

الباب الثاني

الفصل السابع

طرق التحليل التقليدية



الفصل السابع

طرق التحليل التقليدية

1-7 تفاعلات المقياس أو المعايرة:

هي التفاعلات التي يتم فيها تعيين تركيز مادة ما عن طريق تفاعلها بحجم معين من محلول قياسي. ويجب أن يكون التفاعل بين المادتين تاماً ومعروف النسب، بحيث نستطيع معرفة نقطة التكافؤ لهذا التفاعل، وهي النقطة التي تتحد مولات معينة من المادة مع ما يكافئها من المادة القياسية، أو بمعنى آخر يمكننا كتابة معادلة موزونة لهذا التفاعل. وهناك شرط آخر لهذا النوع من التحليل، وهو أن يتم التعرف على نقطة النهاية لهذا التفاعل (End-point)، ونقطة النهاية هذه يمكن معرفتها إما باستخدام دليل مناسب (Indicator) يتغير لونه حال الوصول إلى هذه النقطة أو بزوال هذا اللون أو بظهور لون آخر أو بظهور راسب. كما أننا باستخدام الطرق الجهدية نستطيع تسجيل تغير جهد القطب الدليل الذي يعتمد عادة على تركيز المادة المراد تحليلها، فإذا ما أضيفت أحجاماً متتالية من المحلول القياسي، فإن جهد هذا القطب يتغير، ونعرف نقطة النهاية في هذه الحالة برسم العلاقة بين جهد القطب وحجم المحلول القياسي المضاف، ومن النقطة التي يتغير عندها اتجاه المنحنى الناتج نستطيع أن نحدد حجم المحلول القياسي اللازم للوصول إلى نقطة النهاية، كما سنرى عند استعراض الطرق الجهدية إن شاء الله.

2-7 المقاييسات (Titrants):

يتم اختيار المادة المقياس بناء على تفاعلها مع المادة المراد تحليلها (analyte)، وكما أسلفنا فيجب أن يكون التفاعل بين المادتين كاملاً، وكمياً (Quantitative)، وأن يكون سريعاً، بالإضافة إلى ذلك فيجب أن يكون المحلول القياسي المستخدم ثابت التركيز ولا يتفكك بفعل الضوء أو الحرارة العادية. ويتم

تحضير المحلول القياسي بإذابة وزن دقيق في حجم معين أو بمقايضة هذا المحلول بمحلول آخر قياسي معروف التركيز.

3-7 تعيين نقطة النهاية:

يعتمد تعيين نقطة النهاية على خصائص عملية المقايضة من حيث تغير بعض الصفات الناجمة عن تغير تركيز كل من المادة المراد تحليلها والمادة المقايضة بعد كل إضافة، وهذه التغيرات تعتمد أيضاً على التراكيز الأولية لكل من المواد الداخلة في التفاعل. ففي حالة التراكيز المخففة جداً تكون التغيرات المصاحبة غير واضحة، ولا تحدث بالسرعة المطلوبة لتساعد على تعيين نقطة النهاية، وتوجد هناك طريقتان مشهورتان تستخدمان في تعيين نقطة النهاية وهما رسم منحنى عملية المقايضة، والطريقة الثانية تسمى بالطريقة البصرية، حيث تعتمد على مشاهدة تغير لون أو اختفاء لون أو ظهور لون أو تكون رواسب في أثناء عملية المقايضة.

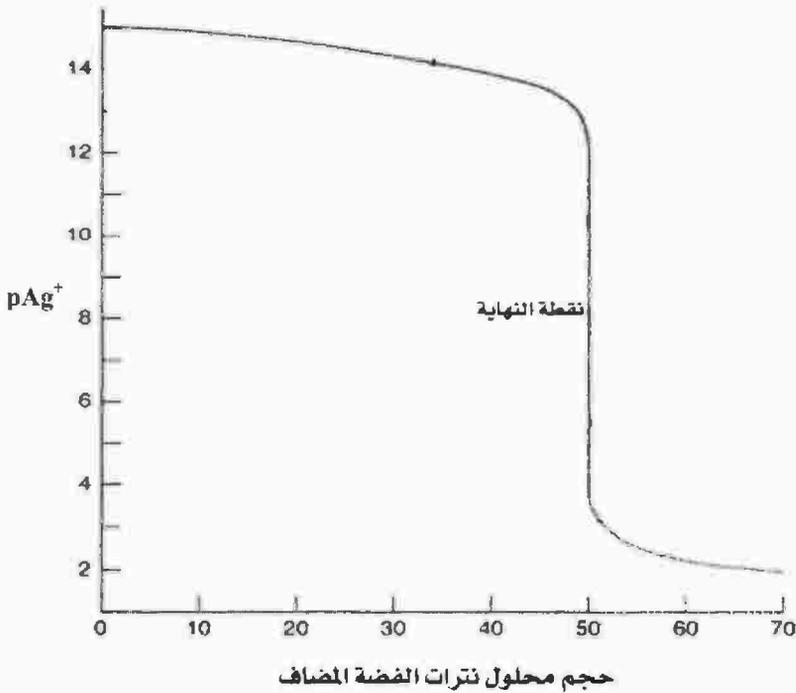
4-7 طريقة رسم منحنى المعايرة (Titration curve):

تعتمد هذه الطريقة على التغير في تركيز المادة المقاسة (Analyte) بعد كل إضافة من المادة المقايضة (Titrant)، وكما هو معلوم فإن التغيرات في تركيز المادة المقاسة في بدء العملية ونهايتها تكون قليلة، ولكن عند الاقتراب من نقطة النهاية فإن هذه التغيرات تزداد بشكل ملحوظ، مما يساعد على تحديد نقطة النهاية، ويبلغ التغير في التركيز أقصى قيمة له عند نقطة التكافؤ، وهي النقطة التي عندها يكون عدد مولات المادة المقاسة مكافئاً تماماً لعدد مولات المادة المقايضة وعندها يكون التفاعل قد انتهى (Completed).

وحيث إن التراكيز تتغير في مدى واسع وعند رسم تركيز المادة المقاسة مقابل الحجم المضاف من المادة المقايضة (Titrant)، فإننا لن نحصل على نقطة النهاية بشكل واضح، حيث إن التغير في التركيز عند نقطة النهاية لن يكون واضحاً. ولكن إذا ما تم رسم $pA = -\log [A]$ حيث A تدل على المادة المقاسة (Analyte)

مقابل الحجم المضاف من المادة المقايسة (Titrant) فسينتج منحنى معايرة يمكن منه بسهولة تحديد نقطة النهاية. فنقطة النهاية هي النقطة التي عندها يغير المنحنى اتجاهه. وبعد تحديد هذه النقطة ينزل منها عمود على المحور السيني لتحديد حجم المادة المقايسة. ومن العلاقة $V_1C_1 = V_2C_2$ حيث V_1 تمثل حجم المادة المقايسة، C_1 تركيز هذه المادة، V_2 يمثل حجم المادة المقاسة المأخوذ، C_2 هي عبارة عن تركيز المادة في العينة المجهولة. هذا ويجب استخدام المعادلة الموزونة وأخذ المعاملات الناتجة واستخدامها في العلاقة السابقة ليكون عدد المولات من المادة المقاسة مكافئاً لعدد المولات من المادة المقايسة اللازمة لإنهاء التفاعل.

والشكل التالي يبين منحنى معايرة محلول الأيوديد مع محلول نترات الفضة وكيف يمكن معرفة نقطة النهاية من هذا المنحنى.



شكل 1-7 تحديد نقطة النهاية برسم pA مع حجم المحلول المضاف

5-7 تعيين نقطة النهاية بصرياً (Visual end point):

يمكن تعيين نقطة النهاية في العديد من عمليات المقايسة عن طريق ملاحظة التغير في المحلول، وعادة ما يكون التغير في لون المحلول، ويحدث هذا التغير نتيجة للتغير المفاجئ والملاحظ في تراكيز كل من المادة المقاسة والمادة المقايسة، التي عبرنا عنها كما سبق بالدالة $pA = -\log A$ أو $pT = -\log T$ ، وهناك ثلاثة طرق يتغير فيها اللون عند الاقتراب من نقطة النهاية.

والمواد التي يتغير لونها وتستخدم لمعرفة نقطة النهاية تسمى بالكواشف (Indicators):

1. مواد معايرة ملونة أو مواد مقاسة ملونة:

فمثلاً محلول برمنجنات البوتاسيوم يكون ذا لون أزرق غامق، ويستعمل كمادة معايرة في العديد من تفاعلات الأكسدة والاختزال. وعند إضافة محلول المادة المقاسة مثل محلول أيونات الحديد الثنائي Fe^{2+} فإن اللون يختفي بعد كل إضافة. ولكن عند الاقتراب من نقطة النهاية سيبدأ اللون الأزرق في الظهور، ولا بد من رج الدورق لاختفائه. وعند الوصول إلى نقطة النهاية نجد أن اللون الأزرق يبقى ولا يزول بعد رج الدورق. وفي حالة كون المادة المقاسة ذات لون فإن هذا اللون سيختفي عند الوصول إلى نقطة النهاية، وهذا النوع من المواد محدود في بعض المركبات.

2. استخدام الكواشف (Indicators):

عندما تكون كل من محاليل المواد المعايرة والمواد المقاسة عديمة اللون، ففي هذه الحالة تضاف كميات من محاليل بعض المواد التي يتغير لونها عند الوصول إلى نقطة النهاية. وهذه المواد ستتفاعل مع المادة المقاسة أو المادة المعايرة لتعطي لوناً معيناً. وعند الوصول إلى نقطة النهاية يحدث تغير في هذا اللون. فمثلاً عند معايرة أيون الكلوريد بنترات الفضة يضاف أيون الكرومات ككاشف. ففي البداية

تتفاعل أيونات الفضة مع الكلوريد لتكون راسباً أبيض. وعند تفاعل كل الكلوريد فإن أيون الفضة يتفاعل مع أيونات الكرومات، ويظهر لون أحمر برتقالي هو لون كرومات الفضة Ag_2CrO_4 ، وهذا اللون يدل على نقطة النهاية.

3. كواشف تعتمد على الاتزان (Equilibrium-dependent compounds):

وهذا النوع من الكواشف يتميز بخاصيتين أساسيتين هما:

أ. يوجد الكاشف في شكلين يتبع كل شكل حالة اتزان.

ب. لكل شكل لون مميز لحالة الاتزان التي يوجد فيها.

ويعتمد كل شكل من الكواشف في حالة الاتزان إما على تركيز المادة المقاسة، أو تركيز المادة المعايرة، ومن ثم يظهر اللون المصاحب لكل شكل حسب حالة الاتزان السائدة، وحتى يظهر اللون يجب أن يصبح التغير في التركيز بين الشكل السائد والشكل الآخر بمقدار مائة ضعف أو بمقدار ضعفين في حالة استخدام pA. أما إذا كان ظهور اللون بشكل تدريجي فسيكون من الصعب تعيين نقطة النهاية بهذا النوع من الكواشف.

6-7 تأثير التخفيف (Dilution effect):

إن التخفيف الناتج من إضافة المادة المقاسة يؤثر في تغير التركيز. فبدل أن يكون هذا التغير بشكل مفاجئ يصبح تدريجياً نتيجة التخفيف، ومن ثم فإن التغير في التركيز أو الإشارة التي يتم قياسها لن تكون خطية.

على أي حال، يمكن تصحيح الإشارة نتيجة التخفيف وفق العلاقة التالية:

$$\text{الإشارة المصححة} = \text{الإشارة المقروءة} \times \frac{(\text{الحجم الأصلي} + \text{الحجم المضاف})}{\text{الحجم الأصلي}}$$

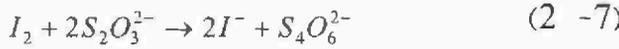
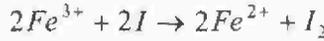
الحجم الأصلي

$$S_{\text{corrected}} = S_{\text{measured}} \times [(V_{\text{original}} + V_{\text{added}})] / V_{\text{original}} \quad (1-7)$$

7-7 المقايسة الغير مباشرة:

هناك نوع آخر من المقايسة حيث يتم فيه استبدال المادة المقاسة بكمية مكافئة من مادة أخرى يمكن مقايستها بطريقة مباشرة، ومن معرفة عدد المولات لهذه المادة البديلة يمكن معرفة عدد مولات المادة الأصلية المراد تحليلها، ومن ثم معرفة تركيز هذه المادة.

مثال: إذا أردنا معرفة تركيز أيون الحديد Fe^{3+} في عينة، فإننا نأخذ عينة معلومة الحجم من هذا المحلول ونضيف إليها زيادة (excess) من أيوديد البوتاسيوم، ثم تتم مقايسة اليود الناتج من هذا التفاعل باستخدام محلول قياسي من ثيوسلفات الصوديوم Sodium thiosulphate

**8-7 المقايسة المعادة (Back-Titration):**

في هذا النوع من المقايسة يضاف متفاعل reagent بكمية زائدة، حيث يتفاعل جزء من هذه المادة مع العينة المقاسة analyte، والكمية الزائدة تعاد مقايستها، وكمثال على ذلك تعيين أيون الكلوريد، حيث يؤخذ حجم معلوم من هذا المحلول ثم تضاف إليه كمية زائدة من نترات الفضة، والكمية الزائدة من نترات الفضة تعاد مقايستها باستخدام ثيوسيانات البوتاسيوم، ويكون التفاعل كالآتي:



9-7 تصنيف طرق التحليل التقليدية :

إن التفاعلات الكيميائية يمكن تقسيمها إلى قسمين رئيسين هما:

1. تفاعلات الاندماج الأيوني (ion-combinations):

وهذه تنفرع إلى ثلاثة أنواع، حيث يمثل كل نوع طريقة من طرق المعايرة الحجمية التالية:

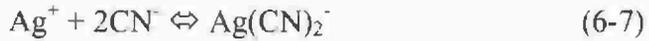
أ. تفاعلات الأحماض والقواعد



ب. تفاعلات الترسيب (precipitation reactions):

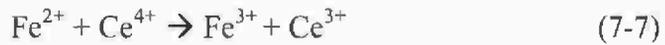


ج. تفاعلات تكون المعقدات (complexation reactions):



2. تفاعلات الأكسدة والاختزال:

وهذه تتضمن الانتقال الإلكتروني من العامل المختزل إلى العامل المؤكسد، فمثلاً في التفاعل الآتي:



حيث يُعدُّ أيون السيريوم Ce^{4+} عاملاً مؤكسداً إذ ينتقل الإلكترون من أيون الحديد الثنائي Fe^{2+} ، الذي يُعدُّ عاملاً مختزلاً.

10-7 المواد القياسية :

تعتمد الطرق الحجمية على المحاليل القياسية، ويعرف المحلول القياسي بأنه ذلك المحلول المعلوم التركيز. لذا لا بد من العناية الفائقة سواء في أثناء الوزن أو من حيث نظافة الأوعية الزجاجية التي تحضر فيها المحاليل القياسية، إذ إن نتائج التحليل تعتمد على المعرفة التامة بتركيز المحلول القياسي.

ويتم تحضير المحلول القياسي عادة بإذابة وزن معين من مادة قياسية أولية في الدورق الحجمي. وحتى تكون المادة قياسية أولية يجب أن تتوافر فيها الشروط التالية:

1. يجب أن تكون درجة نقاوتها 99.99%.
2. ألا تتفكك عند التجفيف ولا تتأثر بالهواء الجوي.
3. يفضل أن يكون وزنها الجزيئي كبيراً لتقليل الخطأ عند الوزن.
4. أن تكون قابلة للذوبان في العديد من المذيبات.
5. أن تتفاعل بسرعة، وأن يكون التفاعل كيمياً (Stoichiometric).

وكأمثلة على المواد القياسية الأولية كربونات الصوديوم ورباعي بورات الصوديوم، وهذه تُعدُّ مواد قاعدية، أما المواد القياسية الأولية الحمضية فهناك حمض الأوكساليك (Oxalic acid)، حامض البنزويك (Benzoic acid)، وفثالات البوتاسيوم الهيدروجينية (Potassium Hydrogen Phthalate).

