

الباب الثالث

معايير التأكسد والاختزال

الباب الثالث

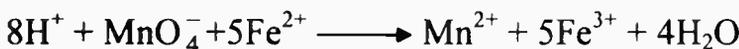
معايرات التأكسد والاختزال

تفاعلات التأكسد و الاختزال Oxidation reduction reactions:

إن التأكسد الكيميائي هو تبديل في حالة التأكسد إذ يتم التأكسد بإزالة إلكترون أو أكثر من ذرة عنصر أو أيون أو جزيئة مسببا تغييرا في حالة التأكسد إلى شحنة موجبة أكبر. أما الاختزال الكيميائي هو تبديل في حالة التأكسد و يتم بإضافة إلكترون واحد أو أكثر إلى ذرة عنصر أو أيون أو جزيئة مسببا تغييرا في حالة التأكسد إلى شحنة موجبة أصغر.

و لذلك فإن عمليتي التأكسد و الاختزال تجريان في آن واحد لأن الالكترونات المعطاة من قبل مادة متفاعلة يجب أن تؤخذ من قبل مادة متفاعلة أخرى و تشمل تفاعلات التأكسد-الاختزال معايرة عامل مؤكسد مع عامل مختزل و العكس صحيح و يجب أن يكون بين العاملين فرق جهد كاف بحيث يتضمن تغييرا في عدد التأكسد أو انتقال الكترونات و ذلك لجعل التفاعل كاملا و أن يعطي التفاعل نقطة نهاية حادة و واضحة.

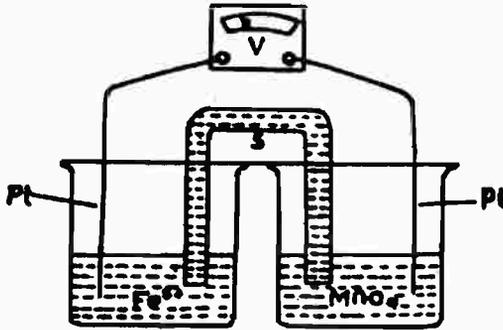
بالإمكان استخدام دلائل بصرية مناسبة أو وسائل كهربائية مختلفة لتمييز نقطة النهاية مثل طرق قياس الجهد الكهربائي و طريقة الأمبيرومترى و على سبيل المثال يمكن تطبيق تفاعل التأكسد-الاختزال الذي يتضمن أيون الحديدوز و أيون البرمنجنات في الكيمياء التحليلية كما يلي:



أي أن أيون البرمنجنات MnO_4^- هو العامل المؤكسد إذا يكتسب Mn (VII) إلكترونا واحدا و كل ذرة Mn تستقبل خمسة إلكترونات. كما يعتبر Fe^{2+} عاملا مختزلا أو واهبا للإلكترونات إذ كل ذرة واحدة من Fe تعطي إلكترونات واحدا. إن

MnO_4^- ، Mn^{2+} يكونان مرافقين لبعضهما كما أن Fe^{2+} ، Fe^{3+} مرافقان لبعضهما أيضاً. و في حالة إمكانية عزل MnO_4^- عن Fe^{2+} يمكن عندئذ قياس قوة جذب الإلكترونات و كذلك يمكن قياس الجهد الكهربائي اللازم لسحب إلكترون من Fe^{2+} في المحلول.

و يمكن إجراء ذلك بصورة ميكانيكية بدلا من إضافة محلول البرمنجنات إلى محلول Fe^{2+} مباشرة و يمكن وضع محلول Fe^{2+} و محلول MnO_4^- في إناءين منفصلين ثم جعل المحلولين في وسط حامضي و توصيل الإناءين بواسطة موصل كهربائي كالفنطرة الملحية و سلك من البلاتين أو أي معدن خامل آخر يسمح لسريان الإلكترونات من القطب المغمور في محلول الحديدوز إلى القطب المغمور في محلول البرمنجنات كما هو مبين في الشكل التالي:

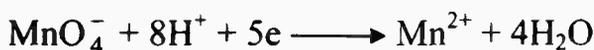
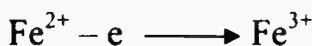


خلية لدراسة اتزان كل قطب بالنسبة إلى التفاعل الذي يحدث عند القطب الآخر

يحدث عادة تأكسد للحديدوز و اختزال للبرمنجنات في إناءين منفصلين و يمثل التفاعل في كل إناء نصف التفاعل الكلي و يمكن قياس الجهد الكهربائي الذي ينشأ بين القطبين المغمورين في المحلولين بإدخال مقياس الجهد الكهربائي إلى الدائرة الكهربائية لاحظ الشكل السابق. بالرغم من عدم وجود طريقة لقياس الجهد الكهربائي لكل قطب على انفراد و ذلك بسبب الحاجة لدائرة كاملة.

يمكن تسمية معادلة التفاعل التي تحدث في كل إناء معادلة النصف التفاعل

ونوضح في أدناه معادلتى نصفى التفاعل:



و تكون المحاليل التي يحدث فيها نصفا التفاعل أعلاه حامضية و ذلك لمنع ترسيب Fe^{2+} ، Fe^{3+} على هيئة هيدروكسيدات. و تستعمل عادة في الحسابات كل من العيارية و المولارية وحدات للتركيز لذا من الضروري إيجاد الأوزان المكافئة بعد تخصيص التفاعل الكيميائي، إذا تعتمد قيمة الوزن المكافئ بشكل عام على نوعية التفاعل الذي له علاقة بوسط التفاعل و عوامل أخرى.

اتزان تفاعلات التأكسد و الاختزال

Equilibrium of Oxidation-reduction reactions

تشمل الخطوات المتبعة لتوازن معادلات التفاعلات الكيميائية الخاصة

بالتأكسد و الاختزال ما يلي:

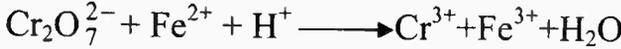
- ١- كتابة اتزان التفاعل الأيوني للعامل المؤكسد.
- ٢- كتابة اتزان التفاعل الأيوني للعامل المختزل.
- ٣- ضرب أحد أو كلا هاتين المعادلتين عند الضرورة لغرض اتزان عدد الإلكترونات.
- ٤- جمع المعادلتين للحصول على محصلة التفاعل الأيوني. يمكن توضيح العديد من الأمثلة و بالشكل الآتي:

مثال (١):

وازن التفاعل الذي يحدث بين $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ، FeCl_2 في محلول HCl مكونا CrCl_3 ، FeCl_3 و نواتج أخرى. علما أن الأملاح و الأحماض القوية تكون بحالة متأينة تماما.

الحل

يمكن التعبير عن المعادلة غير المتوازنة بالصورة الأيونية على النحو التالي:



إن نصف التفاعل الأيوني غير المتوازن للعامل المؤكسد هو:



يمكن الحصول على عدد الإلكترونات المتضمنة عن طريق توازن الشحنة في

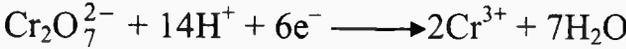
جانبي المعادلة بحيث يجب أن تكون الشحنة الكلية للنواتج مساوية للشحنة الكلية للمواد المتفاعلة.

و عليه فإن الشحنة الكلية للمواد المتفاعلة في نصف المعادلة الأيونية للعامل

المؤكسد هي 12 شحنة موجبة. و إن الشحنة الموجبة الكلية للنواتج هي 6 شحنات

موجبة لكي يتم اختزال 12 شحنة موجبة إلى 6 شحنات موجبة يستوجب إضافة 6

إلكترونات إلى المواد المتفاعلة و على الشكل التالي:



و بذلك تصبح المعادلة أعلاه بحالة متوازنة كذرات و كشحنات و أن المعادلة

الأيونية غير المتوازنة للحديد هي:



و هذه المعادلة متوازنة كذرات و بحاجة إلى أن تتوازن كشحنات علما أن

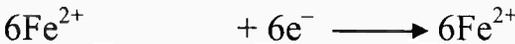
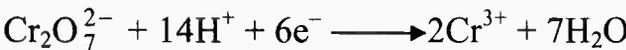
زيادة حالة التأكسد يمثل فقدان إلكترون واحد:



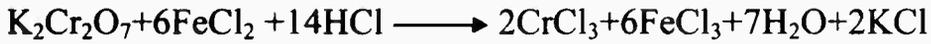
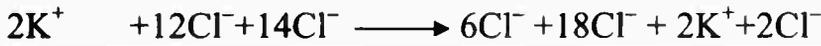
و بما أن عدد الإلكترونات المفقودة من قبل الحديد يجب أن تساوي عدد

الإلكترونات المكتسبة من قبل الدايمرومات لذا يجب ضرب المعادلة أعلاه بالرقم 6

قبل جمع المعادلتين للحصول على محصلة التفاعل الأيوني:



و عندما يكون المطلوب معادلة بالشكل الجزيئي فيمكن للأيونات المتفاعلة أن تضاف و تتوزع بين النواتج:



كما نلاحظ في هذا المثال فإن الأيونات بعد توزيعها بين النواتج يجب أن تمثل العدد الكلي لجزيئات المواد.

