الباب السادس عشر

العيارية بمقياس فرق الجهد

الجهد لأنظمة الأكسدة – الإختزال الإنعكاسية تتفاعل تبعاً للمعادلة الإتزانية الآتية :

$$Ox + ne \rightleftharpoons Red \qquad -1$$

والتى يمكن حسابه بإستخدام معادلة نيرنست :-

$$E = E^{o} + \frac{0.059}{n} \text{Log} \frac{Ox}{Red} \qquad -2$$

حيث الرموز (Ox) ، (Red) – تشير لتركيزات العناصر الموجودة المؤكسدة والمختزلة على التوالى ويعبر عنها بالمول كل لتر E^{o}- الجهد القياسى عند وحدة التركيز، n- عدد الإلكترونات المتبادلة بين العناصر داخل الخلية. والمقدار 0.059 يمثل مقدار متغير لدرجة $25^{O}C$ لو الجهد قيس بالفولت. فى أنظمة الأكسدة – الإختزال حيث كل العناصر تشكل 1:1 متراكب مواد مع تكوين مركب – متراكب (Y). وأن ثابت الإستقرار للمتراكبات تعطى بهذه العلاقة :

$$K_{Ox} = \frac{[O\,x\,Y]}{[Ox][Y]} \qquad -3$$

$$K_{red} = \frac{[Red\,Y]}{[Red][Y]} \qquad -4$$

بالنسبة لمخلوط مع التركيزات لكل من Ox ، Red- الجهد E يمكن حسابه تبعاً للمعادلة (2). لو تضاف مادة المتراكب المتكونة، فالجهد يتغير والجهد الجديد للمتراكب المزدوج E_e يمكن إيجاده بواسطة [Ox] و [Red] من المعادلة (3، 4) ثم بالإستبدال للمعادلة (2) : والناتج يكون :

$$K_C = E^{o} + \frac{0.059}{2} \text{Log} \frac{[O\,Y].K_{red}}{[Red\,Y]K_{OX}} \qquad -5$$

لو ثابت الإستقرار عال جداً لكل من عناصر الأكسدة والإختزال، فإن ثابت التفكك للمتراكب فى هذه الحالة يمكن إهماله.

إذاً التقريب الأولى $[O_X] = [O_XY]$ وكذلك $[Red] = [Red\,Y]$

والمعادلة (5) تصبح:

$$K_e = E^o + \frac{0.059}{n} \text{ Log } \frac{Ox}{Red} \cdot \frac{K_{red}}{K_{OX}} \qquad -6$$

ولو فرضنا أن كلاً من (O_XY) ، (Red Y) بالوحدة، والجهد القياسى للمتراكب المزدوج يعطى بهذه العلاقة:

$$K_e^o = E^o + \frac{0.059}{n} \text{ Log } \frac{K_{red}}{K_{OX}} \qquad -7$$

قارن بين E^o ، E_e – بسهولة نرى أن الفرق بينهما يزداد معا لزيادة فى الفرق فى القيمة لثوابت الإستقرار.

تجربة : قياس فرق الجهد للحديد :

الكواشف : 0.01 مولار حديد (III)، 0.01 مولار إديتا محلول قياسى 20% محلول خلات الأمونيوم، محلول أمونيومى مخفف، محلول مخفف من حمض الأيدروكلوريك، ورق دليل رقم أيدروجينى.

الأدوات : أى نوع من أجهزة مقياس فرق الجهد، أو إليكترونى، جهاز رقم أيدروجينى (pH). مزود بتدريج مللى فولت يمكن أن يستخدم، وللوصف التفصيلى لعملية إجراء العملية وتركيب الأجهزة يجب أن يكون وجود كتاب لهذه العملية.

سلك بلاتينى أملس يساعد على أنه يعمل كقطب كما يوجد قطب كلوميل (كإليكترود مرجعى) – كل هذا يجب أن يزود مباشرة مع المحلول أو متصل عن طريق القنطرة الملحية لنوع الخلية. ولتقرأ جيداً طريقة التركيب وطريقة العمل بعناية ثم نضبط أو نختبر كل التوصيلات قبل فتح وغلق الدائرة على التركيب.

طريقة العملى : ضع 20 مل (بالضبط) من محلول الحديديك فى كأس 400 مل– خفف إلى 150 مل، أضف محلول خلات الأمونيوم، ثم أضبط الرقم الأيدروجينى من 4 إلى 5 بإتخاذ محلول أمونيومى أو حمض هيدروكلوريك. إختبر المحلول بواسطة الدليل الورقى. إغمس

الأقطاب والمقلب ثم صل التوصيلات المطلوبة، أضف كمية إديتا بكمية صغيرة وعند الوصول إلى حالة الإتزان، سجل الجهد وكذلك مللى لتر من الإديتا بعد كل إضافة. واصل عملية الإضافة حتى القدر المعلوم فى الجهد ثم إعمل إضافة نقاط أخرى ما فوق نقطة النهاية.