وفي حالة عدم توافر مادة قياسية أولية يتم استخدام مادة قياسية ثانوية (Secondary standard)، وتتم معرفة التركيز الدقيق لمحلول هذه المادة بإجراء عملية التقييس (Standardization). فعلى سبيل المثال، يمكن تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم وهذا المحلول لا يُعدُّ قياسيًّا إلا أنه بالإمكان مقايسة هذا المحلول بمحلول قياسي أولي من النوع الحمضي مثل محلول فثالات البوتاسيوم الهيدروجينية.

11-7 تحضير المحاليل القياسية:

تُعدُّ عملية تحضير المحاليل القياسية من أهم الخطوات في عملية التحليل الحجمي، وإن أي خطأ في تركيز هذا المحلول سيؤثر في النتيجة النهائية لعملية

التحليل، وتتم عملية تحضير المحلول القياسي بحساب الوزن المطلوب من المادة القياسية الأولية وذلك باستخدام المعادلة التالية:

$$\text{الوزن} = (\text{المولارية} \times \text{الوزن الجزيئي} \times \text{الحجم}) / 1000$$

مثال: حضر محلولاً من فتالات البوتاسيوم الهيدروجينية $\text{KH}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ بتركيز 0.1 M في دورق حجمي سعته 5000.0 مللتر.

$$\text{الحل: الوزن الجزيئي} = 5.0395 + 63.9976 + 96.088 + 39.102 =$$

$$= 204.227 \text{ غرام/مول KHP}$$

$$\text{وزن KHP المطلوب} = 1000 / 500 \times 204.227 \times 0.1 =$$

$$= 10.21136 \text{ غرام}$$

من الصعب جداً أن نأخذ هذه الكمية بالوزن المباشر، لهذا نستخدم طريقة الفرق في الوزن، حيث نقوم بتطهير وتجفيف قارورة الوزن ثم نضعها على الميزان، فإما أن نجعل الميزان على الصفر أو نأخذ وزن هذه القارورة ثم نضيف كمية قريبة من الوزن الذي حسبناه حسب الطريقة أعلاه، ولنفرض أن كمية المادة التي نزلت في قارورة الوزن كانت 10.10963 جرامات فنأخذ هذه الكمية وننقلها إلى الدورق الحجمي ثم نذيبها ونخفف إلى العلامة بالماء، وهنا لا بد من حساب تركيز هذا المحلول كما يلي:

$$10.10963 = (500 \times 204.227 \times M) / 1000$$

$$\text{ونحسب } M = 500 \times 204.227 / 10.10963 \times 1000 =$$

$$= 0.0990 \text{ مولار}$$

وهذه المولارية هي التي سنستخدمها في الحسابات بعد إجراء عمليات التحليل الحجمي.

12-7 معايرة الأحماض والقواعد:

هذا النوع من المعايرات يسمى عادة معايرات التعادل، حيث يتفاعل الحمض مع القاعدة في وسط مائي. وعند الوصول إلى نقطة النهاية فإن عدد مولات الحمض تكون قد تفاعلت مع ما يلزمها من مولات القاعدة، ويكون الناتج عادة ملح وماء حسب المعادلة التالية:



ويتطلب تفاعل الحمض مع القاعدة معرفة الاتزان الأيوني الذي يحصل عادة عند تفكك الماء على النحو التالي:



ويمكن كتابة ثابت الاتزان لهذا التفاعل على النحو التالي:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (10-7)$$

وحيث إن تركيز الماء يُعدُّ ثابتاً لا يتغير في المحاليل القليلة التركيز، ويُعدُّ مساوياً لتركيزه في الماء المقطر فقط، ويمكن حساب تركيز لتر من الماء من القانون التالي:

من المولية = عدد المولات / الحجم باللتر

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{الوزن}}{\text{الوزن الجزيئي}} = \frac{1000 \text{ غم}}{18} = 55.5 \text{ مول/لتر}$$

لذا يتم دمج هذا التركيز في معادلة الاتزان السابقة،

$$K[\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (11-7)$$

ويسمى الثابت K_w ثابت تفكك الماء (Dissociation constant) وعند درجة

25°م فإن:

$$K_w = 1.0 \times 10^{-14} \quad (12-7)$$

وفي الماء النقي وعند درجة حرارة 25°م فإن:

تركيز أيون الهيدرونيوم = تركيز أيون الهيدروكسيد = 1.0×10^{-7} مولار

13-7 نظريات الأحماض والقواعد:

لقد تم اقتراح العديد من النظريات لتوضح خصائص كل من الأحماض والقواعد، ومن هذه النظريات:

1. نظرية أرهينيوس Arrhenius :

عرف أرهينيوس الحمض بأنه المادة التي تتأين كلياً أو جزئياً في الماء، وتزيد من تركيز أيون الهيدروجين. فعلى سبيل المثال HCl يتأين كلياً في الماء:



ولهذا يُعدُّ حمض الهيدروكلوريك حمضاً قوياً، بينما الحمض الضعيف HA يتأين جزئياً.



ونشاهد في هذا التفاعل وجود الاتزان الكيميائي، وتُعدُّ الأحماض العضوية في الغالب أحماضاً ضعيفة.

أما القاعدة حسب تعريف أرهينيوس فإنها المادة التي تتأين كلياً أو جزئياً في الماء، وتزيد من تركيز أيون الهيدروكسيد. فمثلاً هيدروكسيد الصوديوم يُعدُّ قاعدة قوية؛ لأنه يتأين كلياً، أما هيدروكسيد الأمونيوم فيكون تأينه جزئياً ولذا يُعدُّ قاعدة ضعيفة.

2. نظرية برونستد - لوري:

تُعدُّ هذه النظرية ملائمة في حالة المذيبات المتأينة (Ionizable solvents) مثل الماء. لكنها لا تصلح في المذيبات غير المتأينة مثل البنزين والدايوكسان. وحسب

هذه النظرية فإن المادة التي تعطي أيون الهيدروجين (Proton donor) (بروتون H^+) تُعدُّ حامضاً، في حين أن القاعدة تُعدُّ المادة المستقبلة للبروتون (Proton acceptor).



وهذه المعادلة تشير إلى نصف التفاعل ويسمى الحامض والقاعدة في معادلة نصف التفاعل بالزوج المقترن (conjugate pairs) ففي نصف التفاعل



يسمى أيون الخلات بقاعدة الحمض المقترنة (Conjugate base) لحمض الخليك وكذلك في الأمونيا:



فإن أيون الأمونيوم يسمى الحمض المقترن للأمونيا، إذ إنه حسب نظرية برونستد - لوري فهذه المادة لن تظهر الخصائص الحمضية إلا إذا وجدت قاعدة لتستقبل البروتون.

وكذلك فإن القاعدة أيضاً لن تظهر صفاتها إلا إذا وجدت المادة التي تعطيها البروتون.

3. نظرية ليويس (Lewis Theory):

لقد قدم ليويس النظرية الإلكترونية للأحماض والقواعد، فحسب هذه النظرية فإن الحمض هو المادة التي تستقبل زوجاً من الإلكترونات (Electron acceptor). والقاعدة هي المادة التي تعطي زوجاً من الإلكترونات (Electron donor) ففي التفاعل الآتي:



يستقبل أيون الهيدروجين زوجاً من الإلكترونات فيُعدُّ بذلك حمضاً، في حين أن الأمونيا تعطي زوجاً من الإلكترونات فتكون قاعدة.

وكمثال على تفاعل الحامض مع القاعدة حسب نظرية ليوس هو تفاعل الأمونيا (قاعدة) مع فلوريد البورون (حامض).



14-7 اتزان الأحماض والقواعد في الماء:

عند إضافة الحمض أو القاعدة إلى الماء فإن كلا منهما يذوب في الماء، فإذا كان الحمض قوياً فإنه سيتأين، ويكون هذا التأين معتمداً على قوة الحمض، فحمض الهيدروكلوريك مثلاً هو حمض قوي فيكون تأينه كلياً.



في حين أن قاعدة مثل الأمونيا تُعدُّ ضعيفة فيكون تأينها جزئياً حسب التفاعل

التالي:



وهنا نلاحظ أن هذا النظام فيه اتزان، ونستطيع أن نكتب ثابت الاتزان:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (21-7)$$

حيث إننا نستخدم التراكيز الموجودة عند حالة الاتزان، فمثلاً تركيز الأمونيا عند الاتزان يكون أقل من تركيزها عند بدء التفاعل، وذلك لأن جزءاً من الأمونيا تفاعل مع الماء، وعند الوصول لحالة الاتزان يكون التركيز أقل منه في بداية التفاعل.

15-7 مقياس درجة الحموضة pH-Scale :

عرفنا أن قيمة ثابت التفكك للماء:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (22-7)$$

وعلى هذا الأساس فإن تركيز كل من أيون الهيدروجين أو أيون الهيدروكسيد يمكن أن يتغير من 1.0 مولار أو أكثر إلى 1×10^{-14} مولار.

ومن الصعب رسم منحنى بين تركيز أيون الهيدروجين أو الهيدروكسيد وأي متغير آخر، إذ إن التغيير في تركيز أيون الهيدروجين مثلاً يأخذ المدى من 1.0×10^{-1} إلى 1.0×10^{-13} مولار، وهذا المدى في تغيير التركيز لأيون الهيدروجين أو الهيدروكسيد يكون شائعاً في عمليات المعايرة، لذا وجد من الأفضل استخدام مقياس pH حيث:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad (23-7)$$

من ثابت تفكك الماء

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \quad (24-7)$$

إذا أخذنا لوغاريتم الطرفين ثم ضربنا المعادلة بالسالب:

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

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (25-7)$$

وحسب هذا المقياس فإن درجة الحموضة pH تتغير من الصفر عندما يكون $[\text{H}^+] = 1.0$ مولار إلى 14، وذلك عندما يكون المحلول قاعدياً لدرجة أن تركيز أيون الهيدروجين $= 1.0 \times 10^{-14}$.

وهذا المقياس لدرجة الحموضة من 0-14 خاص فقط بالمحاليل المائية، ولا نستطيع قياس درجة الحموضة إذا استخدمنا مذيبات غير الماء أو خليطاً من الماء ومذيبات أخرى.

مثال: احسب pH، pOH لمحلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 5.0×10^{-2} M

$$\text{الحل: } [\text{OH}^-] = 5.0 \times 10^{-2}$$

$$\text{pOH} = -\log(5.0 \times 10^{-2}) = 2 - \log 5.0 = 2 - 0.70 = 1.3$$

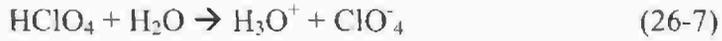
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} + 1.3 = 14$$

$$\text{pH} = 12.7$$

16-7 قوة الأحماض والقواعد (The strength of acids and bases):

حسب نظرية برونستد - لوري فإن قوة الحمض يمكن معرفتها من قدرة الحمض على إعطاء البروتونات (أيون الهيدروجين)، وحتى يتسنى للحمض إعطاء البروتونات فلا بد من وجود مستقبل لها كالماء، وهو يُعدُّ قاعدة. وسبق أن ذكرنا أن الحمض القوي يعطي بروتوناته بالكلية إلى الماء ويكون التأين كاملاً (complete ionization)، وذلك مثل حمض البيركلوريك (HClO_4) الذي يُعدُّ أقوى الأحماض.



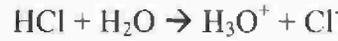
وكذلك حمض الهيدروكلوريك HCl وحمض النتريك HNO_3 وحمض الكبريتيك H_2SO_4 كلها تُعدُّ أحماضاً قوية في الماء، وكلها تتأين كلياً لذا لا يمكن التفريق بينها في الوسط المائي. وكذلك القواعد مثل هيدروكسيد الصوديوم NaOH وهيدروكسيد الكالسيوم Ca(OH)_2 فهي تتأين كلياً في الماء.

ونظراً للتأين الكامل للأحماض القوية والقواعد القوية في الماء فإن تركيز كل من أيوني الهيدروجين والهيدروكسيد يكون مساوياً لتركيز الحامض أو القاعدة.

مثال 1: احسب درجة الحموضة لمحلول من حامض الهيدروكلوريك تركيزه

0.1 مولار؟

الحل: حيث إن حمض الهيدروكلوريك من الأحماض القوية فإنه سيتأين كلياً في الماء.

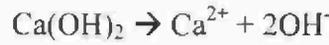


أي أن تركيز أيون الهيدرونيوم = 0.1 مولار

$$\text{pH} = -\log 0.1 = 1$$

مثال 2: احسب درجة الحموضة لمحلول هيدروكسيد الكالسيوم الذي تركيزه 0.05 مولار؟

الحل: هيدروكسيد الكالسيوم يُعدُّ قاعدة قوية



$$0.05 \rightarrow 0.05 + 2 \times 0.05$$

نلاحظ أن مول من هيدروكسيد الكالسيوم يعطي 2 مول من أيون الهيدروكسيد.

$$[\text{OH}^-] = 2 \times 0.05 = 0.1$$

$$\text{pOH} = -\log 0.1 = 1$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 13$$

17-7 الأحماض والقواعد الضعيفة:

لقد رأينا في المقدمة أن هذا النوع من الأحماض والقواعد لن يتأين كلياً عند إذابته في الماء، حيث إن جزءاً معيناً يتأين أما الباقي فيكون على هيئة جزيئات، لذا تعطي محاليل هذه الأنواع حالات من الاتزان، ويمكن كتابة ثابت التفكك لكل من هذه المواد كما يمكن تعيين هذا الثابت.

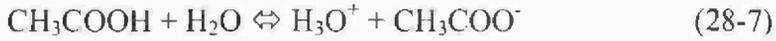
ومن الجدير ذكره هنا أن المحاليل المنظمة لدرجة الحموضة تعتمد في تحضيرها على هذا النوع من المواد مع أملاحها.

فلو قمنا بتحضير محلول تركيزه 0.1 مولار من حمض الخليك في الماء، فإنه بمجرد التخفيف بالماء يبدأ هذا الحمض بالتفكك، ويمكن التعبير عن تركيز الأيونات والجزيئات كما يلي:

قبل إضافة الماء فإن المكونات تكون كالتالي:



وبعد إضافة الماء يبدأ الحمض بالتفكك إلى أن يصل إلى حالة الاتزان التي يمكن التعبير عنها كالتالي:



نلاحظ هنا أن:

$$X = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (29-7)$$

لأن كل جزيء من الحمض عند تفككه يعطي أيون هيدروجين وأيون خلات، وفي حالة القاعدة الضعيفة كالأمونيا عند تحضير 0.1 مولار، فبالطريقة نفسها قبل إضافة الماء فلن توجد هناك أيونات، ولكن بعد إضافة الماء فإن التفاعل التالي يبدأ ويستمر إلى أن يصل إلى حالة الاتزان.



ويمكن تعميم الحالتين السابقتين على كل من الأحماض والقواعد الضعيفة وسنرمز للحمض الضعيف بالرمز HA والقاعدة الضعيفة بالرمز B، ولو اعتبرنا أن التركيز الأولي (initial concentration) للحمض هو Ca وللقاعدة Cb وعند إضافة الماء والوصول إلى حالة الاتزان في حالة الحمض فإن:



حيث يكون تركيز الحمض عند الاتزان هو $\text{Ca} - [\text{H}^+]$

وكذلك عند الاتزان فإن:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] \quad (32-7)$$

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{Ca - [H^+]} \quad (33-7)$$

وإذا كان الحمض ضعيفاً جداً وكانت $K_a > 100 Ca$ ففي هذه الحالة نهمل $[H^+]$ من المعادلة وتصبح المعادلة:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{Ca} \quad (34-7)$$

وفي حالة القاعدة B وتركيزها الأولي C_b وعند الوصول للتوازن:



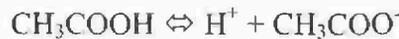
$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b - [OH^-]} \quad (35-7)$$

وبالطريقة نفسها عندما تكون K_b قليلة جداً يمكن إهمال $[OH^-]$ التي في المقام وتصبح المعادلة:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b} \quad (36-7)$$

مثال: إذا كان ثابت التفكك لحمض الخليك هو 1.8×10^{-5} فما هي درجة الحموضة لمحلول هذا الحمض الذي تركيزه 0.10 مولار؟

الحل:



$$K_a = \frac{[H^+]^2}{Ca - [H^+]}$$

وحيث إن: $0.1 > 100 \times 1.8 \times 10^{-5}$

إذن يمكن حذف $[H^+]$ من المقام فتصبح المعادلة

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{Ca}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a Ca} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1} = 1.3 \times 10^{-3} M$$

$$\text{pH} = 3 - \log 1.3 = 2.88$$

في المثال السابق احسب درجة الحموضة إذا كان تركيز الحامض 1.0×10^{-4} مولار.