مثال (٢):

وازن التفاعل الذي يحدث في حالة معايرة أوكزالات الكالسيوم مع البرمنجنات في تحليل ليمستون. و في هذه الطريقة يتم إذابة أوكزالات الكالسيوم المترسبة بواسطة حامض الكبريتيك و التسخين قبل إجراء المعايرة مع البرمنجنات. إن الأوكزالات ستكون موجودة أساسا على شكل بيوكزالات بسبب حامضية المحلول.

الحل

إن المعادلة غير المتوازنة الأيونية تصبح كما يلي:



إن نصف التفاعل الأيوني غير المتوازن للبرمنجنات هو:



للحصول على تفاعل متوازن سيتكون أربع جزيئات من الماء و هذا سيتطلب وجود ثمانية أيونات من الهيدروجين:



يمكن الحصول على معادلة متوازنة من حيث الشحنة بالشكل التالي:



إن المعادلة الأيونية غير المتوازنة للبيوكزالات هي:



إن التوازن المادي لهذه المعادلة يتطلب وجود جزيئين من CO_2 :

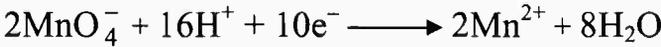


أما توازن المعادلة من حيث الشحنة فيستوجب إزالة الكترونين:

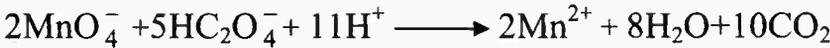


قبل جمع نصفي التفاعل فإن أقل عدد من الإلكترونات اللازم للمعادلين هو

$10 = 5 \times 2$ لذا يجب ضرب المعادلة (1) بالرقم 2 و ضرب المعادلة (2) بالرقم 5:



يمكن حذف 5H^+ من كل جانب من جانبي المعادلة للحصول على:



مثال (3):

وازن التفاعل الذي يحدث بين أيون النحاسيك و أيون اليوديد المستخدم في

تعيين النحاس بالطريقة اليودية (أو اليودومترية (Iodometric method)).

الحل

إن نواتج هذا التفاعل هي أيون ثلاثي اليوديد (Triiodideion) و يوديد

النحاسوز. يمكن التعبير عن المعادلة غير المتوازنة بالشكل التالي:

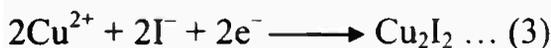


و إن التفاعل غير المتوازن لأيون النحاسيك هو:



يستوجب التوازن المادي وجود أيونين من أيونات النحاسيك و أيونين من أيونات اليوديد كمواد متفاعلة.

أما التوازن من حيث الشحنات فيتطلب تحويل شحنتين موجبتين إلى الصفر بإضافة إلكترونين:



يمكن التعبير عن التفاعل الأيوني غير المتوازن لليوديد بالشكل التالي:



إن التوازن المادي يستوجب وجود ثلاثة أيونات من اليوديد:

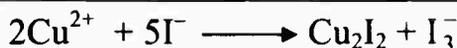
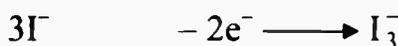
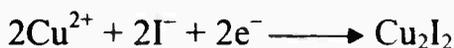


أما التوازن من حيث الشحنات فيتطلب تحويل ثلاث شحنات سالبة إلى شحنة واحدة سالبة بإزالة إلكترونين:



إن حاصل جمع المعادلتين (3) و (4) يعطي محصلة التفاعل الأيوني

المتوازن:



النظرية الكهروكيميائية في التأكسد و الاختزال:

Electrochemical theory of oxidation reduction

إن التيار الكهربائي الذي يسري خلال أسلاك و يجهز طاقة: للضوء و للحرارة و لتبريد المنازل و الاستخدامات الصناعية هو ببساطة سريان (أو تدفق) إلكترونات خلال السلك. يمكن أن نصف هذا التدفق بثلاث وحدات: الفولت (V) و الأمبير (A) و الأوم (Ω).

و يمكن تعريف الفولت بأنه الجهد أو القوة الدافعة الكهربائية emf التي تجعل

الإلكترونات تتدفق. و الأمبير هو وحدة التيار و هو مقياس لعدد الإلكترونات التي تجتاز نقطة معينة في وحدة زمنية معينة. أما الأوم فهي وحدة المقاومة لتدفق الإلكترونات خلال الموصل. يمكن ربط هذه العوامل الثلاثة في قانون أوم الذي يمكن التعبير عنه بالعلاقة التالية:

$$E = IR$$

E يمثل الجهد بالفولت.

I يمثل التيار بالأمبير.

R يمثل المقاومة بالأوم.

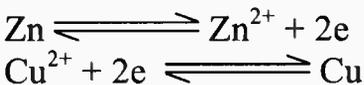
يمكن تعريف كل قيمة من هذه القيمة بدلالة القيمة الأخرى وفق المعادلة أعلاه.

الخلايا الكهروكيميائية Electrochemical cells

تحتوي الخلية على زوج من الأقطاب الموصلة في الغالب معدنية، يغمر كل قطب في محلول إلكتروليتي. و عند توصيل القطبين بموصل خارجي يسري التيار الكهربائي داخل الخلية بسبب حصول تفاعل تأكسد و اختزال بين المواد المتفاعلة.

يوجد نوعان من الخلايا الكهروكيميائية: الخلية الجلفانية (Galvanic cell) (أو الخلية الفولتية) التي يحدث فيها تغييرا كيميائيا تلقائيا مصحوبا بتحرير طاقة كهربائية (تيار كهربائي). و الخلية الإلكتروليتية التي تكون التفاعلات الكيميائية فيها غير تلقائية تحدث بتقديم تيار كهربائي خارجي لذلك فإنها تستهلك طاقة كهربائية. و يمكن تحويل الخلية الجلفانية إلى خلية إلكتروليتيّة بإدخال مصدر للجهد الكهربائي كالبطارية الجافة.

و التفاعل الكهروكيميائي الذي يسلك اتجاهها معينا في الخلية و ينعكس هذا الاتجاه بمجرد تغيير القطبين يسمى بالتفاعل العكسي. كما هو الحال في نظام الخارصين و النحاس:

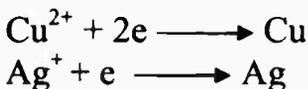


أما التفاعل الذي ينتج تفاعلا مختلفا بتغيير الأقطاب فيسمى بالتفاعل اللاعكسي، و إذا ما دققنا النظر في خلية النحاس و الخارصين نلاحظ أن مزيدا من عنصر الخارصين سيتحول إلى أيوناته فيزداد تركيزها و على العكس من ذلك فإن مقادير مكافئة من أيونات النحاس باكتسابها للإلكترونات ستتحوّل إلى عنصر النحاس فيقل بذلك تركيز أيوناته في المحلول.

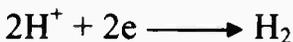
و إذا ما تم عزل نصف خلية النحاس عن نصف خلية الخارصين بحاجز لا يسمح بمرور إلكترونات أو أيونات فإن سريان التيار الكهربائي سيتوقف و ينشأ عن ذلك تجمع غير متوازن للشحنات الكهربائية حول القطبين بحيث يحيط بقطب الخارصين وفر من الشحنات الموجبة بينما يحيط بقطب النحاس وفر من الشحنات السالبة.

