الباب الرابع

أساسيات التحليل الحجمى

الباب الرابع

" أساسيات التحليل الحجمي "

Principles of Volumetric Analysis

التحليل الحجمي بالمعايرة : Titrimetric

المعايرة عملية سريعة تعتمد أساساً علي قياس حجم المحلول القياسي المستخدم أو تحديده . ومن معرفة هذا الحجم أو تحديده وحجم المحلول القياسي المستعمل بالضبط وتركيزه يصبح بالإمكان حساب وزن المادة أو النموذج بمساعدة القوانين الكيميائية . تتم عملية المعايرة بأن يضاف أحد المحولين من أنبوب مدرج يسمي السحاحة إلي دورق صغير يحتوي علي حجم معين ومقاس بدقة باستعمال الماصة Pipette من محلول المادة الأخرى وتستمر هذه الإضافة – المعايرة titration – حتى إتمام التفاعل بينهما .

شروط عملية التحليل الحجمي :

1- يجب أن تمثل العملية تفاعلاً بسيطاً يمكن أن يعبر عنه بمعادلة كيميائية متكافئة Stoichiometry or Equivalent proportion دون أن يكون هناك تفاعل جانبي بين الدليل والمادة المجهولة .

2- يجب أن يحدث التفاعل ويجري بسرعة كبيرة وبعكسه فأن عملية المعايرة ستستهلك وقتاً طويلاً . وما من شك فأن معظم التفاعلات الأيونية تحقق هذا الشرط .

3- يجب أن يكون للتفاعل نقطة انتهاء واضحة – تغيير ملحوظ في بعض الصفات الفيزيائية أو الكيميائية للمحلول – أو أن يتوفر دليل يظهر هذه النقطة إظهاراً متميزاً نتيجة تغير لونه .

4- أن يستمر التفاعل إلي نهايته .

الأدوات المستخدمة في التحليل الحجمي : -

أولاً : الأدوات: السحاحات **Burettes** والماصات **Pipettes** على اختلاف أحجامها ، ودوارق القياس **Measuring or Volumrtric flasks** واسطوانات القياس المدرجة **Measuring cylinders** فضلاً عن عديد من الأدوات الأخرى اللازمة لإجراء التحليل الحجمي والوزني .

ثانياً : الأدلة لمعرفة نقطة انتهاء التفاعل .

ثالثاً : المواد الكيميائية تكون عالية النقاوة وتتصف بمميزات تؤهلها للاستخدام في تحضير المحاليل القياسية .

المحاليل القياسية : Standard solutions

تعرف بأنها محاليل يحتوي الحجم المعين منها علي وزن معين من المادة المذابة . وهكذا تكون هذه المحاليل ذات درجة تركيز معلومة ودقيقة بالضبط وتحضر المحاليل ذات التراكيز الثابتة كما يلي :

- بإذابة وزن مضبوط بدقة من مادة تكون علي درجة عالية من النقاوة والثبات ، وتسمي بالمادة القياسية الأولية **Primary standard substance** في حجم معين لتعطي التركيز اللازم بالضبط .

شروط المادة القياسية الأولية : -

1- ذات تركيب معروف ، ويسهل الحصول عليها بدرجة عالية من النقاوة (99 %) أو مكن السهل تنقيتها بعد الكشف أو معرفة الشوائب التي ينبغي أن لا تتجاوز 0.2 % كما يسهل تجفيفها ($120 - 110\ ^{\circ}C$) وحفظها في حالة نقية . ومن الصعب أن تتوفر هذه المميزات في المواد المائية

2- أن تكون المادة غير متميعة Non hydroscopic كما يجب أن لا تكون قابلة لأي تغير فيها في أثناء عملية الوزن .

3- يجب أن يكون وزنها المكافئ كبيراً حتى تصبح أخطاء الوزن في حدود الإهمال .

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

5- أن يكون التفاعل مع المادة القياسية من التفاعلات التي تظهر تماماً عند نقطة التكافؤ وأن يتم بسرعة .

6- يجب أن لا يكون محلول المادة القياسية الأولية ملوناً قبل انتهاء عملية المعايرة أو بعدها . منعاً لتداخل لونها مع لون الدليل المستعمل لإيجاد نقطة انتهاء التفاعل .

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

المواد القياسية في التحليل الحجمي :

1- تفاعلات التعادل :-

كاربونات الصوديوم Na_2CO_3 ، والبوراكس $Na_2B_4O_7.10H_2O$ ، وفثالات البوتاسيوم الحامضية $C_8H_5O_4K$ ، حامض الهيدروكلوريك HCl ، يوديدات البوتاسيوم الحامضية $KHIO_3$ ، حامض السكسنيك $H_2C_4H_4O_4$ ، حامض البنزويك C_6H_5COOH ، حامض الفورميك CH_2O_2 ، حامض الأوكزاليك $H_2C_2O_4$

2- تفاعلات الأكسدة والاختزال :-

ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ ، برومات البوتاسيوم $KBrO_3$ ، أيودات البوتاسيوم KIO_3 ، أيودات البوتاسيوم الحامضية $KHIO_3$ ، اليود ، أوكزالات الصوديوم $Na_2C_2O_4$

3- تفاعلات الترسيب :-

الفضة Ag ، نترات الفضة $AgNo_3$ ، نترات الزئبقيك $HgNO_3$ ، كلوريد البوتاسيوم KCl .

الحسابات :- Calculation

تقدر كتلة المادة عادة بالوحدات المترية مثل الكيلوجرام (Kg) والجرام (g) ، الميلجرام (mg) ، والمايكروجرام (µg) ، والنانوجرام (ng) أو البيكوجرام (Pg) والعلاقة بين هذه الوحدات هي :

(جم = 10^3 ملجم = 10^6 مايكروجرام = 10^9 نانوجرام = 10^{12} بيكوجرام)

غير أننا لأغراض الحسابات الكيميائية نفضل استخدام الوحدات التي تعبر عن العلاقات الوزنية أو نسب الإتحاد الكيميائية بين المواد المتفاعلة بدلالة أعداد صحيحة صغيرة . لهذا السبب تستعمل كل من المولارية **Molarity** والعيارية **Normality** بوصفها وحدات للتركيز في الحسابات الحجمية . باستخدام المكافئات والأوزان المكافئة **Equivalent weights** ، بدلاً من المولات وأوزان الصيغة **Formula weights** .

الوزن المكافئ : Equivalent weight

1- الوزن المكافئ في تفاعلات التعادل :

Equivalent weight in neutralization reactions

يمكن تمثيل تعادل الحامض مع القاعدة أو القاعدة مع الحامض بالمعادلة التالية :

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

ويمكن تعريف الوزن المكافئ للمادة في تفاعلات التعادل بأنه وزن المادة التي تنتج أو تتفاعل أو تكافئ كيميائياً بروتوناً واحداً (H^+) في ذلك التفاعل .

الوزن المكافئ للحامض :

هو وزن الحامض الذي ينتج جراماً ذرياً واحداً من أيون الهيدروجين (بروتون واحد) كما في الأمثلة التالية :

$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$	الوزن المكافئ $= HCl$
$HBr \longrightarrow H^+ + Br^-$	$HBr =$ // //
$HNO_3 \longrightarrow H^+ + NO_3^-$	$HNO_3 =$ // //
$HCLO_4^- \longrightarrow H^+ + CLO_4^-$	$HCLO_4 =$ // //
$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO + H^+$	$CH_3COOH =$ // //
$H_2SO_4 \longrightarrow 2H^+ + SO_4^{--}$	$\frac{H_2SO_4^{--}}{2} =$ // //
$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2H^+ + S_2O_4^{--}$	$\frac{H_2C_2O_4^{--}}{2} =$ // //

إن الوزن المكافئ لحامض أحادي القاعدية مثل حامض CH_3COOH ، HCl ، HBr ، HNO_3 ، $HClO_4$ يكون وزنه الجزيئي نفسه ، بحيث أن كل جزيئة من هذه الأحماض ينتج بروتوناً واحداً (H^+) في تفاعل التعادل ، ويكون الوزن المكافئ لحامض ثنائي القاعدية مثل حامض الكبريتيك أو حامض الأكساليك نصف وزنه الجزيئي . كما أن الوزن المكافئ لحامض ثلاثي القاعدية يساوي ثلث وزنه الجزيئي .

الوزن المكافئ للقاعدة :

يعرف الوزن المكافئ للقاعدة بأنه الوزن الذي ينتج جرام – أيون من الهيدروكسيد (OH) . وبالرغم من أن هذا التعريف واف للقواعد مثل $NaOH$ ، KOH ، $Ca(OH)_2$ ، $Ba(OH)$ ، $Fe(OH)_3$ ، $Al(OH)_3$ ..... الخ

كم في جدول الوزن المكافئ للأحماض والقواعد .

الوزن المكافئ للأحماض والقواعد

الوزن المكافئ	المادة	المعادلة الكيميائية
• الأحماض :		
الوزن الجزيئي للمادة	HCl	$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$
الوزن الجزيئي	HI	$HI \rightleftharpoons H^+ + I^-$
الوزن الجزيئي	HNO_3	$HNO_3 \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-$
الوزن الجزيئي	$HClO_4$	$HClO_4^- \rightleftharpoons H^+ + ClO_4^-$
الوزن الجزيئي	CH_3COOH	$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO + H^+$
الوزن الجزيئي / 2	H_2SO_4	$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{-2}$
الوزن الجزيئي / 2	$H_2C_2O_4$	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2H^+ + S_2O_4^-$
الوزن الجزيئي	H_3PO_4	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$
الوزن الجزيئي / 2	H_3PO_4	$H_3PO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + HPO_4^{2-}$
الوزن الجزيئي / 3	H_3PO_4	$H_3PO_4 \rightleftharpoons 3H^+ + PO_4^{3-}$
• القواعد :		
الوزن الجزيئي	$NaOH$	$Na^+OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O + Na^+$
الوزن الجزيئي	KOH	$K^+OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O + K^+$
الوزن الجزيئي / 2	$Ba(OH)_2$	$Ba^{2+}(OH^-)_2 + 2H^+ \longrightarrow 2H_2O + Ba^{2+}$
الوزن الجزيئي / 3	$Al(OH)_3$	$Al^{3+}(OH^-)_3 + 3H^+ \longrightarrow 3H_2O + Al^{3+}$
الوزن الجزيئي / 6	Fe_2O_3	$Fe_2O_3 + 6H^+ \longrightarrow 3H_2O + 2Fe^{3+}$

الوزن المكافئ للأملاح القاعدية :

هو الوزن الذي يتفاعل مع بروتون واحد كما مبين في الجدول .

الوزن المكافئ للأملاح الحامضية :

هو الوزن الذي يحرر أو يكتسب بروتوناً واحد أو يحرر مادة ما تتحد مع بروتون واحد كما واضح في الجدول .

الوزن المكافئ للأملاح القاعدية والحامضية

الوزن المكافئ	المادة	المعادلة الكيميائية
* **الأملاح القاعدية :**		
الوزن الجزيئي	Na_2CO_3	$Na_2CO_3 + H^+Cl^- \longrightarrow NaHCO_3 + NaCl$
الوزن الجزيئي / 2	Na_2CO_3	$Na_2CO_3 + 2H^+Cl^- \longrightarrow H_2CO_3 + 2NaCl$
الوزن الجزيئي / 2	$Na_2B_4O_7$	$Na_2B_4O_7 + 2H^+Cl^- + 5H_2O \longrightarrow 2NaCl + 4H_3BO_3$
الوزن الجزيئي	KCN	$HCN + H^+Cl^- \longrightarrow HCN + KCL$
* **الأملاح الحامضية :**		
الوزن الجزيئي	$KHSO_4$	$KHSO_4 \rightleftharpoons H^+ + K^+ + SO_4^{-2}$
الوزن الجزيئي	$KHC_8H_4O_3$	$KHC_8H_4O_4 \rightleftharpoons H^+ + K^+C_8H_4O_4^{-2}$
الوزن الجزيئي	$KH(IO_3)_2$	$KH(IO_3)_2 \rightleftharpoons H^+ + K^+ + 2IO_3^-$

الأوزان المكافئة للعوامل المؤكسدة والمختزلة :

يعرف الوزن المكافئ للعامل المؤكسد أو المختزل بأنه الوزن الذي يكتسب أو يحرر الكتروناً واحداً أو الذي يعاني تغيراً بعدد التأكسد **Oxidation number** مقداره واحد .

