إذن } 0.1507 = N_{\text{NaOH}} \quad 32.16 \times 0.139 = 29.65 \times N_{\text{NaOH}}$$

2- عندما يكون التسحيح غير مباشر: Indirect (back) titration

أ - عندما يكون التركيز بالمولارية :



$$\text{عدد ملي مولات المادة B} = \text{عدد ملي مولات المادة A} \times R_1 - \text{عدد ملي مولات المادة C} \times R_2$$

$$\text{وزن B ملغم} / \text{و.ج B} = R_1(R_2 \times V_C \times M_C - V_A \times M_A)$$

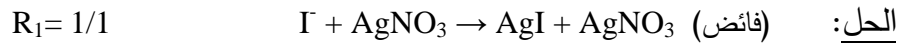
$$\text{وزن B ملغم} = R_1(R_2 \times V_C \times M_C - V_A \times M_A) \times \text{و.ج B}$$

$$\text{و.ج B} \times R_1(R_2 \times V_C \times M_C - V_A \times M_A)$$

$$100 \times \frac{\text{وزن B ملغم}}{\text{وزن النموذج ملغم}} = 100 \times \%B$$

وزن النموذج ملغم

مثال : نموذج يزن 3 غم يحتوي على الأيوديد I^- تم تحليله بطريقة التسحيح الترسيبي ، حيث أضيف إليه محلول نترات الفضة $AgNO_3$ 49.5 مل ذات تركيز 0.2 مولاري والزيادة سححت بمحلول ثايوسيانات البوتاسيوم KSCN فأحتاج 6.5 مل ذات تركيز 0.1 مولاري ، احسب % I^- في النموذج ؟



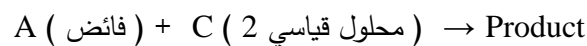
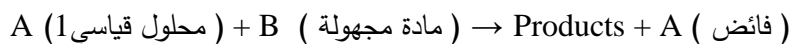
$$\text{عدد ملي مولات } I^- = (\text{عدد ملي مولات } AgNO_3 - \text{عدد ملي مولات } KSCN \times R_2) \times R_1$$

$$\text{وزن } I^- \text{ ملغم} / \text{و.ج } I^- = R_1(R_2 \times M_{KSCN} \times V_{KSCN} - M_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3})$$

$$\text{وزن } I^- \text{ ملغم} / 127 = 1/1(1/1 \times 0.1 \times 6.5 - 0.2 \times 49.5) \quad \text{أذن وزن } I^- = 1174.75 \text{ ملغم}$$

$$\% I^- = \text{وزن } I^- \text{ ملغم} / \text{وزن النموذج ملغم} \times 100 = 1174.75 / 1000 \times 3 \times 100 = 39.15 \%$$

ب - عندما يكون التركيز بالعيارية :



عند نقطة التكافؤ:

$$\text{عدد ملي مكافئات المادة B} = \text{عدد ملي مكافئات المادة A} - \text{عدد ملي مكافئات المادة C}$$

$$N_B \times V_B = N_A \times V_A - N_C \times V_C$$

$$N_C \times V_C - N_A \times V_A = \text{وزن B ملغم / و.م B}$$

$$\text{أذن وزن B ملغم} = (N_C \times V_C - N_A \times V_A) \times \text{و.م B}$$

$$B \times (N_C \times V_C - N_A \times V_A)$$

$$100 \times \text{-----} = \% B$$

وزن النموذج (ملغم)

مثال: أذيب 0.4 غم من عينة لكاربونات الصوديوم Na_2CO_3 غير النقية في الماء ثم أضيف إليها 43.65 مل من

0.1 عياري حامض الهيدروكلوريك HCl ، ثم أحتاج الحامض المتبقي 2.12 مل من 0.1 عياري هيدروكسيد

الصوديوم NaOH ، ما النسبة المئوية لكاربونات الصوديوم ؟

$$\text{الحل : و.م } \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{و.ج} / \text{عدد } \text{H}^+ = 106 / 2 = 53$$

عند نقطة التكافؤ:

$$\text{عدد ملي مكافئات } \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{عدد ملي مكافئات } \text{HCl} - \text{عدد ملي مكافئات } \text{NaOH}$$

$$V_2 \times N_2 - V_1 \times N_1 = \text{وزن } \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ ملغم} / 53$$

$$2.12 \times 0.1 - 43.65 \times 0.1 =$$

$$\text{إذن وزن } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 220.109 \text{ ملغم}$$

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{وزن } \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ ملغم} / \text{وزن العينة ملغم} \times 100 =$$

$$= 100 \times 1000 \times 0.4 / 220.109 = 55.02\%$$

أمثلة غير محلولة حول التسحيح الحجمي :

1- ما حجم H_2SO_4 الذي تركيزه 2.5 مولاري اللازم لمعايرة محلول يحتوي 2.5 غم من NaOH وكم غراما يلزم من



2- ما حجم حامض الهيدروكلوريك HCl 0.045 مولاري اللازم لتسحيح كاربونات الصوديوم Na_2CO_3 في

عينة منها تزن 0.1 غم وتحتوي نقاوة 90% من Na_2CO_3 .

3- محلول حجمه 250 مل ويحتوي على 1.4 غم من كاربونات الصوديوم اللامائية النقية Na_2CO_3 ، فإذا علمت

بان 25 مل من هذا المحلول تتعادل مع 24.5 مل من محلول حامض الهيدروكلوريك ، احسب عيارية الحامض

وتركيذه بوحدة غم/ لتر ، فلو فرضنا إن حجم الحامض المتبقي هو 920 مل فكيف يمكن تحويله الى محلول 0.1

عياري.

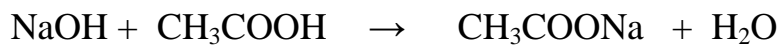
4- نموذج من ثاني أكسيد المنغنيز MnO_2 وزنه 200 ملغم ، أضيف إليه 50 مل من محلول كبريتات الحديدوز

FeSO_4 عياريته 0.1 عياري ثم سحح الزائد منه مع ثاني كرومات البوتاسيوم $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ عياريته 0.08

والحجم اللازم 16 مل. احسب النسبة المئوية لثاني أكسيد المنغنيز في العينة.

5- احسب وزن حامض الخليك CH_3COOH الذي يوجد في 5 مل من محلول الخل مع العلم إن حجم هيدروكسيد

الصوديوم اللازم للتسحيح هو 35 مل من محلول تركيزه 0.1 مولاري.

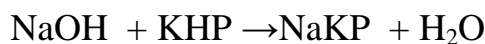


6- أحسب النسبة المئوية للفلورايد F^- في عينة وزن 92.5 ملغم واستلزم لتسحيحها 19.8 مل من محلول بركلورات الكالسيوم $Ca(ClO_4)_2$ ذي تركيز 0.5 مولاري.



راسب فلوريد الكالسيوم

7- استخدم وزن 410.4 ملغم من المعيار الأولي لفتالات البوتاسيوم الحامضية (و.ج 204.2) وأذيب في الماء واستخدم لتسحيحه 36.7 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم ، احسب مولارية هيدروكسيد الصوديوم.



تسحيح الحوامض والقواعد (تسحيح التعادل) : Acid-Base Titration :

يمكن تسحيح مركبات كثيرة عضوية ولاعضوية حامضية وقاعدية مع محلول قياسي إما حامض أو قاعدة ، كما يمكن تمييز نقطة الانتهاء في هذه التسحيحات بسهولة إما باستخدام دليل مناسب أو بمتابعة التغير الحاصل في الأس الهيدروجيني (P_H) بواسطة مقياس الأس الهيدروجيني. إن أساس التفاعل هو التعادل مابين أيون H^+ وأيون OH^-



وإنتاج الماء

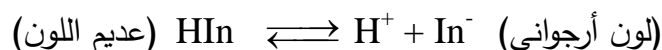
الدلائل المستخدمة في تسحيحات التعادل

تسمى الدلائل المستخدمة في هذه التسحيحات بدلائل الحوامض والقواعد Acid- Base Indicator وتتميز هذه الدلائل بأنها حوامض عضوية ضعيفة أو قواعد عضوية ضعيفة ذات ألوان مميزة ولمعظم هذه الدلائل لوانان متباينان يظهر أحدهما في الوسط الحامضي ويظهر الآخر في الوسط القاعدي وتعرف **بالدلائل ثنائية اللون** مثل دليل المثيل البرتقالي Methyl Orange أو المثيل الأحمر Methyl Red ، كما توجد لبعض الدلائل لون واحد تعرف **بالدلائل أحادية اللون** مثل الفينولفتالين Phenolphthalein وهو عديم اللون في الوسط الحامضي وأرجواني اللون في الوسط القاعدي والفينولفتالين هو عبارة عن حامض عضوي ضعيف ثابت التآين له يساوي 1×10^{-9} ، أما المثيل البرتقالي فهو عبارة عن قاعدة عضوية ضعيفة ثابت التآين له يساوي 1×10^{-4} إذ يعطي لون أصفر في الوسط القاعدي وأحمر في الوسط الحامضي.

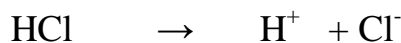
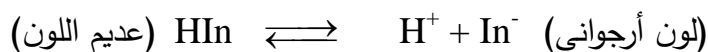
تفسير عمل الدليل :

وضعت عدة نظريات لتفسير كيفية تغير لون الدليل أثناء التسحيح وهي: 1- النظرية الأيونية 2- النظرية الكروموفورية 3- النظرية الأيونية الكروموفورية وتعتمد هذه النظريات الثلاثة على أن الدلائل عبارة عن مركبات عضوية يتم تأينها في محاليلها ويحدث تغير في التركيب الجزيئي لها. **النظرية الأيونية :** تعرف هذه النظرية دلائل الحامض والقاعدة بأنها حوامض ضعيفة أو قواعد ضعيفة تتآين في المحلول بحيث يتميز الأيون بلون مختلف عن لون الجزيئة غير المتآينة.

أ - دليل الفينولفتالين : إن دليل الفينولفتالين $Ph - Ph$ حامضي ضعيف يرمز له HIn

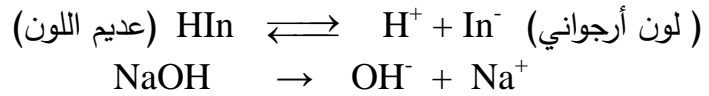


1- عندما يكون الدليل في الوسط الحامضي : عند إضافة حامض الهيدروكلوريك HCl



يزداد تركيز أيون الهيدروجين وحسب قاعدة ليه شاتليه يتجه التفاعل نحو الصيغة غير المتأينة أي يكون تركيز الصيغة غير المتأينة < من تركيز الصيغة المتأينة فيصبح اللون (عديم اللون).