الحل: هنا

$$1.8 \times 10^{-5} \times 100 = 1.8 \times 10^{-3}$$

وحيث إن تركيز الحامض أقل من هذه القيمة إذن نستخدم المعادلة من الدرجة الثانية ويكون:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{Ca - [H^+]}$$

$$[H^+]^2 = K_a(Ca - [H^+])$$

بترتيب المعادلة:

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_aCa = 0$$

$$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{(K_a)^2 + 4K_aCa}}{2} = \frac{-1.8 \times 10^{-5} + \sqrt{(1.8 \times 10^{-5})^2 + 4(1.8 \times 10^{-5} \times 1.0 \times 10^{-4})}}{2} = 3.44 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.46$$

18-7 محاليل أملاح الأحماض والقواعد الضعيفة:

إن ملح خلات الصوديوم (sodium acetate) إذا ما أذيب في الماء يعطي إليكترولايتاً قوياً (strong electrolyte)، حيث إنه يتأين كلياً في الماء، ويُعدُّ أيون الخلات قاعدياً حسب نظرية برونستد - لوري، حيث إنه يأخذ بروتوناً من الماء ويسير هذا التفاعل حتى تكون حالة الاتزان حسب المعادلة التالية:



وحامض الخليك الناتج من هذه العملية لن يؤثر في درجة pH، في حين تؤثر أيونات الهيدروكسيد الناتجة في درجة حموضة المحلول، ومن ثم يكون محلول خلات الصوديوم قاعدياً، ونستطيع أن نكتب ثابت الاتزان كما يلي:

$$K_h = K_H = \frac{[HOAC][OH^-]}{[OAC^-]} \quad (38-7)$$

حيث HOAC تعبير عن تركيز الحامض عند الاتزان، OAC^- تمثل تركيز أيونات الخلات عند الاتزان، أما K_H فتسمى ثابت التمييه (hydrolysis constant)، K_h هي ثابت التفكك لأيونات الخلات.

ولإيجاد العلاقة بين K_a ، K_b ، K_w فإننا نضرب المعادلة السابقة

$$K_b = \frac{[HOAC][OH^-]}{[OAC^-]} \times \frac{[H^+]}{[H^+]} \quad (39-7)$$

وحيث إن $K_w = [OH^-] \times [H^+]$ فإن

$$K_b = \frac{[HOAC]K_w}{[OAC^-][H^+]} \quad (40-7)$$

وثابت تفكك حامض الخليك:

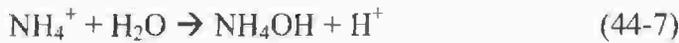
$$K_a = \frac{[OAC^-][H^+]}{[HOAC]} \quad (41-7)$$

وبالتعويض بثابت التفكك K_a في المعادلة السابقة:

$$K_b = k_w/K_a \quad (42-7)$$

$$K_w = K_a K_b$$

وبالطريقة نفسها فإن تمييه أيون كلوريد الأمونيوم NH_4Cl :



$$K_a = \frac{[H^+][NH_4OH]}{[NH_4^+]} \quad (45-7)$$

وهذه المعادلة تضرب الطرف الأيمن بالمعامل $\frac{[OH^-]}{[OH^-]}$

$$K_a = [H^+][OH^-] \times \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+][OH^-]} \quad (46-7)$$

في تفكك الأمونيا:



$$K_a = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} \quad (48-7)$$

$$\frac{1}{K_b} = \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+][OH^-]} \quad (49-7)$$

إذن:

$$K_a = K_w/K_b \quad (50-7)$$

مثال: احسب درجة الحموضة pH لمحللول كلوريد الأمونيوم الذي تركيزه

0.25 M إذا كان ثابت التفكك للأمونيا $K_b = 1.75 \times 10^{-5}$.

الحل:



$$K_a = \frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_b}$$

$$= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = 5.7 \times 10^{-10}$$

$$5.7 \times 10^{-10} = \frac{X^2}{C_{NH_4^+}} = \frac{X^2}{0.25}$$

$$X = 1.2 \times 10^{-5}$$

$$pH = 4.92$$

19-7 محاليل تثبيت درجة الحموضة (Buffers):

المحلول المثبت لدرجة الحموضة عبارة عن محلول يقاوم التغير في درجة الحموضة pH عند إضافة كمية قليلة من الحامض أو القاعدة أو عند تخفيف هذا المحلول. ويتكون هذا المحلول من مخلوط من حامض ضعيف والقاعدة المقترنة به، أو من مخلوط قاعدة ضعيفة والحامض المقترن بها.

فلو اعتبرنا الاتزان لحامض الخليك:



$$K_a = \frac{[H^+][AC^-]}{[HAC]} \quad (52-7)$$

$$[H^+] = K_a \frac{[HAC]}{[AC^-]} \quad (53-7)$$

وبأخذ $-\log$ لكل طرف

$$pH = pK_a + \log \frac{[AC^-]}{[HAC]} \quad (54-7)$$

هذه تسمى معادلة هندرسن هازيلباخ، ويتضح من هذه المعادلة أن درجة الحموضة تعتمد على نسبة تركيز القاعدة المقترنة إلى تركيز الحامض، أما كيف يعمل هذا المحلول على تثبيت درجة الحموضة فمثلاً عند إضافة حامض إلى المحلول المثبت فإن الحامض يعطي H^+ ، مما سيؤثر في الاتزان. وكما يقلل النظام من هذا التأثير ستتحل أيونات AC^- الموجودة في المحلول مع H^+ ، ويتكون جزيئات من حامض الخليك، ولكن تأثير هذا التغير في تركيز AC^- ، HAC سيكون قليلاً على درجة الحموضة pH؛ لأنه كما يظهر من المعادلة السابقة سيكون هذا التغير قليلاً جداً، حيث $\log \frac{[AC^-]}{[HAC]}$ يبقى تقريباً ثابتاً، ومن ثم تبقى درجة الحموضة ثابتة. وبالطريقة

نفسها يمكن معرفة تأثير التخفيف، حيث إن كلاً من تركيز AC^- ، HAC سيتغير بالتخفيف. ونظراً لأن التغير في اللوغاريتم أيضاً سيكون قليلاً وهكذا تبقى درجة الحموضة ثابتة. أما في حالة إضافة قاعدة مثل OH^- إلى المحلول المثبت فإن هذه القاعدة ستفاعل مع جزيئات حامض الخليك، فينقص تركيز الحامض HAC ويزيد تركيز AC^- ، ولكن التغير النهائي على نسبة تركيز أيون الخلات إلى تركيز الحمض سيكون أيضاً غير ملحوظ كما أسلفنا، ومن ثم تبقى درجة الحموضة ثابتة، وهذا التعليل أيضاً ينطبق على المحاليل المثبتة لدرجة الحموضة التي تتكون من قاعدة ضعيفة وحمضها المقترن.

مثال: احسب درجة الحموضة لمحلول مثبت تم تحضيره بإضافة 10 مللتر من 0.10 مولار من حامض الخليك ($pK_a = 4.76$) إلى 20 مللترًا من محلول 0.10 مولار من خلات الصوديوم. ما هو مقدار تغير درجة الحموضة إذا أضيف 1.0 مللتر من 0.10M من حمض النتريك؟

الحل: الحجم النهائي = 10 + 20 = 30 مللترًا.

لحساب تركيز حمض الخليك في هذا المحلول

$$10 \times 0.10 = 30 \times M_{HAC}$$

$$M_{HAC} = 0.033 \text{ M}$$

تركيز أيون الخلات

$$0.10 \times 20 = 30 \times M_{AC}$$

$$M_{AC} = 0.067$$

$$pH = pKa + \log \frac{[AC^-]}{[HAC]} = 4.76 + \log \frac{0.067}{0.033} = 5.07$$

عند إضافة 1 مل من 0.1M HNO_3 فإن أيون الهيدروجين سيتفاعل مع AC^-

تركيز أيون الهيدروجين في المحلول

$$1.0 \times 0.10 = 31 \times M_{H^+}$$

$$M_{H^+} = 3.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

إذن ينقص تركيز AC^- بهذا المقدار ويزيد تركيز HAC بالمقدار نفسه.

$$pH = 4.76 + \log \frac{0.067 - 3.2 \times 10^{-3}}{0.033 + 3.2 \times 10^{-3}} = 4.76 + \log \frac{0.0638}{0.026} = 5.01$$

$$\Delta pH = 5.07 - 5.01 = 0.06$$

20-7 تحضير محلول منظم درجة الحموضة (Buffer):

1. حدد الـ pH التي تريد أن يعمل عندها المحلول المنظم.
 2. حدد إذا ما كان الوسط حمضياً أو قاعدياً.
 3. اختر الحمض بحيث pK_a لهذا الحمض يكون مقارباً من الـ pH المراد للمحلول المنظم أن يعمل عندها.
 4. اضبط الرقم الهيدروجيني عن طريق التحكم في النسبة Cs/Ca حيث Cs تمثل تركيز الملح وCa تمثل تركيز الحمض.
- إذا كان المحلول المنظم يراد أن يعمل في pH أكبر من 7 أي في الوسط القاعدي، نختار قاعدة ضعيفة على أساس.

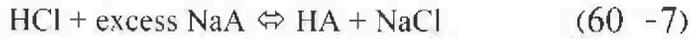
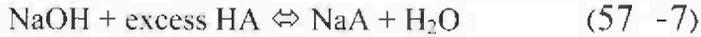
$$pH = 14 - pK_b \quad (56-7)$$

حيث الـ pH هي للمحلول المراد تحضيره و K_b للقاعدة الضعيفة.

ويمكن تحضير المحلول المنظم بإضافة حمض قوي أو قاعدة قوية إلى محلول ملح حمض ضعيف أو محلول ملح قاعدة ضعيفة. وهنا تجب مراعاة التغير في القوة الأيونية للمحلول نتيجة لتكون ملح الحمض القوي مع القاعدة القوية، الذي سيؤثر في التركيز الفعال لأيونات الهيدروجين. كما أن المحاليل المنظمة يمكن تحضيرها بإضافة القاعدة القوية أو الحمض القوي رأساً إلى محلول الحمض الضعيف أو القاعدة الضعيفة.

جدول (1-7) يبين بعض المحاليل المنظمة لدرجة الحموضة ومقدار pH لكل منها

رقم	محلل منظم	مجال الرقم الهيدروجيني
1	حمض الستريك - فوسفات صوديوم أحادي Na ₂ HPO ₄	2.6 - 7.6
2	خلات الصوديوم - حمض الخل	3.7 - 5.6
3	حمض السكسينيك - هيدروكسيد الصوديوم	3.8 - 6.0
4	بيفتالات البوتاسيوم - هيدروكسيد الصوديوم	4.1 - 5.9
5	فيرونال الصوديوم - حمض الهيدروكلوريك	6.8 - 9.6
6	حمض البوريك - هيدروكسيد الصوديوم	8.0 - 10.2



تحضير محلول منظم له درجة الحموضة pH تساوي 5.2:

نلاحظ أن هذا المحلول يعمل في الطرف الحمضي فنبحث عن حمض ضعيف له pKa قريبة من 5.2 وحيث إن حمض الخل $pK_a = 4.76$ إذن نختار هذا الحمض.

نستخدم المعادلة:

$$pH = pK_a + \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]}$$

$$5.2 = 4.76 + \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]}$$

$$5.2 - 4.76 = 0.44 = \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]}$$

$$\frac{[Ac^-]}{[HAc]} = 10^{0.44}$$

$$\frac{[Ac^-]}{[HAc]} = 2.754$$

$$[Ac^-] = 2.754[HAc]$$

يتم خلط 1 مول من HAc مع 2.75 مول NaAc ويخفف إلى 1.00 لتر يكون المحلول المنظم له pH = 5.2.

21-7 تعيين نقطة النهاية:

يتم عادة تعيين نقطة النهاية في معايرات الأحماض والقواعد باستخدام الدليل، أو باستخدام جهاز يقيس درجة الحموضة pH باستخدام قطب الزجاج الحساس لأيون الهيدروجين. ومن تغير لون الدليل أو من تغير اتجاه منحنى المعايرة عند رسم - pH وحجم المادة المضافة فإنه بالإمكان تعيين نقطة النهاية. وتعرف نقطة النهاية بأنها النقطة التي عندها يتغير لون الدليل المضاف. والوصول إلى نقطة النهاية يدل على أن التفاعل قد انتهى. وهناك نقطة تسمى نقطة التكافؤ equivalence point وعند هذه النقطة يكون عدد المولات من الحامض مكافئة تماماً لعدد مولات القاعدة الموجودة حسب معادلة التفاعل الموزونة.

22-7 كيفية عمل الدليل:

الدليل هو عبارة عن حمض ضعيف أو قاعدة ضعيفة لكل منها لون مميز يظهر حسب تركيز أيونات الهيدروجين. أي أن الدليل في الوسط الحامضي له لون وإذا ما نقص تركيز أيون الهيدروجين وصار المحلول قاعدياً فسيظهر للدليل لون آخر.

وفي الحالات التي للدليل فيها لوانان يجب أن تكون نسبة تركيز الحالة التي تعطي اللون في أحد الأوساط أكبر 10 مرات من تركيز الحالة الثانية في الوسط الآخر، ولو افترضنا أن HIn تمثل الدليل في الوسط الحامضي فعند وضعه في محلول المعايرة يحصل الاتزان التالي:



$$[HIn]/[In^-] = 10/1 \quad (62-7)$$

وعندما يكون الوسط حامضياً يقل تفكك جزيئات الدليل، ويكون الدليل في الهيئة الحامضية، ويكون لون المحلول أحمر، ويكون تركيز أيونات In^- ذات اللون الأزرق قليلاً جداً، وإذا أضيفت قاعدة مثل هيدروكسيد الصوديوم إلى المحلول فإن اللون الأحمر يبقى غالباً حتى نقترب من نقطة النهاية، حيث يقل تركيز الحامض الذي يتفاعل مع القاعدة وعندها نرى أن اللون الأزرق بدأ يظهر؛ لأن أيونات الهيدروكسيد المضافة بعد انتهاء أيونات الهيدروجين من الحامض، ستبدأ بالتفاعل مع الدليل HIn ، لذا يزيد تركيز In^- ذات اللون الأزرق. ويصبح اللون الأزرق سائداً عندما تكون نسبة $[In^-]/[HIn] = 10/1$ والعكس عند معايرة القاعدة بالحامض، ففي وجود القاعدة تكون أيونات In^- عالية التركيز وعند الاقتراب من نقطة النهاية يتلاشى تركيز أيونات الهيدروكسيد، وعند إضافة الحامض يكون التفاعل التالي:



$$\frac{10}{1} = \frac{HIn}{In^-} \quad (64-7)$$

وفي هذه الحالة يصبح اللون الأحمر سائداً:

ولكل دليل مدى من درجات الحموضة يعمل فيه لذلك يجب اختيار الدليل المناسب، فمثلاً الميثيل البرتقالي يعمل في مدى pH5 - pH8 والفينولفثالين مداه من pH8.5 - pH10.