و في جميع الخلايا الكهروكيميائية يسمى القطب الذي تحصل على سطحه عملية التأكسد بالقطب الموجب (Anode)، بينما يسمى القطب الذي تجري عليه عملية الاختزال بالقطب السالب (Cathode). و من التفاعلات القطبية السالبة نذكر على سبيل المثال ما يلي:

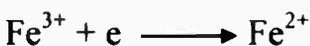
١- ترسيب فلزات على سطح القطب:



٢- تكوين غاز الهيدروجين:



٣- تغيير حالة تأكسد لأيونات في المحلول:



أما التفاعلات القطبية الموجبة فنذكر منها على سبيل المثال ما يأتي:

١- تأكسد أقطاب فلزية:



٢- تأكسد أيونا هاليد على سطح قطب موجب مصنوع من معدن خامل

كالباتين:



٣- تغيير حالة تأكسد أيونات في محلول:

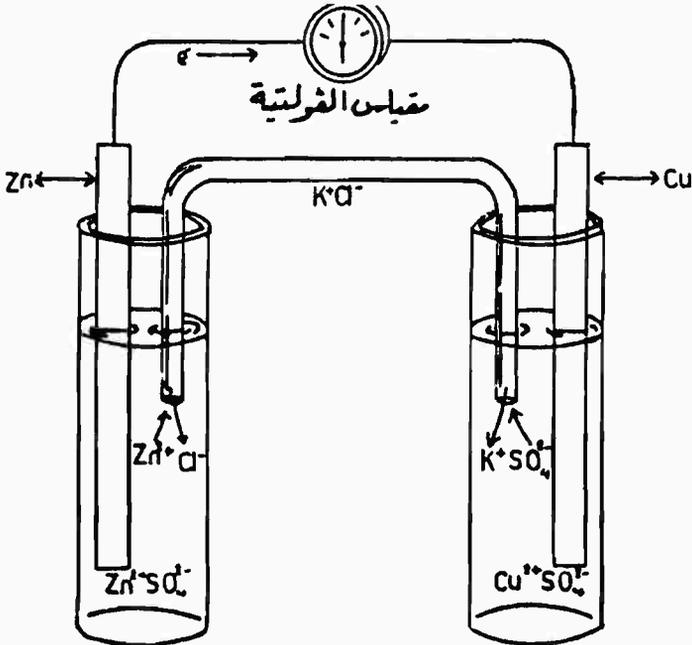


٤- تحرير غاز الأوكسجين نتيجة تحلل الماء:



الخلية الجلفانية

تحتوي الخلية قضيبا من فلز الخارصين مغمورا في محلول كبريتات الخارصين، يتصل بأنبوب بشكل U مملوء بمحلول مركز لألكتروليت متصل بإناء ثاني يحتوي على قضيب من النحاس مغمور في محلول كبريتات النحاس. و القضيبين (القطبين) يتصلان ببعضهما بواسطة سلك كما في الشكل التالي. يسمى



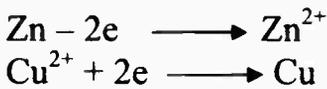
الأنبوب U المملوء بالألكتروليت بالقنطرة الملحية التي تسمح بحركة الأيونات من إناء إلى آخر للحصول على تعادل كهربائي. و يملأ عادة هذا الأنبوب بمحلول

مركز من KCl معلقا بالجيلاتين يقوم بدور الممر الكهربائي بين المحلولين دون مزجهما و يمكن وضع مقياس للجهد أو مقياس للتيار داخل الدائرة الكهربائية لقياس الجهد الناشئ أو كمية التيار الذي يسري.

و في حالة إكمال الدائرة الكهربائية إما عن طريق التوصيل بالسلك أو بواسطة الجسر الملحي ستحدث تفاعلات التأكسد و الاختزال على القطبين و تسري الإلكترونات خلال السلك. كما أن التدفق المباشر للإلكترونات يعتمد على تركيب نصفي الخلية و إن الجهد المبذول من قبل كل نصف خلية له علاقة بسهولة اختزال أيونات الفلز و بسبب تدفق الإلكترونات من نصف الخلية هذه إلى نصف الخلية الأخرى.

و يمكن لكل نصف خلية أن تكسب إلكترونات و بالتعبية فإن نصفا الخلية التي لها جهد أكبر ستجعل نصف الخلية الأخرى تكتسب إلكترونات. و في خلية الخارصين-النحاس فإن الخارصين له قوة دافعة كهربائية أكبر من النحاس و ذلك لأن اختزال أيون النحاس أسهل من اختزال أيون الخارصين و أن الإلكترونات تسري خلال السلك من نصف خلية الخارصين متجهة إلى نصف خلية النحاس. و في نصف خلية الخارصين فإن ذرات الخارصين تذهب إلى المحلول مكونة أيونات الخارصين تاركة إلكترونين على القضيب الفلزي.

و إن هذين الإلكترونين بعدئذ يسريان خلال السلك و يتجهان نحو قضيب النحاس حيث يأخذهما أيون النحاس في المحلول على سطح القطب. و بذلك يترسب النحاس على شكل نحاس فلزي. و بالتالي فإن قضيب الخارصين سيفقد وزنا بينما سيكتسب قضيب النحاس وزنا. يمكن توضيح التفاعلات التي تحدث على القطبين بالشكل التالي:



و يمكن إعطاء حاصل جمع هذين التفاعلين على النحو التالي:

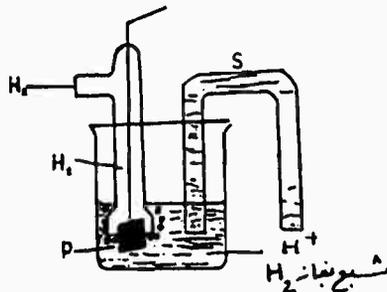


عندما يوضع مقياس الجهد الكهربائي (Voltmeter) في الدائرة الكهربائية و يغلق المفتاح سوف لا يسري تيار بسبب الفولتية المعاكسة لمقياس الجهد الكهربائي، و لكن يمكن قياس قدرة التفاعل الأخير (في أعلاه) الذي لا يحدث بدلالة فرق الجهد بين القطبين. و عندما تبلغ فعالية محلولي Cu^{2+} ، Zn^{2+} مقدارها 1 عند 25°C سيبلغ الجهد أو الفولتية حوالي 1.1 فولت.

مما يدل على أن الخارصين هو أقوى عامل مختزل من النحاس تحت هذه الظروف إلى حد 1.1 V و هذا أيضا يدل على أن الطاقة الناتجة من تحويل Cu^{2+} إلى Cu أكبر من الطاقة الناتجة من تحويل Zn^{2+} إلى Zn. لغرض قياس جهد القطب الانفرادي أو جهد أي نصف تفاعل يجب أن تكون الدائرة الكهربائية كاملة. و هذا يهني ضرورة وجود قطب آخر مغمور داخل المحلول الذي يكون على التوالي مع ذلك القطب المطلوب قياس جهده. لذلك من الضروري اختيار قطب و اعتباره قياسيا لكي يستخدم لقياس جهود جميع الأقطاب الانفرادية. و من الأقطاب القياسية المعروفة قطب الهيدروجين القياسي و قطب الكالوميل القياسي.

قطب الهيدروجين القياسي Standard Hydrogen electrode

يمكن توضيح تركيب هذا القطب في الشكل التالي و هو عبارة عن قطعة من البلاتين المبلتن المغمور جزئيا في محلول IMH^+ المشبع بغاز الهيدروجين تحت ضغط مقداره واحد جو. و إن الجزء العلوي من صفيحة البلاتين المبلتن يكون بتماس ثابت مع غاز الهيدروجين و محلول أيون الهيدروجين الذي يكون مشبع بغاز الهيدروجين.



تعمل صفيحة البلاتين موصلا للإلكترونات داخل و خارج المحلول و أيضا يعمل البلاتين محفزا و ذلك لأن بلورات البلاتين الصغيرة جدا تنتج عنها سطحا كبيرا يكون هذا السطح بتماس مع المحلول. إن التفاعل الذي يكون في حالة توازن عند عدم سريان التيار هو:



مشبع بغاز H_2

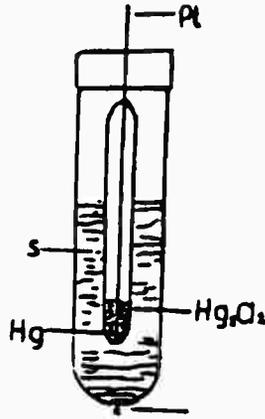
لملحبة بالقطب القياسي ثم إلى نصف الخلية الأخرى

المطلوب قياس جهدها. و لقد اعتبر عرفيا مقدار جهد قطب الهيدروجين القياسي صفرا.

قطب الكالوميل القياسي Standard Calomel electrode:

لقد عرفنا قطب الهيدروجين القياسي الذي يمكن نقله من مكان إلى آخر لذلك

تم تركيب قطب قياسي آخر أكثر ملائمة و هو قطب الكالوميل القياسي كما بالشكل التالي:



أنبوبة شعيرية

مملوءة بالاسبستوز

و يحدث عادة داخل نصف الخلية هذه توازن بين الزئبق الفلزي (Hg) و

كالوميل Hg_2Cl_2 و أيونات الكلوريد Cl^- و يوجد هناك قنطرة ملحبة تصل نصف

الخلية مع نصف الخلية الأخرى المطلوب قياس جهدها.

و يتغير جهد نصف الخلية اعتمادا على تركيز KCl في نصف الخلية و القنطرة الملحية. عندما يكون محلول KCl مشبع عند درجة حرارة 25 °م فإن جهد نصف الخلية هو 0.242 فولت أكثر موجبا من نصف خلية الهيدروجين القياسي. و إن الجهد (E) هو +0.242 فولت عندما يكون محلول KCl هو 0.1F و يمكن توضيح معادلة التوازن في نصف خلية الكالوميل بالشكل التالي:



يستخدم قطب الكالوميل القياسي عموما عوضا عن قطب الهيدروجين القياسي كما يمكن الاعتماد على أقطاب الكالوميل التجارية إضافة إلى أنها متينة و غير غالية الثمن.