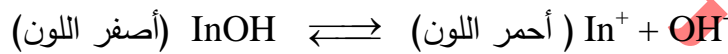
2- عندما يكون الدليل في الوسط القاعدي: عند إضافة هيدروكسيد الصوديوم NaOH



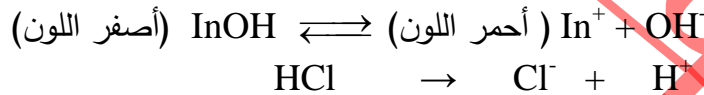
يتفاعل في هذه الحالة أيون H^+ مع OH^- لتكوين الماء H_2O مما يؤدي إلى نقصان تركيز H^+ وحسب قاعدة ليه شاتليه ولتعويض النقص الحاصل في H^+ يتم تفكك أكبر لجزيئة الدليل مما يجعل تركيز الصيغة المتأينة < من تركيز الصيغة غير المتأينة فيصبح لون الدليل أرجواني.

ب - دليل المثل البرتقالي: Methyl Orange

إن دليل المثل البرتقالي M.O قاعدي عضوي ضعيف ويرمز له InOH ويتأين وفق المعادلة التالية:

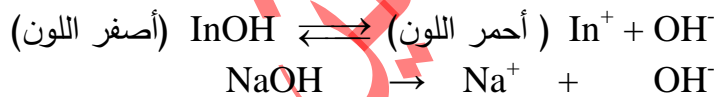


1- عندما يكون الدليل في الوسط الحامضي: عند إضافة حامض الهيدروكلوريك HCl



سوف يتفاعل في هذه الحالة أيون H^+ مع أيون OH^- لتكوين جزيئة الماء H_2O ، مما يؤدي إلى تقليل تركيز OH^- وحسب قاعدة ليه شاتليه سوف يتم تعويض النقص بتفكك أكبر للدليل مما يؤدي إلى زيادة تركيز الصيغة المتأينة In^+ للدليل حيث يصبح لونه أحمر.

2- عندما يكون الدليل في الوسط القاعدي: عند إضافة هيدروكسيد الصوديوم NaOH

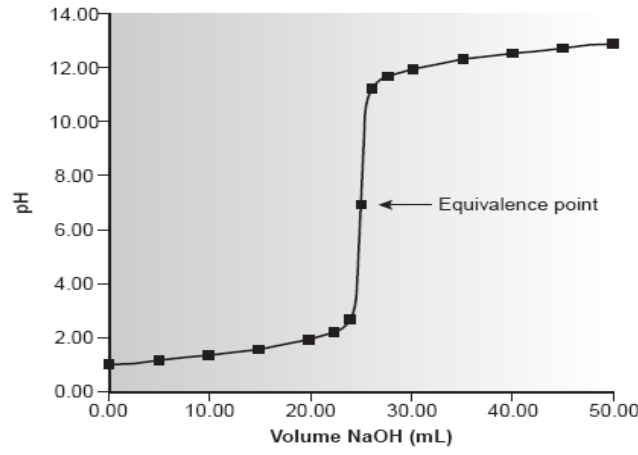


يزداد في هذه الحالة تركيز أيون OH^- مما يؤدي إلى إخلال في حالة التوازن وحسب قاعدة ليه شاتليه لذا سوف ينحرف التوازن نحو جهة اليسار أي نحو الصيغة غير المتأينة فيعطي الدليل لون أصفر.

كيفية اختيار الدليل المناسب:

يتم اختيار الدليل المناسب لعملية التسحيح الحجمي على الأسس العلمية التالية:

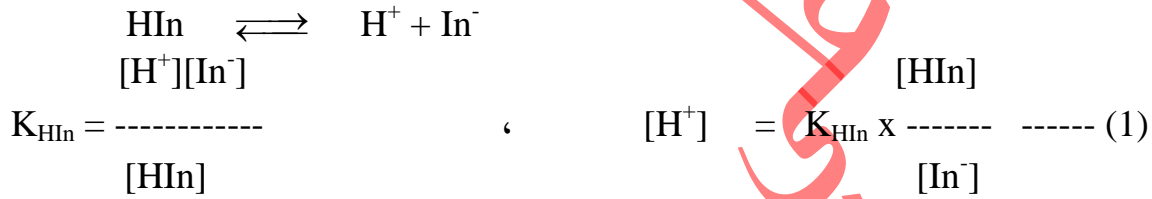
أ- معرفة قيمة P_H لمحلول التسحيح عند نقطة التكافؤ، ويتم تحديدها من خلال رسم منحني التسحيح والذي يمكن تعريفه : عبارة عن منحى يتم رسمه بوضع قراءات قيم P_H على أحد المحورين وليكن المحور الصادي مقابل حجم المحلول القياسي (مليلتر) من السحاحة على المحور السيني.



ب - معرفة مدى الدلائل والتي تتواجد في مصادر الكتب ونختار الدلائل التي مداها ينطبق ضمن مدى قيمة P_H عند نقطة التكافؤ.

مدى دليل الحامض والقاعدة :

لتكن صيغة الدليل الحامضي HIn وهو حامض ضعيف يتأين وفق المعادلة التالية:



لكي يتم مشاهدة لون الصيغة غير المتأينة يجب أن يكون تركيز $[\text{In}^-] / [\text{HIn}] \leq 1/10$ عند التعويض في المعادلة (1) أعلاه نحصل: $[\text{H}^+] = K_{\text{HIn}} \times 10/1$ بأخذ اللوغاريتم السالب للطرفين نحصل:

$$-\log [\text{H}^+] = -\log K_{\text{HIn}} \times 10/1, \quad -\log [\text{H}^+] = -\log K_{\text{HIn}} - \log 10/1$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} - 1 \quad \text{حامضي}$$

وبنفس الطريقة لكي يتم مشاهدة لون الصيغة المتأينة (وسط قاعدي) يجب أن يكون تركيز $[\text{In}^-] / [\text{HIn}] \geq 10/1$ نعوض في المعادلة (1) $[\text{H}^+] = K_{\text{HIn}} \times [\text{HIn}/\text{In}^-]$ ، $[\text{H}^+] = K_{\text{HIn}} \times 1/10$ بأخذ اللوغاريتم السالب للطرفين نحصل: $-\log [\text{H}^+] = -\log K_{\text{HIn}} - \log 1/10$ ، $-\log [\text{H}^+] = -\log K_{\text{HIn}} + \log 10/1$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} + 1 \quad \text{قاعدي}$$

$$2 = 1 + \text{p}K_{\text{HIn}} - 1 + \text{p}K_{\text{HIn}} = (1 - \text{p}K_{\text{HIn}}) - (1 + \text{p}K_{\text{HIn}}) = \text{pH} (\text{حامض}) - \text{pH} (\text{قاعدي})$$

$$2 = \text{pH} (\text{حامض}) - \text{pH} (\text{قاعدي})$$

أي أن مدى الدليل لا يتجاوز 2 من وحدات pH. يكون مدى التغير في الدالة الحامضية في الوسط الحامضي والقاعدي :

$$pH = pK_{HIn} \pm 1$$

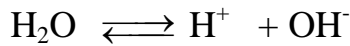
لو فرضنا أن pK_a يساوي 5 لدليل معين فإن التغير في لون الدليل يحدث عندما يتغير الأس الهيدروجيني pH للمحلول من (1-5) إلى (1+5) أي من (4-6) ويعرف هذا المدى من الأس الهيدروجيني بمدى الدليل.

بعض الأمثلة على الدلائل

أسم الدليل	المدى (P_H)	لونه في الحامض	لونه في القاعدة
المثيل البرتقالي	4.42 - 3.1	أحمر	أصفر
المثيل الأحمر	6.35 - 4.2	أحمر	أصفر
الفينول الأحمر	8.05 - 6.4	أصفر	أحمر
الفينولفتالين	9.6 - 8	عديم اللون	أرجواني
عباد الشمس	6.6 - 4.6	أحمر	أزرق

حساب P_H لكافة المحاليل :

1- اشتقاق قانون pH :



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

$$K[H_2O] = [H^+][OH^-]$$

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

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

$$- \log K_w = - \log [H^+] + - \log [OH^-]$$

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

بأخذ اللوغاريتم السالب للطرفين نحصل :

$$- \log x = pX , \quad X \text{ تعني أي كمية مثل } H^+ , OH^- , K_w \dots \text{ الخ}$$

بما أن

$$- \log K_w = - \log [H^+] + - \log [OH^-]$$

أذن

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

$$pH + pOH = 14$$

3- حساب P_H للحوامض والقواعد القوية :



يتم الحصول على تركيز $[H^+]$; $[OH^-]$ مباشرة من تركيز الحامض والقاعدة مباشرة ويتم حساب P_H و P_{OH} من

$$pOH = - \log [OH^-] , \quad pH = - \log [H^+] \quad \text{القانون}$$

ملاحظة: يجب أن يكون تركيز الحوامض والقواعد بالمولارية وإذا كانت بالعيارية يجب أن تحول إلى المولارية من العلاقة التالية:

$$M = \frac{N}{n}$$

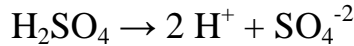
n (الوحدات الفعالة) للحوامض عدد H^+ القابلة للتأين والقواعد عدد OH^- القابلة للتأين
الحوامض والقواعد القوية:

مثال 1: أ- احسب pH لمحلول 0.01 عياري حامض الكبريتيك H_2SO_4 .

ب- احسب pH لمحلول 0.05 عياري هيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2$.

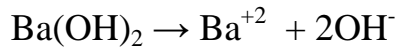
الحل: أ- إذا كان التركيز بالعيارية يجب أن يحول إلى المولارية ومن العلاقة $M = N/n$ ، عدد الوحدات الفعالة

$$M_{H_2SO_4} = N/2 = 0.01/2 = 0.005 \text{ mole/l}$$



$$P_H = -\log [H^+] = -\log 2 \times 0.005 = 2$$

$$M_{Ba(OH)_2} = N/OH^- = 0.05/2 = 0.025 \text{ mole/l}$$



$$P_{OH} = -\log [OH^-] = -\log 2 \times 0.025 = 1.3$$

$$P_H = 14 - P_{OH} = 14 - 1.3 = 12.7$$

مثال 2: احسب pH للمحاليل الآتية:

أ- 0.5 غم من NaOH في 150 مل من الماء . ب- 0.05 غم من HCl في 3.25 لتر من الماء.