ويمكن حساب الوزن المكافئ للعامل المؤكسد أو المختزل كما يلي :

1- بتقسيم الوزن الجزيئي للمادة علي التغير الكلي في عدد التأكسد الحادث في عملية التأكسد – الاختزال .

2- بتقسيم الوزن الجزيئي للمادة علي عدد الإلكترونات المكتسبة أو المفقودة في أثناء تفاعل مول واحد من المادة .

تكون قيمة الوزن المكافئ المعامل المؤكسد أو المختزل غير ثابتة وتعتمد علي نوعية التفاعل الحاصل كما هو مبين في الأمثلة الآتية :

2- الوزن المكافئ في تفاعلات الترسيب وتكوين المعقدات :

إن الوزن المكافئ للمادة في تفاعلات الترسيب أو تكوين المعقدات هو الوزن الذي يحرر أو يتفاعل أو يكافئ كيميائياً جراماً ذرياً واحداً من أيون موجب أحادي التكافؤ أو نصف جرام ذري من أيون موجب ثنائي التكافؤ أو ثلث جرام ذري من أيون موجب ثلاثي التكافؤ ،،،، أما الوزن المكافئ للملح في تفاعل الترسيب فهو الوزن الجزيئي الجرامي لذلك الملح مقسوماً علي تكافؤ الأيون المتفاعل كما هو واضح في الجدول التالي :

الجدول (3) الوزن المكافئ للمواد في تفاعلات الترسيب وتكوين المعقدات

الوزن المكافئ	المادة	المعادلة الكيميائية
وزن الجزيئي	$AgNO_3$	$Ag\,NO_3 \longrightarrow Ag^+ + NO_3^-$
الوزن الجزيئي	KCl	$K^+Cl^- + Ag^+ \longrightarrow AgCl + K^+$
الوزن الجزيئي	KBr	$K^+Br^- + Ag^+ \longrightarrow AgBr + K^+$
الوزن الجزيئي	KI	$K^+ I^- + Ag^+ \longrightarrow AgI + K^+$
الوزن الجزيئي	KSCN	$K^+SCN^- + Ag^+ NO_3^- \rightleftharpoons AgSCN + K^+ + NO_3^-$
الوزن الذري / 2	Co	$Co^{2+} + 4C_5H_5N + 2SCN^- \longrightarrow [Co(C_5H_5N)_4](SCN)_2$
الوزن الذري / 2	Ni	$Ni^{2+} + 4C_5H_5N + 2SCN^- \longrightarrow [Ni(C_5H_5N)_4](SCN)_2$
الوزن الجزيئي / 2	$HgCl_2$	$Hg^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons HgCl_2$
الوزن الجزيئي / 2	$HgBr_2$	$Hg^{2+} + 2Br^- \rightleftharpoons HgBr_2$
الوزن الجزيئي / 2	Ni	$[Ni(NH_3)_4]^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Ni(CN)_4]^{2-} + 4NH_3$

طرق التعبير عن تراكيز المحاليل المستخدمة في التحليل والحسابات الكيميائية المتعلقة بالتحليل الحجمي .

Methods Expressing Analytical Concentration and Volumetric Analysis

• يمكن التعبير عن تراكيز المحاليل كما يلي :

1- العيارية : Normality

ويرمز إليها بالحرف (N) وتعرف بأنها عدد المكافئات الجرامية **Number of gram equivalent** من المذاب في لتر من المحلول ، وهذا يعني أن المحلول العياري لمادة ما هو اللتر الواحد من المحلول يحتوي علي وزن مكافئ واحد منها . فالمحلول العياري لهيدروكسيد الصوديوم هو المحلول الذي يحتوي اللتر الواحد منه علي 40 جم من **NaOH** .

وتستعمل العلاقات الرياضية الآتية في الحسابات :

$$\text{عدد المكافئات الجرامية} = \frac{\text{وزن المذاب بالجرامات}}{\text{الوزن المكافئ الجرامي}}$$

N= عدد المكافئات الجرامية / لتر .

$$= \frac{\text{وزن المذاب بالجرامات}}{\text{الوزن المكافئ الجرامي}} \text{ / لتر}$$

أو أن وزن المذاب / لتر = العيارية × الوزن المكافئ

مثـــــال (1)

ما عدد المكافئات الجرامية لحامض الكبريتيك الذي يحتوي اللتر من محلوله علي 98 جم منه ؟

الحـــــل :

$$\text{عدد المكافئات الجرامية} = \frac{\text{وزن المذاب بالجرامات}}{\text{الوزن المكافئ الجرامي}} = \frac{98}{49}$$

$$= 2 \text{ مكافئ جرامي}$$

مثـــــال (2)

ما عيارية حامض الهيدروكلوريك الذي يحتوي اللتر الواحد من محلوله علـــي 37.4 جم من غاز HCl ؟

الحـــــل :

$$N = \frac{\text{وزن المادة المذابة في اللتر}}{\text{الوزن المكافئ}} = \frac{37.4}{36.5}$$

$$= 1.024 \text{ جرام مكافئ / لتر}$$

مثـــــال (3)

ما عيارية محلول حجمه 500 مل من NaOH يحتوي علي 20 جم من القاعدة ؟

الحـــــل :

$$\text{عياري } 1 = \frac{2 \times 20}{40} = \text{لتر} / \frac{\text{وزن المذاب بالجرامات}}{\text{الوزن المكافئ الجرامي}} = N$$

مثـــــال (4)

ما عيارية محلول يحتوي علي عدد 3 من المكافئات الجرامية لمادة ما في اللتر الواحد منه ؟

الحـــل :

$$\frac{3}{1} = \frac{\text{عدد المكافئات الجرامية}}{\text{عدد الألتار حجم المذيب}} = N$$

= 3 جرام مكافئ / لتر

مثـــــال (5)

ما عدد جرامات نترات الفضة اللازمة لتحضير 50 سم ^{3} من محلولها الـذي درجـة تركيزه N 0.125 ؟

الحـــل :

$$\frac{100}{\text{الحجم}} \times \frac{\text{الوزن}}{\text{الوزن المكافئ}} = N$$

$$\text{الوزن} = \frac{N \times \text{الوزن المكافئ} \times \text{الحجم}}{1000} = \frac{0.125 \times 169.9 \times 500}{1000}$$

= 10.62 جرام

وعموماً يمكن حساب العيارية كما يلي :

$$N = \frac{\text{وزن المادة}}{\text{الوزن المكافئ}} \times \frac{1000 \text{ سم}^2}{\text{حجم المحلول بالسم}^2}$$

ومن تعريف العيارية نستنتج أن أي حجم من أي محلول يكافئ كيميائياً نفس الحجم من أي محلول يتفاعل معه مادامت قوتا المحلول العياريتان متساويتين . لأن الأوزان المكافئة للمواد متكافئة كيميائياً . فعندما يتعادل V_1 مل من محلول ما عياريته N_1 مع V_2 مل من محلول آخر عياريته N_2 فإن عدد المكافئات الجرامية أو الملليجرامية المذابة في كل من الحجمين متساوي وتكون :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

2 – المولارية : Molarity (M)

تعرف مولارية المحلول بأنها عدد الأوزان الجزيئية **moles** الجرامية من المادة المذابة في لتر واحد . ويسمي المحلول بالمولاري **Molar solution** إذا كان اللتر الواحد منه محتوياً علي وزن جزيئي جرامي واحد من المادة

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{وزن المادة}}{\text{وزنها الجزيئي}}$$

$$\text{المولارية} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم باللتر}} \text{ / لتر}$$

ومن الممكن حساب المولارية باستعمال العلاقة :

$$\frac{1000}{V} \times \frac{W}{M.wt} = M$$

$$\frac{1000}{V} \times \frac{\text{الوزن}}{\text{الوزن الجزيئي}} = M$$

مثـــــال (6)

ما عدد الجرامات من نترات الفضة اللازمة لتحضير **500** مل من محلولها الذي درجة تركيزه **M 0.125** ؟

$$M = \frac{W}{M.wt} \times \frac{100}{V}$$

$$W = \frac{V \times M.wt \times M}{1000}$$

$$W = \frac{0.125 \times 169.9 \times 500}{1000}$$

W = 10.62 جرام

3- التركيز المئوي الوزني :

- ويكون علي نوعين :

1- عدد جرامات المذاب في 1000 جم من المحلول فإذا قيل بأن تركيز محلـول مـا 10 % فذلك يعني أن المحلول يتكون من 10 جم من المذاب لكـل 90 جـم مـن المذيب ، أو أن :

$$\% = \frac{W}{W_1 + w} \times 100$$

حيث W وزن المذاب و W_1 وزن المذيب

2- عدد جرامات المذيب في 100 جم من المذاب .

4- التركيز المولالي : Molality

ويعرف التركيز المولالي أنه عدد مولات المذاب في 1000 جم من المذيب .

مثـــال (7)

ما التركيز المولالي لمحلول هيدروكسيد الناتج من إذابة 4 جم منها في 2 لتـر من الماء ؟ علماً بأنه كثافة الماء في درجة حرارة 20° م هي 1 جم / سم^3 .

الحـــل :

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن صيغته الجزيئية}} = \frac{4}{40} = 0.1 \text{ مول}$$

$$\text{المولارية} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{1000 جم من المذيب}}$$

$$0.05 = \frac{1000}{2000} \times 0.1 =$$

5- التركيز بالكسر المولي : Mole Fraction

وهو الكسر الذي يمثل نسبة مولات المذاب إلي مولات المحلول كله (أي المذاب والمذيب) ولما كانت خواص المحاليل تعتمد هذه النسبة فإن طريقة التعبير بالكسر المولي كثيرة الاستعمال في الكيمياء الفيزيائية . فلو فرضنا بأن W_1 يمثل عدد مولات المذاب و W_2 يمثل عدد مولات المذيب في محلول معين فإن الكسور المولية للمذاب والمذيب يعبر عنها مما يأتي :

$$\text{الكسر المولي للمذاب} = \frac{W_1}{W_1 + W_2}$$

$$\text{الكسر المولي للمذيب} = \frac{W_2}{W_1 + W_2}$$

إن مجموع الكسر المولي للمذاب والكسر المولي للمذيب يجب أن يساوي واحداً صحيحاً .

6- نسبة الوزن إلي الحجم : W / V

من الممكن التعبير عن التراكيز بنسبة وزن المادة إلي حجم معين من المحلول مثل جم / لتر أو ملجم / لتر . وهناك نسبة أخري يكثر استعمالها وهي نسبة الأجزاء إلي المليون أو البليون منها أي **ppm** أو **ppb** .

إن جزءاً بالمليون مساو إلي مليجرام واحد من المذاب في لتر من المحلول أو المذيب المائي وجزء واحد من بليون يساوي ميكروملجرام من المذاب في لتر من المذيب المائي .