قياس جهد نصف التفاعل:

يمكن استخدام قطب الهيدروجين القياسي أو قطب الكالوميل القياسي لغرض قياس جهد القطب E الناشئ من أي نصف تفاعل على سطح أي قطب. و لإجراء هذه القياسات يجب أن نتذكر جيدا عند قياس الطاقة الجهدية لنصف تفاعل يكون نسبة إلى الطاقة الجهدية للقطب القياسي المستخدم بدلالة الفولت الناشئ على القطب.

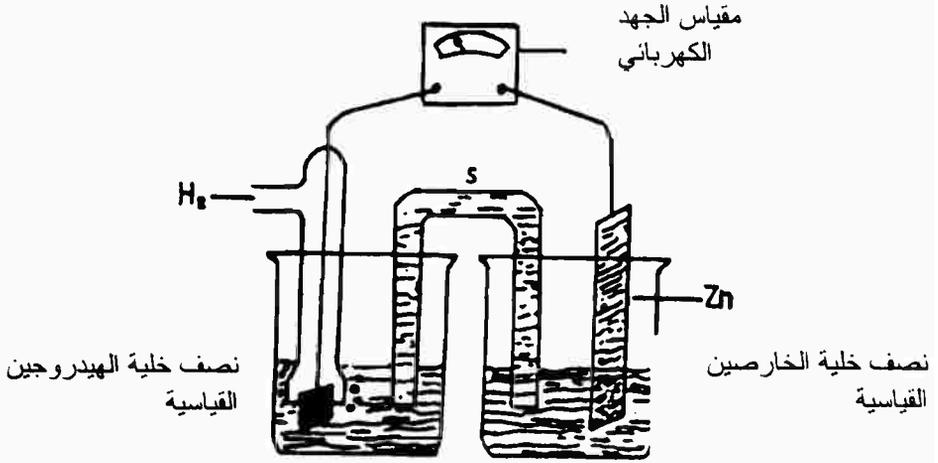
و تعتمد الطاقة الجهدية لنصف التفاعل على عوامل عديدة لا يمكن قياس بعض منها بدقة. على سبيل المثال عندما نغمر قطب الخارصين البسيط في محلول أيونات الخارصين ينشأ من ذلك جهد يتضمن الخطوات التالية:

١- تحويل بلورات الخارصين الفلزية إلى ذرات و يحتاج ذلك إلى طاقة لتحطيم شبكة البلورة و سحب الذرات.

٢- إزالة إلكترونين من كل ذرة من ذرات الخارصين و الذي يحتاج إلى طاقة إضافية.

٣- إن تميؤ أيونات الخارصين يؤدي كمية كبيرة من الطاقة. لقياس الجهد الناشئ على القطب يوضع القطب القياسي على التوالي مع القطب المطلوب قياسه. و يتم

توصيل القطبين ببعضهما بواسطة قنطرة ملحية كجزء من الدائرة الكهربائية. و خلال مقياس الجهد الكهربائي كجزء آخر من الدائرة الكهربائية. يوضح الشكل التالي مخططا بسيطا لمقياس الجهد الكهربائي و خلية فيها أحد قطبيها عبارة عن قطعة خارصين مغمورة داخل محلول أيون الخارصين و القطب الآخر هو قطب الهيدروجين القياسي أو نصف الخلية.



و عندما يكون تركيز Zn^{2+} 1M فإن الجهد E المقاس عبر الخلية يجب أن يساوي حوالي 0.763 فولت حيث يصبح قطب الخارصين ذا شحنة سالبة نسبة إلى قطب الهيدروجين. و إن -0.763 فولت يسمى جهد القطب القياسي لقطب الخارصين.

إن هذا الجهد يسمى بجهد قطب الخارصين القياسي و ذلك لأن تم قياسه نسبة إلى قطب الهيدروجين القياسي تحت ظروف قياسية معروفة (خارصين صلب نقي، Zn^{2+} 1M 25° م). يمكن التعبير عن الجهد المقاس لنصف الخلية بالشكل التالي:

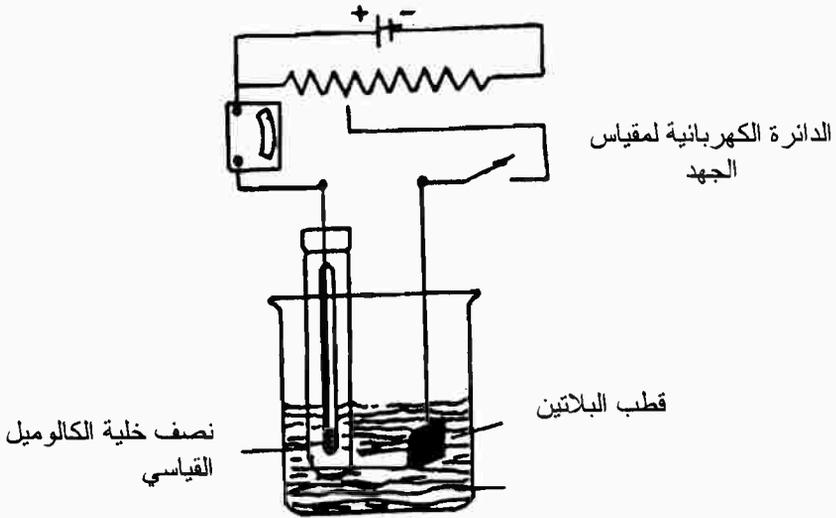
$$E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0.763$$

أما في حالة دائرة مشابهة و لكن عندما يكون القطب هو نحاس مغمور في محلول أيونات النحاس ذات تركيز 1 M فإن مقياس الجهد الكهربائي سيقاس

0.337 V إذ أن قطب النحاس هو موجب بالنسبة لقطب الهيدروجين القياسي. و إن $+0.337$ يسمى جهد القطب القياسي لقطب Cu ، Cu^{2+} و يرمز له بالرمز E^0 لذلك القطب.

و عند استخدام نصف خلية الكالوميل القياسي في قياس الجهد، فإن جهد نصف خلية الكالوميل أكثر موجبا من قطب الهيدروجين القياسي بمقدار 0.242 V . و عليه سيصبح جهد القطب Zn ، Zn^{2+} المقاس بالنسبة إلى قطب الكالوميل المشبع -1.005 V .

و إن جهد Cu ، Cu^{2+} 0.095 V عندما لا يكون أي من المواد المتفاعلة في نصف التفاعل فلزا فيمكن قياس قوة التأكسد في المحلول بإدخال موصل خامل مثل البلاتين داخل المحلول و قياس فرق الجهد E بين الموصل و القطب القياسي كما في الشكل التالي:



و عندما يحتوي المحلول الموجود في الإناء Fe^{3+} ، Fe^{2+} كل منهما بتركيز 1 M فإن الجهد عبر الخلية يقرأ حوالي 0.529 V . و في حالة استخدام قطب الهيدروجين القياسي بدلا من قطب الكالوميل المشبع فإن الجهد سيساوي حوالي $0.771 = 0.529 + 0.242$ فولت.

معادلة نيرست Nernst equation:

إن الجهد الفعلي لأي نصف خلية لا يعتمد على مكونات تفاعل نصف الخلية فحسب بل يعتمد أيضا على تراكيز جميع الأيونات التي لها علاقة بنصف التفاعل. فعلى سبيل المثال خلية تتكون من نصفي خلية خارصين ستؤدي إلى حدوث تيار كهربائي عندما تختلف تراكيز أيونات الخارصين في نصفي الخلية.

و إن المعادلة التي توضح العلاقة بين الجهد الفعلي لنصف الخلية و التركيز الفعال للمواد المتفاعلة الناتجة لنصف التفاعل تعرف بمعادلة نيرست. يمكن توضيح معادلة عامة لنصف تفاعل بالشكل التالي:



يمكن تطبيق معادلة نيرست على هذا التفاعل بالشكل التالي:

$$E = E^0 + (2.3 RT/nF) \log ([A]^a [B]^b / [C]^c [D]^d)$$

حيث أن:

E هو الجهد الفعلي بالفولت الناشئ من نصف الخلية.

E^0 هو جهد الاختزال القياسي لنصف الخلية.

R هو الثابت العام للغازات $(8.31 \text{ V-coulombs (K)}^{-1} (\text{mole})^{-1})$

T هي درجة الحرارة المطلقة.

F هو عدد فاراداي (96500 Coulombs)

n هو عدد الإلكترونات المتضمنة في نصف التفاعل.

و يمكن التعبير عن المقدار $(2.3RT/F)$ عند درجة الحرارة 30° م بالقيمة

0.060 و التي تساوي 0.059 عند 25° م .