الحل: أ- نحسب التركيز المولاري لقاعدة NaOH من قانون المولارية: الحجم (مل) / (ج. و. م) = M

$$M = 0.5/40 \times 1000/150 = 0.083 \text{ mole/l}$$

$$pOH = -\log [OH] = -\log 0.083 = 1.08, \quad pH = 14 - pOH = 14 - 1.08 = 12.92$$

ب- بما أن HCl حامض قوي يتفكك كلياً لذا نستخرج المولارية:

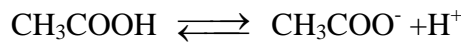
$$M = \frac{\text{الوزن}}{\text{الحجم (مليتر)}} \times \frac{1000}{36.5} = \frac{1000}{1000 \times 3.25} \times \frac{0.05}{36.5} = 10^{-4} \times 4.21 \text{ مولاري}$$

$$P_H = -\log [H^+] = -\log 4.21 \times 10^{-4} = 3.37$$

2- الحوامض والقواعد الضعيفة:

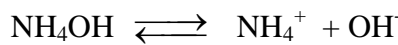
لكي تحسب pH و pOH لها يجب استخراج تركيز كل من H^+ و OH^- ويتم ذلك من قانون التفكك:

أ- الحوامض الضعيفة:



$$pH = -\log [H^+] \quad , \quad \sqrt{K_a C} = [H^+] \quad \text{وبعدها نستخرج pH}$$

ب- القواعد الضعيفة:



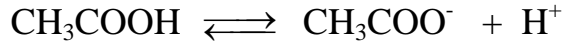
$$[OH] = \sqrt{K_b C} \quad , \quad \text{وبعدها نستخرج pOH} \quad : \quad pOH = -\log [OH] \quad \text{ثم} \quad pH = 14 - pOH$$

مثال : احسب pH للمحاليل الآتية :

أ - 600 ملغم من حامض الخليك في 100 مليلتر من الماء . ب - 3 غم من NH_3 في 0.2 لتر من الماء .

الحل : أ - نحول الى التركيز المولاري ويجب إن يكون الوزن بالغرام

$$0.1 \text{ مولاري} = \frac{1000}{100} \times \frac{1000/600}{60} = \frac{1000}{\text{الحجم (مليلتر)}} \times \frac{\text{الوزن}}{\text{و . ج}} = M$$



$$1.33 \times 10^{-3} \text{ مولاري} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1} = \sqrt{K_a C} = [H^+]$$

$$2.88 = 10^{-3} \times 1.33 \log - = [H^+] \log - = pH$$

$$0.88 \text{ مولاري} = \frac{1000}{200} \times \frac{3}{17} = \frac{1000}{\text{الحجم (مليلتر)}} \times \frac{\text{الوزن}}{\text{و . ج}} = M \text{ - ب}$$



$$10^{-3} \times 3.4 = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.88} = \sqrt{K_b [NH_3]} = [OH^-] = \sqrt{K_b C}$$

$$11.6 = 2.4 - 14 = pOH - 14 = pH , 2.4 = 10^{-3} \times 3.4 \log - = [OH^-] \log - = pOH$$

مثال : احسب أ- $[H^+]$ ، $[OH^-]$ ب - pH ، pOH لمحلول حامض الخليك CH_3COOH الذي تركيزه 0.01 مولاري ودرجة تفككه 12.5% .

$$100 \times 0.01 / [H^+] = 12.5 , 100 \times \frac{\text{المتأين}}{\text{التركيز الأصلي}} = \% \text{ للتأين} \text{ - أ}$$

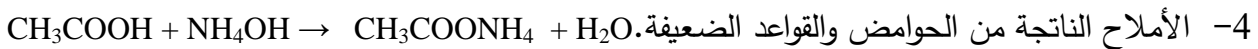
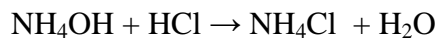
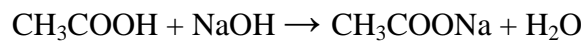
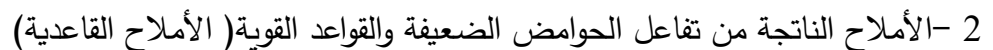
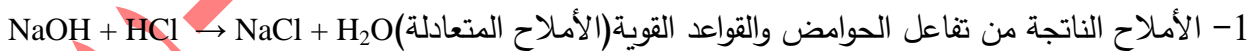
$$1.25 \times 10^{-3} / 1 \times 10^{-14} = [H^+] / K_w = [OH^-] , K_w = [H^+][OH^-] , 10^{-3} \times 1.25 = [H^+] = 1.25 \times 10^{-3} \text{ مولاري} , 10^{-12} \times 8 \text{ M} =$$

$$[OH^-] \log - = pOH , 2.904 = 10^{-3} \times 1.25 \log - = [H^+] \log - = pH \text{ - ب}$$

$$11.09 = 10^{-12} \times 8 \log - =$$

حساب pH لمحاليل الأملاح :

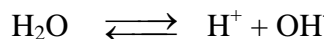
ينتج الملح من تفاعل الحامض والقاعدة وتنقسم هذه الأملاح إلى أربعة أنواع :



التحلل المائي للأملاح :

هو عبارة عن تفاعل أو تأثير متبادل بين أيونات الملح وأيونات الماء وإنتاج حامض أو قاعدة ضعيفة.

1- الأملاح المتعادلة :

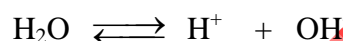


بما أن الحوامض والقواعد المتكونة قوية فان سرعان ما تتأين ويبقى تركيز $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7}$ أي $\text{pH} = 7$ أي أن هذه المحاليل لتلك الأملاح لا تعاني تحللا مائيا.

ب - K_h ثابت التحلل المائي للملح : لا يوجد لها ثابت لأنها لا تعاني تحللا مائيا.

ج - قيمة pH تساوي 7.

2- الأملاح القاعدية :



يكون تركيز $[\text{H}^+]$ في المحلول أقل لان الحامض المتكون ضعيف لا يتفكك كليا بينما $[\text{OH}^-]$ يكون أكبر في المحلول لان القاعدة المتكونة قوية سرعان ما تتأين ويكون تركيز $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ ويكون المحلول للملح قاعدي أي $\text{pH} > 7$.



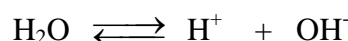
حامض برونشند قاعدة برونشند

CH_3COOH و CH_3COO^- زوج متقابل من الحامض والقاعدة لذا يوجد القانون : $K_a \times K_b = K_w$

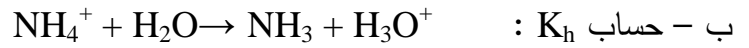
$$K_h = K_b = K_w / K_a \quad \text{أذن}$$

ج- حساب pH : $\text{pH} = 1/2 [\text{pK}_w + \text{pK}_a + \log C_s]$ ، $\text{pH} = 14 - \text{pK}_w$ ، pK_a ، ثابت تأين الحامض الضعيف.

3- الأملاح الحامضية :



بما أن تركيز OH^- أقل في المحلول بسبب تكون قاعدة ضعيفة NH_4OH و تركيز H^+ يكون أكبر بسبب كون حامض HCl قوي ، إذن يكون المحلول حامضياً $\text{pH} > 7$.

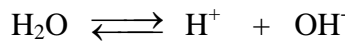


NH_3 و NH_4^+ زوج متقابل من الحامض والقاعدة لذا يوجد القانون : $K_a \times K_b = K_w$

إذن $K_h = K_a = K_w/K_b$

ج - حساب pH : $\text{pH} = 1/2 [\text{pK}_w - \text{pK}_b - \log C_s]$ ، $\text{pH} = 14$ ، pK_w ، K_b ، ثابت تأين القاعدة الضعيفة.

4- الأملاح المشتقة من الحوامض والقواعد الضعيفة :



تعتمد الحامضية على قيمة K_a و K_b ، إذا كان $K_b = K_a$ يكون $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$ ويكون المحلول متعادلاً.

إذا كان $K_b < K_a$ يكون تركيز $[\text{OH}^-] < [\text{H}^+]$ يكون المحلول حامضياً. إذا كان $K_b > K_a$ يكون تركيز $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ يكون المحلول قاعدياً.

ب- قيمة K_h : K_w

$$K_h = \frac{K_w}{K_a \times K_b}$$

ج - حساب pH : $\text{pH} = 1/2 [\text{pK}_w + \text{pK}_a - \text{pK}_b]$

حساب pH للمحاليل المنظمة :

المحلول المنظم : Buffer Solution

عبارة عن مزيج من حامض ضعيف وأحد أملاحه أو قاعدة ضعيفة وأحد أملاحها بحيث يقاوم التغير في الأس الهيدروجيني (pH) عند إضافة كميات معينة من الحوامض والقواعد القوية.

أ- محلول منظم حامضي : مثل مزيج CH_3COOH و CH_3COONa وتحسب قيمة pH له من القانون التالي :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{الملح}]}{[\text{الحامض}]}$$

ب - محلول منظم قاعدي : مثل مزيج NH_4OH و NH_4Cl وتحسب قيمة pH له من القانون التالي :

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{الملح}]}{[\text{القاعدة}]}$$

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

(20)

أمثلة :

مثال 1- أحسب pH للمحاليل المائية الآتية :

أ- 0.1 مولاري سيانيد الصوديوم NaCN علما بان $K_{aHCN} = 4.89 \times 10^{-10}$.

ب- 0.2 مولاري من كلوريد الأمونيوم NH_4Cl علما بان $K_{bNH_3} = 1.8 \times 10^{-5}$.

ج - 0.05 مولاري من KCl ، ثم أحسب K_h لهذه الأملاح.