في معايرة الحمض والقواعد يتم اختيار الدليل حسب نوع المعايرة، حيث إن الدليل يتغير لونه عند مدى معين من درجة الحموضة pH والجدول التالي يبين الأدلة الأساسية وبعض خصائصها:

جدول (2-7) بعض أنواع الأدلة المستخدمة في معايرة الأحماض والقواعد

مدى الـ pH	اللون في الوسط القاعدي	اللون في الوسط الحمضي	الاستخدام	الدليل
9	بنفسجي	عديم اللون	حمض ضعيف قاعدة قوية	فينولفثالين
7	أزرق	أصفر	حمض قوي قاعدة قوية	بروموثايمول
4.5	أصفر	أحمر	حمض قوي قاعدة ضعيفة	الميثيل البرتقالي

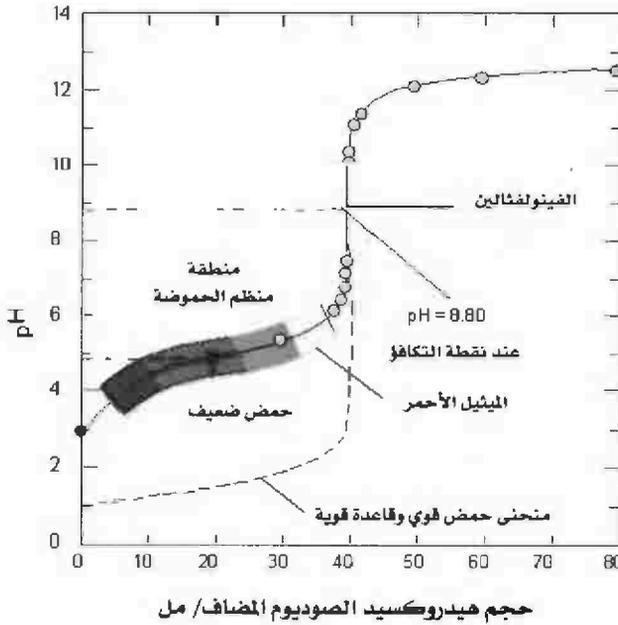
23-7 معايرة الأحماض والقواعد:

تتضمن معايرة الأحماض والقواعد تفاعلات التعادل (Neutralization reactions)، حيث يتفاعل الحامض مع العدد المكافئ له من مولات القاعدة حسب معادلة التفاعل الموزونة، ويمكن إجراء المعايرة بإضافة الدليل المناسب إلى المحلول المراد معايرته، ثم تبدأ عملية المعايرة بإضافة أحجام صغيرة من المحلول الموجود في السحاحة إلى أن يبدأ لون الدليل بالتغير، وهنا نبدأ بإضافة قطرات صغيرة وبرج المحلول حتى يتغير لون الدليل تماماً ويثبت. فنكون بهذا قد وصلنا إلى نقطة النهاية. ثم نحسب تركيز المادة المراد تحليلها من العلاقة بين الحجم

والتراكيز للمحاليل الداخلة في التفاعل، ونستطيع أيضاً إجراء عملية المعايرة باستخدام جهاز قياس درجة الحموضة pH، حيث تتم معايرة هذا الجهاز باستخدام محلولين منظمين لدرجة الحموضة أحدهما درجة حموضته pH=4 والآخر pH=7. ونعاير الجهاز باستخدام القطب الزجاجي وقطب المرجع، إذ نغمر القطبين في المحلول الذي درجة حموضته pH=4، ونحرك مؤشر الجهاز بحيث يقرأ الجهاز pH=4 ثم نغسل القطبين ونغمرهما في المحلول المنظم الذي درجة حموضته pH=7، ونحرك المؤشر كي يقرأ pH=7 وبهذا يصبح الجهاز معياراً.

ثم نغمر القطبين بعد غسلهما بالماء المقطر في المحلول المراد معايرته ونسجل درجة الحموضة pH، ثم نبدأ بإضافة المحلول من السحاحة، ونسجل الـ pH بعد كل إضافة، ثم نرسم منحنى المعايرة بين pH، وحجم المحلول المضاف من السحاحة.

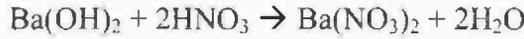
منحنيات المعايرة لحمض قوي وآخر ضعيف مع هيدروكسيد الصوديوم



شكل (2-7) معايرة حمض الهيدروكلوريك وحمض الخليك بهيدروكسيد الصوديوم

مثال: إذا تمت معايرة 40.0 مللتر من حامض النتريك باستخدام هيدروكسيد الباريوم ذي التركيز 0.500 مولار، وكان حجم القاعدة عند نقطة النهاية هو 25.0 مللتر فما هو تركيز الحامض؟

الحل:



نلاحظ أن 1 مول من القاعدة يتعادل مع 2 مول من الحامض

$$\text{عدد مولات القاعدة} = 0.500 \times 25.0 = 12.5 \text{ مل مول}$$

$$12.5 \text{ mmol Ba(OH)}_2 \times 2 \text{ mmol HNO}_3 / 1 \text{ mmol Ba(OH)}_2 \\ = 25.0 \text{ mmol HNO}_3$$

$$\text{Molarity} = \text{mmoles/volume} = 25.0/40.0 = 0.0625\text{M}$$

24-7 منحنيات المعايرة (Titration Curves):

يتم رسم منحنى المعايرة بقياس درجة الحموضة pH باستخدام مقياس درجة الحموضة، ومن ثم يرسم منحنى المعايرة بين pH وبين حجم المحلول المضاف من السحاحة، وفي حالة معرفة تركيز كل من الحامض والقاعدة يحسب تركيز الهيدروجين بعد كل إضافة من المقدر ثم تحسب قيمة pH ومن ثم ترسم pH مع حجم المحلول المضاف من السحاحة ويتم إنشاء منحنى المعايرة كالاتي:

تحسب قيمة pH الابتدائية قبل إضافة المحلول.

تحسب قيمة pH قبل نقطة التكافؤ.

تحسب قيمة pH بعد نقطة التكافؤ مباشرة.

تحسب قيمة pH بعد إضافة حجم معين من المحلول بعد نقطة التكافؤ.

مثال: عند معايرة 50 مل من حمض الهيدروكلوريك ذي التركيز 0.15 مولار مع محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.1 مولار احسب pH عند إضافة 10.5 ، 5.49 ، 50.5 مللتر من محلول هيدروكسيد الصوديوم.

الحل: قبل إضافة القاعدة:

$$[H^+] = \frac{50 \times 0.1}{0.50} = 10$$

$$pH = 1$$

(2)

$$[H^+] = \frac{50 \times 0.1 - 10 \times 0.1}{60} = 6.66 \times 10^{-2}$$

$$pH = 1.18$$

(3)

$$[H^+] = \frac{50 \times 0.1 - 49.5}{99.5} = 1.00 \times 10^{-4} M$$

$$pH = 4$$

(4) حيث هنا يصبح تركيز أيون الهيدروكسيد

$$[OH^-] = \frac{50 \times 0.1}{100.5} = 4.97 \times 10^{-4}$$

$$POH = 3.3$$

$$pH = 14 - 3.3 = 10.7$$

لاحظ تغير الـ pH من 1.18 عند إضافة 10 مل إلى 10.7 بعد إضافة 50.5 مل.

25-7 معايرة الحمض والقاعدة:

تستخدم طريقة المعايرة لمعرفة تركيز حمض أو قاعدة في عينة، ويجب تحديد إذا ما كان الحمض أو القاعدة المراد معرفة تركيزه قوياً أو ضعيفاً، وذلك لاختيار الدليل المناسب، حيث إن الدليل يعطي تغيراً في اللون في مدى معين من درجة

الحموضة، فعند معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية تحدث نقطة النهاية عند $pH = 7$ ، والدليل المناسب هو الميثيل البرتقالي. أما إذا كان الحمض قوياً، ويعاير بقاعدة ضعيفة فتحدث نقطة النهاية عند $pH < 7$ أي: أن الوسط يكون حمضياً ويستخدم دليل الميثيل البرتقالي، وفي معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية، فإن الوسط عند نقطة النهاية يكون قاعدياً $pH > 7$ ويستخدم دليل الفينولفثالين.

26-7 معايرة النخل لمعرفة نسبة حمض الخليك:

نظراً لأن هذا النوع من المعايرة عبارة عن حمض ضعيف مع قاعدة قوية، فإن الدليل الملائم هو الفينولفثالين، ونظراً لأن هيدروكسيد الصوديوم ليس مادة قياسية تجب مقايسة المحلول لمعرفة تركيزه بدقة. وتستخدم مادة فثالات بوتاسيوم الهيدروجين (Potassium hydrogen phthalate (KHP)، حيث يحضر منها محلول عياري كالتالي:

1. يتم تسخين نحو 5 جرامات من KHP عند درجة حرارة 110 درجة مئوية ولمدة ساعتين.
2. زن بدقة نحو 0.80 جرام من KHP بطريقة فرق الوزن بحيث تزن أولاً قارورة الوزن فارغة ثم تضع فيها نحو 0.80 جرام ثم تقرأ الميزان بدقة وتحسب وزن مادة KHP.
3. انقل هذه الكمية بحرص إلى دورق المعايرة سعة 250 مللترًا، وأضف إليها 25 مللترًا ماء خالياً من CO_2 وأضف نقطتين من الفينولفثالين.
4. املاً السحاحة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ثم عاير، إلى أن تظهر أول نقطة تعطي لوناً بنفسجياً يدوم لمدة 30 ثانية. احسب تركيز محلول هيدروكسيد الصوديوم.

أعد الخطوات 3، 4 ثلاث مرات وأحسب معدل تركيز هيدروكسيد الصوديوم الذي يستخدم في معايرة الخل.

27-7 لتحضير عينة من الخل:

لتحضير عينة من الخل أسحب بالماصة 50 مللترًا من الوعاء المحتوي على الخل ثم أفرغها في دورق حجمي 500 مللترًا وأضف ماء مقطرًا خاليًا من ثاني أكسيد الكربون.

خذ من هذا المحلول بالسحاحة 25 مللترًا وضعها في دورق المعايرة، وإذا كان هناك لون ملحوظ لهذه العينة فأضف إليها 25 مللترًا ماء مقطرًا ثم أضف نقطتين من الفينولفثالين.

ابدأ المعايرة بإضافة هيدروكسيد الصوديوم من السحاحة إلى أن يظهر اللون البنفسجي الذي يدوم لمدة 30 ثانية.

أعد الخطوات 2، 3 ثلاث مرات واحسب معدل نسبة حمض الخليك في عينة الخل بالجرام في 100 مللتر من العينة الأصلية.

مثال: احسب الرقم الهيدروجيني لمحلول HCl حجمه 25 مللترًا وتركيزه 0.1 مولار وحجم هيدروكسيد الصوديوم المضافة من السحاحة كما يلي:
5، 10، 15، 20، 25، 30 مل.

الحل: حجم NaOH = 5 مل، تركيز HCl = 0.1 مولار

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}^+] \\ &= -\log (0.1) \\ &= -\log 10^{-1} \\ &= -(-1) \\ &= 1 \end{aligned}$$

$$\text{حجم NaOH} = 20 \text{ مل}$$

$$\text{عدد مولات HCl} = 25 \times 0.1 = 2.5 \text{ مول}$$

$$\text{عدد مولات NaOH} = 20 \times 0.1 = 2.0 \text{ مول}$$

$$\text{عدد مولات HCl المتبقية} = 0.5 \text{ مول}$$

$$\text{تركيز HCl المتبقي} = 0.5/45 = 0.011 \text{ مولار}$$

$$\text{pH} = 1.96$$

28-7 معايير الترسيب:

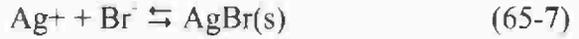
يتم في هذا النوع من المعايرة تفاعل بين المادة المراد تعيينها وبين المحلول القياسي الذي عادة ما يضاف من السحاحة. يؤدي التفاعل بين هذين المحلولين إلى تكون راسب. وتعتمد أهمية هذا النوع من المعايرة على ظروف الترسيب، فمثلاً يجب أن تكون ذوبانية الراسب قليلة جداً في المحلول أي أن يكون K_{sp} للراسب صغيراً جداً. ويجب أن تكون عملية الترسيب سريعة، وأن يعرف التركيب الكيميائي للراسب المتكون ليسهل بذلك تعيين تركيز المادة المراد تحليلها. ويجب أن يكون هناك طريقة لتعيين نقطة النهاية (end-point). ومن أهم التطبيقات على معايير الترسيب هي معايرة الهاليدات، وتتضمن معايرة الكلوريد والبروميد والأيويد، وكذلك معايرة السيانيد والثيوسيانيد، حيث تستخدم نترات الفضة في المعايرة، كما أن أيون الكبريتات يمكن تعيينه باستخدام محلول الباريوم. وبين الجدول (3-7) قيم K_{sp} لبعض الرواسب المعروفة:

جدول (3-7) يبين ثابت الإذابة لبعض الرواسب

المركب	K_{sp}	pK _{sp}
AgCl	1.8×10^{-10}	9.74
AgBr	5.2×10^{-13}	12.28
AgI	8.3×10^{-17}	16.08
AgCN	1.2×10^{-16}	15.92

29-7 منحنيات معايرات الترسيب:

إن إنشاء هذا النوع من المنحنيات يُعدُّ ضرورياً لمعايرات الترسيب، إذ من التغير الذي يحدث عند نقطة النهاية (end-point) نستطيع الحكم على إمكان إجراء هذا النوع من المعايرة. وكذلك نستطيع اختيار الدليل المناسب الذي يحدث التغير المناسب في اللون، والذي بواسطته نعرف نقطة النهاية بشكل دقيق. ويمكن الحصول على البيانات اللازمة لعمل منحنى المعايرة من ثابت الذوبانية K_{sp} ، وتركيز المادة المتفاعلة بعد كل إضافة، ولتوضيح هذا النوع من الحسابات نأخذ ترسيب أيون البروميدي كمثل، حيث يكون التفاعل بعد إضافة نترات الفضة إلى محلول البروميدي كالتالي:



وهذا التفاعل هو معاكس لتحلل بروميد الفضة، ونستطيع أن نعين ثابت الاتزان

من العلاقة التالية:

$$\frac{1}{5.2 \times 10^{-13}} = \frac{1}{K_{sp}} \quad (67-7)$$

وبما أن قيمة الناتج كبيرة فإن التفاعل يكون مكتملاً (Complete reaction)، أي أن أيونات الفضة التي تضاف قبل الوصول إلى نقطة النهاية تتفاعل كلياً وتحول إلى بروميد الفضة.

وعلى هذا الأساس نستطيع تقسيم تفاعل الترسيب بين نترات الفضة وبروميدي

الصوديوم إلى ثلاثة أجزاء:

1. قبل نقطة النهاية:

وتكون المركبات الموجودة كما يلي:



وحيث إن التفاعل معروف النسب، فإن كمية NaBr المتبقي بعد كل إضافة تساوي كمية NaBr الأصلية - كمية $AgNO_3$ المضافة.

ويمكن تعيين تركيز بروميد الصوديوم المتبقي بقسمة عدد المولي مولات المتبقية على الحجم الجديد. وفي الحقيقة يكون هناك مصدران لبروميد الصوديوم هما الكمية المتبقية بعد التفاعل والكمية الناتجة من تفكك بروميد الفضة المتكون. وحيث إن ثابت الإذابة K_{sp} لبروميد الفضة قليل جداً فيمكن إهمال كمية البروميد الناتجة لهذا:

$$[Br^-] = C_{NaBr} \quad (68-7)$$

وأيون الفضة يتكون من التفكك البسيط للراسب



ويمكن تعيين تركيز أيون الفضة من حالة الاتزان

$$K_{sp} = [Ag^+][Br^-] \quad (70-7)$$

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[Br^-]} = \frac{K_{sp}}{C_{NaBr}} \quad (71-7)$$

2. عند نقط النهاية:

وهنا يكون المصدر الوحيد لأيون البروميد هو الراسب $AgBr$ ، وذلك وفق ثابت

الإذابة K_{sp}

$$[Ag^+][Br^-] = K_{sp} \quad (72-7)$$

وحيث إن

$$[Ag^+] = [Br^-] \quad (73-7)$$

$$K_{sp} = [Ag^+]^2 \quad (74-7)$$

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{sp}} \quad (75-7)$$

3. بعد نقطة النهاية:

ويكون هنا زيادة في كمية نترات الفضة المضافة، وهذه هي مصدر أيونات الفضة.