7- النسبة الوزنية W/W أو النسبة الحجمية V/V :

من الممكن التعبير عن تراكيز المحاليل بنسبة أوزان المذاب إلي المذيب أو بالنسبة بين حجميهما إذا كانت المحاليل سائلة . وتؤخذ نسبة الأوزان W/W بالقياس لما تحتويه 100 جم من المحلول المذيب من وزن بالجرامات لما تحتويها من المادة المذابة . في حين تمثل نسبة الحجوم بعدد المليمترات من السائل المذاب في 100 مل من المحلول المذيب . ولأن النسبة المئوية هي جزء من مئة فإن هذه النسب يعبر عنها بما يأتي :

$$\text{أ- \% W/W} = \frac{\text{وزن المادة المذابة بالجرامات}}{\text{وزن المادة المذيبة بالجرامات}} \times 100$$

$$\text{ب- \% V/V} = \frac{\text{حجم السائل المذاب بالمليمترات}}{\text{حجم المحلول بالمليمترات}} \times 100$$

مثـــال (8)

احسب النسبة الحجمية لمحلول حضر بإضافة 50 مل من الكحول المثيلي إلي 200 مل من الماء . مع الإفتراض بأن هذه الحجوم قابلة لإضافة ؟

الحـــل :

حجم المحلول الناتج = 200 + 50 = 250 مل

$$\text{\% V/V} = \frac{50}{250} \times 100 = \text{20 \%}$$

مثـــــال (9) :

احسب النسبة الوزنية لمحلول حضر بإذابة **5** جم من نترات الفضة في **100** مـــل من الماء مفترضاً أن كثافة الماء تساوي **1** جم ؟

الحـــــل :

وزن المذيب = الحجم × الكثافة

$= 100 \times 1 = 100$ جم

وزن المحلول = وزن المذاب + وزن المذيب

$= 100 + 50$

$= 105$

$$\% \text{ W/W} = \frac{5}{105} \times 100$$

$= \% 4.76$

مثـــــال (10) :

احسب مولارية محلول $Al_2(SO_4)_2$ الذي عيارته **0.3**

الحـــــل :

بما أن المكافئ الجرامي للملح = $\frac{1}{6}$ الوزن الجزيئي الجرامي ، لذا فإن $N = nM$

$$M = \frac{0.3}{6} = 0.5$$

مثـــــال (11) :

احسب عيارية محلول $Fe(NO_3)_3$ الذي مولارية المحلول **0.2** .

الحـــــل :

بما أن المكافئ الجرامي للملح يساوي $\frac{1}{3}$ وزنه الجزيئي ، لذا فإن $N = nM$

$$N = 0.2 \times 3$$
$$= 0.6$$

مثـــــال (12) :

احسب عيارية محلول بشكل محلول حامض الكبريتيك **20 %** منه ، علمـاً بأنـه كثافته تساوي **1.14**

الحـــل :

$$V = \frac{w}{D}$$

$$V = \frac{100}{1.14} = 87.7$$

ويجب أن نحسب الآن عدد الجرامات **X** من H_2SO_4 في لتر واحد من المحلول الذي يحتوي **20 %** من H_2SO_4

$$X = \frac{100 \times 20}{87.7} = 228 \text{ جم}$$

$$N = \frac{\text{وزن المذاب / لتر}}{\text{الوزن المكافئ}}$$

$$= \frac{228}{49} = 4.65$$

$$M = \frac{N}{2} = \frac{4.65}{2} = 2.32 \text{ M}$$

وبالإمكان الاستفادة من الجدول الآتي لإجراء التراكيز وحسابها وتحويلاتها من طريقة لأخرى .

بفرض أن : D = كثافة المحلول ، W = الوزن ، V = الحجم

الوحدة	الرمز	التعريف	العلاقة الرياضية
المولارية	M	عدد مولات المذاب لكل لتر من المحلول	$M = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{لتر من المحلول}}$
العيارية	N	عدد مكافئات المذاب لكل لتر من المحلول	$N = \frac{\text{مكافئات المذاب}}{\text{لتر من المحلول}}$
الفورمالية	F	عدد أوزان الصيغة الجرامية للمذاب لكل لتر من المحلول	$F = \frac{\text{أوزان الصيغة الجرامية}}{\text{لتر من المحلول}}$
المولارية	m	عدد مولات المذاب لكل كيلوجرام من المذيب	$m = \frac{\text{مولات المذاب}}{\text{كيلوجرام من المذيب}}$
الكسر المولارية	X	نسبة مولات المذاب إلي العدد الكلي لمولات المذاب + المذيب	$X_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1}$
النسبة المئوية بالوزن	Wt.	نسبة وزن المذاب إلي الوزن الكلي للمذيب + المذيب مضروباً في مئة	$Wt_2 = \frac{W_2}{W_2 + W_1} \times 100$
النسبة المئوية بالحجم	V	نسبة حجم المذاب إلي الحجم الكلي للمذاب + المذيب اللازم للوصول إلي الحجم النهائي	$V_2 = \frac{V_2}{V_2 + V_1} \times 100$
جزء لكل ألف جزء	ppt	1 جم من المذاب لكل لتر من المحلول = 1ppt	$ppt = \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن المحلول}} \times 10^3$
جزء لكل مليون جزء	ppm	1 ملجم من المذاب لكل لتر من المحلول = 1ppt	$ppm = \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن المحلول}} \times 10^6$
جزء لكل بليون جزء	ppb	1 مايكروجرام من المذاب لكل لتر من المحلول = 1ppt	$ppb = \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن المحلول}} \times 10^9$

تحضير المحاليل القياسية التقريبية :

Preparation of Approximately standard solutions :

- في الجدول التالي خواص عدد من المواد النموذجية :

الاسم التجاري	صيغة المادة	الوزن النوعي التقريبي	النسبة المئوية التقريبية للمادة	العيارية التقريبية	المولارية التقريبية	الحجم التقريبي اللازم لتحضير لتر من محلول IN
حامض الخليك الثلجي	CH_3COOH	1.05	99.5	17.5	17.5	57
حامض الهيدروكلوريك	HCl	1.2	37	12	12	82
حامض النتريك	HNO_3	1.42	72	16	16	63
حامض الفوسفوريك	H_3PO_4	1.69	85	15	تعتمد على الـ PH في نقطة النهاية	
حامض الكبريتيك	H_2SO_4	1.85	98	18.3	36.6	27
هيدروكسيد الأمونيوم	NH_4OH	0.90	28	15	15	67

ونوضح الخطوات الآتية لإتباعها طريقة عمل تقريبي معلوم العيارية من محلول مركز لحامض أو قاعدة باستعمال الوزن النوعي والنسبة المئوية للمكون :

1- نحسب وزن المادة في لتر من المحلول بضرب الوزن النوعي في 1000 وذلك للحصول علي عدد جرامات المحلول في كل لتر . ثم نضرب هذه النتيجة بالنسبة المئوية للمكون فتحول النسبة إلي كسر عشري ويربط هاتين العمليتين وباستعمال حامض HCl المركز بوصفه مثالاً نحصل تقريباً علي **1000** مل × **1.23** × **0.37** = **445** جم HCl م لتر HCl مركز (إذ أن **1.2** هي الوزن النوعي **0.37** هي النسبة المئوية لـ HCl محلولة إلي كسر عشري)

2- نقسم وزن المادة في كل لتر علي الوزن المكافئ لها للحصول علي العيارية التقريبية لـ HCl نقسم الـ 445 علي وزنه المكافئ 36.5 = 12.2 عياري

3- نطبق معادلة التخفيف $N_1V_1 = N_2V_2$ وذلك بالتعويض عن العيارية المحسوبة والحجم المراد تحضيره من المحلول الجديد (لتر) للحصول علي حجم المحلول المركز الذي يجب أخذه وتخفيفه إلي لتر

$$12.2\ N \times V_1 = 1 \times 1000$$

$$V_1 = \frac{1000}{12.2} = 82$$ مل من محلول الحامض المركز . يجب أخذه وتخفيفه إلي 1000 مل بالماء المقطر للحصول علي محلول HCl عياريته 1N تقريباً .

تفاعلات التحليل الحجمي والأدلة المستخدمة :

Reactions and Indicators used in Volumetric Analysis

1- طرق التحليل الحجمي بالتعادل Neutralization Methods

المقصود بالتعادل تكوين ملح وماء في نهاية التفاعل . وتشمل هذه الطريقة التحليلات الحجمية كافة المعتمدة علي أساس تعادل القواعد المنفردة أو الناتجة من التحليل المائي للأملاح المتكونة من تفاعلات أحماض ضعيفة قواعد قوية مع أحماض قياسية وهو ما نسميه بالطريقة الحامضية Acidimetry ، وكذلك تشمل معادلة الأحماض المنفردة أو المتكونة من التحلل المائي للأملاح الناتجة من تفاعل قواعد ضعيفة وأحماض قوية مع قواعد قياسية وهو ما يسمي بالطريقة القلوية Alkalimetry وهكذا فإن هذه التفاعلات في الأصل تعني إتحاد أيونات الهيدروجين بأيونات الهيدروكسيل وهو ما يعبر عنه أو ينطبق عليه التفاعل العام :

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$$

وفي حالة التعادل وعند نقطة انتهاء التفاعل التي يظهرها الدليل يكون pH المحلول مساويا 7 . أما في غير هذه الحالة فإن زيادة تركيز OH^- في المحلول تعني أن pH المحلول > 7 في حين زيادة تركيز H^+ في المحلول تعني أن pH المحلول < 7 .

إن قيمة pH المحلول عند نقطة انتهاء التفاعل تعتمد من حيث الأساس على طبيعة وتركيز محاليل المواد المتفاعلة . فحين يسمح محلول حامضي قوي مع محلول قاعدة قوية كما في التفاعل الآتي :

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

2- طرق التحليل الحجمي بالترسيب : Precipitation Reaction Methods

هي تفاعلات يعتمد انتهاء التفاعل فيها على إتمام ترسيب المادة . وفي أغلب الأحيان يكون الراسب المتكون بسيطاً يعتمد على أنواعه على الأيونات المتفاعلة التي هي ليست أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيل مثل ما يحدث عند معايرة نترات الفضة مع كلوريد الصوديوم .

$$AgNO_3 + NaCl \rightleftharpoons AgCl + KNO_3$$

وقد يتفاعل الراسب بعد تكوينه مع المادة المرسبة مكوناً أيونات معقدة كما يحدث عندما يترسب سيانيد الفضة الأبيض اللون من معايرة نترات الفضة مع سيانيد البوتاسيوم . إذ يذوب سيانيد الفضة في وفر من سيانيد البوتاسيوم مكوناً سيانيد الفضة البوتاسيومي .

$$KCN + AgNO_3 \rightleftharpoons AgCN + KNO_3$$

$$AgCN + KCN \rightleftharpoons KAg(CN)_2$$

وفي جميع هذه التفاعلات لا تعاني الأيونات المتحدة لتكوين الرواسب من أي تغيير في تكافؤاتها . ولأن نترات الفضة تستعمل مرسباً في أهم عمليات الترسيب في التحليل الحجمي ، لذلك سميت هذه باسم عمليات التحليل الفضي Argentimetric processes ومن أمثلة هذه العمليات تقدير الهاليدات بترسيبها على صورة هاليدات

الفضة ، وذلك بمعايرة محاليل قياسية لنترات الفضة مع محاليل الهاليدات المعينة بوجود الدليل المناسب .

ويمكن أن تتم هذه التقديرات بطريقتين :

أ- الطرق المباشرة : Direct methods

وهي عمليات المعايرة التي يتم بموجبها إضافة محلول نترات الفضة – المعاير **titrant** إلي المحلول المجهول لحين الوصول إلي نقطة إنهاء التفاعل . وتشمل الطرق المعروفة الآتية :

1- طريقة موهر : Mohr's method

ويكثر استعمالها لمعايرة أيوني الكلوريد والبروميد بمحلول قياسي من نترات الفضة واستعمال كرومات البوتاسيوم كدليل . ويستند في استعمال هذا الدليل لتعيين نقطة انتهاء التفاعل علي تكوين راسب آخر ذي لون يتميز من لون الراسب الأصلي . كما يجب أن يراعي في استعمال الدليل حموضة الوسط الذي يتم فيه التفاعل ويفضل أن تكون قيمة **pH** المحلول بين **7 – 10** .