الحل : أ- NaCN ملح قاعدي $NaCN + H_2O \rightleftharpoons HCN + NaOH$

$$K_h = K_b = K_w/K_a = 1 \times 10^{-14} / 4.89 \times 10^{-10} = 2.04 \times 10^{-5}$$

$$pK_a = -\log K_a = -\log 4.89 \times 10^{-10} = 9.31$$

$$pH = 1/2 [pK_w + pK_a + \log C_s] = 1/2 [14 + 9.31 + \log 0.1] = 11.15$$

ب- NH_4Cl ملح حامضي $NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + HCl$

$$K_h = K_a = K_w/K_b = 1 \times 10^{-14} / 1.8 \times 10^{-5} = 5.5 \times 10^{-10}$$

$$pK_b = -\log 1.8 \times 10^{-5} = 4.74$$

$$pH = 1/2 [pK_w - pK_b - \log C_s] = 1/2 [14 - 4.74 - \log 0.2] = 4.97$$

ج - KCl ملح متعادل لأنه ناتج من حامض قوي HCl وقاعدة قوية KOH لذا محلوله متعادل لا يعاني تحللا

مائيا، أي ليس له K_h وأنه متعادل $pH=7$.

مثال 2 : أحسب نسبة تركيز حامض الخليك إلى تركيز الخلات المطلوبة لتحضير محلول منظم pH له تساوي 5

علما بان K_a للحامض يساوي 1.8×10^{-5} .

الحل :
$$pH = pK_a + \log \frac{[الملاح]}{[الحامض]}$$

$$pK_a = -\log 10^{-5} \times 1.8 = 4.74$$

$$5 = 4.74 + \log \frac{[الملاح]}{[الحامض]}$$

$$\log \frac{[الملاح]}{[الحامض]} = 0.26 \quad , \quad \frac{[الملاح]}{[الحامض]} = \text{anti log } 0.26 = \frac{1.8}{1}$$

مثال 2 : أحسب pH لمحلول منظم يتكون من حامض الخليك والخلات وتركيز كل منهما يساوي 1 مولاري علما بان

K_a للحامض يساوي 1.8×10^{-5} .

- ماذا يحدث إلى pH عند إضافة 0.2 مول حامض HCl إلى 1 لتر من المحلول المنظم.

- ماذا يحدث إلى pH عند إضافة 0.2 مول NaOH إلى 1 لتر من المحلول المنظم.

الحل :
$$pH = pK_a + \log \frac{[الملاح]}{[الحامض]}$$

$$pK_a = -\log 1.8 \times 10^{-5} = 4.74$$

$$pH = 4.74 + \log \frac{1}{1} = 4.74$$

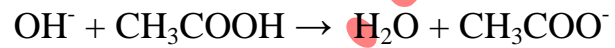
إذا أضفنا HCl يحصل التفاعل التالي: $H^+ + CH_3COO^- \rightarrow CH_3COOH$ ، تركيز الحامض يزداد وتركيز الملح ينقص كما هو موضح في الجدول التالي:

التركيز النهائي	التركيز الأولي
?	$[H^+] = 1.8 \times 10^{-5}$
$0.2 \text{ mol / l} = 0.2 \text{ M}$ لأن $1.0 \text{ M} + 0.2 \text{ M} = 1.2 \text{ M}$	$[\text{acid}] = 1.0 \text{ M}$
$1.0 \text{ M} - 0.2 \text{ M} = 0.8 \text{ M}$	$[\text{salt}] = 1.0 \text{ M}$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{الملح}]}{[\text{الحامض}]} = 4.74 + \log \frac{[0.8]}{[1.2]} = 4.74 - 0.17 = 4.57$$

النقص في pH : $0.17 = 4.57 - 4.74$

يمكن إتباع نفس الطريقة في الحل عند إضافة قاعدة قوية.



يزيد تركيز الملح ويقل تركيز الحامض حسب الجدول التالي :

التركيز النهائي	التركيز الأولي
?	$[H^+] = 1.8 \times 10^{-5}$
$1.0 \text{ M} - 0.2 \text{ M} = 0.8 \text{ M}$	$[\text{acid}] = 1.0 \text{ M}$
$1.0 \text{ M} + 0.2 \text{ M} = 1.2 \text{ M}$	$[\text{salt}] = 1.0 \text{ M}$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{الملح}]}{[\text{الحامض}]} = 4.74 + \log \frac{1.2}{0.8} = 4.74 + 0.17 = 4.91$$

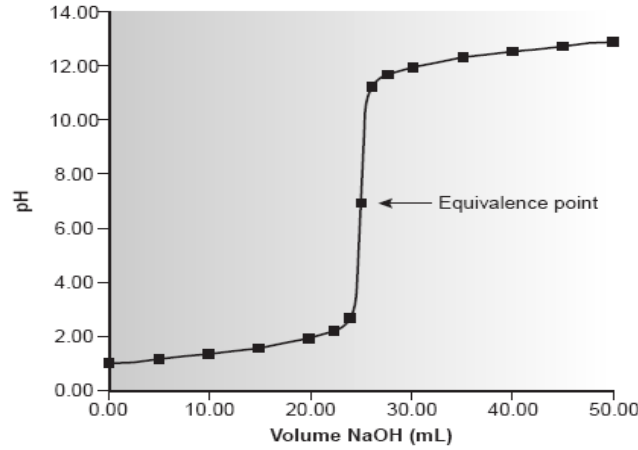
منحنيات التسحيح: Titration Curves:

يتم اختيار الدلائل المناسب لعملية التسحيح الحجمي على الأسس العلمية التالية:

أ- معرفة قيمة pH لمحلول التسحيح عند نقطة التكافؤ، ويتم تحديدها من خلال رسم منحنى التسحيح والذي يمكن تعريفه : عبارة عن منحنى يتم رسمه بوضع قراءات قيم PH على أحد المحورين وليكن المحور الصادي مقابل حجم المحلول القياسي (مليلتر) من السحاحة على المحور السيني.

ب - معرفة مدى الدلائل والتي تتواجد في مصادر الكتب ونختار الدلائل التي مداها ينطبق ضمن مدى قيمة P_H عند نقطة التكافؤ.

- ويتم رسمه من خلال حساب PH لاربعة مراحل أثناء تسحيح الحامض والقاعدة وهي :-
- 1- حساب pH قبل البدء بعملية التسحيح 2- حساب PH أثناء التسحيح وقبل الوصول الى نقطة التكافؤ
 - 3- حساب PH عند نقطة التكافؤ 4- حساب PH أثناء التسحيح وبعد الوصول الى نقطة التكافؤ
- نحصل على منحنى بعد الرسم كما في الشكل التالي.



أمثلة على منحنيات التسحيح:

- 1- **تسحيح حامض قوي وقاعدة قوية:** مثل تسحيح حامض الهيدروكلوريك HCl بهيدروكسيد الصوديوم NaOH
- مثال:** أحسب PH لمحلول حامض HCl تركيز 0.1 عياري وحجمه 50 مليلتر عند تسحيحه مع NaOH تركيزه 0.1 عياري، عند: 1- قبل البدء بعملية التسحيح 2- عند إضافة 10 مليلتر من NaOH 3- عند نقطة التكافؤ 4- عند إضافة 50.1 مل من NaOH.

الحل: يجب معرفة حجم محلول NaOH عند نقطة التكافؤ:

$$\text{عدد ملي مكافئات HCl} = \text{عدد ملي مكافئات NaOH}$$

$$N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} = N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}$$

$$0.1 \times V_{\text{NaOH}} = 0.1 \times 50$$

$$\text{أذن } V_{\text{NaOH}} = 50 \text{ مليلتر}$$

1- حساب PH قبل البدء بعملية التسحيح: $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ الحامض الكتروليت قوي يتفكك كليا

وبالتالي يصبح تركيز $[\text{H}^+] = 0.1$ عياري = 0.1 مولاري

$$\text{PH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 0.1 = 1$$

2- عند إضافة حجم 10 مليلتر من القاعدة الى محلول الحامض يبقى المحلول النهائي حامضيا لذا يجب حساب

تركيز الحامض المتبقي من القانون الاتي:

$$[\text{H}^+] \text{ المتبقي} = \frac{\text{عدد ملي مكافئات HCl الاصلية} - \text{عدد ملي مكافئات NaOH المضافة}}{\text{الحجم النهائي}}$$

الحجم النهائي

$$0.066 = \frac{4}{60} = \frac{10 \times 0.1 - 50 \times 0.1}{60}$$

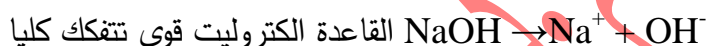
$$PH = -\log [H^+] = -\log 0.066 = 1.18$$

3- عند نقطة التكافؤ: أي عند اضافة 50 مليلتر من القاعدة سوف يتكون ملح متعادل NaCl لا يتحلل مائياً
اذن PH تساوي 7 .

4- عند اضافة 50.1 مليلتر من القاعدة سوف يصبح المحلول النهائي قاعدياً لذا يجب حساب تركيز القاعدة الفائضة
من القانون الآتي: [NaOH] الفائضة = عدد ملي مكافئات NaOH المضافة - عدد ملي مكافئات HCl الاصلية

الحجم النهائي

$$0.0001 = \frac{50 \times 0.1 - 50.1 \times 0.1}{100.1}$$



$$PH = 14 - POH = 14 - 4 = 10, \quad POH = -\log [OH^-] = -\log 0.0001 = 4$$

مثال: أحسب PH لمحلول حامض HCl تركيز 0.1 عياري وحجمه 25 مليلتر عند تسحيه مع NaOH تركيز 0.2 عياري عند : 1- قبل البدء بعملية التسحيح 2- عند منتصف نقطة التكافؤ 3- عند نقطة التكافؤ 4- عند اضافة 10 مليلتر من NaOH بعد نقطة التكافؤ.