كمية نترات الفضة الزائدة = كمية نترات الفضة المضافة - كمية نترات الفضة المستهلكة.

وحيث إن كمية نترات الفضة المستهلكة = كمية بروميد الصوديوم الأساسية إذن كمية نترات الفضة المتبقية = كمية بروميد الصوديوم - كمية نترات الفضة المضافة، ونستطيع حساب تركيز أيون الفضة Ag^+ مساوياً لعدد ملي مولات نترات الفضة المتبقية مقسومة على الحجم الكلي للمحلول.

وفي حالات التفاعلات الأخرى يجب مراعاة عدد المولات لكل متفاعل. ففي هذا المثال تكون النسبة 1:1 أي أن 1 مول من Ag^+ يتفاعل مع 1 مول من Br^- ، بينما في حالة Ag_2CrO_4 كل 1 مول كرومات يتفاعل مع 2 مول Ag^+ فتراعى هذه النسبة.

مثال: لمعايرة 25.0 مل من 0.1 M KBr بنترات الفضة ذات التركيز 0.20M احسب pAg بعد إضافة 5.0 مل، 12.5 مل و15.0 مل من نترات الفضة.



يتفاعل بنسبة 1:1

1- بعد إضافة 5.0 مل:

$$\text{عدد ملي مول من KBr} = 25.0 \times 1.0 = 2.5 \text{ مل مول}$$

$$\text{عدد ملي مول الفضة المضافة} = 5 \times 0.2 = 1.0 \text{ مل مول}$$

$$\text{عدد ملي مول KBr المتبقي} = 2.5 - 1.0 = 1.5 \text{ مل مول}$$

$$\text{تركيز Br}^- \text{ المتبقي} = \frac{1.5}{25+5} = 0.05 \text{ مولار}$$

يأتي أيون الفضة من تفكك AgBr وحسب تعبير ثابت الإذابة Ksp

$$K_{sp} = [Ag^+][Br^-]$$

$$5.0 \times 10^{-13} = [Ag^+][0.05]$$

$$Ag^+ = 1.00 \times 10^{-11} \text{ M}$$

$$pAg = 11$$

2- بعد إضافة 12.5 مل:

$$\text{عدد مولات KBr الأصلية} = 25 \times 0.1 = 2.5 \text{ مل مول}$$

$$\text{عدد مولات Ag}^+ \text{ المضافة} = 12.5 \times 0.2 = 2.5 \text{ مل مول}$$

وحيث إن هذه تمثل نقطة النهاية فإن المصدر الوحيد لأيونات الفضة هو تفكك

AgBr حسب Ksp

$$K_{sp} = [Ag^+]^2$$

$$([Ag^+] = [Br^-])$$

$$pAg = 6.15$$

3- بعد إضافة 15.0 مل:

$$\text{كمية KBr الأصلية} = 25 \times 0.1 = 2.5 \text{ مل مول}$$

$$\text{كمية نترات الفضة المضافة} = 15 \times 0.2 = 3.0 \text{ مل مول}$$

$$\text{كمية AgNO}_3 \text{ المتبقية} = 3 - 2.5 = 0.5 \text{ مل مول}$$

وحيث إن المصدر المهم لأيونات الفضة هو الكمية المتبقية من AgNO₃ لذا فإن:

$$[Ag^+] = \frac{0.5}{40}$$

$$pAg = 1.89 \quad , \quad Ag^+ = 0.013 \text{ M}$$

30-7 تعيين نقطة النهاية في تفاعلات الترسيب:

يمكن تعيين نقطة النهاية إما باستخدام الطريقة الجهدية، وهذه سندرسها - إن شاء الله - في باب الطرق الكهروكيميائية أو باستخدام الأدلة ذات الألوان المميزة. والأدلة المستخدمة هي مركبات معينة تتفاعل بشكل انتقائي مع المادة القياسية المضافة من السحاحة، فتتكون مادة ذات لون مميز، وعند ظهور هذا اللون فإن التفاعل يكون قد وصل إلى نقطة النهاية، وحتى يكون تفاعل الدليل مرضياً فلا بد من توافر شرطين هما:

1. أن يستهلك الدليل كمية ضئيلة جداً من المادة القياسية ليظهر لون واضح جداً.

2. يجب أن يكون تفاعل الدليل مع المادة القياسية متجهاً نحو اليمين؛ أي ألا يحصل تفكك، ومن ثم يبقى اللون المميز ثابتاً ولا يختفي عند الوصول إلى نقطة النهاية.

أنواع الأدلة المستخدمة في تفاعلات الترسيب ثلاثة أدلة هي:

1- كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 .

2- الفلوريسين الثنائي الكلوريد.

وهذان يستخدمان في حالة استعمال نترات الفضة كمادة للمعايرة.

3- نترات الحديد، وهذه تستخدم مع ثيوسيانات البوتاسيوم كمادة للمعايرة.

وتوجد ثلاث طرق مشهورة تستخدم في معايرات الترسيب وتشمل هذه الطرق:

1- طريقة موهر (Mohr's Method):

وقد تم تطوير هذه الطريقة لتعيين أيونات الكلوريد Cl^- ، البروميد Br^- ، وأيون السيانيد CN^- ، والمادة المستخدمة في المعايرة هي نترات الفضة وتستخدم كرومات الصوديوم Na_2CrO_4 كدليل.

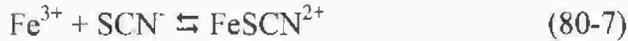
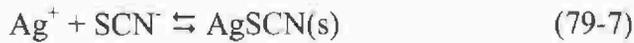
فعمد معايرة أيون الكلوريد بنترات الفضة وفي اللحظة التي تتفاعل فيها كل أيونات الكلوريد لتكون كلوريد الفضة AgCl، فإن أي إضافة من نترات الفضة ستجعل أيون الفضة يتفاعل مع أيون الكرومات، ويظهر اللون البرتقالي الأحمر دالاً على نقطة النهاية.



وتجدر الإشارة إلى أن تركيز أيون الكرومات يجب أن يكون أقل من 1×10^{-2} مولار، أما إذا كان تركيز الكرومات أكبر من هذه القيمة فإن كرومات الفضة ستترسب قبل الوصول إلى نقطة النهاية، وفي حالة كون تركيز أيون الكرومات أقل من $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ فإن الراسب لن يتكون إلا بعد تجاوز نقطة النهاية. كما تجب مراعاة أن تكون درجة الحموضة تراوح بين 7-10 pH؛ لأن الوسط الحمضي يعمل على تحويل الكرومات إلى دايكرومات، وفي الوسط القاعدي تترسب الفضة على هيئة هيدروكسيد الفضة، وبذلك لن ينشأ تفاعل الدليل ويصعب تحديد نقطة النهاية.

2- طريقة فولهارد (Volhard Method):

تستخدم هذه الطريقة في تعيين أيون الكلوريد حتى لو كان الوسط حمضياً وتتم إضافة كمية زائدة من محلول نترات الفضة القياسي، وتستخدم نترات الحديد كدليل، ويظهر اللون الأحمر تعرف نقطة النهاية. وتتم معايرة نترات الفضة الزائدة بمحلول قياسي من ثيوسيانات البوتاسيوم KSCN.



وتتم معرفة تركيز أيون الكلوريد بحساب عدد ملي مول نترات الفضة المضافة ويطرح منها عدد ملي مولات الثيوسيانات التي تفاعلت مع أيونات الفضة الزائدة. والمثال التالي يبين طريقة حساب تركيز أيون الكلوريد باستخدام طريقة فولهارد.

مثال:

عينة وزنها 500.0 ملغم تحتوي على كلوريد الصوديوم، تم تسخينها ورجها بالماء، ثم رشحت وأضيف إلى المحلول المائي كمية من حمض النتريك ذي التركيز M 1.0، وأضيفت كمية من M 0.025 نترات حديدك، وتمت إضافة 10.0 مل من محلول نترات الفضة تركيزها M 0.1755 لترسيب أيون الكلوريد، وبعد إضافة كمية قليلة من مادة نايتروبنزين تمت معايرة نترات الفضة الزائدة بمحلول الثيوسيانات ذي التركيز M 0.1006، وكانت نقطة النهاية عند حجم 14.22 مل من الثيوسانيت.

احسب نسبة كلوريد الصوديوم في العينة؟

الحل:

$$\text{ملي مولات الفضة المضافة} = 10.0 \times 0.1755 = 1.755 \text{ مل مول}$$

$$\text{مل مولات الثيوسيانات} = 14.22 \times 0.1006 = 1.431 \text{ مل مول}$$

$$\text{عدد مل مولات الثيوسيانات} = \text{عدد ملي مولات أيون الفضة الزائدة}$$

$$\text{عدد مل مولات أيون الفضة المكافئة للكلوريد} =$$

$$1.755 - 1.431 = 0.324 \text{ مل مول كلوريد}$$

$$\text{إذن عدد مل مولات كلوريد الصوديوم} = 0.324 \text{ مل مول}$$

$$\text{وزن كلوريد الصوديوم} = 0.324 \times 58.5 = 18.954 \text{ ملغم كلوريد صوديوم}$$

$$\% \text{ NaCl} = 100 \times 500.0 / 18.954 = 3.79 \%$$

3- طريقة فاجان (Fajan's Method):

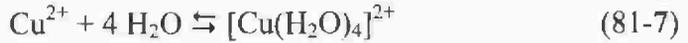
يستخدم في هذه الطريقة دليل يتم ادمصاصه على الفور على سطح الراسب المتكون بعد الوصول إلى نقطة النهاية، وهذا النوع من الأدلة المدمصة Adsorbed لها ألوان مختلفة عندما يكون الدليل حراً، ولون آخر عندما يتم ادمصاصه على سطح الراسب المتكون، إذ من المعلوم أن كلوريد الفضة عند ترسبه في وجود أيونات الكلوريد العديدة يتم ادمصاص أيونات الكلوريد على سطح الراسب، وهذه تقوم بدورها بجذب أيونات موجبة لتكون طبقة مزدوجة على سطح الراسب. وفي وجود زيادة من تركيز أيونات الفضة فإن جسيمات كلوريد الفضة الغروية ستكون شحنتها الخارجية موجبة، نظراً لانجذاب أيونات الفضة لتعادل أيونات الكلوريد الموجودة على سطح الراسب. وعلى العكس في حالة تكون الراسب في وجود زيادة من أيونات الفضة، فإن الراسب سيدمصاص أيونات الفضة أولاً ويكتسب السطح شحنة موجبة. وهذه بدورها ستقوم بجذب الأيونات السالبة الموجودة في المحلول نحوها.

وعند معايرة أيون الكلوريد بنترات الفضة، يتم ادمصاص أيون الكلوريد على سطح جسيمات الراسب المتكون من كلوريد الفضة، وعند نقطة النهاية سيتم تغير مفاجئ في الشحنة المدمصة على سطح الراسب، حيث إن أيون الكلوريد سيتفاعل كلياً وأي إضافة ستؤدي إلى زيادة في أيونات الفضة الموجبة، وهذه الأيونات سيتم ادمصاصها، وستكون الطبقة الأولية، وتقوم بدورها بادمصاص أيونات الدليل السالبة الموجودة في المحلول، وهنا يحدث تغير في لون الدليل، وبذلك يتم تحديد نقطة النهاية. ومن أشهر الأدلة المستخدمة في هذه الطريقة هو الفلوروسين ثنائي الكلوريد. ويتغير لونه من الأخضر المصفر إلى اللون البنفسجي عند الوصول إلى نقطة النهاية.

31-7 معايير المعقدات:

إن معظم أيونات المعادن بإمكانها استقبال زوج من الإلكترونات من أيون آخر، أو من جزيء به ذرة عليها إلكترونات حرة فتتشأ رابطة تساهمية من طرف واحد (Coordinate covalent bond). والأيون أو الجزيء الذي يحتوي على ذرة تعطي زوج الإلكترونات تسمى المعطي (Ligand)، والمركب الناتج يسمى المعقد (Complex)، ويمكن تشبيه الإلكترونات المنبثقة من المعطي بالسن، ويكون المعطي أحادي السن إذا ساهم بزوج واحد من الإلكترونات (mono dentate)، وإذا ساهم بزوجين فيسمى (bidentate)، وهكذا إذا كانت أزواج الإلكترونات المشتركة كثيرة فيسمى (Polydentate ligand).

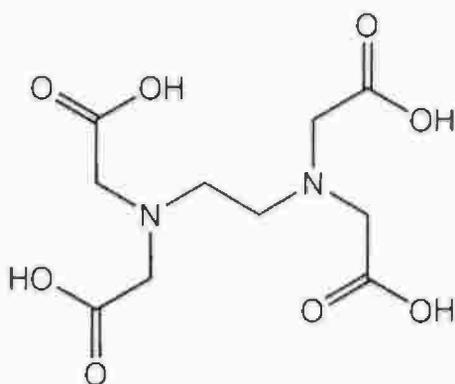
وكمثال على تكون المعقدات يُعدُّ الماء معطياً ممتازاً، ويتفاعل ليكون أيوناً مائياً، فمثلاً أيون النحاس يتفاعل مع أربعة جزيئات من الماء كما يلي:



وعند إضافة الأمونيا NH_3 تحل هذه بدل الماء



ويسمى عدد الجزيئات المعطية التي تتحد مع أيون المعدن بالعدد التساهمي. وعلى هذا فأيون النحاس عدده التساهمي 4، إذ إنه يتحد مع أربعة جزيئات ماء، وجزيء الماء هذا يُعدُّ معطياً أحادي السن مثله مثل جزيء الأمونيا. NH_3 وهناك أيونات أيضاً تُعدُّ أحادية السن مثل OH^- ، Cl^- ، F^- ، CN^- ، والمعطيات ثنائية السن مثل $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ويسمى إيثيلين ثنائي الأمين (Ethylenediamine) ومن أشهر هذه المعطيات (EDTA) (ethylenediamine tetra acetic acid).



Ethylenediamine tetra acetic acid

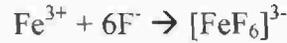
32-7 استعمالات المركبات التساهمية (Coordination compounds):

تستخدم المركبات التساهمية في العديد من التطبيقات، ولقد أمكن تحضير بعض المعطيات (ligands) التي تتفاعل بشكل انتقائي لأنواع معينة من التطبيقات سنذكر فيما يلي بعضها:

1- تكوين مركبات ملونة، وهذه تساعد على الكشف عن وجود بعض أيونات المعادن في العينات المراد تحليلها، ويمكن أيضاً معرفة تركيز هذه الأيونات فمثلاً مركب 1,10-phenanthroline يمكن استخدامه للكشف عن أيون الحديد الثنائي (Fe(II))، حيث يتكون معقد ذو لون أحمر يدل على وجود (Fe(II))، وفي حالة غياب هذا الأيون يبقى المحلول عديم اللون.

2- تستخدم المركبات التساهمية كحاجب (masking agent) لبعض الأيونات التي تؤدي إلى تداخل (Interference) حين تحليل بعض المواد أو الأيونات في عينات معينة فمثلاً عند تعيين أيون النحاس بتفاعله مع أيون الأيوديد I^- لينتج اليود I_2 ، وهذا يمكن معايرته ومن ثم معرفة تركيز أيونات النحاس في العينة. وفي حالة وجود أيون الحديد الثلاثي Fe^{3+} الذي يتفاعل هو الآخر مع أيون الأيوديد، ومن ثم يؤدي إلى تداخل، ولحجب تأثير أيون

الحديد Fe^{3+} يضاف إلى المحلول ملح الفلوريد القابل للذوبان، حيث يتأين ويعطي أيونات الفلوريد F^- وهذه تعمل معقداً مع أيون Fe^{3+}



ومن ثمّ يتم التقلب على تداخل أيون الحديد Fe^{3+} .