كما يمكن التعبير عن المعادلة أعلاه عند إدخال ثابت التوازن (K_{eq}) التفاعل

بالشكل التالي:

$$E = E^0 + (0.059/n) \log (1/ K_{eq})$$

و في حالة نصف الخلية المتكون من فلز و أيون فلزي مثل الخارصين- أيون

الخارصين تصبح المعادلة:

$$E_{Zn} = E_{Zn}^0 + (0.059/2) \log ([Zn^{2+}]/[Zn_{solid}])$$

$$E_{Zn} = E_{Zn}^0 + (0.059/2) \log ([Zn^{2+}])$$

إذ يعتبر مقدار فعالية المواد الصلبة واحداً، و إن التراكيز التي يعبر عنها في معادلة نيرست هي التراكيز الفعالة و في العديد من الحسابات يمكن استخدام التراكيز المولارية بدلا من التراكيز الفعالة بدون خطأ أكثر.

ويمكن تطبيق معادلة نيرست على تفاعل نصف خلية البرمنجنات في محلول

حامضي بالشكل التالي:



$$E_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = E_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^0 + (0.059/2) \log ([MnO_4^-][H^+]^8/[Mn^{2+}])$$

مثال (٤):

احسب الجهد الفعلي لنصف خلية $Fe^{3+} - Fe^{2+}$ في حالة العيارية مع دايكرومات. في معظم هذه المعايير يثبت تركيز Fe^{3+} تقريبا $0.1M$ قبل إضافة دايكرومان و إن تركيز Fe^{3+} يمكن إهماله و سيستخدم $M = 10^{-6}$ للتعبير عن التركيز الذي يمكن إهماله في حالة عدم معرفة القيمة الحقيقية. و من المعروف أن قيمة E^0 لنصف خلية $Fe^{3+} - Fe^{2+}$ تساوي $0.77 V$.

الحل

$$E_{Fe^{2+} / Fe^{3+}} = E_{Fe^{2+} / Fe^{3+}}^0 + (0.059/n) \log ([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}])$$

$$= 0.77 + 0.059/1 \log (10^{-6}/10^{-1})$$

$$= 0.77 + 0.059 \log 10^{-5} =$$

$$= 0.77 + 0.059 (-5)$$

$$= 0.77 - 0.3 = 0.47 V$$

مثال (٥):

احسب الجهد الفعلي لنصف خلية $Fe^{3+} - Fe^{2+}$ عند نهاية المعايرة مع دايكرومات. يمكن أن نفترض بأن التراكيز هي معكوسة التراكيز الواردة في المثال

(4) إذ أن Fe^{2+} قد تحول كليا إلى Fe^{3+} :

الحل

$$\begin{aligned} E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} &= E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + (0.059/n) \log ([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]) \\ &= 0.77 + 0.059/1 \log (10^{-1}/10^{-6}) \\ &= 0.77 + 0.059 \log 10^5 = 0.77 + 0.059 (5) \\ &= 0.77 + 0.3 = 1.07 \end{aligned}$$

مثال (٦):

احسب الجهد الفعلي في محلول الذي فيه تركيز البرمنجنات يساوي $10^{-1}M$ و إن تركيز Mn^{2+} يساوي $10^{-4}M$ و أن الـ pH تساوي 1. ثم احسب جهد نصف خلية $MnO_4^- - Mn^{2+}$ يساوي 1.51 V.

الحل

$$\begin{aligned} E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} &= 1.51 + (0.059/5) \log (10^{-1} \times (10^{-1})^8 / 10^{-4}) \\ &= 1.51 + (0.059/5) \log (10^{-5}) \\ &= 1.51 + (0.095 / 5)(-5) = 1.51 + 0.060 = 1.45 V \end{aligned}$$

و في $pH = 3$ تصبح الحسابات كما يلي:

$$\begin{aligned} E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} &= 1.51 + (0.059/5) \log (10^{-1} \times (10^{-3})^8 / 10^{-4}) \\ &= 1.51 + (0.059/5) \log (10^{-21}) \\ &= 1.51 + 0.059/5 (-21) = 1.51 - 0.24 = 1.27 V \end{aligned}$$

تأثير الـ pH على جهد نصف الخلية:

تبين لنا في المثال السابق بأن الجهد لأنصاف خلية خاصة يتأثر بتغيير تركيز أيون الهيدروجين أو بتغيير الـ pH و أن مدى شدة هذا التأثير يمكن حسابه لأقطاب متنوعة لمعرفة أي من هذه الأقطاب أكثر تأثيرا بتغيير الـ pH كما أن أنصاف الخلايا التي تتضمن أيون الهيدروجين أو أيون الهيدروكسيد في تفاعل نصف الخلية هي التي تتأثر بدرجة كبيرة عند تغيير الـ pH أما أنصاف الخلايا الأخرى ربما تتأثر بتركيز أيون الهيدروجين.

و يمكن تطبيق معادلة نيرست على هذا التفاعل بالشكل التالي:

$$E = E^0 + (0.059/n) \text{Log} ([\text{XO}_{m/2}^b] [\text{H}^+] / [\text{X}^{c+}])$$

و التي يمكن كتابتها بالشكل التالي:

$$E = E^0 + (0.059/n) \text{Log} ([\text{XO}_{m/2}^b] / [\text{X}^{c+}]) + (0.059 m/n) \text{Log} ([\text{H}^+])$$

عندما يكون تركيز $\text{XO}_{m/2}^b$ و تركيز X^{c+} ثابتين عندئذ تتأثر قيمة E

بالتغيرات الحاصلة لقيمة الحد اللوغاريتمي الثاني الذي يحتوي على m/n و عليه

يمكن حساب نسبة m/n و تستخدم هذه القيمة للكشف عن مدى شدة التغيير الحاصل

نتيجة تغيير معين في الـ pH.

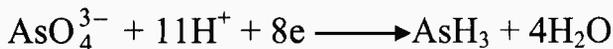
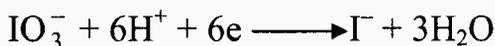
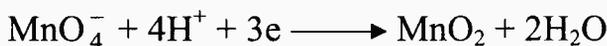
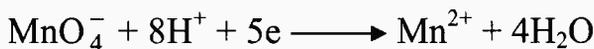
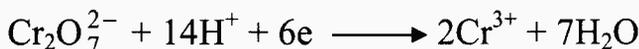
مثال (٧):

حدد أيًا من أنصاف الخلايا التالية الذي يكون التأثير عليه أكثر شدة و أيًا منها

يكون التأثير عليه أقل شدة نتيجة تغيير معين في الـ pH:



إن تفاعلات أنصاف الخلايا هي:



إن قيم m/n هي:

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+} = 14 / 6 = 2.33$$

$$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} = 8 / 5 = 1.6$$

$$\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2 = 4 / 3 = 1.33$$

$$\text{IO}_3^- / \text{I}^- = 6 / 6 = 1.00$$

$$\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsH}_3 = 11/8 = 1.38$$

و وجد أن أكثر نصف خلية تأثيرا بتغيير الـ pH هو $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ و أقل نصف خلية تأثيرا بعد تغيير الـ pH هو $\text{IO}_3^- / \text{I}^-$.

العلاقة بين الجهد القياسي ثابت الاتزان:

إن قيمة ثابت الاتزان لتفاعل التأكسد-الاختزال تعتمد على قيمتي الجهد القياسي لعامل المؤكسد و العامل المختزل و تعتمد أيضا على عدد الإلكترونات المتضمنة في المعادلة الكيميائية المتوازنة للتفاعل. للحصول على علاقة تتضمن هذه العوامل يمكن أن نستعين بتفاعل للتأكسد-الاختزال:



و يمكن التعبير عن ثابت الاتزان لهذا التفاعل بالشكل التالي:

$$K_{\text{eq}} = ([\text{OX}_{(1)}][\text{Red}_{(1)}]) / ([\text{OX}_{(2)}][\text{Red}_{(2)}]) \dots (8)$$

و نعلم أن تفاعل تأكسد-اختزال يجب أن يحدث توازن كهربائي كلما يحدث اتزان كيميائي. و بعبارة أخرى فإن جهد نصف خلية التأكسد يجب أن يساوي جهد نصف خلية الاختزال كلما يحدث اتزان كيميائي في نظام التأكسد-الاختزال و عليه يكون:

$$E_{(1)} = E_{(2)} \text{ في حالة الاتزان:}$$

علما بأن (1) يرمز إلى العامل المؤكسد و (2) يرمز إلى العامل المختزل. و يمكن كتابة معادلة نيرست إلى $E_{(1)}$, $E_{(2)}$ بالشكل التالي:

$$E_{(1)} = E_{(1)}^0 + (0.059/n) \log ([\text{OX}_{(1)}]/[\text{Red}_{(1)}]) \dots (8)$$

$$E_{(2)} = E_{(2)}^0 + (0.059/n) \log ([\text{OX}_{(2)}]/[\text{Red}_{(2)}]) \dots (9)$$