2- تسحيح حامض ضعيف بقاعدة قوية: مثل تسحيح حامض الخليك CH₃COOH مع هيدروكسيد



مثال: سحح محلول حجمه (50مللتر) من حامض الخليك CH₃COOH وتركيزه (0.1 مولاري) (الدورق) وثابت تأينه

1.8×10^{-5} مع (0.1 مولاري) من هيدروكسيد الصوديوم NaOH (السحاحة) أحسب PH : a- قبل بدء التسحيح

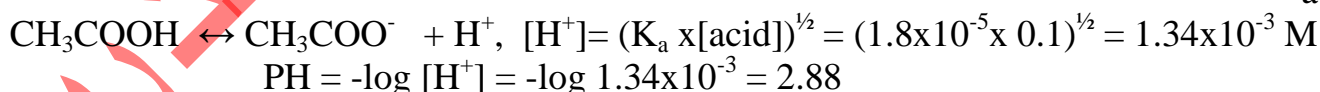
b- بعد اضافة (10مللتر قاعدة) c- عند اضافة (25 مللتر) قاعدة d- عند نقطة التكافؤ e- بعد

اضافة (10مللتر قاعدة) بعد نقطة التكافؤ.

$$\text{الحل : نحسب حجم NaOH عند نقطة التكافؤ } M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$0.1 \times 50 = 0.1 \times V_2, \quad V_2 = 50 \text{ ml}$$

-a



b- يتكون محلول منظم حامضي: نحسب تركيز الحامض المتبقي:

$$[\text{acid}] = \frac{M_{\text{acid}} \times V_{\text{acid}} - M_{\text{base}} \times V_{\text{base}}}{\text{الحجم الكلي}} = \frac{0.1 \times 50 - 0.1 \times 10}{60} = \frac{4}{60} = 0.066 \text{ M}$$

$$[\text{Salt}] = \frac{M_{\text{base}} \times V_{\text{base}}}{\text{الحجم الكلي}} = \frac{0.1 \times 10}{60} = 0.016 \text{ M}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Acid}]} = 4.75 + \log 0.016 / 0.066 = 4.75 + \log 0.24 = 4.75 - 0.61 = 4.14$$

c- يتكون محلول منظم: $[Acid] = \frac{0.1 \times 50 - 0.1 \times 25}{75} = 0.033$ مولاري

$$pH = pK_a + \log \frac{[Salt]}{[Acid]}, \quad 0.033 = \frac{0.1 \times 25}{75} = [Salt]$$

$$PH = 4.75 + \log \frac{0.033}{0.033} = 4.75$$

d- عند نقطة التكافؤ يتكون ملح قاعدي يتحلل مائيا نحسب تركيز الملح: $[Salt] = \frac{0.1 \times 50}{100} = 0.05$ مولاري

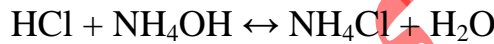
$$PH = \frac{1}{2}[PK_w + PK_a + \log [Salt]] = \frac{1}{2}[14 + 4.75 + \log 0.05] = \frac{1}{2}[14 + 4.75 - 1.3] = 8.72$$

e- يصبح المحلول حامضيا لذا يجب حساب تركيز القاعدة الفائضة من القانون:

$$[base] = \frac{M_{base} \times V_{base} - M_{acid} \times V_{acid}}{\text{الحجم الكلي}} = \frac{0.1 \times 60 - 0.1 \times 50}{110} = 0.009M$$

$$POH = -\log [OH^-] = -\log 0.009 = 2.04, \quad PH = 14 - POH = 14 - 2.04 = 11.96$$

3- تسحيح قاعدة ضعيفة بحامض قوي: مثل حامض HCl مع هيدروكسيد الامونيوم NH₄OH



مثال: سح محلول هيدروكسيد الامونيوم NH₄OH تركيزه 0.1 عياري وحجمه 100 مليلتر مع حامض HCl تركيزه

0.1 عياري علما بان K_b للقاعدة يساوي 1.8×10^{-5} احسب PH عند: 1- قبل البد بعملية التسحيح

2- عند اضافة 99 مليلتر من HCl 3- عند نقطة التكافؤ 4- عند اضافة 100.1 مليلتر من HCl

الحل: نستخرج حجم HCl عند نقطة التكافؤ:

عدد ملي مكافئات NH₄OH = عدد ملي مكافئات HCl

$$100 \times 0.1 = V_{HCl} \times 0.1 \quad \text{أذن } V_{HCl} = 100 \text{ مليلتر}$$

1- حساب PH قبل البدء بعملية التسحيح: $NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b C} = (1.8 \times 10^{-5} \times 0.1)^{1/2} = 1.33 \times 10^{-3}$$

$$POH = -\log [OH^-] = -\log 1.33 \times 10^{-3} = 2.88$$

2- حساب PH اثناء التسحيح وقبل الوصول الى نقطة التكافؤ سوف يتكون محلول منظم قاعدي دائما عند تسحيح

قاعدة ضعيفة بحامض قوي وتحسب PH من القانون التالي: $pOH = pK_b + \log \frac{[الملح]}{[القاعدة]}$

عند اضافة 99 مليلتر من الحامض نحسب تركيز القاعدة المتبقية و تركيز الملح NH₄Cl الناتج وهو بدلالة كمية حامض HCl المضاف.

$$[NH_4OH] \text{ المتبقي} = \frac{\text{عدد ملي مكافئات القاعدة الاصلية} - \text{عدد ملي مكافئات HCl المضافة}}{\text{الحجم النهائي}}$$

$$0.00005 \text{ عياري} = \frac{0.1}{199} = \frac{99 \times 0.1 - 100 \times 0.1}{199} =$$

$$0.05 \text{ عياري} = \frac{9.9}{199} = \frac{99 \times 0.1}{199} = \frac{\text{عدد ملي مكافئات HCl المضاف}}{\text{الحجم النهائي}} = [\text{Salt}]$$

$$pK_a = -\log K_a = -\log 1.8 \times 10^{-5} = 4.75$$

$$pOH = pK_b + \log \frac{[\text{الملح}]}{[\text{القاعدة}]} = 4.75 + \log 0.05/0.00005 = 6.75$$

$$PH = 14 - POH = 14 - 6.75 = 7.25$$

3- حساب PH عند نقطة التكافؤ: يتكون ملح NH_4Cl وهو ملح حامضي حيث يتحلل مائياً وتحسب PH من

$$pH = 1/2 [pK_w - pK_b - \log C_s] \text{ القانون الاتي:}$$

$$0.05 \text{ عياري} = \frac{100 \times 0.1}{200} = \frac{\text{عدد ملي مكافئات HCl المضافة}}{\text{الحجم النهائي}} = [\text{Salt}]$$

$$PH = 1/2 [14 - 4.75 - \log 0.05] = 5.25$$

4- حساب PH اثناء التسحيح وبعد الوصول الى نقطة التكافؤ

عند اضافة 100.1 مليلتر من الحامض يصبح المحلول النهائي حامضياً لذا يجب حساب تركيز الحامض الفائض ثم نستخرج PH للحامض القوي .

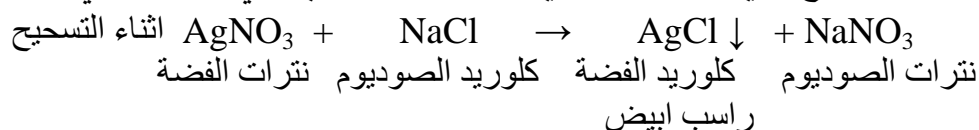
$$[HCl] = \frac{\text{عدد ملي مكافئات الحامض المضافة} - \text{عدد ملي مكافئات القاعدة الاصلية}}{\text{الحجم النهائي}}$$

$$5 \times 10^{-5} = \frac{100 \times 0.1 - 100.1 \times 0.1}{200.1}$$

$$PH = -\log 5 \times 10^{-5} = 4.31$$

2- التسخيح الترسيبي: Precipitation Titration

يعرف هذا التسخيح بأنه ذلك التسخيح الذي يعتمد على تكوين راسب ضئيل الذوبان في الماء كما في المثال التالي:



يعتمد هذا التسخيح في انتهاء التفاعل على تكوين راسب مغاير للون الراسب الاول اثناء التسخيح. يتم بهذا التسخيح

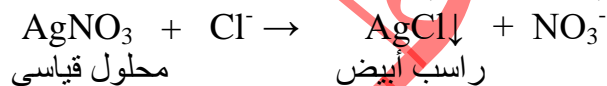
تقدير الهاليدات I^- , Br^- , Cl^- والثايوسينات SCN^- وأشباه الهاليدات مثل البروميدات BrO_3^- والايودات IO_3^-

وقسم من العناصر المعدنية. وهناك طريقتان لتقدير الهالوجينات هما:

أ- الطريقة المباشرة أو طريقة مور: Mohr Method

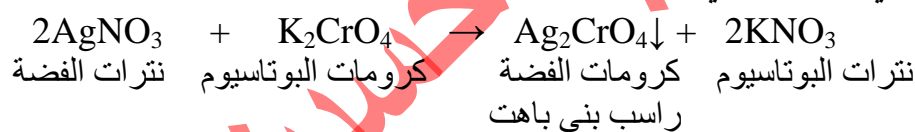
يتم التسخيح مباشرة بتفاعل المحلول القياسي نترات الفضة مع محلول الهالوجينات مثل Cl^- وتكوين راسب أبيض

من كلوريد الفضة كما في التفاعل التالي:



وتستخدم كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 كدليل لتحديد نقطة الانتهاء عن طريق تكوين راسب من كرومات الفضة

Ag_2CrO_4 لونه بني باهت كما في المعادلة التالية:

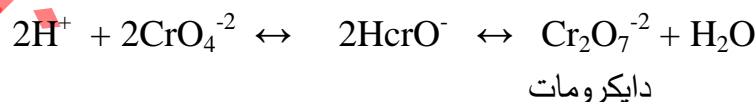


يجب أن يجري التسخيح في محيط متعادل أو قليل القاعدية أي PH (6.5-10) والسبب في ذلك عندما تكون PH

حامضية سوف يتغير تركيب الدليل ويتحول من الكرومات الى الدايكرومات حيث قابلية ذوبان $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

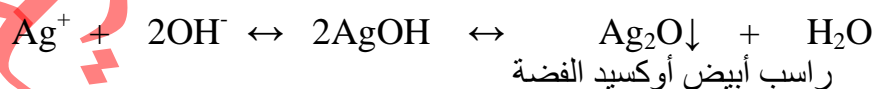
أكبر من كرومات الفضة Ag_2CrO_4 وبالتالي تحتاج عملية التسخيح كمية أكبر من نترات الفضة لتحديد نقطة

الانتهاء وفق المعادلة التالية:



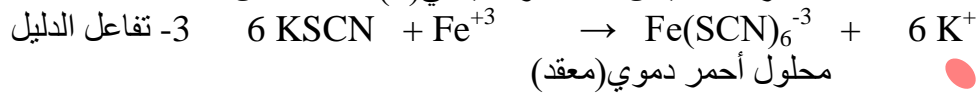
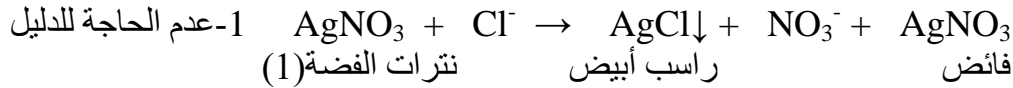
أما إذا كان المحيط قاعدي فسوف تترسب أيونات الفضة Ag^+ على هيئة اوكسيد الفضة ذو لون أبيض وبالتالي يتم

استهلاك كميات أكبر من نترات الفضة.