3- يستخدم العديد من المعطيات عديدة الأسنان (polydentate ligands) في معايرة أيونات المعادن، وهذه المعطيات تتفاعل مع أيونات المعادن بشكل سريع وضمن خطوة واحدة بعكس المعطيات أحادية السن التي تتفاعل ضمن عدة خطوات، مما يجعل استخدامها كمواضع للمعايرة أمراً غير ممكن. ومن بين المعطيات عديدة الأسنان يُعدُّ Ethylenediamintetra acetic acid (EDTA) أحد أهم المعطيات التي تستخدم في معايرة أيونات المعادن. وهذا المركب هو سداسي الأسنان (hexadentate)، حيث يحتوي على أربع ذرات أكسجين وذرتي نيتروجين، وجميعها تساهم بالكترونات حرة، هذا بالإضافة إلى أن هذا المركب يُعدُّ حمضاً رباعياً tetraprotic acid، ويوجد في أشكال مختلفة حسب درجة حمضية المحلول، وتشمل هذه الأشكال H_4Y ، H_3Y^- ، H_2Y^{2-} ، HY^{3-} ، Y^{4-} حيث Y ترمز إلى بقية الجزيء بدون البروتونات. وتجدر الإشارة إلى أن كل واحد من هذه الأشكال قد يتفاعل مع أيون معدني، ويكون معقداً لذا لا بد من مراعاة استخدام منظمات درجة الحموضة Buffers حين إجراء المعايرة باستخدام هذا المركب.

33-7 معايرة المعقدات Compleximetric titrations:

يتفاعل كثير من أيونات المعادن مع المواد المعطية Ligands، وإذا كان التفاعل سريعاً فإنه بالإمكان تعيين أيون المعدن عن طريق معايرته بمحلول قياسي من المادة

المعطية، ويحتاج الكثير من هذه التفاعلات إلى استخدام منظم درجة الحموضة، ويجب أن يضاف هذا إلى محلول أيون المعدن قبل بدء المعايرة.

34-7 اختيار العامل المعطي:

إن اختيار المادة المعطية التي تتفاعل مع أيون المعدن يعتمد بالدرجة الأولى على خواص المعقد الناتج وبالخصوص على ثابت التكون K_f لهذا المعقد، إذ إنه كلما كانت قيمة K_f كبيرة فإنها تدل على أن التفاعل بين المعطي وبين أيون المعدن يكاد يكون تاماً ويكون المعقد الناتج ثابت التكون، وتكون عملية تفككه ضئيلة جداً. ويعبر عنها بثابت التفكك K_d ، ويكون صغيراً جداً. ففي التفاعل التالي بين المعطي L رباعي الأسنان وأيون المعدن M ذي العدد التساهمي 4:



$$K_f = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (84-7)$$

ثابت التكون

في حين ثابت التفكك

$$K_d = \frac{[M][L]}{[ML]} \quad (85 - 7)$$

ويتضح من هذين التفاعلين أن:

$$K_f = \frac{1}{K_d} \quad (86 - 7)$$

لهذا عند اختيار المادة المعطية يجب أن يكون K_f كبيراً جداً ليسهل معايرة أيون المعدن.

35-7 شروط نجاح معايرة المعقدات:

لتتم معايرة أيونات المعادن بالمواد المعطية التي ينتج عنها تكوين معقدات لا بد من توافر الشروط الآتية:

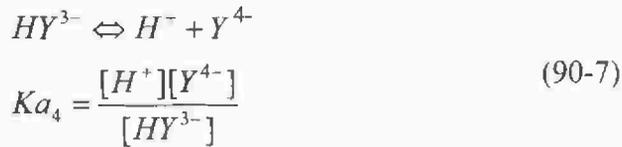
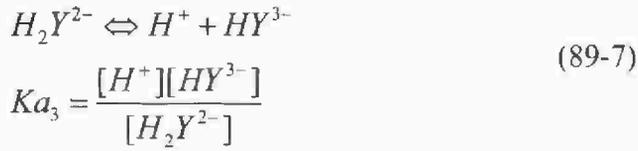
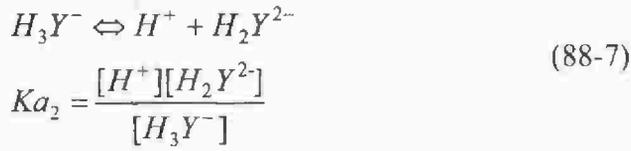
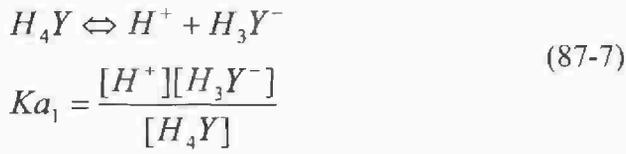
1. أن يكون التفاعل بين أيون المعدن والمادة المعطية سريعاً، ويتم بخطوة واحدة، وأن يكون ثابت تكون المعقد الناتج كبيراً. وعند نقطة النهاية تجب معرفة نسب كل مكونات هذا المعقد وذلك لإجراء العمليات الحسابية لمعرفة تركيز أيون المعدن.

2. أن يتم اختيار المادة المعطية من ذوات عديدات الأسنان Polydentate، لأن هذا النوع يتفاعل مع أيون المعدن بشكل سريع، ويتكون بذلك الشكل المخليبي Chelate، وهذا يعمل على ثبات المركب الناتج. إذ من المعروف أن المعطيات أحادية السن تتفاعل مع أيونات المعادن ببطء، ويتضمن التفاعل العديد من الخطوات المتتالية، وبهذا تصعب المعايرة بهذا النوع من المواد المعطية.

3. استخدام منظومات درجات الحموضة المناسبة التي تساعد على سرعة التفاعل بين المادة المعطية وأيون المعدن.

4. وجود دليل ذي حساسية عالية لتعيين نقطة النهاية.

تفاعلات الإيثيلين ثنائي الأمين رباعي حمض الخليك ethylene diamine tetraacetic acid ويرمز له عادة بالرمز (EDTA). ويُعدُّ هذا المركب من أكثر المعطيات عديدة الأسنان استخداماً وله تطبيقات عديدة في تعيين كاتيونات المعادن، ويحتوي على أربعة بروتونات لذا لتفككه أربعة ثوابت اتزان يمكن توضيحها كالآتي:

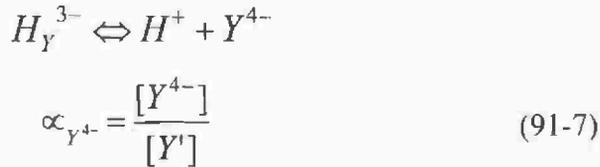


وفيما يلي قيمة pK_a لكل من حالات الاتزان هذه:

$$pK_{a4} = 10.26, \quad pK_{a3} = 6.16, \quad pK_{a2} = 2.6, \quad pK_{a1} = 2$$

36-7 تأثير درجة الحموضة pH في تركيب EDTA:

رأينا من المعادلات السابقة أنه بتغيير تركيز أيون الهيدروجين فإن ذلك يؤدي إلى تغيير أيون الـ EDTA الموجود، ونستطيع بذلك التعرف على نسبة كل أيون من أيونات EDTA حسب درجة الحموضة pH السائدة. وإذا اعتبرنا الأيون Y^{4-} الذي يمثل الجزء من EDTA الذي لم يتفاعل فإن نسبة هذا الأيون حسب التفاعل



و تمثل $[Y^*]$ مجموع تراكيز EDTA غير المتفاعلة حيث:

$$[Y'] = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}] \quad (92-7)$$

وباستخدام K_{a4} ، K_{a3} ، K_{a2} ، K_{a1} السابقة نستطيع أن نجد نسبة كل أيون وفق

pH المستعملة:

والحد التالي يساوي D ويتم الحصول عليه من الاتزان الموضح في (87-7) -

(90 -7).

$$[H^+]^4 + K_{a1}[H^+]^3 + K_{a1}K_{a2}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}K_3[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}$$

وإذا اعتبرنا أن المقام = D فيمكن التعبير عن كل النسب لحالات المركب

حسب pH

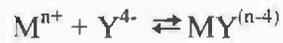
$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}]}{D} \quad (93-7)$$

$$\alpha_{HY^{3-}} = \frac{[HY^{3-}]}{[Y']} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_3[H^+]}{D} \quad (94 -7)$$

$$\alpha_{H_3Y^-} = \frac{[H_3Y^-]}{[Y']} = \frac{K_{a1}[H^+]^3}{D} \quad (95-7)$$

$$\alpha_{H_4Y} = \frac{[H_4Y]}{[Y']} = \frac{[H^+]^4}{D} \quad (96 -7)$$

عند تفاعل Y^{4-} مع أيون المعدن



$$K_M = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \quad (97-7)$$

وكمية Y^{4-} الموجودة للتفاعل هي جزء من المجموع الكلي للكمية غير المتفاعلة

ونرمز لها CT، ومن ثم يكون الجزء من Y^{4-} القابل للتفاعل هو α_4

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T}$$

وتعتمد α على درجة الحموضة، ويمكن حسابها باعتبار جميع حالات الاتزان السابقة والمتعلقة بوجود EDTA في محاليل تختلف في تركيز أيون الهيدروجين. والجدول التالي يوضح قيم α_4 في محاليل EDTA عند درجات الحموضة المختلفة.

جدول (4-7) قيم α للمعطي EDTA عند قيم مختلفة من pH

pH	α_4
2.0	3.7×10^{-14}
4.0	3.6×10^{-9}
5.0	3.5×10^{-7}
7.0	4.8×10^{-4}
8.0	5.4×10^{-3}
10.0	3.5×10^{-1}
12.0	8.5×10^{-1}

هذا وإن أكثر الأيونات استخداماً هو H_2Y^{2-} ، حيث يوجد على هيئة ملح صوديوم $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$. ويُعدُّ هذا من المواد القياسية، حيث يمكن تحضير محاليل قياسية بإذابة وزن معين منه في حجم محدد، ويتفاعل هذا المركب بنسبة (1:1) مع أيونات المعادن. ويمكن معايرة العديد من أيونات المعادن باستخدام محلول قياسي من EDTA مع تثبيت درجة الحموضة المناسبة ووجود دليل حساس. والجدول التالي يبين بعض الأيونات التي يمكن معايرتها بمحلول EDTA:

جدول (5-7) أنواع الأدلة المستخدمة في معايرة بعض أيونات المعادن بواسطة EDTA

الأيون	pH	الدليل
Ca ²⁺	12	الميثيل الثايمولي الأزرق Methylthymol blue
Mg ²⁺	10	Eriochrome black T
Zn ²⁺	10	Eriochrome black T
Pb ²⁺	6	الميثيل الثايمولي الأزرق
Fe ³⁺	2-3	حمض الساليسليك (تسخين حتى 45°م)

37-7 منحنيات المعايرة:

يمكن إنشاء منحنيات معايرة المعقد المتكون عن طريق تتبع تركيز أيون المعدن في المحلول في أثناء عملية المعايرة، أي بعد كل إضافة من المادة المعطية Ligand نحسب تركيز أيون المعدن في المحلول ثم نحسب قيمة:

$$-\log [Mn^{+}] = pMn^{+}$$

وترسم منحنى المعايرة حيث pMn^{+} تكون محور Y والحجم المضاف محور X.

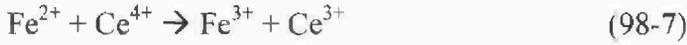
أما من الناحية العملية فإننا نقوم بمعايرة أيون المعادن في وجود دليل مناسب يتغير لونه بشكل واضح عند نقطة النهاية، ومن ثم نستطيع معرفة تركيز أيون المعدن من العلاقة:

$$M_1V_1 = M_2V_2$$

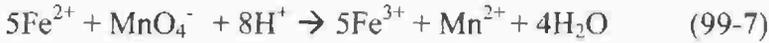
حيث M_1 تمثل تركيز EDTA وهذه معروفة، V_1 هي حجم محلول EDTA عند نقطة النهاية، V_2 هو حجم المحلول المحتوي على أيون المعدن المراد تعيينه، وبحل المعادلة نستطيع معرفة M_2 التي هي عبارة عن تركيز أيون المعدن في المحلول.

38-7 معايير الأكسدة والاختزال

يعتمد هذا النوع من المعايرة على تفاعلات الأكسدة والاختزال التي تحدث بين المادة المراد تحليلها، وقد تكون عاملاً مختزلاً مثل Fe(II) والمادة المضافة من السحاحة مثل أيون Ce(IV) يُعدُّ عاملاً مؤكسداً. ويكون التفاعل كما يلي:



وكذلك في تفاعل برمنجنات البوتاسيوم



ومن العوامل المؤكسدة المعروفة أيون الدايكرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ والايوديت IO_3^- ، واليود I_2 ومن العوامل المختزلة المعروفة الأرسينات AsO_3^{3-} ، الفيروسيانيد Fe^{2+} ، $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ، والثيوسلفايت $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

39-7 الأكسدة والاختزال

إن عمليات التأكسد والاختزال لها علاقة مباشرة بمعظم طرق التحليل الكهروكيميائي وبكثير من التطبيقات التقنية مثل تآكل المواد، وخلايا الوقود، والبطاريات القابلة للشحن. وتعتمد عملية التأكسد والاختزال على انتقال إلكترون من مدار ذي طاقة عالية إلى مدار أقل طاقة في ذرة أخرى. فلو افترضنا أن ذرة A بها إلكترون في مدار ذي طاقة عالية، واقتربت منها ذرة B بها مدار طاقته منخفضة وكان خالياً من الإلكترونات، فإن الإلكترون الذي في الذرة A سينتقل إلى هذا المدار في B، إذ إن هذا الإلكترون سيكون أكثر استقراراً في الذرة B؛ نظراً لأنه سيقرب من النواة ذات الشحنة الموجبة. وانتقال الإلكترون هذا يسمى عملية الأكسدة والاختزال. ففي الذرة A يزيد عدد الأكسدة ليصبح +1، ويقال إن الذرة A تأكسدت، أما في حالة الذرة B فإن عدد الأكسدة أصبح -1؛ أي أن هذه الذرة قد اختزلت. ونبني على هذا المفهوم تعريف العامل المؤكسد، وهو العامل الذي يستقبل الإلكترونات فيحصل له اختزال، بينما العامل الذي يعطي الإلكترونات

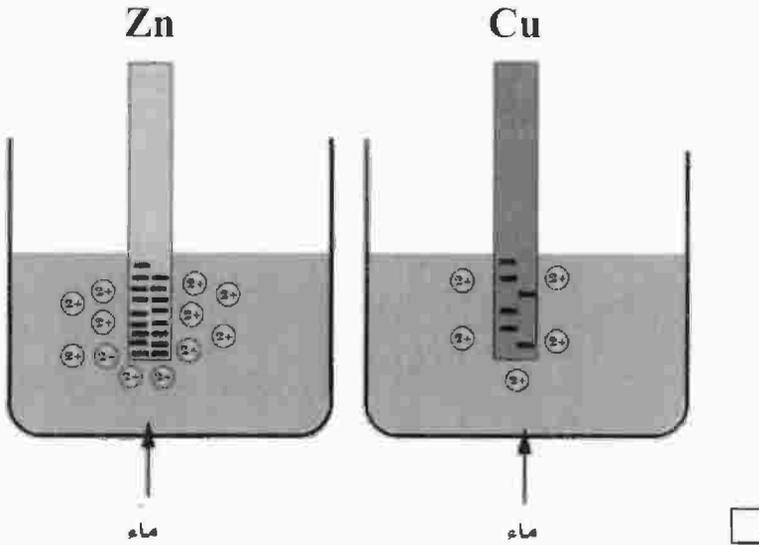
يسمى العامل المختزل، وهو في الوقت نفسه سيتأكسد. وتجدر الإشارة إلى أن كلاً من التأكسد والاختزال سيحدثان في الوقت نفسه، بمعنى أنه لن يكون هناك تأكسد إلا إذا حصل في الوقت نفسه اختزال.