2- طريقة فاجان : Fajan's method

وهي طريقة معايرة مباشرة تعتمد علي إضافة دلائل الامتزاز **Adsorption Indicators** ، تعطي لوناً مميزاً لسطح الراسب ، ويشير اختفاء لونه أو ظهوره إلي نقطة انتهاء التفاعل . ومن الدلائل المستعملة في طريقة فاجان ، الصبغة العضوية المعروفة باسم الفلورسين **flaorescein** .

ب- الطرق غير المباشرة : Indirect methods

وهي الطرق التي تعتمد علي تكوين المعقدات الملونة وتشمل طريقة واحدة هي طريقة فولهارد **Volhard's method** التي يستعمل فيها محلول ثايوسيانات البوتاسيوم ، أو الأمونيوم القياسي في معايرة أيون الفضة باستعمال ملح حديديك في

وسط حامضي قوي منها لتحلل مركبات الحديديك المستعملة بوصفها دليلاً في عملية المعايرة هذه ؛ لأنه يكون لوناً أحمر مع أي من الثايوسيانات .

$$AgNO_3 + NH_4SCN \rightleftharpoons AgSCN + NH_4NO_3$$

$$6NH_4SCN + Fe_2(SO_4)_3 \rightleftharpoons 2Fe(SCN)_3 + 3(NH_4)_2SO_4$$

وتستعمل نفس المحاليل القياسية من نترات الفضة والثايوسيانات في تقدير البروميد واليوديد والسيانيد والفضة .

وتتم الطريقة غير المباشرة هذه لتعيين الهاليدات بإضافة زيادة عن الحجم المطلوب من محلول نترات الفضة القياسي ومن ثم تستخدم (المعايرة العكسية **Back titration**) مع محلول الثايوسيانات القياسي لتعيين كمية الزيادة من محلول نترات الفضة المضافة .

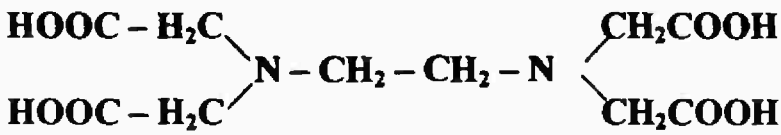
3- <u>طرق التحليل الحجمي بتكوين المعقدات :</u>

<u>Complex methods based on complex formation Reaction</u>

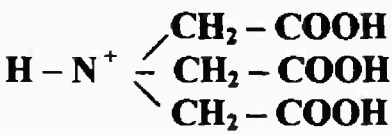
يستفاد من الأيونات أو الجزيئات المحتوية علي زوج واحد من الالكترونات المنفردة الأيونات . كجزيئات الماء والأمونيا وأيونات الكلوريد القابلة لتكون رابطة بين الجزيئات أو الأيونات والأيونات الفلزية المستقبلة لهذه الالكترونات مكونة معقدات تناسقية . تكون فيها نسب الأيونات المترابطة متفاوتة اعتماداً علي الارتباط التناسقي الذي تحكمه الأعداد الثابتة من الروابط التناسقية . واستناداً لهذه النسب يمكن تقدير عدد كبير من أيونات الفلزات بمعايرتها مع كاشف تعاضدي لتكوين معقدات تعضدية أو مخلبية **Chelates** قابلة للذوبان في الماء وتنشأ من تفاعلات أيونات الفلزات والكاشف الذي قد يحتوي علي مجموعتين واهبتين أو أكثر فيسمي ثنائي الترابط **bidenate** أو ثلاثي الترابط **tridenate** .

ومن الكواشف الشائعة الاستعمال في التحليل الكمي لتكوين المعقدات المخلبيـــة التي أحدثت تطوراً سريعاً إضافة إلي دقة النتائج العملية ما يأتي :

أ- الإيثلين ثنائي الأمين رباعي حامض الخليك الذي يرمز له **EDTA** .



ب- نتريلو ثلاثي حامض الخليك **Nitrilotriacetic acid** ويرمز له بـــ **NTA** أو **NITA** .



4- <u>طرق التحليل الحجمي بقياس الأكسدة والاختزال :</u>

<u>Oxidimetry and Reductimeetry :</u>

إن التفاعلات في هذا التحليل تختلف عن غيرها بكونها دوماً مصحوبة بتغير فـــي التكافؤ أي : بانتقال الالكترونات إذ تكون المواد المتفاعلة مانحة للالكترونات فتســمي بالعامل المختزل **Reducing Agent** - تفقد الكتروناتها - أو المكتسبة للالكترونات فتسمي بالعامل المؤكسد **Oxidizing Agent** وبناء علي ذلك فيجب أن يتضمن كـــل من تفاعلات التأكسد - الاختزال نصفي تفاعل **Half Reaction** أحدهما تفقـــد فيـــه الالكترونات من المادة ، وهو ما يسمي بعملية التأكسد ، والتفاعل النصفي الثاني هـــو الذي تكتسب فيه المادة الالكترونات وهو ما يسمي بعملية الاختزال . كمـــا أن نســـبة الأوزان الجزيئية للمادة المؤكسدة في التفاعل إلي الأوزان الجزيئية للمادة المختزلة فيه هي كنسبة عدد الالكترونات المكتسبة إلي عدد الالكترونات المفقودة لهذه المواد .

ويمكن أن يمثل لذلك باختزال كلوريد الحديديك بواسطة كلوريد القصديروز بما يأتي :

$$2\,Fe^{3+} + Sn^{2+} \longrightarrow 2\,Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

فنجد أن أيون الحديديك قد اكتسب الكترونات ولذا تم اختزاله . أما أيون القصديروز فقد إلكترونين ، وبذلك تمت أكسدته إلي أيون القصديريك . وبمراعاة النسب فإنه يلزمنا أيونان من أيونات الحديديك لأكسدة أيون واحد من أيونات القصديروز .

ومع أن تفاعل العوامل المؤكسدة القوية والعوامل المختزلة القوية تفاعلات تامة وصالحة للتحليل الحجمي فإن قسماً من تفاعلات التأكسد – الاختزال لا تصلح للتحليل الحجمي بإعتبارها تفاعلات عكسية غير تامة وهو ما يحدث عند تفاعل عامل مؤكسد ضعيف مع عامل مختزل ضعيف .

وتشمل أهم هذه التفاعلات ما يأتي :

1- تفاعلات برمنجنات البوتاسيوم :

يستعمل محلولها في التحليل الحجمي بوصفه عاملاً مؤكسداً الا أن نسبة الأوكسجين الفعال الذي ينطلق منها يعتمد علي الوسط الذي يتم فيه التفاعل ففي كما يلي :

أ- الوسط الحامضي :-

تتفاعل البرمنجنات مع العامل المختزل بوجود الحامض المخفف علي حسب ما يعبر عنه نصف التفاعل بما يأتي :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4HO$$

ويظهر في هذا التفاعل عدد تأكسد المنجنيز في أثناء التفاعل بأن الوزن المكافئ للبرمنجنات يساوي 1 / 5 صيغتها الجزيئية وهذه هي أكثر الحالات استخداماً في التحليل الحجمي .

ب- في الوسط القاعدي الضعيف :-

مثل كاربونات الصوديوم يمكن التعبير عن التفاعل بما يأتي :

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$$

والوزن المكافئ الجرامي هنا يساوي 3/1 الوزن الجزيئي الجرامي .

إن برمنجنات البوتاسيوم وتتميز بكون محلولها عاملاً مؤكسداً قوياً غير أنها ليست جيدة بوصفها مادة أولية للتحليل إذ يصعب تجهيزها نقية خالية من MnO_2 ، وتتأثر بالشوائب العضوية وغيرها مما يتصل بها من الماء أو الآنية بسبب قوة أكسدتها فتختزل إلي MnO_2 الذي ينشط بدوره للعمل بوصفه وسيطاً لانحلال البرمنجنات في المحلول انحلالا ذاتياً ، ولذلك وجب مراعاة النظافة القصوي في الآنية المستخدمة لحفظ المحاليل القياسية . ولا يتطلب استخدامها في المعايرة استعمال أي دليل للاهتداء إلي نقطة انتهاء التفاعل إذ يختفي لون محلول البرمنجنات عند زيادته تدريجياً من السحاحة علي محلول العامل المختزل في الوسط ودرجة الحرارة المناسبين .

2- تفاعلات ثنائي كرومات البوتاسيوم : $K_2Cr_2O_7$

تعتبر ثنائي كرومات البوتاسيوم من العوامل المؤكسدة القوية التي تتميز عن برمنجنات البوتاسيوم في التحليل الحجمي بأنه من الممكن تجهيزها بدرجة عالية من النقاوة ومحاليلها ثابتة لا تتأثر بالشوائب العضوية المختزلة فهي مادة جيدة أولية للتحليل . كما أن محلولها لا يتأثر بحامض الهيدروكلوريك مادام المخلوط بارداً لا يتعدى قوة الحامض 2 عياري وعندها تكون محاليل هذه المادة أفضل لتقدير الحديد في معاونة بإذابة عينات من هذه المعادن في HCl ويختزل الحديديك فيها إلي حديدوز بواسطة كلوريد القصديروز .

ويتم الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل باستعمال ثنائي كرومات البوتاسيوم عند إضافته محلول العامل المختزل في وسط حامضي الكبريتيك والهيدروكلوريك . تتميز الكرومات بزوال لونها البرتقالي وتجمع لون كبريتات أو كلوريد الكروميك المائل

للخضرة في الخليط . وبمجرد تخطي نقطة انتهاء التفاعل يصبح اللون الناتج خليطاً من هذين اللونين . وفي مثل هذا التحول يصعب إيجاد نقطة انتهاء التفاعل بـــلا اســـتخدام الدليل المناسب للاهتداء إليها بأحدي الطريقتين :

أ- استخدام مركبات عضوية عطرية (أروماتية) بوصفها دلائل داخلية مثل ثنائي فنيل آمين **Diphenylamine** أو فنيل أنيلين **Phenyl aniline** إذ نحصل علي لون ارجواني أو بنفسجي قاتم مائل للزرقة ثابت عند الرج .

ب- استخدام محلول سيانيد البوتاسيوم الحديـــديكي $K_3Fe(N)_6$ بوصـــفه دلـــيلاً خارجياً يتفاعل مع محلول الحديد الحديدوزي إذ يتكون راسب أزرق من حديدي سيانيد الحديدوز .

$$2K_3Fe(N)_6 + 3FeSO_4 \longrightarrow Fe_3Fe(N)_6 + 3K_2SO_4$$

3- التفاعلات المشتملة علي اليود : Iodomitry

تعرف عملية تقدير العوامل المختزلة القوية والضعيفة عند معايرتها مع محلـــول قياسي لليود باسم القياس اليودي أو القياس باليود **Iodimetry**- أما تقدير العوامـــل المؤكسدة فيتضمن إضافة مقدار كاف من يوديد البوتاسيوم أو الصوديوم علي مقـــدار معين من محلول العامل المؤكسد فتزيد كمية اليوديد المضافة عما يلزم لتمام اختـــزال العامل المؤكسد كما في المعادلة :

$$H_2O_2 + KI + H_2SO_4 \rightleftharpoons I_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

ويقاس اليود المنفصل مذاباً في الزائد من اليوديد بمحول قياسي لعامـــل مختـــزل مناسب من بين العوامل المختزلة كثايوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3.5H_2O$. ومن العوامل المؤكسدة التي يجري تقديرها بهذه الطريقة :

1- كبريتات النحاسيك $CuSO_4$

2- كلورات البوتاسيوم $KClO_3$

3- ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Or_2O_7$

4- برمنكانات البوتاسيوم $KMnO_4$

أما المواد المختزلة فمن أمثلتها :

1- أوكزالات الصوديوم $Na_2C_2O_4$

2- حامض الأوكزاليك $(COOH)_2 . 2H_2O$

3- كبريتات الحديدوز $FeSO_4$

4- كبريتات الأمونيوم $(NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$

5- ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3.5H_2O$

6- مركبات القصديروز Sn^{2+} .