الحسابات : إرسم: يرسم علاقة كمية الإديتا على المحور السينى مقابل مللى فولت (تقسيمات التدريج) الإحداثى الرأسى. إرسم المنحنى ثم ضع نقطة النهاية، فلو أن إضافة الإديتا تكون قبل وبعد نقطة النهاية فسوف تؤثر فى تساوى ا لخطوات، الرسم ربما يكون ليس ضرورياً وكمية المللى لتر عيارية المقابلة لنقطة النهاية يمكن حسبتها :

1 مل 0.01 مولار إديتا ≡ 0.5585 ملليجرام حديد

تحذير: عملية العيارية يمكن إجراءؤها خلال مدى رقم إيدروجينى 2- 3 . فعند pH أقل فيكون الإتزان يأتى ببطء. وفى المقابل عند رقم أيدروجينى 5، عملياً يجب عمل ضبط الجهد، وعند رقم أيدروجينى عال، الحديد يمكن أن يتحلل على الرغم تأثير إضافة الخلات المثبتة، ولهذا عملياً من المناسب التخفيف ومن الأفضل لا تسخن المحلول وخذ الحذر فى أن تكون العيارية فى الحال لتجنب التحلل.

الرقم الإيدروجينى أعلى من الرقم أو المدى لا يؤثر فى دقة العيارية. وبالطبع معدل الوصول إلى حالة الاتزان، وعند رقم أيدروجينى 4- 5 نقطة النهاية (التحول) عند 20- 30 مللى فولت. ولو أن كمية الحديد فى عملية العيارية غير معلومة، فتكون الإضافة بالطبع تكون صغيرة وتعتبر مملة.

تجربة : مقياس الجهد للنحاس :

النظرية : من المعلوم أن النحاس (I) – إديتا يعتبر أقل ثباتاً من متراكب النحاس (II)- إديتا. ومحلول النحاس (II) يحتوى على كميات ضئيلة من النحاس (I).

لهذا الأساس النظرى لعملية العيارية للنحاس تكون بالضبط هى نفسها مثلما أجريت فى حالة الحديد.

الكواشف :0.01 مولار محلول نحاس ، 0.01 مولار إديتا محلول قياسى، محلول منظم 10.

الأدوات : كما ذكر سابقاً فى حالة الحديد..

الطريقة : ضع 10 مل من محلول النحاس (بالضبط بإستخدام ماصة معلومة الحجم) فى 400 مل – كأس محلول منظم 10 ثم خفف إلى 100 مل. إغمس الأقطاب ثم قلب. أوصل التوصيلات المطلوبة لعمل الأجهزة ثم عاير محلول الإديتا.

الحسابات : 1 مل 0.01 مولار إديتا ≡ 0.6354 ملليجرام نحاس

تجربة : تعيين البزموت بطريقة مقياس فرق الجهد، الرصاص، النيكل، الألومونيوم بإستخدام المعايرة – الخلفية بواسطة الحديد :

النظرية : الطريقة المباشرة فى العيارية تعتبر ممكنة فقط للمعدن الذى يمتلك صفة الأكسدة والإختزال (فى حالة إزدواجية) كما هو موضح فى التجارب السابقة، ولها علاقة مميزة كافية للفرق فى ثباتية متراكب الإديتا للعناصر المؤكسدة والمختزلة، على أى حال عناصر عديدة يمكن تحديدها بطريقة العيارية الخلفية بإستخدام الحديد (III) القياسى. كسر منحنى الفولت خلال عملية العيارية – الخلف تكون فى الإتجاه المعاكس لتلك التى فى الإتجاه المباشر للعيارية، لكن الأساس النظرى للعملية تعتبر بالضبط نفسها هى العملية: نقطة النهاية يمكن وضعها بيانياً.

الكواشف : كما ذكر فى التجارب السابقة.

الطريقة : ضع 10 مل (بالضبط) لمحلول أيون المعدن فى كأس 400 مل. أضف بالضبط كمية معلومة من الإديتا، ولهذا تكون أكبر من فوق المحلول. ولتكن القراءة الحجمية (A). خفف بالماء 100 مل بعد

الإضافة ضع محلول خلات الأمونيوم. إضبط الرقم الأيدروجينى من 4-5 بالأمونيا أو حمض الأيدروكلوريك بإستخدام ورق الدليل، إغمس المقلب والقطب. أوصل التوصيلات اللازمة ثم عاير بواسطة الحديد القياسى. ثم أضف بكمية أكبر عند نقطة النهاية. قس محلول الحديد بواسطة العيارية من 20 مل كما فى التجربة لقياس الحديد (III). متوسط العيارتين كأساس الحسابات.

الحسابات : ضع نقطة النهاية فى المعايرة للحديد (III) ثم عين المعدن طبقاً للتجربة الأولى.

مولارية الحديد (III) كما يلى :

$$\text{مولارية الحديد} = \frac{\text{مل إديتا} \times 0.01}{\text{مل حديد (III)}}$$

المحتوى المعدنى قد يعين لو (B)- مل الحديد (III) المستغلة للعيارية – الخلفية لكمية الإديتا الزيادة.

مللجرام معدن = A.W × (مولارية الحديد × B – 0.1 × A)

حيث (AW) – الوزن الذرى للمعدن

Bi = 209.00 , Pb = 207.19, Ni = 58.71 and Al = 26.98

ملاحظة : لو الألومنيوم يعين بعد الإضافة للإديتا وضبط الرقم الأيدروجينى، فيجب غليان المحلول لمدة دقيقتين، هذه التوصية للتأكد من تكملة التراكب. العيارية : تجرى عند درجة حرارة الغرفة، هذه التجارب السابقة يمكن إجراؤها بدون تداخل، فى وجود كمية كبيرة للعناصر القلوية. عملياً الطريقة يمكن تطبيقها لتحديد مجموع الحديد والألومومنيوم.

*** *** ***