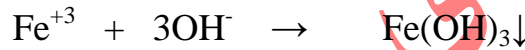
ب- الطريقة غير المباشرة (طريقة فولهارد): Volhard Method:

وهي طريقة تسحيح غير مباشرة (تسحيح رجعي) ، يستخدم في هذا التسحيح محلولين قياسييين هما نترات الفضة $AgNO_3$ ويضاف بكمية فائضة وذات حجم معلوم حيث تتفاعل مع الهالوجينات مثل Cl^- ويتكون راسب أبيض من كلوريد الفضة وهذا التفاعل لا يحتاج الى دليل والمحلول القياسي الثاني هو ثايوسيانات البوتاسيوم $KSCN$ الذي يتفاعل مع الفائض من نترات الفضة ويتكون راسب أبيض من ثايوسيانات الفضة $AgSCN$ وهذا التفاعل يحتاج الى دليل لتحديد نقطة انتهاء التفاعل وهو أيون الحديدك Fe^{+3} حيث يتكون محلول أحمر دموي نتيجة تكوين معقد $Fe(SCN)_6^{-3}$ وتتم التفاعلات وفق المعادلات التالية:



يجب أن يجري التسحيح في محيط حامضي قوي وذلك باضافة 6N حامض النتريك HNO_3 وذلك للأسباب التالية:

1- منع التحلل المائي للدليل وهو أيون الحديدك Fe^{+3} ويتم ذلك بالوسط القاعدي:



راسب جيلايني (هيدروكسيد الحديدك)

2- منع تداخل أيونات الكربونات CO_3^{-2} والاكزالات $C_2O_4^{-2}$ وأيونات أخرى من التفاعل مع أيون الفضة بالميط القاعدي وبالتالي يتم استهلاك كمية من نترات الفضة.

يجب عزل راسب $AgCl$ المتكون في التفاعل الاول قبل البدء بالتسحيح الرجعي عن راسب $AgSCN$ المتكون في اليسحيح ما بين الفائض من $AgNO_3$ والمحلول القياسي $KSCN$ وذلك بسبب ذوبان $AgCl$ من قبل أيونات SCN^- المضافة كون قابلية ذوبان $AgCl$ أكبر من ذوبان $AgSCN$ ويتم العزل بطريقتين:

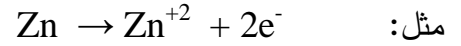
1- اجراء عملية الترشيح وعزل راسب $AgCl$ ثم اجراء التسحيح الرجعي.

2- اضافة مذيب عضوي لا يمتزج مع الماء مثل البنزين أو النيتروبنزين وذلك برج هذا المذيب بقوة بحيث يحيط بالراسب ويعزله وبعد ذلك يتم التسحيح الرجعي.

3- تسحيحات الأكسدة والاختزال: Oxidation-Reduction Titration (Redox Titration)

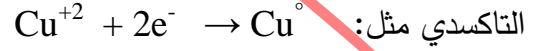
عملية الأكسدة: Oxidation

هي عملية فقدان الإلكترونات من المادة (أيون أو ذرة أو جزيئة) وأثناء عملية الأكسدة يحصل زيادة في العدد التاكسدي



عملية الاختزال: Reduction

هي عملية اكتساب الإلكترونات من قبل المادة (أيون أو ذرة أو جزيئة) وتحصل في هذه العملية نقصان في العدد



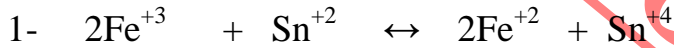
العامل المؤكسد: Oxidizing agent

هي تلك المادة التي تكتسب الالكترونات.

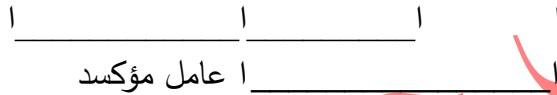
العامل المختزل: Reducing agent

هي تلك المادة التي تفقد الالكترونات.

أمثلة على أنواع تفاعلات الأكسدة والاختزال:

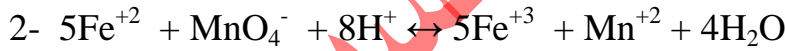


حديديك قصديروز حديدوز قصديريك



عامل مؤكسد

عامل مختزل



عامل مختزل

عامل مؤكسد

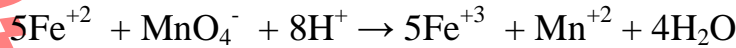
أنواع العوامل المختزلة والمؤكسدة: Types of Oxidizing and Reducing Agents

أ- العوامل المؤكسدة:

1- برمنكنات البوتاسيوم KMnO_4 وهي مادة قهوائية معتمة في حالتها الصلبة، تعطي محلولاً مائياً يميز هذه المادة

وتعتبر عامل مؤكسد قوي وتعمل وفقاً لقيمة PH لوسط التفاعل.

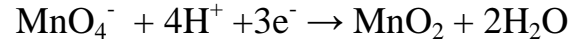
أ- في الوسط الحامضي تختزل بواسطة خمسة الكترولونات فيتغير العدد التاكسدي من +7 الى +2 وفق المعادلة:



$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{5} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{عدد الالكترونات المكتسبة}} = \text{الوزن المكافئ}$$

ب- في الوسط القاعدي الضعيف أو المتعادل حيث تختزل البرمنكنات الى ثاني أوكسيد المنغنيز MnO_2 بواسطة

ثلاثة الكترولونات فيتغير العدد التاكسدي من +7 الى +4 وفق المعادلة:



$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{عدد اللاكترونات المكتسبة}} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{3} = \text{الوزن المكافئ}$$

ج- في محيط قاعدي قوي PH=13 او اكثر حيث تختزل البرمنكنات الى ايون المنكنات باكتساب الكترون واحد

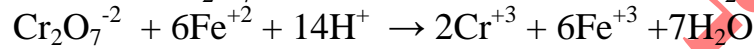
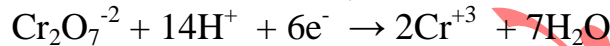


$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{عدد اللاكترونات المكتسبة}} = \text{الوزن المكافئ}$$

2- ثاني كرومات البوتاسيوم $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

وهي مادة حمراء برتقالية في حالتها الصلبة حيث تنتج محلولاً مائياً برتقالياً، تختزل أيونات ثنائي الكرومات في

المحلول الحامضي القوي الى الكروم الثلاثي Cr^{+3} وفق المعادلة التالية:



3 - حامض النتريك HNO_3 4- الهالوجينات $\text{I}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2$ 5- الماء الملكي وهو عبارة عن مزيج من 3

حجوم من حامض الهيدروكلوريك HCl المركز و 1 حجم من حامض النتريك HNO_3 المركز حيث يذوب الذهب 6- بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 .

ب- العوامل المختزلة : Reducing Agents

1- ثاني اوكسيد الكبريت SO_2 أو حامض الكبيتوز H_2SO_3 أو سلفات الصوديوم Na_2SO_3 .

2- كبريتيد الهيدروجين H_2S 3- حامض الهيدروايبوديكي HI 4- كلوريد القصديروز SnCl_2 5- الفلزات.

معادلة نيرنست: Nernst-equation:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{OX}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

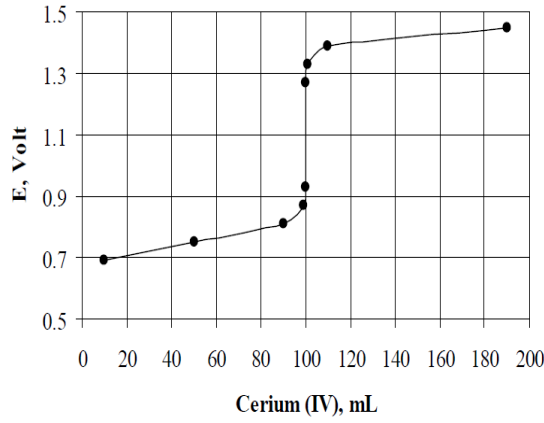
R = ثابت العام للغازات 0.082 , T = درجة الحرارة المطلقة , n = عدد اللاكترونات المكتسبة او المفقودة

F = عدد فردي ويساوي 96500 كولوم

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{OX}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

أختيار الدليل المناسب:

يتم اختار الدليل المناسب في تسحيحات الاكسدة والاختزال من خلال رسم منحنى التسحيح الذي يرسم بوضع قيم جهد المحلول الذي يقاس باستخدام قطب مناسب على المحور الصادي مقابل حجم المحلول القياسي (ml) والذي وضع على المحور السيني، ثم نعرف مدى الجهد عند نقطة التكافؤ ومن ثم نبحت عن جهد الدلائل التي تقع ضمن مدى جهد نقطة التكافؤ فيكون هو الدليل المناسب.



مدى دليل الاكسدة والاختزال الحقيقية:

ان دلائل الاكسدة والاختزال الحقيقية عبارة عن مركبات كيميائية عضوية في الغالب، يختلف لون صورتها المتاكسدة عن لون صورتها المختزلة كما هو حال دلائل تسحيح الحوامض والقواعد ويتغير لون الدليل تبعا لتغير الجهد.