و في حالة تساوي المعادلة (8) مع (9) و علما أن n هو نفسه في الحالتين و يساوي عدد الإلكترونات المتضمنة في التفاعل المتوازن للتأكسد-الاختزال فيمكن التعبير عن ذلك بالشكل التالي:

$$E_{(1)}^0 + (0.059/n) \log ([\text{OX}_{(1)}]/[\text{Red}_{(1)}]) = E_{(2)}^0 + (0.059/n) \log ([\text{OX}_{(2)}]/[\text{Red}_{(2)}])$$

بعد إعادة تنظيم المعادلة الأخيرة أعلاه نحصل على:

$$E_{(1)}^0 - E_{(2)}^0 = (0.059/n) \text{Log} \left(\frac{[\text{OX}_{(2)}][\text{Red}_{(1)}]}{[\text{OX}_{(1)}][\text{Red}_{(2)}]} \right)$$

أي أن لوغاريتم الحد أعلاه يساوي لوغاريتم ثابت الاتزان في المعادلة (7) و

عليه يمكن تعويض K_{eq} في المعادلة الأخير أعلاه للحصول على ثابت الاتزان:

$$\text{Log } K_{eq} = n/0.059 (E_{(1)}^0 - E_{(2)}^0) \dots (10)$$

و في المعادلة السابقة يرمز (1) إلى العامل المؤكسد و (2) يرمز إلى العامل

المختزل. وتعتبر قيمة K_{eq} مقياسا لإكمال التفاعل أو مقياسا لتراكيز المواد المتفاعلة الباقية عند الاتزان. و بذلك تكون قيمة K_{eq} أكبر كلما يكون التفاعل أكثر اكتمالا.

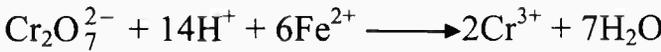
مثال (٨):

احسب ثابت الاتزان K_{eq} لتفاعل دايكرومات البوتاسيوم مع أيون الحديدوز.

علما بأن E^0 لنصف خلية $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ $1.33 \text{ V} =$ و أن E^0 لنصف خلية $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ $0.77 \text{ V} =$ و أن عدد الإلكترونات المتضمنة في التفاعل المتوازن هو 6.

الحل

يمكن التعبير عن هذا التفاعل بالمعادلة النهائية التالية:



و يمكن تطبيق المعادلة (10) لإيجاد ثابت الاتزان:

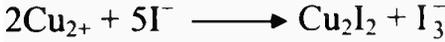
$$\text{Log } K_{eq} = 6/0.059 (1.33 - 0.77) = (6/0.059) (0.56) = 56.95$$

$$\therefore K_{eq} = 10^{56.95}$$

و بما أن قيمة ثابت الاتزان عالية فإن التفاعل يسري نحو الاكتمال و يعتبر هذا التفاعل تفاعلا كيميا.

مثال (٩):

احسب ثابت اتزان التفاعل التالي للنحاس (II) + أيون اليوديد.



علما بأن قيمتي E^0 هي 0.86 V و 0.54 V و أن $n = 2$

الحل

$$\begin{aligned}\text{Log } K_{\text{eq}} &= (2/0.059) (0.86 - 0.54) \\ &= (2/0.059) (0.32) = 10.85 \\ \therefore K_{\text{eq}} &= 10^{10.85} = 7.1 \times 10^{10}\end{aligned}$$

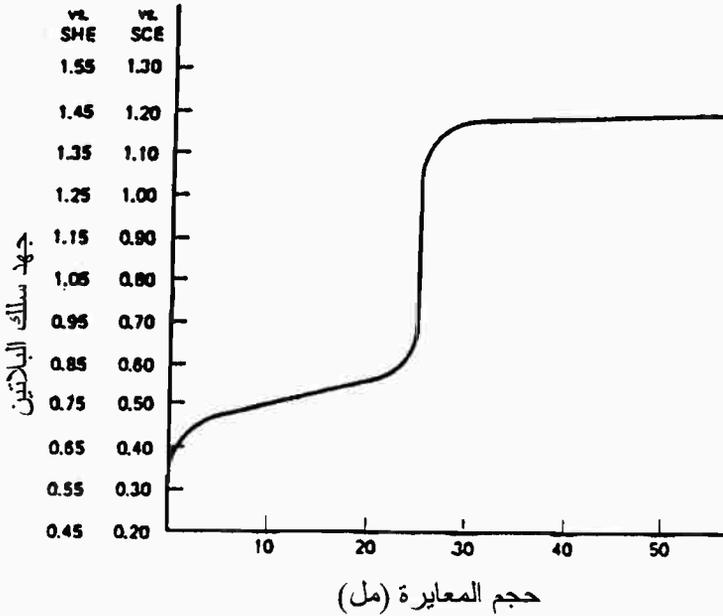
منحنى معايرة التأكسد-الاختزال:

يمكن متابعة التغيير الذي يحصل للجهد خلال إجراء معايرة التأكسد-الاختزال بغمر قطبين في المحلول خلال عملية المعايرة و إن أحد القطبين يجب أن يكون قطبا مرجعا (reference electrode) و القطب الأخر يجب أن يكون قطبا دالا (Indicating electrode) و إن الجهد الناشئ من القطب المرجع هو جهد ثابت بغض النظر عن التغييرات التي تحصل في النسب التركيبية للمحلول المغمور فيه هذا القطب.

و لكن الجهد الناشئ من القطب الدال يجب أن يتغير كليا مع تغيير تركيز الأيون في المحلول المقيس. إذ أن تركيز الأيون المطلوب معايرته يتغير لكونه يتفاعل مع محلول المعايرة. و إن فرق الجهد بين القطبين سيتغير مع تغيير حجم محلول المعايرة المضاف.

يوضح الشكل التالي منحنيا نموذجيا لتغيير الجهد خلال مسار المعايرة و يشير هذا المنحنى إلى معايرة 25 مللتر من 0.1 N كبريتات الحديدوز مع 0.1 N كبريتات السيريك في محلول حامض الكبريتيك.

لقد استخدم قطب الكالوميل المشبع SCE في هذه المعايرة ربما لكونه أكثر شيوعا من جميع أقطاب المرجع، تم توضيح قياس الجهد مقابل نصف خلية



إن الجهد في بداية المعايرة حتى نقطة النهاية يتم التحكم به بواسطة جهد الأيون المطلوب معايرته، أما الجهد بعد نقطة النهاية فيتم التحكم به عن طريق جهد أيون محلول المعايرة (Titration)، و بالتبعية فإن الانكسار عند نقطة التكافؤ هو الدالة للفرق في قيمتي E^0 . يبلغ الانكسار في تفاعل أيون السيريك-الحديد تقريبا 0.4 لغاية 0.5 فولت.

حساب الجهد عند نقاط مختلفة على منحنى المعايرة قبل نقطة التكافؤ:

سنستخدم معايرة كبريتات الحديدوز-كبريتات السيريك كمثال لحساب الجهد خلال منحنى المعايرة. و من الصعب حساب التركيز الفعلي لأيون الحديد في المحلول في بداية المعايرة قبل إضافة كبريتات السيريك، و سنسحب الجهود بعد إضافة 5.00 مللتر، 12.50 مللتر، 20.00 مللتر و 24.90 مللتر من محلول كبريتات السيريك.

بعد إضافة 5.00 مللتر من محلول المعايرة:

يمكن توضيح تفاعل أيون السيريك مع أيون الحديدوز:



علما بأن:

$$E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1.44 \text{ V}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.77 \text{ V}$$

$$n = 1$$

و في بداية المعايرة يوجد 2.5 mg من أيون الحديدوز في المحلول، و بما أن عدد الإلكترونات المتضمنة 1 فعليه الوزن المكافئ = الوزن الذري لكل من السيريوم و الحديد و إن مليمكافئات (Milliequivalents) = المليمولات (millimoles) لكل منهما.

بعد إضافة محلول المعايرة فإن المحلول سيحتوي على أيونات الحديدوز و أيونات الحديد و أيونات السيرور و أيونات السيريك. و يمكن حساب تراكيز الحديدوز و الحديد و المليمولات في البدء و المليمولات المتفاعلة، و لكن لا يوجد هناك وسيلة بسيطة لحساب تركيز أيون السيريك الباقي غير المتفاعل من قيم نتائج المعايرة.