ويجدر التأكيد هنا على أن معظم طرق التحليل الكهروكيميائي تعتمد على مبدأ التأكسد والاختزال، أو بمعنى آخر على الانتقال الإلكتروني (electron transfer). إن مقياس مدى قابلية الذرة للأكسدة أو الاختزال يعتمد على جهدها الأيوني (ionization potential)، فكلما كان الجهد الأيوني كبيراً زادت قابلية الذرة لاكتساب الإلكترونات، وبهذا يحصل لها اختزال. وعلى العكس فإن كان ارتباط الإلكترون بالذرة أو الجزيء ضعيفاً؛ بمعنى أن الجهد الأيوني منخفض كلما كان من السهل أن يتم فقد الإلكترون فتتأكسد الذرة أو الجزيء، وتكوّن في الوقت نفسه عاملاً مختزلاً. إذن فالذرات أو الجزيئات التي تختزل بسهولة تكون عوامل مؤكسدة قوية، أما التي تتأكسد بسهولة فإنها تكون عوامل مختزلة قوية.

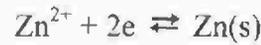
40-7 حالة الاتزان ومعنى جهد القطب:

حين وجود المعدن كقطب في خلية وبدخول ذرات هذا المعدن في التفاعل، فإن ذرة هذا المعدن تفقد الإلكترونات فيتكون بذلك أيون المعدن. فلو أخذنا قطعة من الخارصين Zn ووضعناها في كأس به ماء، فإن ذرة Zn تفقد إلكترونين، وهذه الإلكترونات تبقى على السطح أما الأيون Zn^{2+} فإنه يذهب في الماء. وتستمر هذه العملية حتى يزداد تركيز الأيونات حول قطعة الخارصين، ومن ثم تبدأ هذه الأيونات بأخذ إلكترونات من على سطح القطب وترسب. وفي الوقت نفسه تتحول ذرات من Zn من القطعة إلى Zn^{2+} وتفقد إلكترونين، ويصبح هذا النظام في حالة اتزان عندما يكون معدل مغادرة الأيونات لسطح المعدن مساوياً لمعدل ترسب الذرات المختزلة (من الأيونات التي في المحلول) على سطح القطب. وعند هذه النقطة يكون هناك شحنة سالبة ثابتة على سطح قطعة المعدن، وكذلك يكون هناك عدد من

أيونات الخارصين في المحلول، ولو قمنا باستبدال قطعة الخارصين بقطعة النحاس فإن هذه الظاهرة ستحدث، لكن بما أن النحاس أقل فاعلية من الخارصين فعند الوصول إلى حالة الاتزان فإن الشحنة السالبة على سطح قطعة النحاس ستكون أقل من مثيلتها على قطعة الخارصين، ومن ثمَّ فإن عدد أيونات النحاس في المحلول سيكون قطعاً أقل من عدد أيونات الخارصين في حالة الاتزان. والشكل التالي يبين هذه الظاهرة بوضوح:



شكل (3-7) حالة الاتزان في كل من الخارصين (Zn) والنحاس (Cu)



ولتوضيح الفرق في الجهد في حالتي الاتزان في كل من الخارصين والنحاس، ففي حالة الخارصين يكون فرق الجهد بين الشحنات الموجبة التي في المحلول وبين الشحنات السالبة المتكونة على سطح القطب كبيراً. أما في حالة الاتزان في النحاس فإن هذا الفرق في الجهد يكون أقل منه في حالة الخارصين. وحتى نتمكن من قياس هذا الفرق في الجهد لا بد من توصيل القطب في حالة الخارصين أو

النحاس بقطب الهيدروجين المرجع. وبهذا يمكن تعيين الجهد القياسي للعديد من المعادن والجزئيات. وعادة يتم إجراء هذه القياسات عند الحالة القياسية، وهي درجة الحرارة 25 درجة مئوية، وضغط الهيدروجين 1 ضغط جوي وتركيز محلول أيونات المعدن هو 1.0 مولار.

ونتيجة لهذه القياسات تم الحصول على سلسلة الدافعة الكهربائية (electromotive series) وعلى هذا الأساس فإن الجهد القياسي للمعدن المفمور في محلول 1.0 مولار من أيونات هذا المعدن هو عبارة عن الجهد المقاس عند توصيل قطب هذا المعدن مع قطب الهيدروجين. وبمعنى آخر، فإن هذا الجهد القياسي يمثل الفرق في الجهد بين الشحنة الموجبة في المحلول والشحنة السالبة على سطح المعدن عند حالة الاتزان في هذا المعدن، وبين الفرق في الجهد بين الشحنة الموجبة في المحلول والشحنة السالبة على سطح قطب البلاتين عند حالة الاتزان في قطب الهيدروجين. ولقد أعطي قطب الهيدروجين اصطلاحاً القيمة صفر فولت.

ولمقارنة قوة كل من المواد المؤكسدة والمواد المختزلة تم تحديد الجهد القياسي (E° standard potential) للعديد من العناصر والأيونات والجزئيات، حيث تم إنشاء خلية جلفانية تتكون من وعائين يجري بكل وعاء تفاعل يمثل نصف الخلية. ففي الوعاء الأول يتم تفاعل الأكسدة وفي الثاني يتم الاختزال. ولقد تم اصطلاحاً اختيار قطب الهيدروجين ليكون القطب المرجع، وأُعطي جهد هذا القطب القيمة صفر، وتمت مقارنة الجهد القياسي للعديد من التفاعلات باستخدام هذا القطب كقطب مرجع.

قطب الهيدروجين القياسي (SHE) (standard hydrogen electrode)

يتكون هذا القطب من قطعة من البلاتين مغطاة بطبقة من حبيبات البلاتين المتساوية تسمى البلاتين الأسود لزيادة مساحة سطح القطب. ويتم غمر هذا القطب في محلول حمضي تكون فيه فاعلية أيون الهيدروجين = 1، وحيث إن الفاعلية في المحاليل المخففة تساوي التركيز، نستطيع القول إن تركيز $[H^+] = 1$ مولار. ويمر

خلال هذا المحلول غاز الهيدروجين H_2 ضغطه يعادل ضغطاً جويماً واحداً، فكما نرى أن قطب الهيدروجين عند استخدامه سيحدث فيه تفاعلان هما:



والذي يتحكم في حدوث أي من هذين التفاعلين هو نصف الخلية الثاني. فإذا كان بهذا النصف من الخلية قطب من عنصر ذي جهد كبير فهذا يعني أن هذا القطب يستقبل إلكترونات بسهولة، ومن ثم سيكون عاملاً مؤكسداً، وسيتم اختزال أيونات هذا العنصر في هذا النصف من الخلية عند توصيلها مع قطب الهيدروجين، حيث سيتأكسد جزيء الهيدروجين. أما إن كان القطب من عنصر ذي جهد أيوني منخفض فإنه سيعطي إلكترونات إلى قطب الهيدروجين، وتقوم أيونات الهيدروجين الموجودة في المحلول بالتفاعل مع هذه الإلكترونات لتكون جزيئات الهيدروجين. وفي كلا هذين التفاعلين يكون جهد قطب الهيدروجين مساوياً للصفر والعلاقة التالية تمثل جهد الخلية:

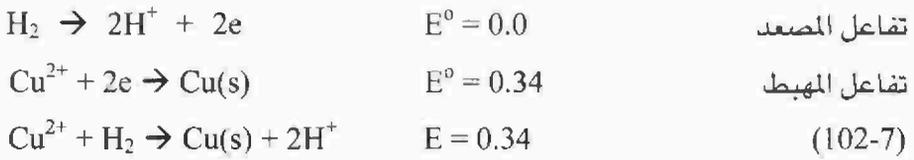
$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}} \quad (101-7)$$

بهذا نستطيع تحديد E° للعديد من التفاعلات في الخلية الجلفانية المقترحة.

قد ذكرنا أنه من المستحيل تعيين الجهد للقطب الأحادي، لذا تم اختيار قطب الهيدروجين كمرجع، ولتتم عملية قياس الجهد تستخدم الخلية الجلفانية، وتتكون هذه من جزأين. أحد هذه الأجزاء هو قطب الهيدروجين، والجزء الآخر عبارة عن وعاء به القطب المعدني المراد تعيين جهده القياسي، ويكون هذا القطب مغموراً في محلول لأحد أملاح مادة القطب، ويصل بين جزأي الخلية قنطرة ملحية تحتوي على محلول كلوريد البوتاسيوم ليتم التوصيل الكهربائي بين طرفي الخلية. بالإضافة إلى ذلك يعمل محلول كلوريد البوتاسيوم في القنطرة الملحية على المحافظة على التعادل الكهربائي بين طرفي الخلية، وذلك عن طريق تحريك أيونات البوتاسيوم لمعادلة الشحنة السالبة التي قد تتكون في جزء القطب المعدني، أما

أيونات الكلوريد فتتحرك لمعادلة أي تجمع للشحنات الموجبة في الطرف الآخر مما يعمل على استمرار التفاعل في الخلية، وترسم الخلية الجلفانية بحيث يكون القطب الذي يحدث عليه تأكسد إلى اليسار، والقطب الذي يحدث عليه اختزال يكون دائماً إلى اليمين.

عند توصيل طرفي الخلية بالجلفانوميتر فسيحدث التفاعل الكيميائي، وبعد فترة نرى أن الجلفانوميتر يقرأ 0.34 فولت، وهذا يدل على قيمة جهد الخلية. ويدل هذا التفاعل على أن قطب النحاس يمثل المهبط ويحصل عليه اختزال، وأن قطب الهيدروجين يمثل المصعد ويحصل عليه التأكسد:



وحيث إن جهد الخلية هو +0.34V وبتطبيق القانون

$$E_{cell} = E_c - E_a$$

$$0.34 = E_c - 0.0$$

الجهد القياسي لقطب النحاس هو 0.34، إذن يمكن تعريف الجهد القياسي للقطب المغمور في محلول تركيزه 1 مولار من أيونات القطب وعند درجة حرارة 25°C بأنه جهد الخلية الناتج من توصيل هذا القطب بالقطب الهيدروجيني، وعلى هذا الأساس تم تعيين الجهد القياسي للعديد من الأقطاب، وقد تم تسجيل قطب الاختزال لتسهيل مقارنة هذه الجهود ومن ثم تحديد كل من قوة العامل المؤكسد والمختزل ومدى قوة كل عامل، وذلك من مقارنة قيمة الجهد لهذا المعدن بجهد قطب الهيدروجين.

نستطيع القول إن قيم E^0 تعطي طريقة للمقارنة بين مواقع الاتزان عندما يفقد العنصر الإلكترونات، وكلما كانت قيمة E^0 سالبة أكثر فإن هذا يعني أن الاتزان يتحرك نحو اليمين، أي أن هذا المعدن يفقد إلكتروناته بسهولة، وعلى العكس

كلما كانت قيمة E^0 أكثر موجبيه فإن الاتزان يتحرك نحو اليسار، أي أن المعدن لا يفقد الإلكترونات بسهولة وتكون قابليته ليتأكسد ضعيفة أو بمعنى آخر لديه قابلية لاكتساب الإلكترونات، ومن ثمَّ سيكون عاملاً مؤكسداً، ففي حالة الكلور:



ويُعدُّ الكلور عاملاً مؤكسداً قوياً، بينما يُعدُّ الليثيوم عاملاً مختزلاً قوياً:



وكما يظهر من هذه المعادلة فإن قابلية أيون الليثيوم لاكتساب الإلكترونات تُعدُّ ضعيفة جداً، لذا فإن الليثيوم في المحلول سيعطي الإلكترونات بسهولة، أي أنه سيتأكسد. وفي الوقت نفسه سيكون عاملاً مختزلاً قوياً. وابتداءً هذه الطريقة من قياس الجهد للعديد من التفاعلات تم إنشاء السلسلة الدافعة الكهربية. والجدول 6-7 يبين جزءاً من هذه السلسلة، حيث يكتب تفاعل نصف الخلية في حالة الاختزال. ويظهر الجهد القياسي لهذه التفاعلات.

جدول (6-7) بعض تفاعلات الاختزال وجهداها القياسي

الجهد القياسي	التفاعل على المهبط E^0 / volts
$\text{Li}^+(\text{aq}) + e \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.04
$\text{K}^+(\text{aq}) + e \rightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.92
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2e \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.76
$\text{Na}^+(\text{aq}) + e \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0.34
$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	2.07
$\text{F}_2(\text{g}) + 2e \rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	2.87

41-7 تفاعلات الأكسدة والاختزال:

من دراسة تفاعلات الأكسدة والاختزال السابقة نأخذ قطب الزنك المغمور في محلول يحتوي أيوناته، فإن تركيز أيونات الزنك في هذا المحلول تؤثر في مدى قابلية ذرات الزنك لتأكسد وتترك إلكتروناتها على سطح القطب لتسير هذه الإلكترونات إلى القطب الآخر من الخلية. وعلى هذا الأساس فإن جهد قطب الزنك يعتمد على تركيز أيوناته في المحلول كما تبين ذلك معادلة نيرنست (Nernst equation):

$$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]} \quad (105-7)$$

وبشكل عام في تفاعلات الأكسدة والاختزال يمكن التعبير عن جهد القطب باعتبار تراكيز المواد المتفاعلة والنتيجة:

ففي هذا التفاعل :



يكون جهد القطب E

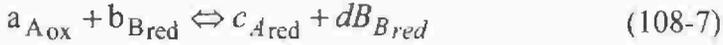
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (106-7)$$

حيث R تمثل ثابت الغاز، T درجة الحرارة المطلقة، F ثابت فرادي، n عدد الإلكترونات المنتقلة، a، b، c، d هي معاملات الجزيئات في المعادلة الموزونة، والرموز بين الأقواس تمثل تركيز كل من التفاعلات والنواتج عند حالة الاتزان، ويمكن كتابة المعادلة بعد تجميع ثابت فرادي وثابت الغازات ودرجة الحرارة وتحويل إلى اللوغاريتم العشري:

$$E = E^o - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (107-7)$$

42-7 ثابت الاتزان:

إن قيمة جهد الخلية هو مقياس لتفاعل الخلية، فإذا كان جهد الخلية كبيراً فإن هذا يعني أن التفاعل سيصل إلى نهايته. ونعلم أن ثابت الاتزان يُعدُّ أيضاً مقياساً للتفاعل، فكلما كان ثابت اتزان التفاعل كبيراً فهذا يدل على أن التفاعل سيصل إلى النهاية. ونلاحظ أن كلاً من جهد الخلية وثابت التفاعل لهما علاقة بسير التفاعل، إذن لا بد من وجود علاقة بينهما أيضاً، ولإيجاد هذه العلاقة لناخذ معادلة الأكسدة والاختزال العامة.



حيث إن جهد الخلية الجلفانية عند حالة الاتزان = صفر فإن

$$E_{cell} = E_A - E_B = 0$$

$$E_A = E_B$$

وباستخدام معادلة نيرنست لكل طرف

$$E_A^o - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[A_{red}]^c}{[A_{ox}]^a} = E_B^o - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[B_{red}]^d}{[B_{ox}]^d} \quad (109-7)$$

وإذا كان عدد الإلكترونات في كل من نصفي التفاعل ليس متساوياً فيجب أن يوزن كل نصف بحيث يكون عدد الإلكترونات متماثلاً في كل نصف تفاعل.

وبترتيب المعادلة السابقة:

$$E_A^o - E_B^o = \frac{0.0592}{n} \log \frac{[A_{red}]^c [B_{ox}]^d}{[A_{ox}]^a [B_{red}]^b} \quad (110-7)$$

وحيث إن الجزء اللوغاريتمي من المعادلة يمثل ثابت الاتزان K_{eq} لذا يمكن كتابة المعادلة التالية:

$$E_A^0 - E_B^0 = \frac{0.0592}{n} \log K_{eq}$$

أو

$$\log K_{eq} = \frac{n(E_A^0 - E_B^0)}{0.0592} \quad (111-7)$$

ومن هذه العلاقة نستطيع تعيين ثابت الاتزان للتفاعل، وبتطبيق معادلة نيرنست نستطيع تعيين جهد القطب المستخدم في أثناء المعايرة، ومن ثمَّ نستطيع رسم منحني المعايرة والحصول على نقطة النهاية.