ويستعمل محلول النشاء الذائب **Soluble starch** بوصفه دليلاً داخلياً عن نقطة انتهاء التفاعل عند معايرة محلول اليود بمحلول مختزل ويضاف إليه من السحاحة فيزول لون النشاء الأزرق الناتج من تفاعله مع اليود شيئاً فشيئاً بإضافة المحلول المختزل حتى تمام المعايرة . أو يستخدم بدلاً من النشاء رابع كلوريد الكربون الذي يذيب اليود مكوناً محلولاً بنفسجياً واضحاً ولو بوجود نسب ضئيلة جداً منه .

وفي عملية المعايرة باستخدام CCl_4 يوضع محلول اليود مع ما يكفي من يوديد البوتاسيوم في دورق محكم السد ويضاف إليه 5 – 10 مل من CCl_4 فيرسب هذا القدر من السائل في قاع الإناء طبقة بنفسجية محملة باليود . ثم تبدأ المعايرة بإضافة محلول المادة المختزلة من السحاحة مع الرج فيختفي لون الطبقة العضوية تدريجياً حتى إذا ما خف اللون كثيراً تضاف قطرات المحلول من السحاحة قطرة فقطرة مع سد الدورق ورج المخلوط عقب كل إضافة حتى تكفي قطرة تزيل من الدليل في قاع المخلوط دلالة علي تمام التفاعل .

الكشف عن نقاط التكافؤ : Detection of Equivalence Points

تعرف نقطة تكافؤ المعايرة أنها النقطة التي يضاف فيها حجم من محلول المعايرة علي حجم معين من محلول المادة التي يراد معايرتها بشرط أن يحتوي حجم محلول المعايرة علي كمية منه تكافئ كيميائياً المادة المراد معايرتها أي : أنها النقطة التي يكون فيها :

عدد المليمكافئات لمحلول المعايرة = عدد المليمكافئات للمادة المراد معايرتها :

$$meq_{titrand} = meq_{titrant}$$

ويتطلب اكتشاف نقطة التكافؤ حدوث تبدل فيزيائي ملحوظ بصورة جيدة يشعرنا بالوصول إلي هذه النقطة أو قريباً جداً منها . وعامة فإن هذا التبدل الفيزيائي هو تبدل حاد في لون مادة – صبغة تعرف بالدليل **Indicator** تضاف إلي محلول المادة المراد معايرتها بكمية قليلة قبل بدء المعايرة في إثنائه أو قبل نهايته بقليل ومن الواضح أن الدليل يجب أن ينتقي بعناية بشرط أن يعطي تبدلاً حاداً في اللون عند نقطة التكافؤ أو قريباً جداً منها فيكون الخطأ مهملاً أو صغيراً جداً بقدر الإمكان . وتسمي النقطة بنقطة الانتهاء **End point** .

ويسمي أي فرق بين الحجم المطلوب للوصول إلي نقطة التكافؤ والحجم المطلوب للوصول إلي نقطة الانتهاء (أي حدوث تبدل اللون) بالخطأ العياري أو خطأ نقطة الانتهاء . وكلما كان هذا الفرق صغيراً جداً أي : كلما كان الخطأ صغيراً جداً كلما كان الدليل المستعمل أفضل .

وهناك الكثير من المعيارات يستخدم بدلاً من الدليل العياني اللوني جهاز يقوم بقياس أو اكتشاف عدد من التغييرات الفيزيائية التي تدل علي نقطة التكافؤ . ومن هذه الصفات العزق في الجهد بين قطبين مغموسين في المحلول والتوصيلة الكهربائية

للمحلول ومعامل الانكسار أو درجة الحرارة وكمية امتصاص الضوء المار خلال المحلول ..... وغيرها من الخواص الكهربائية والضوئية والفيزيائية الأخرى .

ولابد أن يكون الدليل المختار قادراً علي أن يعاني تبدلاً عكسياً بما يسمح إجراء المعايرة بأي من المتفاعلين ، ونعني : عند جعل أي منها محلولاً للمعايرة .

ويمكن الكشف عن نقطة التكافؤ لكل نوع من التفاعل الكيميائي الذي يحدث في إثنائه المعايرة يمكن الكشف عنها بعدة طرق وأحياناً بعدة أنواع مختلفة من تفاعلات الدلائل . وسنوضحها باختصار فيما يأتي :

أولاً : الكشف عن نقطة التكافؤ للمعايرات الترسيبية :-

مع أن عملية الترسيب تستعمل لأغراض الفصل والتحليل الكمي الوزني فأنه توجد طرق حجمية كثيرة تعتمد علي التفاعلات الترسيبية . ولتقدير نقطة انتهاء التفاعل تستعمل عدة أنواع من الدلائل في المعايرات الترسيبية منها :

أ- تكوين راسب ملون :

يمكن تمثيل ذلك بطريقة " مور " لتقدير الكلوريد **Mohr's Method** حيث تجري المعايرة في محيط متعادل مع استعمال دليل ملون نموذجي - كرومات البوتاسيوم يسحح محلول الكلوريد الذي أضيفت إليه بضع قطرات من أيونات الكرومات بواسطة محلول نترات الفضة $AgNO_3$. ويمثل تفاعل المعايرة بما يأتي :

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl_{(s)} \qquad \ldots\ldots\ldots (1)$$

أما المركبان اللذان يترسبان منهما كلوريد الفضة وكرومات الفضة ..... الذي حاصل إذابته 1.7×10^{-12} مثال ذلك معايرة محلولين تركيز كل منهما **0.1 N** لكلوريد الصوديوم ونترات الفضة بوجود ملليمترات قليلة من محلول كرومات

البوتاسيوم المخفف ولأن كلوريد الفضة هو الأقل ذوباناً – حاصل الإذابة 1.2×10^{-10} إلي جانب ذلك فإن تركيز أيون الكلوريد في البداية يكون عاليا . فإن كلوريد الفضة سيترسب أولاً .

وتفاعل الدليل مع كمية قليلة زائدة من أيون الفضة وأيون الكرومات كما في التفاعل :

$$2Ag^+ + CrO_4^- \longrightarrow Ag_2CrO_{4(s)} \quad \ldots\ldots (2)$$

سيؤدي إلي ظهور راسب أحمر من كرومات الفضة يدل علي الوصول إلي نقطة الانتهاء واجتيازها بقليل . وعند بدء ترسيب كرومات الفضة يكون مركباً الكلوريد في (1) والكرومات في (2) في حالة اتزان كما يأتي :

$$[Ag^+]\,[Cl^-] = 1.2 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+]\,[CrO_4^-] = 1.7 \times 10^{-12}$$

$$[Ag^+] = \frac{\text{حاصل إذابة كلوريد الفضة}}{[Cl^-]} = \frac{\sqrt{\text{حاصل إذابة كرومات الفضة}}}{[CrO_4^-]}$$

$$\frac{Cl^-}{CrO_4^-} = \frac{\text{حاصل إذابة كلوريد الفضة}}{\sqrt{\text{حاصل إذابة كرومات الفضة}}} = \frac{1.2 \times 10^{-10}}{\sqrt{1.7 \times 10^{-12}}} = 9.2 \times 10^{-5}$$

وعند نقطة التعادل $[Cl^-] = \sqrt{\text{حاصل إذابة كرومات الفضة}} = 1.1 \times 10^{-5}$

ولكي ترسب كرومات الفضة فإن تركيز أيونات الكرومات لابد أن يساوي

$$[CrO_4^-] = 2 \frac{Cl^-}{9.2\times10^{-5}} = 2 \frac{1.1\times10^{-5}}{9.2\times10^{-5}} = 1.4\times10^{-2}$$

وعملية المعايرة يجب أن تتم في محلول متعادل أو ضعيف القاعدية المحلول يتـراوح بين 6 – 10 يعمل دليل التفاعل – الكرومات في هذا المحيط فقط ؛ لأن pH المحلول إن كان أقل من 6 فإن تركيز أيون الهيدروجين يكون عاليا لدرجة تكفي لاختزال تركيز أيونات الكرومات حسب المعايرة التالية :

$$2\,CrO_4^- + 2H \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

أي أن أيون الفضة لا يترسب حتي لا يكون راسباً مع أيون ثنائي الكرومات . وبهـذا يتسبب اختزال تركيز أيون الكرومات في زيادة خطأ نقطة النهاية وفي وسط لـه pH قيمتها 10 أو أكثر يتفاعل أيون الفضة كما يلي :

$$2Ag^+ + 2OH^- \longrightarrow 2Ag(OH)_3 \qquad Ag_2O_{(s)} + H_2O$$

إن تكون راسب $Ag(OH)$ الأسود يميل إلي اختفاء اللون الأحمر لراسب Ag_2CrO_4 فضلاً عن أنه يسحب Ag^+ من محلول المعايرة مما يسبب خطأ بيناً في حجم محلـول المعايرة الحقيقي المطلوب للتفاعل مع الكلوريد . كما أن وجود أي أيون يتفاعـل مـع Ag^+ سوف يتداخل . ولذا يجب أن تكون هذه الأيونات غير موجودة فـي المحلـول المراد معايرته ومن هذه الأيونات غير موجودة في المحلول المراد معايرته . ومن هذه الأيونات $S^{2-}, SCN^-, I^-, Br^-, Fe(CN)_6^{3-}$

1- دليل المعقد الملون :

يستخدم دليل المعقد الملون عند معايرة الفضة بطريقـة فولهـارد Volhard إذ تعاير أيونات الفضة بوجود حامض النتريك المخفف مع محلول معروف التركيز مـن ثيوسيانات البوتاسيوم KSCN أو ثيوسيانات الأمونيوم NH_4SCN وفي هذه الحالـة يستعمل أيون الحديديك دليلاً ويكون تفاعل المعايرة هو الآتي :

$$Ag^{+} + SCN^{-} \longrightarrow AgSCN_{(S)}$$

وتفاعل الدليل

$$Fe^{3+} + SCN^{-} \longrightarrow FeSCN^{2+}$$

ولقد وجد أن أيون معقد $FeSCN^{2+}$ يكون أحمر اللون أو برتقاليا في المحاليل المخففة . ويضمن نجاح هذا التفاعل فقط في محلول له pH منخفضة فأن كان تركيز أيون الهيدروجين أقل من 1×10^{-3} مول فإن أيون الحديديك Fe^{3+} سيتفاعل مع الماء ويترسب علي شكل هيدروكسيد الحديديك كما بالمعادلة التالية :

$$2\,Fe^{-3} + X\,H_2O \longrightarrow Fe_2O_3\,(H_2O)_y + 6H^{+}$$

ويمكن منع هذا التفاعل وذلك بأن يكون المحلول حامضياً بقيمة pH مساوية إلي 3 أو أقل . وباستعمال حامض النتريك يجب الانتباه إلي عدم إضافة كمية كبيرة منه لأن SCN^{-} سيتأكسد إلي كبريت ونواتج أخري .

2- الدلائل الامتزازية

هذه الدلائل تتميز بكونها مركبات عضوية ذات جزيئات معقدة تعاني تبدلاً في لونها بوصفها نتيجة تغير بنائي طفيف يحدث عندما تمتص هذه الجزيئات علي سطح الراسب ذي الدقائق الغروية . ولأن الدلائل هي أحماض أو قواعد ضعيفة تتأين لتعطي إما أيونات دليل سالبة وأيون الهيدروجين أو أيونات دليل موجبة وأيونات الهيدروكسيل ، فان أيونات الدليل تنفر من الدقائق الغروية للراسب إذا كانت تحمل نفس شحنتها وتنجذب إليها وتمتز علي سطحها إذا كانت لها شحنة معاكسة .