و بالتبعية يجب استعمال نظام الحديد-الحديدوز لحساب الجهد في المحلول قبل الوصول إلى نقطة التكافؤ.

$$\text{mmoles Fe}^{2+} \text{ في البدء} = 25.00 \times 0.100 = 2.5$$

$$\text{المضاف mmols Ce}^{4+} = \text{المتكون mmols Fe}^{3+} \text{ and Ce}^{3+}$$

$$5.00 \times 0.1 = 0.5$$

$$\text{mmols Fe}^{2+} \text{ غير المتفاعل} = 2.00$$

بما أن مليمولات أيون الحديدوز و أيون الحديد موجود في المحلول نفسه، فإن المليمولات يمكن أن تعوض بدلا من التركيز المولاري في معادلة نيرست و

لذلك يصبح حساب الجهد بالشكل التالي:

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} &= 0.77 + (0.059/1) \log (0.5/2.0) \\ &= 0.77 + 0.059 \log (0.25) \\ &= 0.77 + 0.059 \log 10^{-0.60} \\ &= 0.77 + 0.059 (-0.6) = 0.77 - 0.035 = 0.77 - 0.04 = 0.73 \text{ V} \end{aligned}$$

بعد إضافة 12.20 مللتر من محلول المعايرة:

$$\begin{aligned} \text{mmoles Fe}^{2+} \text{ في البدء} &= 2.500 \\ \text{mmoles Fe}^{3+} \text{ and Ce}^{3+} \text{ المتكون} (= \text{mmoles Ce}^{4+} \text{ المضاف}) &= 1.250 \\ \text{mmoles of Fe}^{2+} \text{ غير المتفاعل} &= 1.250 \\ E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} &= 0.77 + 0.059 \log (1.250/1.250) = 0.77 \text{ V} \end{aligned}$$

بعد إضافة 20.00 مللتر من محلول المعايرة:

$$\begin{aligned} \text{mmoles Fe}^{2+} \text{ في البدء} &= 2.500 \\ \text{mmoles Fe}^{3+} \text{ and Ce}^{3+} \text{ المتكون} (= \text{mmoles Ce}^{4+} \text{ المضاف}) &= 2.00 \\ \text{mmoles of Fe}^{2+} \text{ غير المتفاعل} &= 0.500 \\ E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} &= 0.77 + 0.059 \log (2.00/0.500) \\ &= 0.77 + 0.059 \log 4 = 0.7 + 0.059 \log 10^{0.60} \\ &= 0.77 + 0.059 (0.60) = 0.77 + 0.04 = 0.81 \text{ V} \end{aligned}$$

بعد إضافة 24.90 مللتر من محلول المعايرة:

$$\begin{aligned} \text{mmoles Fe}^{2+} \text{ في البدء} &= 2.500 \\ \text{mmoles Fe}^{3+} \text{ and Ce}^{3+} \text{ المتكون} (= \text{mmoles Ce}^{4+} \text{ المضاف}) &= 2.490 \\ \text{mmoles of Fe}^{2+} \text{ غير المتفاعل} &= 0.010 \\ E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} &= 0.77 + 0.059 \log (2.490/0.010) \\ &= 0.77 + 0.059 \log 249 \\ &= 0.77 + 0.059 \log 10^{2.40} \\ &= 0.77 + 0.059 (2.40) = 0.77 + 0.14 = 0.91 \text{ V} \end{aligned}$$

(أ) عند نقطة التكافؤ:

إن الجهد عند نقطة التكافؤ (E_{eq}) للتفاعلات من النوع العام



يمكن التعبير عنه بالشكل التالي:

$$E_{eq} = (n_A E_A^0 + n_B E_B^0) / (n_A + n_B) \dots (11)$$

يشير الرمز A إلى نصف التفاعل الخاص بالعامل المؤكسد و الرمز B يشير

إلى نصف تفاعل العامل المختزل. عندما تطبق هذه العلاقة في معايرة الحديدوز-السيريك ستصبح:

$$E_{eq} = (1.44 + 0.77) / (1 + 1) = 2.21 / 2 = 1.105 \text{ V}$$

لا تسري المعادلة (11) أعلاه لتفاعلات المعايرة الأكثر تعقيدا مثل معايرة البرمنجنات-الحديدوز.

(ب) بعد نقطة التكافؤ:

بعد نقطة التكافؤ من الصعب حساب كمية أيون الحديدوز غير المتفاعل و

لكن من السهولة حساب تركيزي أيوني السيروز و السيريك عندما نفترض أن مليمولات السيروز المتكون تساوي مليمولات الحديدوز في بدء المعايرة و ذلك أن كمية الحديدوز الباقي غير المتفاعل يمكن إهماله بالمقارنة مع كمية أيون السيروز المتكون.

بعد إضافة 25.10 مللتر من محلول المعايرة:

$$\text{mmoles Fe}^{3+} \text{ في البدء} = \text{mmoles Ce}^{3+} \text{ المتكون} = 25.00 \times 0.100 = 2.5$$

$$\text{mmoles Ce}^{4+} \text{ المضاف} = 25.10 \times 0.1 = 2.510$$

$$\text{mmoles Ce}^{4+} \text{ غير المتفاعل} = 0.010$$

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E^0 + (0.059/n) \text{ Log (mmoles Ce}^{4+}/\text{mmoles Ce}^{3+})$$

$$= 1.44 + (0.059/1) \text{ Log (0.010/2.5)}$$

$$= 1.44 + 0.059 \text{ Log } 0.004 = 1.44 + 0.059 \text{ Log } 10^{-2.40}$$

$$= 1.44 + 0.059 (-2.40) = 1.44 - 0.14 = 1.30 \text{ V}$$

بعد إضافة 30.00 مللتر من محلول المعايرة:

$$\text{mmoles Ce}^{4+} \text{ المتكون} = 25.00 \times 0.100 = 2.5$$

$$\text{mmoles Ce}^{4+} \text{ المضاف} = 30.00 \times 0.1 = 3.00$$

$$\text{mmoles Ce}^{4+} \text{ المتبقي غير المتفاعل} = 0.500$$

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1.44 + 0.059 \text{ Log } (0.500/2.500)$$

$$= 1.44 + 0.059 \text{ Log } 0.200$$

$$= 1.44 + 0.059 \text{ Log } 10^{-0.70} = 1.44 + 0.059 (-0.70)$$

$$= 1.44 - 0.04 = 1.40 \text{ V}$$

حساب التراكيز عند نقاط مختلفة على سطح منحنى المعايرة:

(أ) قبل نقطة التكافؤ:

فعلى سبيل المثال، احسب تركيز أيون السيريك الباقي غير المتفاعل بعد

إضافة 12.50 مللتر من محلول $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0.1 N إلى 25.00 مللتر من 0.1N

FeSO_4 في محلول حامض الكبريتيك بافتراض أن المحلول خفف إلى 100 مللتر.

يبلغ الجهد في المحلول 0.77 V و أن E^0 لنصف خلية السيريك-السيروز يساوي

1.44 V

ف نجد أن مليمكافئات أيون السيروز المتكون بافتراض أن تركيز أيون السيريك

غير المتفاعل يمكن إهماله مقارنة مع تركيز أيون السيروز. سيساوي مليمكافئات

أيون السيريك المضاف:

$$\text{meq Ce}^{3+} \text{ المتكون} = \text{meq Ce}^{4+} \text{ المضاف}$$

$$= 12.50 \times 0.100 = 1.25 \text{ meq}$$

$$\text{normality (N) of Ce}^{3+} = 1.25 \text{ meq} / 100 \text{ ml or } 0.0125 \text{ N}$$

بما أن التغيير في الإلكترونات = 1 لذا فإن التركيز العياري سيساوي التركيز

المولاري و بذلك يكون تركيز $\text{Ce}^{3+} = 0.0125\text{M}$ بعد تعويض هذه القيم في

معادلة نيرست نحصل على:

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + (0.059/4)\text{Log} ([\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}])$$

$$0.77 = 1.44 - 0.059 \text{ Log} ([\text{Ce}^{4+}]/0.0125)$$

$$= 1.44 - 0.059 \text{ Log} ([\text{Ce}^{4+}]/10^{-1.90})$$

$$\text{Log} (10^{1.90} [\text{Ce}^{4+}]) = (0.77-1.44)/0.059 = -11.36$$

$$10^{1.90} [\text{Ce}^{4+}] = 10^{-11.36}$$

$$\therefore [\text{Ce}^{4+}] = 10^{-11.36} / 10^{1.90} = 5.5 \times 10^{-14} \text{ M}$$

(ب) عند نقطة التكافؤ:

إن مليمكافئات أيون السيزورز المتكون سيساوي مليمكافئات أيون السيريك المضاف و إن مليمكافئات أيون الحديدك المتكون ستساوي مليمكافئات أيون الحديدوز في بدء المعايرة. عند معايرة 25.00 مللتر من 0.1 N FeSO₄ مع 0.1N Ce(SO₄)₂ بافتراض أن حجم المحلول عند نقطة التكافؤ يساوي 100 مللتر.