43-7 تطبيقات على معايرات الأكسدة والاختزال

عند معايرة Fe^{2+} بأيون السيريوم الرباعي Ce^{4+} :



$$\log K_{eq} = \frac{n(E_{Ce^0}^0 - E_{Fe^0}^0)}{0.0592} = \frac{1(1.61 - 0.77)}{0.0592} = 14.2$$

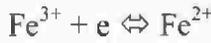
$$K_{eq} = 10^{14.2} = 2 \times 10^{14}$$

وإن قيمة ثابت الاتزان الكبيرة تدل على أن التفاعل يصل إلى النهاية، أي أن أي كمية من Ce^{4+} تضاف قبل الوصول إلى نقطة النهاية ستفاعل مع كمية مكافئة من Fe^{2+} ، ولكي نحسب جهد القطب يجب معرفة تركيب المحلول عند النقطة التي يراد معرفة الجهد عندها، حيث إن تركيب المحلول يتغير في أثناء عملية المعايرة. ومعايرات الأكسدة والاختزال يمكن تقسيمها إلى ثلاث حالات، قبل نقطة النهاية، عند نقطة النهاية وبعد نقطة النهاية. وفي تفاعل Fe^{2+} ، Ce^{4+} يمكن متابعة هذه الحالات ومكونات المحاليل عندها كما يلي:

1. قبل نقطة النهاية:

حيث إن ثابت الاتزان كبير فإن عدد ملي مولات السيريوم المضافة ستتفاعل مع العدد نفسه من ملي مولات Fe^{2+} ، وبهذا نستطيع تعيين تركيز أيون Fe^{2+} عند أي نقطة قبل الوصول إلى نقطة النهاية، ويكون عدد ملي مولات Fe^{3+} الناتجة مساوياً لعدد ملي مولات Ce^{4+} المضافة.

ولحساب جهد القطب فإننا نستخدم في هذه الحالة نصف التفاعل الخاص بالحديد Fe^{2+} / Fe^{3+} إذ إنه يتحكم في جهد القطب



$$E_{Fe} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{-0.0592}{1} \log \frac{[Fe]^{2+}}{[Fe]^{3+}}$$

2. عند نقطة النهاية:

تكون تراكيز الأيونات الناتجة متساوية

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$$

وكذلك

$$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$$

وهذه تنتج من التفاعل العكسي وتكون قليلة جداً ويكتابة معادلة نيرنست لكل من نصفي التفاعل

$$E_{Fe} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{-0.0592}{n_{Fe}} \log \frac{[Fe]^{2+}}{[Fe]^{3+}}$$

$$(1) \quad n_{Fe} E_{Fe} = n_{Fe} E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + -0.0592 \log \frac{[Fe]^{2+}}{[Fe]^{3+}}$$

وكذلك لتفاعل السيريوم

$$E_{Ce} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^o + \frac{-0.0592}{n_{Ce}} \log \frac{[Ce]^{3+}}{[Ce]^{4+}}$$

$$(3) \quad n_{Ce} E_{Ce} = n_{Ce} E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^o + -0.0592 \log \frac{[Ce]^{3+}}{[Ce]^{4+}}$$

وبإضافة معادلة (2) و(3):

$$n_{Fe} E_{Fe} + n_{Ce} E_{Ce} = n_{Fe} E_{Fe}^o + n_{Ce} E_{Ce}^o - 0.0592 \left(\log \frac{[Fe]^{2+}}{[Fe]^{3+}} + \log \frac{[Ce]^{3+}}{[Ce]^{4+}} \right)$$

بدمج أطراف اللوغاريتم:

$$n_{Fe} E_{Fe} + n_{Ce} E_{Ce} = n_{Fe} E_{Fe}^o + n_{Ce} E_{Ce}^o - 0.0592 \left(\log \frac{[Fe]^{2+} [Ce]^{3+}}{[Fe]^{3+} [Ce]^{4+}} \right)$$

عند نقطة النهاية تكون التراكيز متساوية كما يظهر في المعادلات التالية

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$$

$$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$$

ويكون للمحللول جهد واحد ، أي أن $E_{Fe} = E_{Ce} = E_{ep}$ حيث E_{ep} تعني الجهد عند

نقطة النهاية لذا تصبح المعادلة السابقة:

$$(n_{Fe} + n_{Ce}) E_{ep} = n_{Fe} E_{Fe}^o + n_{Ce} E_{Ce}^o$$

$$E_{ep} = \frac{n_1 E_1^o + n_2 E_2^o}{n_1 + n_2}$$

حيث 1 ، 2 تشير إلى المادة المراد معايرتها والمادة التي في السحاحة على التوالي

3. بعد نقطة النهاية:

أما في الحالة التي بعد نقطة النهاية فإننا نستخدم معادلة نيرنست للسيريوم:

$$E = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^o - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Ce]^{3+}}{[Ce]^{4+}}$$

وحيث إن $[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$ الناتجة ونحسب $[Ce^{4+}]$ من عدد ملي مولات Ce^{4+} الزائدة مقسومة على الحجم الكلي، وبهذا نعين جهد القطب عند أي نقطة بعد نقطة النهاية.

مثال:

عينة من Fe^{2+} حجمها 25.0 مل وتركيزها 0.112 مولار تمت معايرتها بمحلول برمنجنات البوتاسيوم تركيزه 0.0258 مولار، فإذا كان تركيز أيون الهيدروجين خلال عملية المعايرة هو 1.0 مولار. احسب جهد القطب للمحلول بعد إضافة 10.0 مل، عند نقطة النهاية وبعد إضافة 40.0 مل من محلول البرمنجنات.

$$E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.771 V$$

$$E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1.51 V$$

بعد إضافة 10.0 مل من محلول البرمنجنات، يكون التفاعل كالتالي:



$$\text{عدد ملي مول } Fe^{2+} = 25.0 \times 0.112 = 2.8 \text{ مل مول}$$

$$\text{عدد مل مول } Fe^{2+} \text{ المتفاعلة} = 10 \times 0.0258M \times 5 = 1.29 \text{ مل مول}$$

مول

$$\text{عدد ملي مول } Fe^{2+} \text{ المتبقية} = 1.51 \text{ مل مول}$$

$$\text{عدد ملي مول } Fe^{3+} \text{ المتكونة} = \text{عدد ملي مول } Fe^{2+} \text{ المتفاعلة}$$

$$[Fe^{2+}] = 35/1.51 = 0.0431 \text{ مولار}$$

$$[Fe^{3+}] = 35/1.29 = 0.0369 \text{ مولار}$$

$$E_{solution} = E_{Fe} = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{-0.0592}{1} \log \frac{[Fe]^{2+}}{[Fe]^{3+}}$$

$$= 0.771 - 0.0592 \log \frac{0.0431}{0.0369} = 0.767 \text{ V}$$

عند نقطة النهاية:

$$E_p = \frac{(1)(0.771 + 5(1.51))}{1+5} - \frac{0.0592}{1+5} \log \frac{1}{(1)^8} = \frac{0.771 + 7.55}{6} = 1.39 \text{ V}$$

بعد إضافة 40 مل من محلول البرمنجنات:

$$\text{عدد مل مول } \text{MnO}_4^- \text{ المضافة} = 40 \text{ mL} \times 0.0258 \text{ M} = 1.03 \text{ mmol}$$

عدد مل مول MnO_4^- التي تفاعلت مع Fe^{2+}

$$25.0 \times 0.112 \times 1 \text{ MnO}_4^- / 5 \text{ Fe}^{2+} =$$

$$= 0.56 \text{ مل مول}$$

$$\text{عدد مل مول } \text{MnO}_4^- \text{ المتبقية} = 1.03 - 0.56 = 0.47 \text{ مل مول}$$

مقدار Mn^{2+} المتكون = مقدار MnO_4^- التي تفاعلت

$$\text{تركيز } [\text{Mn}^{2+}] = 65 / 0.56 = 8.6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{تركيز } [\text{MnO}_4^-] = 65 / 0.47 = 7.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$E_{\text{solution}} = E_{\text{Mn}} = E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{-0.0592}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

$$= 1.51 - \frac{0.0431}{5} \log \frac{8.6 \times 10^{-3}}{(7.2 \times 10^{-3})(1.0)^8} = 1.51 \text{ V}$$

44-7 تطبيقات على المعايرات الحجمية:

تستخدم المعايرات الحجمية على نطاق واسع في مختبرات التحليل، وذلك نظراً

لقلة تكاليفها ولسرعة إنجازها، بالإضافة إلى الدقة التي يمكن الحصول عليها.

ومن أهم طرق المعايرة المشهورة طريقة كلدال لتعيين النتروجين في العديد من المواد. وتعتمد هذه الطريقة على تحويل النتروجين المتحد في المركب إلى أمونيا، وذلك بأكسدة المادة بحامض الكبريتيك الساخن في وعاء كلدال حيث يتحول النتروجين إلى أيون الأمونيوم. ثم يبرد المحلول ويضاف إليه محلول هيدروكسيد الصوديوم فيتحول أيون الأمونيوم إلى أمونيا يتم تقطيرها في وعاء آخر ثم تعابر بالحمض.

وتستخدم المعيارات الحجمية في تعيين عسر الماء، حيث تؤخذ عينة من الماء ويضاف إليها منظم الحموضة درجة حموضته 10، ويضاف للعينة كاشف كالماجيت Calmagite، وتعابر بمحلول قياسي من EDTA. ونقطة النهاية تعطي عدد مولات الكالسيوم والماغنيسيوم، ثم ترفع درجة الحموضة إلى 12 حيث يترسب الماغنيسيوم وتحسب بذلك عدد مولات الكالسيوم بعد المعايرة بمحلول EDTA.

45-7 مسائل على المعايرة الحجمية:

الأحماض والقواعد

1. عرف الحمض والقاعدة حسب نظرية برونستد وأعط أمثلة على ذلك.
2. متى تكون القاعدة المقارنة ضعيفة، رتب المركبات التالية حسب ازدياد قوة القاعدة المقارنة: HCl ، HClO_4 ، CH_3COOH ، HNO_3 .
3. احسب pOH لمحلول من حمض الهيدروكلوريك تركيزه 0.02 مولار.
4. احسب pH لمحلول من الأمونيا تركيزه 0.0750 مولار إذا كان K_b للأمونيا يساوي 1.75×10^{-5} .
5. احسب pH للمحلول الذي تم تحضيره بخلط 3.0 جرامات من خلات الصوديوم مع 5.0 مل من حمض الخليك ذي التركيز 12.0 مولار، ثم تم

التخفيف إلى حجم 2.0 لتر، ثابت التفكك لحمض الخليك
 $K_a = 1.76 \times 10^{-5}$

6. احسب pH لمحلول من الأمونيا تركيزه 0.12 مولار ومن كلوريد
 الأمونيوم وتركيزه 0.0750 مولار، إذا كان ثابت تفكك الأمونيا
 $K_b = 1.75 \times 10^{-5}$

7. احسب pH للمحلول عند معايرة 25.0 مل HCl تركيزه 0.092 مولار
 بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ذي التركيز 0.100 مولار وذلك عند
 إضافة 0.0 مل، 15.0 مل، 30.0 مل من محلول NaOH.

تمارين على معايرات الترسيب:

1. محلول من الكلوريد حجمه 50.0 مل وتركيزه 0.0400 مولار إذا تمت
 معايرته بمحلول نترات الفضة ذي التركيز 0.050 مولار. احسب تركيز
 الكلوريد بعد إضافة 70% من محلول نترات الفضة اللازم للوصول إلى
 نقطة النهاية.

2. محلول من بروميد البوتاسيوم KBr حجمه 25.0 مل وتركيزه 0.100
 مولار احسب PAg بعد إضافة الحجم التالية من محلول نترات الفضة
 $AgNO_3$ ذات التركيز 0.200 مولار، 5.00 مل، 12.5 مل، 15.00 مل
 $(K_{sp_{AgBr}} = 5.00 \times 10^{-13})$.

3. ما هو حجم موليبيدات الصوديوم Na_2MoO_4 ذات التركيز 0.04211
 مولار اللازم إضافته إلى 25.0 مل من محلول نترات الرصاص
 $Pb(NO_3)_2$ ذات التركيز 0.1244 مولار.

4. إذا تمت معايرة 25.0 مل من نترات الفضة ذات التركيز 0.130 مولار بمحلول KSCN تركيزه 0.119 مولار، وإذا كان $K_{sp}AgSCN$ هو 1.1×10^{-12} فما هو pAg بعد الإضافات التالية من KSCN ؟

a. قبل إضافة أي حجم من KSCN.

b. بعد إضافة 10.0 مل من KSCN.

c. بعد إضافة 15.0 مل من KSCN.

d. عند نقطة النهاية.

e. بعد إضافة 40.0 مل من KSCN.

1. مسائل على معايرة المعقدات:

1. عينة من الماء أضيف إليها منظم درجة الحموضة (أمونيا + كلوريد الأمونيوم) إلى أن أصبحت درجة حموضة العينة $pH=10$ ، وبعد إضافة الدليل المناسب كالمجايت (Calmgite) تمت معايرة المحلول بمحلول EDTA تركيزه 5.14×10^{-3} مولار وكان حجم EDTA عند نقطة النهاية هو 21.46 مل. احسب عسر الماء في العينة معبراً عنه بالجزء من المليون من كربونات الكالسيوم.

2. عين مولارية محلول الـ EDTA الذي استخدم في معايرة عينة تحتوي على أيون الكالسيوم Ca^{2+} الموجود في 287.4 ملغم من كربونات الكالسيوم القياسية مع العلم أن حجم محلول EDTA عند نقطة النهاية كان 26.44 مل.

3. عينة من مسحوق الحليب وزنها 1.450 جرام تم خلطها مع محلول منظم درجة الحموضة له $pH=11.5$ وأضيف للمحلول عدة نقط من دليل كالمجايت، ومن ثم تمت معايرة هذا المحلول بمحلول EDTA له تركيز

1.538×10^{-2} مولار، فإذا كان حجم EDTA عند نقطة النهاية 31.62 مل. احسب النسبة المئوية للكالسيوم في الحليب.

4. بين ما هو المقصود بالتالي: المعقد، العدد التساهمي، المتراكب (Chelate)، المعطي الثائي، المعطي المتعدد الروابط.

تمارين الأكسدة والاختزال

1. ما هو تكافؤ كل ما تحته خط فيما يلي



2. عند معايرة 25.0 مل من 0.1146 مولار FeSO_4 عند درجة حموضة $\text{pH}=1.0$ ، احسب جهد القطب بعد إضافة الحجم التالية من 0.02292 مولار KMnO_4 :

10.0 مل، 20.0 مل، 30.0 مل.

3. عند معايرة 25.0 مل من محلول Fe^{2+} ذي التركيز 1.0×10^{-2} مولار بمحلول Ce^{4+} ذي التركيز 1.0×10^{-1} مولار، احسب pFe^{2+} بعد إضافة الأحجام التالية من أيون السيريوم الرباعي 2.0 مل، 10.0 مل، 35.0 مل، 40.0 مل.

4. تم تحضير محلول من برمنجنات البوتاسيوم وتمت مقايسته بمحلول قياسي من Fe^{2+} عند $\text{pH}=2.0$. ولقد تم محلول الحديد القيلسي من سلك حديد نقي وزنه 0.7417 جرام، واحتاج هذا الوزن إلى 30.16 مل من محلول البرمنجنات للوصول إلى نقطة النهاية. احسب مولارية محلول البرمنجنات.

5. محلول من السيريوم الرباعي Ce^{4+} ، يحتاج إلى 22.5 مل من محلول Fe^{2+} ذي التركيز 0.025، احسب تركيز محلول السيريوم.