وهذه الدلائل إما أن تكون أصباغاً حامضية مثل دليل ثنائي كلورفلوريسين Dichloroflouroescein التي تستعمل دليل إمتزاز في معايرة أيون الكلوريد بواسطة نترات الفضة وتسمي الطريقة معايرة فاجان Fajan's titration وتسمي الدلائل من هذا النوع بالدلائل الامتزازية أو الأدمصاصية . ودليل ثنائي كلورفلوريسين

حامض ضعيف يعطي في المحلول لوناً أصفر _ مخضراً هو لون أيونات ثنائي كلورفلورسين وأيونات الهيدروجين فإذا ما مثلنا الحامض _ ثنائي كلورفلوريسين – الضعيف بـ HDf فإن تفككه يكون كما بالمعادلة التالية :

$$HDf \longrightarrow H^+ + Df^-$$

أصفر مخضر

عند معايرة بعض الأيونات السالبة مثل Cl^- بأيون موجب مثل Ag^+ فإن دقائق الراسب المتكون AgCl التي تكون ذات حجوم غروية تمتز بقوة من المحلول . فعند بدء المعايرة تكون أيونات الكلوريد هي الغالبة في المحلول الراسب المتكون ، لأن أيونات الكلوريد لم تتفاعل بعد . ولهذا فإن تركيزها أكثر من أيونات الفضة ، ولذلك تمتز أيونات الكلوريد لم تتفاعل بعد . ولهذا فإن تركيزها أكثر من ايونات الفضة ، ولذلك تمتز أيونات الكلوريد بقوة علي سطح الراسب من بين جميع الأيونات في المحلول وهذا يجعل دقائق AgCl ذات شحنة سالبة تنفر من أيونات Df^- السالبة . وبعد أن يجتاز التفاعل نقطة التكافؤ بقليل جداً فإن أيونات الفضة Ag^+ عند ذلك تكون هي الغالبة في المحلول ولذلك فإنها تمتز علي سطح الراسب معطية له شحنه موجبة ، ولذا فإن أيونات Df^- السالبة الصفراء – المخضرة اللون ستنجذب إلي الراسب وتمتز علي سطحه ، لأن قوي الجذب كبيرة لدرجة تسبب تشويهاً قليلاً في Df^- فيبدوا لونها أحمر ورديا . ويدل هذا التبدل في اللون علي الوصول إلي نقطة التكافؤ واجتيازها قليلاً .

ولكي ينجح الدليل الامتزازي في أداء عمله فإن من الأفضل أن تبقي دقائق الراسب في الحالة الغروية لأطول مدة ممكنة . وتزاد مادة غروية مثل الديكسترين إلي المحلول المراد معايرته ليساعد علي تقليل معدل نمو البلورات وتكتلها إلي أن يكمل المعايرة . وهذه الدلائل الامتزازية ممتازة لتعاير كميات صغيرة من أيونات العناصر بشرط أن تكون تراكيز الأيونات المتداخلة صغيرة جداً . أما عند معايرة الكميات الكبيرة من الأيونات فإنه يصعب رؤية نقطة النهاية .

3- مقياس فرق الجهد : Potentiometer

عند وجود أقطاب ملائمة يستعمل جهاز فرق الجهد للكشف عن نقطة التكافؤ وبأخطاء نقطة نهاية من الممكن تجاوزها وإهمالها . ويستعمل الجهاز في تعيين نقطة التكافؤ عملياً لكل التفاعلات العيارية (التعادل – الأكسدة والاختزال) ، فضلاً عن بعض العيارية الترسيبية . ويستعمل الجهاز في العيارية الترسيبية في حالة معايرة محلول يحتوي علي الكلوريد مثلاً مع قياس نترات الفضة وذلك بربط مقياس فرق الجهد إلي قطب الفضة **Silver electrode** وقطب زجاجي مرجع **glass reference electrode** ثم الأقطاب في محلول الكلوريد ويقرأ فرق الجهد بين القطبين ثم تبدأ بإضافة أجزاء من محلول $AgNO_3$ وتقرأ الفولتية وحجم المحلول المضاف في كل مرة بعد الإضافة إلي أن تنتهي العيارية . ترسم قيم الفولتيه مقابل الحجم المضاف في كل مرة وتستخرج النقطة ذات الميل الأعظم **greater slope** علي المنحني فتكون هي نقطة التكافؤ .

وهناك طرق قليلة الاستعمال عملياً ومنها : طرق التعكير التي يتخذ ظهور التعكير فيها أحياناً دليلاً لانتهاء التفاعل كما في معايرة السيانيد مع محاليل الفضة إذ يتكون المعقد غير الذائب لمركب سيانيد الفضة الفضي $Ag[Ag(CN)_2]$. فضلاً عن طريقة توقف الراسب وطريقة النقطة الواضحة .

حساب خطأ نقطة النهاية في العيارية الترسيبية :

يمكن حساب خطأ نقطة النهاية أو خطأ المعايرة عند تعيين الكلوريد بطريقة مور والتقليل منه سلفاً إذا ما عرفنا ثابت حاصل الإذابة لكل من **AgCl** و Ag_2CrO_4 وتركيز أيون الكرومات CrO_4^- – الدليل – وحجم المحلول النهائي عند نقطة الانتهاء . ولحساب الخطأ مثلاً للمعايرة التي يكون فيه الحجم المستعمل عند نقطة النهاية **100** مل واستعمل فيه **1** مل من محلول K_2CrO_4 % بوصفه دليلاً أي : أن تركيز أيون الكرومات يساوي **0.0026** وتركيز المحلول القياسي لـ $AgNO_3$ يساوي **0.1** عياري .

نقوم بالخطوات التالية :

1- نحسب أولاً $[Ag^+]$ المطلوب لإشباع 100 مل من المحلول بوجود Ag_2CrO_4 ، علماً بأن :

$$[CrO_4] = 2.6 \times 10^{-3} \quad ، \quad K_{sp} = 3.4 \times 10^{-12}$$

$$K_{spAg2CrO4} = [Ag^+][CrO_4] = 3.4 \times 10^{-12}$$

$$3.4 \times 10^{-12} = (2.6 \times 10^{-3})[Ag^+]^2$$

$$[Ag^+]^2 = \frac{3.4 \times 10^{-12}}{2.6 \times 10^{-3}} = 3.62 \times 10^{-5} \text{ مول / لتر}$$

3- ويمكن حساب $[Cl^-]$ اللازم لإشباع المحلول بـ AgCl الذي لـه $K_{sp} = 1.82 \times 10^{-10}$ علماً بأن قيمة $[Ag^+]$ لإشباع المحلول بـ Ag_2CrO_4 عند نقطة النهاية كما حسبناها في (1) تساوي 3.62×10^{-5} كما يأتي :

$$K_{spAgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 1.82 \times 10^{-10}$$

$$[Cl^-] = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{3.62 \times 10^{-5}} = 5.01 \times 10^{-6} \text{ مول / لتر}$$

3- أن قيمة $[Ag^+]$ عند نقطة التكافؤ المضبوط إذ $[Cl^-] = [Ag^+]$ هي

$$[Cl^-][Ag^+] = 10.82^{-10}$$

$$1.35 \times 10^{-5} \text{ مول / لتر}$$

ولذلك فإنه لغرض الحصول علي تركيز من $[Ag^+]$ قيمته 3.62×10^{-5} بدلاً من 1.35×10^{-5}

لترسيب $[Cl^-]$ علي شكل AgCl وخفض $[Cl^-]$ من 1.35×10^{-5} إلي 5.01×10^{-6} يتطلب :

$3.62 \times 10^{-5} - 5.01 \times 10^{-5} = 3.12 \times 10^{-5}$ مول / لتر

ولحساب حجم $AgNO_3$ 0.1 عياري المكافئ إلي 3.12×10^{-5} مول / لتر في 100 مل من المحلول

فإن $100 \times 3.12 \times 10^{-5} = 2 \times 0.1$

حجم $V = \frac{3.12 \times 10^{-2}}{0.1}$

$= 3.12 \times 10^{-2}$

= 0.0312 مل

ومن الواضح أن هذا ليس خطا تصحيحاً كبيراً .

ثانياً : المعايرات التعادلية :

من الممكن تطبيق حسابات مماثلة لما سبق آنفاً ، علي المعايرات التعادلية . غير أن الفرق سيتناول تعيين الأوزان المكافئة للحوامض والقواعد التي يتم حسابها علي وفق الأسس التي تحدثنا عنها سابقاً فالصيغة الجزيئية من HCl مثلاً مولاً من أيون الهيدروجين . فإن :

الوزن المكافئ $= \frac{36.5}{1} = 36.5$

أما في حالة H_2SO_4 الذي تعطي صيغته مولين من أيون الهيدروجين ، فإن :

الوزن المكافئ $= \frac{98}{2} = 49$

وعلي نفس المنوال فإن الوزن المكافئ لهيدروكسيد الصوديوم = $\frac{40}{1}$ = 40

والوزن المكافئ لهيدروكسيد الباريوم = $\frac{171.4}{2}$ = 85.7

أما الأوزان المكافئة للأحماض المتعددة المكافئ مثل H_3PO_4 فإن الوزن المكافئ يعتمد علي قيمة الـ pH التي يقاس عندها الوزن المكافئ .

" أمثلـــة محلولـــة "

مثـــال (1)

ما عدد جرامات كلوريد الصوديوم الموجودة (أو اللازمة لتحضير) 500 مللتر علماً أن تركيزه يبلغ (w / v) % 0.85

الحـــل :

$$\text{g} = \% \ \frac{g}{100 \ ml} \times \text{volume (ml)}$$

$$= \frac{0.85 \ g}{100 \ ml} \times 500 \text{ ml} = 4.25 \text{ g}$$

مثـــال (2)

لتر واحد محلول يحتوي علي جلوكوز بتركيز (w/ v) % ما عـدد جرامـات الجلوكوز الموجودة فيه ؟

الحـــل :

$$\text{g} = \frac{5.0 \ g}{100 \ ml} \times 1000 \text{ ml} = 50 \text{ g}$$

مثـــال (3)

جالون واحد 3800 ml يحتوي علي 10 ppm كحول أثيلي ما عدد مليجرامات الكحول الأيثيلي الموجود في هذا المحلول ؟

الحـــل :

$$\text{mg} = \text{ppm} \left(\frac{mg}{1000 \ ml} \right) \times \text{ml}$$

$$= \frac{10 \ mg}{1000 \ ml} \times 3800 \text{ ml} = 38 \text{ mg}$$

مثـــال (4)

ما عدد الجرامـــات اللازمـــة من كلوريد الصوديـــوم لتحضير محلول يحتـــوي 100 ppm صوديوم في حجم يبلغ 250 ملليلتر علماً أن الوزن الذري :

$Cl = 35.5$, $Na = 23$

$100\ ppm = 100\ mg / L$

الحـــل :

$$100\ ppm\ Na = 0.1\ g / L = 0.1 \times \frac{250}{1000} = 0.025\ g / 250\ ml$$

Na	NaCl
23	58.5
0.025	X

$$X = \frac{0.025 \times 58.5}{23} = 0.0636\ g\ NaCl$$

ملحوظة :

المذاب بالجرامات الموجود في 100 جرام من المحلول هي النسبة المئوية الوزنيـــة ، أما النسبة المئوية الحجمية أنها عدد ملليلترات المذاب الموجود في 100 مللتـــر مـــن المحلول :

$$\%\,(W/W) = \frac{\text{وزن المذاب (g)}}{\text{وزن المحلول (g)}} \times 100$$

$$\%\,(V/V) = \frac{\text{وزن المذاب (ml)}}{\text{وزن المحلول (ml)}} \times 100$$

مثـــال (5)

عبر عن التركيز بالنسبة المئوية الوزنية لمحلول يزن 200 جرام ويحتوي علـــي 25 جرام كبريتات الصوديوم .