دليل الصيغة المؤكسدة دليل الصيغة المختزلة

$$E_{\text{In}} = E_{\text{In}}^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{In(OX)}]}{[\text{In(Red)}]}$$

$$\log \frac{[\text{In(OX)}]}{[\text{In(Red)}]} = \frac{n[E_{\text{In}} - E_{\text{In}}^{\circ}]}{0.059}$$

عند مشاهدة لون الصيغة المتأكسدة يجب ان تكون النسبة $\frac{[\text{In(OX)}]}{[\text{In(Red)}]} < \frac{10}{1}$ نعوض النسبة في المعادلة اعلاه

$$1 = \frac{n[E_{\text{In}} - E_{\text{In}}^{\circ}]}{0.059}, \log \frac{10}{1} = \frac{n[E_{\text{In}} - E_{\text{In}}^{\circ}]}{0.059}$$

عند مشاهدة لون الصيغة المختزلة يجب ان تكون النسبة $\frac{[\text{In(OX)}]}{[\text{In(Red)}]} < \frac{1}{10}$

$$1 - \frac{n[E_{\text{In}} - E_{\text{In}}^{\circ}]}{0.059}, \log \frac{1}{10} = \frac{n[E_{\text{In}} - E_{\text{In}}^{\circ}]}{0.059}$$

$$E_{\text{In}} = E_{\text{In}}^{\circ} \pm \frac{0.059}{n}$$

مدى دليل الاكسدة والاختزال

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HIn}} \pm 1$$

بينما دليل الحامض والقاعدة

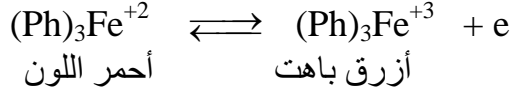
أهم الدلائل المستخدمة في تسحيح الاكسدة والاختزال:

1- دلائل الاكسدة والاختزال الحقيقية: True Redox Indicators

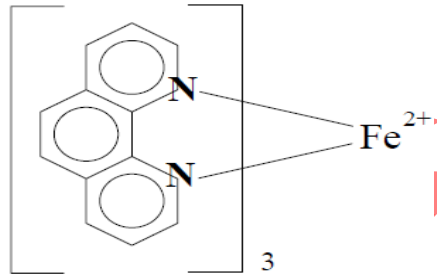
هي عبارة عن مواد ملونة قابلة للأكسدة والاختزال وتتميز بأن لشكلها المختزل لون وللمؤكسد لون آخر، ويتغير اللون عند نقطة النهاية بناءً على تغير الجهد لمحلول المعايرة. ومن امثلة هذه الدلائل هو دليل 1,10- فينانثرولين الحديد الثنائي (دليل الفيروين) له القدرة على الاستخدام لتحديد نقطة انتهاء التفاعل في حالة استخدام العوامل المؤكسدة او المختزلة لان تفاعل الدليل عكسي.

تكون الفيروينات مع الحديد الثنائي وغيره من العناصر معقدات مذبذبة عن طريق تشكيل الاواصر التناسقية بين تلك العناصر وذرات النتروجين القاعدية حيث تتحد كل ثلاث جزيئات مع ايون واحد من الحديد الثنائي لتكوين المركب المذبذبي المستقر ويدعى احيانا بالفيروين

ويرمز له $(Ph)_3Fe^{+2}$ حيث يتفاعل مع العوامل المؤكسدة والمختزلة وفق المعادلة التالية:



جهد هذا الدليل هو $E = 1.06 V$ ويمتاز الدليل بميزات عديدة جعلته من بين أهم الدلائل المفضلة ويكون تفاعله عكسي ولا يتحلل محلوله بسرعة كما يتبدل لونه سريعا وبصورة واضحة من الأزرق الى الأحمر، وصيغة دليل الفيروين الكيميائية كالآتي:



لغرض اختيار الدليل المناسب لأي عملية تسحيح لابد من توفر شرطين:

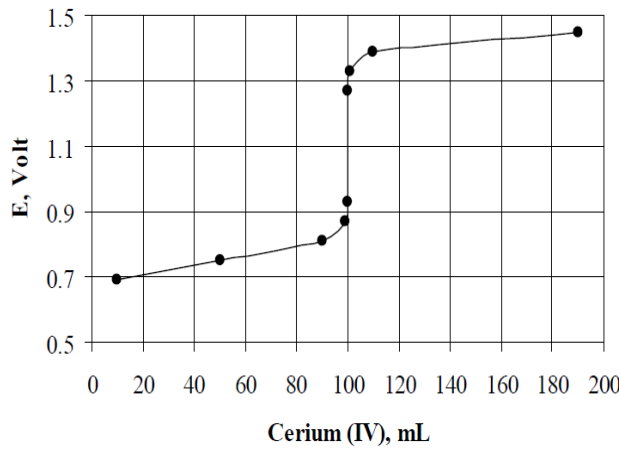
1- معرفة جهد الدليل القياسي E°_{In} وهناك جداول خاصة بذلك.

2- معرفة جهد التفاعل E عند نقطة التكافؤ ويتم ذلك من خلال رسم منحنى التسحيح.

فعند تسحيح الحديد الثنائي Fe^{+2} مع السيريوم الرباعي Ce^{+4} فإن جهد الخلية لهذا التفاعل عند نقطة التكافؤ يساوي

1.11 فولت فإن الدليل المناسب هو ذلك الدليل الذي يتغير لونه عند هذا الجهد وهو دليل الفيروين وأن جهده هو

1.06 فولت.

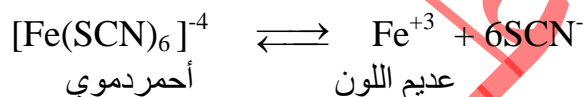


2- الدلائل الذاتية: Self Indicators

يمكن استعمال برمنكنات البوتاسيوم $KMnO_4$ دليلا ذاتيا حيث يزول لون البرمنكنات عند نقطة التكافؤ وذلك لاختزال البرمنكنات الى أيون المنغنيز الثنائي Mn^{+2} ويمكن اضافة قطرة زائدة بعد نقطة التكافؤ سوف تجعل لون المحلول ورديا فاتحا أو بنفسجيا، وكذلك يستعمل لون اليود I_2 ولون كبريتات السيريك $Ce(SO_4)_2$ ذات اللون الاخضر لتمييز نقطة التكافؤ ولكن التغير في لون هذه المحاليل ليس قويا كما هو الحال في برمنكنات البوتاسيوم ومن عيوب استخدام الدلائل الذاتية هو اضافة كمية زائدة من المادة المؤكسدة عند نهاية التسحيح.

3- الدلائل الخاصة: Specific Indicators

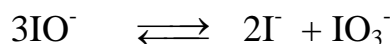
تعتبر الدلائل الخاصة مركبات كيميائية تتفاعل بوجه خاص مع احدى مواد التسحيح مثل النشا الذي يكون مركب معقد ازرق اللون مع اليود ويختفي اللون باختفاء اليود ويعود بوجوده، وكما يسلك ايون الثاوسيانات SCN^- كدليل خاص في تسحيح الحديد الثنائي Fe^{+2} حيث يكون مركب احمر اللون مع الحديد الثلاثي Fe^{+3} ويختفي باختفاء الحديد الثلاثي لاختزاله الى الحديد الثنائي.



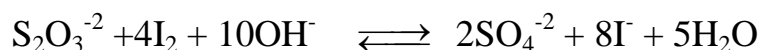
التسحيحات اليودية: Iodometry Titration

يكون اليود I_2 عاملا مؤكسدا ضعيفا مقارنة ببرمنكنات البوتاسيوم $KMnO_4$ والدايكرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ وكبريتات السيريك $Ce(SO_4)_2$ ، يذاب اليود في محلول يوديد البوتاسيوم KI للاغراض التسحيحية لتكوين معقد ثلاثي يوديد البوتاسيوم KI_3 لكنه فعال تماما وسلك المحلول كما لو كان محلول اليود. تعرف طرائق التقدير التي تتضمن محلول اليود القياسي بالطرائق الأيوديمترية Iodimetric أما الطرائق التي تتضمن تحرر اليود من محلول اليوديد I^- فهي تعرف بالطرائق الأيودومترية Iodometric. يقدر عادة اليود المتحرر الداخل في هذه التفاعلات باستخدام ثايوكبريتات الصوديوم القياسي $Na_2S_2O_3$. تتم المحافظة على الاس الهيدروجيني أوطأ من 8 لانه عند القيم العالية للاس الهيدروجيني تعمل على:

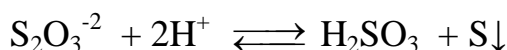
1- يتفاعل اليود مع ايونات الهيدروكسيد OH^- معطيا أيون الهايبويوديت IO^- وهذا يتم تحوله الى الايودات:



2- تتم عملية اكسدة الثيوكبريتات الى الكبريتات في المحلول القاعدي:



كما لا يمكن ان يكون المحلول حامضيا قويا لانه سوف يحدث تكسير لايون الثايوكبريتات الى حامض الكبريتوز والكبريت وبوجود الكبريت سوف يعطي تعكرا للمحلول مما يؤدي الى عدم ظهور نقطة انتهاء التفاعل بوضوح.



يمكن كشف نقطة انتهاء التفاعل باستخدام محلول محضر حديثا من النشا حيث يكون معقدا شديدا للزرقة مع اليود بوجود الايوديد عند تراكيز واطئة من اليود.
عند تحضير محلول ثيوكبريتات الصوديوم يجب غلي الماء المستخدم في التحضير لكي يمنع نمو البكتريا والتي تلعب دورا في عملية تحليل الثايوكبريتات.

4- التسخيمات بتكوين المركبات المعقدة Complexation Titration

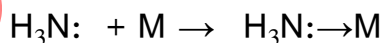
تتضمن تسخيمات الايونات المعقدة تفاعلات بين أيونات لها القابلية على اكتساب زوج من الالكترونات او اكثر مع أيون او جزيئة لها القابلية على هبة زوج او اكثر من الالكترونات مكونة أيونات معقدة ذاتية أو مركبات تناسقية لها استقرارية عالية. يسلك ايون العنصر في هذه التفاعلات حامض لويس بينما يسلك اللكاند او العنصر قاعدة لويس ويمكن استعمال هذه التفاعلات لاغراض التحليل الكمي الحجمي اذا توفرت الشروط التالية:

- 1- ان يكون التفاعل سريعا.
- 2- عدم تداخل المواد الناتجة من التفاعل في عملية التسخيح.
- 3- ان يكون المركب المتكون مستقرا.
- 4- قلة عدد خطوات التفاعل المؤدية الى تكوين المركب.
- 5- توفر دليل يساعد على تعيين نقطة نهاية التفاعل.

أنواع اللكاندات:

1- الليكاندات احادية السن Unidentate ligands

تكون الليكاندات التي تحتوي على مجموعة واحدة فقط قادرة على منح زوج من الالكترونات تسمى بالكاندات احادية السن مثال ذلك : H_2O و NH_3 : وترتبط بالايون الفلزي بواسطة اصرة تناسقية واحدة



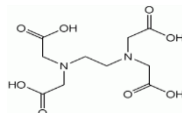
2- الليكاندات ثنائية السن Bidentate Ligands

الليكاندات التي تحتوي على مجموعتين مانحتين للالكترونات تسمى ثنائية السن مثال ذلك اثيلين ثنائي أمين Ethylene diamine: $NH_2CH_2-CH_2H_2N:$ والذي يرتبط بالايون الفلزي بواسطة اصرتين تناسقيتين. تسمى عملية تكوين حلقة حول أيون الفلز بالكلابية Chelation وتسمى العوامل القابلة على منح زوجين او اكثر من الالكترونات بالعوامل الكلابية Chelating agents وعلى سبيل المثال ارتباط الكوبلت مع الاثلين ثنائي الامين يحتاج ثلاثة جزيئات منها بحيث يكون ستة اواصر تناسقية $Co(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3$.