الحـــــل :

$$\%\,(W/W) = \frac{25}{200} \times 100\ \% = 2.5\ \%\ (W/W)$$

مثـــال (6)

احسب النسبة المئوية الوزنية لمحلول تم تحضيره بإذابة 5 جرام نترات الفضة في 100 ملليلتر من الماء . بافتراض أن كثافة الماء = 1 .

الحـــــل :

وزن المذيب = $100\ ml \times 1g / ml = 100\ g$

وزن المحلول = $100\ g$ مذيب $+ 2\ g\ AgNO_3$

$= 105$

$$\%\,(W/W) = \frac{5}{105} \times 100\ \% = 4.76\ \%\ (W/W)$$

مثـــال (7)

احسب النسبة المئوية الحجمية لمحلول تم تحضيره بإضافة 50 ملليتر ميثانول إلي 200 ملليلتر ماء علي فرض أن الحجمين يمكن جمعها .

الحـــــل :

حجم المحلول $= 50 + 200 = 250\ ml$

$$\%\,(V/V) = \frac{50}{250} \times 100\ \% = 20\ \%\ (V/V)$$

مثـــال (8)

ما هي حجوم حامض الخليك المركز والماء الذي يمكن استخدامها لتحضير 300 ملليمتر من محلول بنسبة 1 : 5 ؟

الحـــــل :

حجم الحامض المستخدم = حجم واحد = $300 / 6 = 50$ ml

حجم الماء المستخدم $50 \times 5 = 250$ ml

لتحضير المحلول يضاف 50 مللتر حامض الخليك المركز إلي 250 ملليلتر من الماء .

مثـــال (9)

محلول حامض الكبريتيك وزنه الجزيئـــي ($M_w = 98$) يحتـــوي 4.9 جـــرام H_2SO_4 في 400 مللتر . احسب التركيز المولاري .

الحـــــل :

$$M = \frac{g \times 1000}{Mw \times ml} = \frac{4.9\ g \times 1000\ (ml / L)}{94\ g / mole \times 400\ ml} = 0.125\ M$$

مثـــال (10)

ما عدد جرامات نترات الفضة ($M_w = 169.9$) اللازمة لتحضير 500 مللتـــر محلول تركيزه 0.1250 M .

الحـــــل :

$$G = M_w \times M \times L = 169.9\ g / mole \times 0.1250\ mole\ 1/L \times \frac{500}{1000}\ L$$

$$= 10.62\ g$$

مثـــال (11)

احسب التركيز المولاري لمحلول كلوريد الصوديوم (W/V) % 0.85 وزنه الجزيئي 58.4 علماً أن (W/V) % تمثل عدد جرامات كلوريد الصوديوم الموجودة في 100 مللتر من المحلول .

الحـــل :

1L يحتوي $0.85\ g \times 1000\ ml / 100\ ml = 8.5\ g$

$$M = \frac{g / L}{M_w} = \frac{8.5\ g}{58.4\ g} = 0.146\ M$$

مثـــال (12)

ما عدد مليمولات المذاب الموجود في 150 مللتر من ذي تركيز 0.025 M ؟

الحـــل :

$$m\ moles = ml \times M = 150 \times 0.025 = 3.75\ mmoles$$

مثـــال (13)

ما عدد جرامات كبريتات الصوديوم ($M_w = 142$, $eq\ wt = 71$) اللازمة لتحضير 200 مللتر من محلول ذي تركيز 0.5000 N ؟

الحـــل :

$$g = eq\ wt \times N \times ml / 1000$$

$$= 71\ g / eq \times 0.5000\ eq / L \times \frac{200}{1000}\ L$$

$$= 7.100\ g$$

مثـــال (14)

احسب عيارية محلول هيدروكسيد الصوديوم ($M_w = 40$, $eq\ wt = 40$) الذي تم تحضيره بعد إذابة 100 جرام من هيدروكسيد الصوديوم بكمية كافية من الماء فـــي محلول حجم 1000 مللتر .

الحـــل :

$$N = \frac{g \times 1000}{eq\ wt \times ml} = \frac{100 \times 1000}{40 \times 1000} = 2.500\ N$$

مثـــال (15)

كيف يمكن تحضير محلول ذي تركيز 0.1 N ومحلول ذي تركيز 0.1 M مـــن حامض الكبريتيك في 250 مللتر علماً أن كثافة الحامض الموجودة فـــي القنينـــة 09. جرام / مللتر وإن النسبة المئوية له = 98 % وإن وزنـــه الجزيئـــي = 98 ووزنـــه المكافئ = 49 .

الحـــــل :

في البداية يجب حساب عيارية أو مولارية حامض الكبريتيك الموجود في القنية بالاستعانة بالعلاقتين الرياضيتين المذكورتين في أدناه وبعدئذ يمكننـــا حســـاب عـــدد مللترات الحامض اللازم أخذه من القنية وتخفيفه إلـــى 250 مللتـــر بالمـــاء المقطـــر وبالشكل التالي :

$$N = \frac{\text{الكثافة} \times \text{النسبة المئوية} \times 10}{\text{الوزن المكافئ}}$$

$$N = \frac{1.09 \times 98 \times 10}{49} = 21.8 \ N$$

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

$$21.8 \times V_1 = 0.1 \times 250$$

$$V_1 = 1.147 \ ml$$

$$M = \frac{\text{الكثافة} \times \text{النسبة المئوية} \times 10}{\text{الوزن الجزيئي}}$$

$$M = \frac{1.09 \times 98 \times 10}{98} = 10.9 \ M$$

$$10.9 \times V_1 = 0.1 \times 250$$

$$V_1 = 2.294 \ ml$$

مثـــال (16)

ما مولارية وعيارية محلول حامض الكبريتيك الذي يحتوي علي % 13 حامض ؟ إلي أي حجم يجب تخفيف 100 مللتر من الحامض لكي يصبح المحلـــول ذا تركيـــز 1.5 N ؟

علماً أن كثافة الحامض = 1.09 جرام / مللتر

الحـــــل :

1L يزن 1.09 g ويحتوي $1.09 \times 0.13 = 142\ g\ H_2SO_4$

$1\ mole\ H_2SO_4 = 98.08\ g$

$M = 142 / 98 = 1.45\ M$

$1\ g\ eq\ H_2SO_4 = \frac{H_2SO_4}{2} = 49\ g$

$N = 142 / 49 = 2.9\ N$

100 1m يحتوي 290 meq H_2SO_4

بعد التخفيف x مللتر من 1.5 N تحتوي 290 مليمكافئ إذن :

$X \times 1.5 = 290$

$X = 193\ ml$

مثـــال (17)

محلول يحتوي 3.30 جرام $Na_2CO_3 . 10H_2O$ في 15 مللتر . مـــا هـــي عيارية ومولارية المحلول ؟

الحـــل :

$$M_w\ Na_2CO_3\ , 10H_2O = 286$$

$$Eq\ wt\ Na_2CO_3 . 10H_2O = \frac{286}{2} = 143$$

$$N = \frac{g \times 1000}{eq\ wt \times ml} = \frac{3.3 \times 1000}{143 \times 15} = 1.54\ N$$

$$M = \frac{g \times 1000}{M_w \times ml} = \frac{3.3 \times 1000}{286 \times 15} = 0.77\ M$$

مثـــال (18)

ما عدد جرامات نترات الفضة (Mw = 169.9) اللازمة لتحضـــير محلـــول حجمه 500 مللتر الذي يبلغ معاير الكلوريد له 0.5000 ملجرام ؟ علمـــاً أن الـــوزن الذري للكلوريد = 35.45 .

الحـــل :

$$g\ AgNO_3 = \frac{169.9 \times 0.5000 \times 500}{35.45 \times 1000} = 1.198\ g$$

مثـــال (19)

احسب حجم كاربونات الصوديوم التي تكافئ حمض الهيدروكلوريك ذي تركيـــز 0.1037 N علماً أن الوزن المكافئ لكربونات الصوديوم = 53 .

الحـــل :

$$T = N\ (\text{المحلول}) \times eq\ wt\ (\text{المتفاعل})$$

$$= 0.1037 \times 53.00 = 5.4963\ mg / ml$$

مثـــال (20)

احسب حجم SO_3 ($M_w = 80.06$) لمحلول كلوريد الباريوم الذي يتم تحضيره بإذابة **24.43** جرام $BaCl_2 . 2H_2O$ ($M_w = 244.3$) في كمية كافية من المـــاء لتحضير محلول حجمه **1000** مللتر .

الحـــل :

$$T = \frac{g \text{ (المذاب)} \times 1000}{Eq\ wt \text{ (المذاب)} \times ml \text{ (المذاب)}}$$

$$= \frac{24.43 \times 40.03 \times 1000}{122.15 \times 1000}$$

$$= 8.006 \text{ mg / ml}$$

مثـــال (21)

ما عدد ملجرامات Fe_2O_3 الموجودة في عينة خام حديد عندما تتطلـــب العينـــة **35.37** مللتر من محلول $K_2Cr_2O_7$ الذي يبلغ معاير Fe_2O_3 **5.000**

الحـــل :

$$Mg \text{ (المتفاعل)} = T \times ml \text{ (المحلول)}$$

$$Mg\ Fe_2O_3 = T \times ml = 5.000 \times 35.37 = 176.9 \text{ mg}$$

يستخدم المعاير بشكل خاص في مختبرات السيطرة النوعية إذ يـــتم اســـتخدام نفـــس الكاشف في نفس خطوات العمل العديد من المرات بيوم واحـــد . إن قـــراءة الحجـــوم وتثبيت الأوزان بهذه الطريقة يجعل إنجاز الحسابات بفترة زمنيـــة قصـــيرة ويجنـــب الأخطاء .

مثـــال (22)

محلول يحتوي 5 ملجرام / 100 مللتر يوديد الصوديوم . احسب (1) التركيز المولاري (2) التركيز العياري في حالة تكوين أيـــون اليـــودات (IO_3^-) (3) التركيز العياري في حالة ترسيب PbI_2

الحـــــل :

$$M = \frac{g \times 1000}{M_w \times ml} \qquad (1)$$

$$M = \frac{0.005 \times 1000}{14.99 \times 100} = 0.000334 \quad M \quad \text{أو} \quad 3.34 \times 10^{-4}\ M$$

$$I^- + 3H_2O \longrightarrow IO_3^- + 6H^+ + 6e \qquad (2)$$

$$eqwt = \frac{Mw}{6} = \frac{149.9}{6} = 24.98$$

$$N = \frac{g \times 1000}{eq\ wt \times ml}$$

$$N = \frac{0.005 \times 1000}{24.98 \times 100} = 0.00200\ N \quad \text{أو} \quad 2.00 \times 10^{-3}\ N \quad (3)$$

في حالة ترسيب PbI_2 فإن الوزن المكافئ = الوزن الجزيئي وذلك لأن مـــولين مـــن اليوديد تتفاعل مع مكافئين من الرصاص .

$$N = \frac{0.005 \times 1000}{149.9 \times 100} = 3.3 \times 10^{-4}\ N$$

مثـــال (23)

احسب التركيز المولاري لمحلول حامض الفوسفوريك الذي يبلغ تركيزه العياري **0.250 N** في حالة تكوين أيون الفوسفات .

الحـــــل :

إن تكوين الفوسفات من حامض الفوسفوريك يتطلب تعادل جميع أيونات الهيـــدروجين الثلاثة لذلك فإن الوزن المكافئ يساوي ثلث الوزن الجزيئي .

$$\mathbf{M = \frac{N}{3} = \frac{0.250}{3} = 0.0833\ M}$$

مثـــال (24)

احسب التركيز العياري لمحلول حامض الكبريتيك الذي يبلغ تركيـــزه المـــولاري **0.100 M** في حالة ترسيب كبريتات الباريوم .