3- الليكاندات متعددة السن Polydentate ligands

هناك امثلة لليكاندات ثلاثية ورباعية وخماسية السن ولكن اهم الليكاندات هي سداسية السن ومثال ذلك اثلين امين رباعي حامض

الخليك Ethylene diamine tetraacetic acid ويختصر الى EDTA

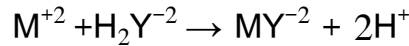


يكون EDTA ستة اواصر تناسقية مع الايون الفلزي عن طريق الاربع مجموعات للكربوكسيل COOH وذرتي النتروجين.

المعايير التي يستخدم فيها EDTA

1- يعتبر EDTA حامضا عضويا ضعيفا وهو من أهم عوامل التعقيد المستخدمة في المعايريات التي تتضمن تكون معقد وذلك لانه يكون معقدات كلابية مع عدد كبير من الفلزات باستثناء الفلزات القاعدية.

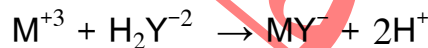
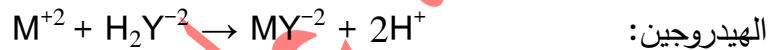
ج- بما ان EDTA سداسي الاسنان فانه دائما يتفاعل مع ايونات الفلزات بنسبة 1:1



ج- الحامض الحر H_4Y عديم الذوبان في الماء ولكن ملحه الصوديومي الثنائي Na_2H_2Y يذوب في الماء ولذلك فهو الأكثر استعمالا في تحضير محاليل EDTA القياسية.

تأثير الرقم الهيدروجيني على معايريات EDTA

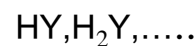
يلاحظ انه اثناء معايرة ايونات الفلزات مع محلول قياسي من الملح الصوديومي الثنائي EDTA تتحرر أيونات



لهذا فانه لا بد من اضافة محلول منظم لمنع تغير الرقم الهيدروجيني أثناء المعايرة حيث يثبت الرقم الهيدروجيني عند الرقم المناسب وذلك حسب نوع الايون الفلزي المعايير لان ثبات المركبات المعقدة EDTA يعتمد على:

ج- نوع الايون الفلزي 2- الرقم الهيدروجيني PH.

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



أي أن أيونات الهيدروجين تنافس أيونات الفلز على الارتباط بالايون Y ومن هذا نستنتج الاتي:

ج- الوسط القاعدي يناسب معايرة بعض الايونات الفلزية مثل الكالسيوم Ca^{+2} و المغنيسيوم Mg^{+2} التي تكون مركبات معقدة ضعيفة مع EDTA حيث انه في هذا الوسط لا توجد منافسة من أيونات الهيدروجين.

ج- وسط متوسط الحامضية يناسب معايرة الخارصين Zn^{+2} والنيكل Ni^{+2} حيث ان ايونات الهيدروجين في هذه الحالة لن تؤثر كثيرا بسبب قوة المعقد.

ج- الاوساط الأكثر حامضية يناسب معايرة Bi^{+3} و Fe^{+3} حيث ان الهيدروجين لا يؤثر على هذه الايونات.

لهذا نجد أن معايريات EDTA كلها تعتمد على استعمال المحاليل المنظمة Buffer Solutions لجعلها انتقائية.

دلائل معايرات المركبات المعقدة

أن الدلائل الشائعة الاستعمال في معايرات EDTA هي الدلائل الفلزية وهي عبارة عن أصباغ أو مواد عضوية ملونة تتفاعل مع بعض ايونات الفلزات لتعطي مركبات معقدة ذات لون يختلف عن لون الدليل نفسه.

خصائص دلائل معايرات المركبات المعقدة

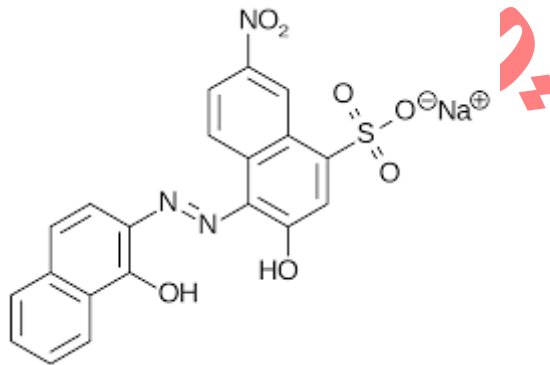
- 3- مركبات صبغية قابلة للذوبان في الماء.
- 4- مركبات لها القدرة لتكوين مركبات معقدة مع أيون الفلز.
- 5- المركب المعقد المتكون بين الدليل والفلز يختلف لونه عن لون الدليل الحر.
- 6- ثابت المركب المعقد (EDTA - الفلز) أعلى بكثير عن ثابت المركب المعقد (الدليل - الفلز).

أمثلة الدلائل المستخدمة

هنالك عدد من الدلائل منها الايروكروم بلاك تي Eriochrome black T والميروكسيد Murexide وسنشرح عن الدليل الاول.

دليل الايروكروم بلاك تي Eriochrome black T

ان التركيب الكيميائي للدليل كما في ادناه



1- يسمى هذا الدليل مختصرا بـ Erio-T.

2- رمزه الكيميائي NaH_2D .

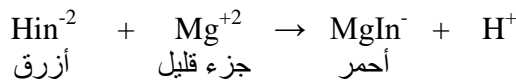
3- يمكن تمثيل اتران هذا الدليل كالآتي:



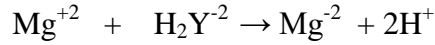
طريقة عمل دليل الايروكروم بلاك تي

لناخذ مثلا معايرة Mg^{+2} مع EDTA باستخدام دليل الايروكروم بلاك تي في $\text{PH}=10$:

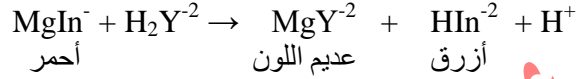
1- قبل البدء المعايرة وعند اضافة الدليل الى الدورق سوف يتلون المحلول باللون الاحمر بسبب التفاعل التالي:



2- أثناء المعايرة يتفاعل EDTA المضاف من السحاحة مع Mg^{+2} (غير المتفاعل مع الدليل)



3- عند نقطة التكافؤ سوف يتفاعل EDTA ذو ثابت الاتزان الاعلى مع المركب $MgIn^{-}$ تحول اللون من الاحمر الى الازرق يعني أنتهاء المعايرة.



أنواع معايرات EDTA

1- المعايرة المباشرة Direct Titration

يتم في هذه الطريقة اولا تثبيت الرقم الهيدروجيني للمحلول الذي يحتوي على ايون الفلز عند الرقم المطلوب وذلك باستخدام محلول منظم معين وبعد ذلك يعاير هذا المحلول مباشرة بواسطة محلول قياسي من EDTA في وجود الدليل المناسب، والايونات التي يمكن معايرتها بهذه الطريقة هي ايونات الفلزات التي 1- يوجد لها دليل مناسب 2- تتفاعل مع EDTA بسرعة.

2- المعايرة العكسية Back Titration

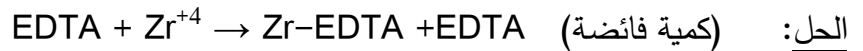
لا يمكن لكثير من ايونات الفلزات معايرتها بالطريقة المباشرة لعدة اسباب منها:

- 1- قد تترسب هذه الايونات عند الرقم الهيدروجيني المطلوب للمعايرة على هيئة هيدروكسيدات.
- 2- قد تترسب مع بعض الانيونات تحت هذه الظروف.
- 3- تفاعلها مع EDTA يكون بطيئا كما في حالة الالمنيوم.
- 4- عدم توفر دليل مناسب للفلز.

في تلك الحالات يضاف الى المحلول الايون كمية زائدة من EDTA ثم يثبت الرقم الهيدروجيني وبعد ذلك تعاير الكمية الزائدة من EDTA في وجود الدليل الايروكروم بلاك تي.

مثال للمعايرات العكسية

تمت اضافة 10 مل من محلول EDTA القياسي (0.0502 مولاري) الى محلول يحتوي على الزركونيوم Zr^{+4} بعد اتمام التفاعل تمت معايرة الكمية الفائضة من EDTA بعايرة عكسية باستخدام البزموت القياسي تركيزه (0.054 مولاري) فاذا كان حجم البزموت عند التكافؤ يساوي 2.08 مل ،احسب عدد مليمولات الزركونيوم، ثم احسب تركيزه ملغم.



$$V_{Bi} \times M_{Bi} - V_{EDTA} \times M_{EDTA} =$$

$$= 0.054 \times 2.08 - 0.0502 \times 10 = 0.112 - 0.502 = -0.39 \text{ ملي مول}$$

$$\text{التركيز ب ملغم} = 91.22 \times 0.39 = 35.5 \text{ (الوزن الذري للزركونيوم)}$$

Mixture titration معايير المخاليط

يعتبر EDTA عامل غير انتقائي لانه يكون مركبات معقدة مع أعداد كبيرة من أيونات الفلزات ولكي يصبح انتقائيا يمكن اتباع أحد الطرق التالية:

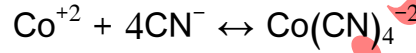
أ- التحكم في الرقم الهيدروجيني PH

لو فرضنا لدينا مزيج من ايونات Bi و Pb يمكن معايرتها دون تداخل احدهما على الاخر وذلك بضبط الرقم الهيدروجيني على PH=2 ويعاير البزموت Bi ثم يتم ضبط الرقم الهيدروجيني PH=5 ويتم معايرة الرصاص Pb.

ب- استعمال عوامل الحجب واللاحجب Masking and demasking agents

يستعمل عامل الحجب ايون السيانيد CN^- حيث يكون مركبات ثابتة ومستقرة مع ايونات Co, Cu, Hg, Zn, Cd, Ni ولكن لا يحجب (لا يتفاعل) مع ايونات Pb, Mg.

فاذا كان لدينا مزيجا يحتوي على ايونات Co, Mg يضاف للمزيج CN^- فيتفاعل مع Co (يحجب Co)



ثم يعاير Mg^{+2} بـ EDTA وبعد ذلك يضاف عامل اللاحجب مثل الفورمالديهيد HCHO ثم يعاير ايون الكوبلت Co^{+2} مع محلول EDTA.