الحـــــل :

أن الوزن المكافئ لترسيب الكبريتات يساوي نصف الوزن الجزيئـــي أو $\frac{H_2SO_4}{2}$ لذلك :

$$\mathbf{N = M \times 2 = 0.100 \times 2 = 0.200\ N}$$

مثـــال (25)

احسب معاير أوكسيد الباريوم لمحلول كلوريد الباريوم ذي تركيز **0.0500 M** . إن مولاً واحداً من كلوريد الباريوم يكون مولاً واحداً من أكسيد الباريوم ، وأن الـــوزن المكافئ لأوكسيد الباريوم والوزن المكافئ لكلوريد الباريوم يســاوي نصـــف الـــوزن الجزيئي .

الحـــــل :

$$\mathbf{N = M \times 2 = 0.0500 \times 2 = 0.100\ N}$$

$$\mathbf{T = N \times eqwt = 0.100 \times \frac{153}{2} = 7.65\ mg / ml}$$

مثـــال (26)

لحامض الكبريتيك المركز كثافة تبلغ **1.84** جرام / مللتر ويحتوي محلول علـــي **H_2SO_4 96 % (W/W)** . احسب التركيز المولاري والتركيز العياري .

الحـــــل :

$$\mathbf{M} = \frac{d \times \% \times 10}{Mw} = \frac{1.84 \times 96 \times 10}{98} = \mathbf{18\ M}$$

$$\mathbf{N} = \frac{d \times \% \times 10}{eqWt} = \frac{1.84 \times 96 \times 10}{49.0} = \mathbf{36\ N}$$

مثـــال (27)

احسب النسبة المئوية للكلوريد في المجهول عندما تتطلب عينة وزنهـــا **0.4179** جرام إضافة **34.67** مللتر من محلول نترات الفضة ذي تركيز **0.1012 N** بطريقة المعايرة المباشر . علماً أن الوزن الذري للكلور = **35.45**

الحـــــل :

$$\mathbf{\%\ Cl^-} = \frac{34.67 \times 0.1012 \times 0.03545 \times 100}{0.4179} = \mathbf{29.77\ \%}$$

مثـــال (28)

بطريقة مور استخدم دليل كرومات البوتاسيوم وأن هذا الدليل يجعل نقطة التكافؤ غير متطابقة مع نقطة النهاية . احسب النسبة المئوية للكلوريد في العينة عنـــدما يـــتم معايرة **25** مللتر من محلول نترات الفضة ذي التركيز **0.1098 N** بطريقـــة مـــور باستعمال دليل كرومات البوتاسيوم . في تعيين المحلول الصـــوري يســـتوجب **0.12** مللتر من محلول نترات الفضة .

الحـــــل :

$$\mathbf{\%\ Cl^-} = \frac{(33.47 - 0.12) \times 0.1098 \times 0.03545 \times 100}{5.592\ (25 / 500)} = \mathbf{46.43}$$

مثـــال (29)

احسب النسبة المئوية للكلوريد في المجهول عندما يتطلب عينة وزنهـــا **0.3469** جرام معايرة **15.56** مللتر محلول **KSCN** تبلغ عياريته **0.0509** مع وفـــر مـــن محلول نترات الفضة يبقي من **25** مللتر محلول ذي تركيز **0.1018 N** المضاف إلي العينة .

الحـــــل :

$$\% Cl^- = \frac{[(25 \times 0.1018) - (15.56 \times 0.0509)] \times 0.03545 \times 100}{0.3469}$$

$$= \frac{(2.545 - 0.792) \times 0.03545 \times 100}{0.3469} = 17.92\ \%$$

" أسئلـــــــة "

1- محلول يحتوي علي (W/W)% 23.7 من $KHSO_4$ له كثافة تبلغ 1.15 g/ml

عبر عن التركيز بالطرائق التالية : أ – المولاري ب– العياري للتفاعلات التي 1- يحدث فيها تعادل 2- يحدث فيها ترسيب $BaSO_4$ 3- يحـدث فيها اختزال SO_4^{2-} إلي S^0 ج- المعـايرات التاليـة : 1- NaOH 2- SO_3 3- KCl

2- محلول يحتوي علي (W/W)% 5 $NaHCO_3$ له كثافـة تبلـغ 1.04 g/ml

احسب : أ – التركيز المولاري ب– التركيز العياري للتفاعلات التي فيها :

1- القاعدة هي التي تضاف 2- الحامض هو الذي يضاف 3- $BaCO_3$ هو الذي يترسب 4- CO_2 هو الذي يتكون 5- $NaUO_4$ هو الـذي يترسـب

ج- المعايرات التالية : 1- HCl 2- NaOH 3- CO_2

3- احسب التركيز المولاري والتركيز العياري في تفاعلات التعادل والترسيب لكـل محلول من المحاليل التالية :

1) 18.194 g $NaH_2AsO_4.H_2O$ / 250 ml

2) 4.904 g H_2SO_4 / 200 ml

3) 5.207 g $BaCl_2$ / 500 ml

4) 61.08 g $CaCl_2.2H_2O$ / 2000 ml

5) 8.0423 g $AgNO_3$ / 500 ml

6) 1.714 g $Ba(OH)_2$ / 333 ml

7) 3.155 g $Ba(O)_2$ / 333 ml

4- احسب التركيز المولاري والتركيز العياري لكل من المحاليل التالية :

1) 3.167 % (W / V) NaCl

2) 5.326 % (W / V) $BaCl_2$

3) 10.0 % (V / V) HCl

4) 25.0 % (V / V) H_2SO_4

5) 25.0 % (W / V) H_2SO_4

6) 5 % (W / V) $AgNO_3$

5- عبر عن التركيز للمحاليل التالية بطريقة المعاير :

1- معاير الكلوريد لمحلول 0.500 N $AgNO_3$

2- معاير الكلوريد لمحلول 8.4950 g $AgNO_3$ في 500 مللتر من الماء .

3- معاير NaCl لمحلول $AgNO_3$ 3.523 % (W / V)

4- معاير Na_2O لمحلول HCl 0.1067

5- معاير $CaCO_3$ لمحلول 0.02000 M EDTA

6- معاير $CaCl_2$ لمحلول EDTA الذي يبلغ معاير $CaCO_3$ لـه 1.000 mg / ml

6- احسب العيارية والمولارية ومعاير أوكسيد الفضة ومعاير نترات الفضة لمحلول يحتوي 4 جرام كلوريد الصوديوم في 100 جرام ماء وله كثافة تبلغ 1.02 g / ml .

7- ما عدد جرامات كبريتات البوتاسيوم الموجودة في محلول حجمه 50 مللتر وتركيزه 0.200 N وما عدد مليمولات كبريتات البوتاسيوم .

8- ما هي عيارية محلول هيدروكسيد الأمونيوم التي تبلغ كثافته 0.900 جرام / مللتر ؟ وما عدد مللترات محلول حامض الكبريتيك ذي التركيز 13N الذي يتم معادلته بواسطة 15 مللتر هيدروكسيد الأمونيوم ؟ إلى أي حجم يتم تخفيف 250 مللتر

من محلول حامض الكبريتيك ذي التركيز **13 N** ليجعل المحلول الناتج ذي تركيز **5 M** ؟ ما هي كثافة حامض الكبريتيك المخفف ؟

9- أن **30 %** محلول حامض الفوسفوريك له كثافة تساوي **1.180** جرام / مللتر ما هي عيارية الحامض علي افتراض أن تأثيره مع القاعدة يكون HPO_4^{-2} ؟ وما هو تركيزه المولاري ؟

10 – ما عدد جرامات $SrCl_26H_2O$ اللازمة لتحضير محلول ذي تركيز **0.550 N** في **500** مللتر ؟ وما هو التركيز المولاري للمحلول ؟ ما عدد مللترات محلول نترات الفضة ذي التركيز **1.00 M** اللازمة لترسيب جميع الكلوريد في محلول حجمه **20** مللتر ؟

11- إلي أي حجم يتم تخفيف **50** مللتر من محلول $Cr_2(SO_4)_3 . 18H_2O$ ذي التركيز **0.400 N** لكي يتم تحضير محلول من هذا الملح تركيزه يساوي **0.0500 M** ؟ ما عدد مللترات هيدروكسيد الأمونيوم ذي التركيز **0.200 N** اللازمة لترسيب جميع **Cr** علي شكل $Cr(OH)_3$ في **20** مللتر من المحلول الأصلي غير المخفف ؟

12 إلي أي حجم يجب تخفيف **25** مللتر من محلول حامض الهيدروكلوريك الذي يبلغ كثافته **1.100** جرام / مللتر لكي يصبح المحلول ذا كثافة مقدارها **1.040**/ جرام / مللتر ؟

13- محلول يحتوي علي **12 %** من $H_2C_2O_4.2H_2O$ ذي كثافة **1.04** جرام / مللتر . ما هي عيارية ومولارية المحلول كحامض ؟

14- ما عدد جرامات كاربونات الصوديوم اللازمة لتحضير محلول يحتوي علي **100ppm** صوديوم في **500** مللتر ؟

15- ما مولارية محلول كبريتات الألمونيوم الذي عياريته تساوي 0.3 N ؟ ما عيارية محلول نترات البزموث الذي مولاريته تساوي 0.2 M ؟

16- احسب الوزن المكافئ لكل مادة المتضمنة في التفاعلات المتوازنة التالية :

1) $2NaOH + H_4C_{10}H_{12}O_8N_2 \longrightarrow Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 + 2H_2O$

2) $4NaOH + H_4C_{10}H_{12}O_8N_2 \longrightarrow Na_2C_{10}H_{12}O_8N_2 + 4H_2O$

3) $Na_3PO_4 + 2HCl \longrightarrow NaH_2PO_4 + 2\ NaCl$

4) $Fe_2(NH_4)_2(SO_4) + 4BaCl_2 \longrightarrow 4BaSO_4 + 2FeCl_3 + 2NH_4Cl$

5) $Fe_2(NH)_2(SO_4)_4 + 6NaOH \longrightarrow 2Fe(OH)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 3Na_2SO_4$

6) $6Fe(NH_4)_2 + (SO_4)_2 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \longrightarrow$

$Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 6(NH_4)_2SO_4 + K_2SO_4 + 7\ H_2O$

7) $KBrO_3 + 9KI + 3H_2SO_4 \longrightarrow KBr + 3KI_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$

8) $2CuSO_4 + 5KI \longrightarrow Cu_2I_2 + KI_3 + 2K_2SO_4$

9) $2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + 5O_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$

17- احسب النسبة المئوية للكلوريد الموجود في مجهول عندما تطلبت عينه وزنها 0.4179 جرام المعايرة مع 34.67 مللتر من محلول نترات الفضة ذي تركيز 0.1012 N .

18- عينة تزن 3.638 جرام تم اذابتها وتخفيفها إلي حجم 500 مللتر . أن 25 مللتر من هذا المحلول توجب 23.92 مللتر من محلول نترات الفضة ذي تركيز 0.1069 N بطريقة مور . يستوجب التحليل الصوري 12 مللتر . احسب النسبة المئوية للكلوريد .

19- في حالة المحلول الذي تم تحضيره في تمرين (18) . إن محلول نترات الفضة الفائض بعض إضافة 25 مللتر من محلول نترات الفضة ذي تركيز 0.1258 N

إلي محلول **25** مللتر استوجب إضافة **9.54** مللتر من محلول **KSCN** ذي تركيز . احسب النسبة المئوية للكلوريد .

20 – في حالة المحلول الذي تم تحضيره في التمرين **(18)** . محلول حجمه **200** مللتر يتطلب إضافة **21.62** مللتر من محلول نترات الفضة ذي تركيز **0.0943 N** بطريقة لا تستوجب محلول صوري . احسب النسبة المئوية للكلوريد .