المضاف meq Ce⁴⁺ = المتكون meq Ce³⁺

$$= 25.00 \times 0.100 = 2.5 \text{ meq}$$

في البدء meq Fe²⁺ = المتكون meq Fe³⁺

و إن التركيز العياري لـ Ce³⁺ و Fe³⁺ سيصبح:

$$N = 2.5 / 100 = 0.025 \text{ N}$$

و للأيونين:

$$M = N / (\text{eq/mole}) = 0.025/1 = 0.025 \text{ M}$$

و بما أن التغيير الحاصل بالالكترونات = 1 لذا فإن الملیمكافئات تساوي

المليمولات و أن التركيز العياري يساوي التركيز المولاري لجميع المواد المتفاعلة و الناتجة.

باستخدام الجهد عند نقطة التكافؤ (E_{eq}):

إن جهد التكافؤ لتفاعل السيريك - الحديدوز المحسوب بتطبيق المعادلة (11)

يساوي 1.105V . إن جهد كل خلية يجب أن يساوي جهد التكافؤ عند نقطة التكافؤ.

$$E_{eq} = 1.105 = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + (0.059/n) \log ([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}])$$

و أن:

$$E_{eq} = 1.105 = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + (0.059/n) \log ([Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]) \dots (12)$$

باتخدام نصف خلية الحديدك- الحديدوز أولاً:

$$1.05 = 0.77 + 0.059 \log (0.059/[Fe^{2+}])$$

$$\log (0.025/[Fe^{2+}]) = (1.105 - 0.77)/0.059 = 0.335/0.059 = 5.68$$

$$0.025/[Fe^{2+}] = 10^{5.68}$$

$$[Fe^{2+}] = 0.025/(10^{5.68}) = 10^{-1.60}/10^{5.68}$$

$$= 5.2 \times 10^{-8} \text{ M}$$

باستعمال نصف خلية السيريك- السيروز يمكن حساب أيون السيريك غير المتفاعل

بتطبيق المعادلة (12):

$$1.150 = 1.44 + 0.059 \log ([Ce^{4+}]/[Ce^{3+}])$$

$$= 1.44 + 0.059 \log ([Ce^{4+}]/0.025)$$

أو أن:

$$0.059 \log ([Ce^{4+}]/0.025) = 1.105 - 1.44 = -0.335$$

و أن:

$$\log (40 [Ce^{4+}]) = -(0.335/0.059) = -5.68$$

$$10^{1.60} [Ce^{4+}] = 10^{-5.68}$$

$$[Ce^{4+}] = 10^{-5.68}/10^{1.60} = 10^{-7.28} = 5.2 \times 10^{-8}$$

باستعمال ثابت الاتزان:

يمكن حساب ثابت اتزان تفاعل السيريك- السروز بتطبيق المعادلة (12):

$$\log K_{eq} = (1/0.059)(1.44 - 0.77) = 0.67/0.059 = 11.36$$

$$K_{eq} = 10^{11.36}$$

كما يمكن توضيح ثابت اتزان تفاعل السيريك- الحديدوز بالشكل التالي:

$$([Ce^{3+}][Fe^{3+}])/([Ce^{4+}][Fe^{2+}]) = 10^{11.36}$$

إن $[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}] = 0.025 = 10^{-1.60} \text{ M}$ عند معايرة 25 مللتر من

0.100 N FeSO₄ مع 0.100N Ce(SO₄)₂ بافتراض أن حجم المحلول عند

نقطة التكافؤ يساوي 100 مللتر.

بما أن مليمكافئات Ce^{4+} غير المتفاعل يجب أن يساوي مليمكافئات Fe^{2+} غير المتفاعلة فإن $[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$. بالتعويض عن $[Fe^{2+}]$ بدلالة $[Ce^{4+}]$ نحصل على:

$$(10^{-1.60} \times 10^{-1.6}) / [Ce^{4+}] = 10^{11.36}$$

$$[Ce^{4+}] = 10^{-3.20} / 10^{11.36}$$

$$\therefore [Ce^{4+}] = 10^{-7.28} = 5.2 \times 10^{-8}$$

$$[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}] \quad \text{و بما أن}$$

$$\therefore [Fe^{2+}] = 5.2 \times 10^{-8} \text{ M}$$

أدلة التأكسد-الاختزال:

يوجد هناك أنواع من الأدلة التي تستخدم لتمييز نقطة النهاية في تفاعلات

التأكسد - الاختزال:

١- دليل ذاتي Self Indicator:

و هو مادة ملونة تعمل كدليل ذاتي إضافة إلى أن محلولها هو محلول المعايرة مثل برمنجنات البوتاسيوم ذي اللون الوردى الغامق إذ يزول هذا اللون عند تفاعله مع أيون الحديدوز. و إن القطرة الأخيرة التي تضاف من هذا الدليل و لا يزول لونها من المحلول يدل على انتهاء التفاعل لذا يعتبر هذا الدليل دليلا ذاتيا (Self Indicator).

٢- دليل متخصص:

و هو مادة تتفاعل بأسلوب خاص مع كاشف واحد في معايرة معينة يؤدي ذلك اتخاذ المحلول لونا معينا. على سبيل المثال دليل النشا يكون لونا أزرق غامقا مع اليود، إضافة إلى أن الثايوسيانات يكون لونا أحمر مع أيون الحديدك.

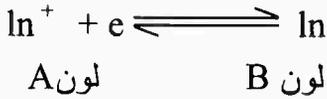
٣- دليل خارجي:

يستخدم هذا النوع من الأدلة في الاختبار الموضعي أو البععي (spot test) في حالة عدم توافر دليل داخلي ملائم، على سبيل المثال يستخدم أيون الفيريسيانييد

(ferri cyanideion) كدليل خارجي للكشف عن أيون الحديدوز نتيجة لتكوين سيانيد الحديدك الحديدوزي الأزرق على لوح الاختبار خارج إناء المعايرة.

٤- أدلة تعاني تأكسدا و اختزالا خلال عملية المعايرة:

فبالإضافة إلى إمكانية تمييز نقطة النهاية من حدوث انكسار حاد بمنحنى المعايرة عند نقطة التكافؤ من دون استعمال دليل، فيمكن استخدام هذه الأدلة لتمييز نقطة النهاية و ذلك لكونها تتخذ لونا خاصا في حالة التأكسد و لونا آخر في حالة الاختزال. و تعتبر هذه الأدلة مواد عضوية حامضية أو قاعدية ضعيفة يمكن التعبير عنها بالرمز In . و يمكن التعبير عن عملية تأكسد و إختزال هذا الدليل كما يلي:



بتطبيق معادلة نيرست نحصل على:

$$E = E_1^0 - 0.059 \log ([\text{In}] / [\text{In}^+])$$

علما بأن E_1^0 هو الجهد القياسي للدليل، و من المعلوم أن العين البشرية لا يمكنها التمييز بين لونين في مزيج إلا إذا كان أحدهما عشرة أضعاف الأخر، و عليه إذا كان $[\text{In}] / [\text{In}^+] = 10/1$ فالعين سوف يمكنها أن ترى اللون B أما إذا كان $[\text{In}] / [\text{In}^+] = 1/10$ فاعلين سوف يمكنها أن ترى اللون A، و يمكن تطبيق معادلة نيرست في الحالتين بالشكل التالي:

$$E = E_1^0 - (0.059/1) \log (10/1) = E_1^0 - 0.059$$

$$E = E_1^0 - (0.059/1) \log (1/10) = E_1^0 + 0.059$$

و بالطرح ينتج:

$$\Delta E = \pm 12 \text{ V}$$

لذلك فإن مقدار التغيير في الجهد المطلوب للحصول على تبدل لون الدليل هو 0.12 V. و يسمى الجهد الذي يتم عنده تغيير لون الدليل بالجهد الانتقالي

(transition potential) و يعتمد ذلك على الجهد القياسي لمنظومة الدليل كما في الجدول التالي:

بعض أدلة التأكسد-الاختزال			
اسم الدليل	تبديل اللون		الجهد الانتقالي (V)
	من	إلى	
Phenosafranine فينوسفرانين	أحمر	عديم اللون	+0.28
رباعي سلفونات النيلبي Indigo tetrasulphonate	أزرق	عديم اللون	+0.36
Methylene blue مثلين الأزرق	أزرق	عديم اللون	+0.53
Diphenylamine ثنائي فنيل أمين	بنفسجي	عديم اللون	+0.76
Diphenylamine ثنائي فنيل أمين Sulphonic acid حامض السلفونين	أحمر بنفسجي	عديم اللون	+0.85
5,6-Dimethy ferroin ثنائي مثيل فيروين	أحمر بنفسجي	عديم اللون	+0.97
Ferroin فيروين	أرق فاتح	أحمر	+1.11
Nitroferroin نيتروفيروين	أزرق فاتح	أحمر	+1.25

اختيار الدليل:

يجب ان يتغير لون الدليل عند أو قرب جهد نقطة التكافؤ. فإذا كانت المعايير ملائمة فإنه يعطي تغييرا حادا في الجهد عند نقطة التكافؤ و هذا يجب أن يكون كافيا ليؤدي إلى تبديل لون الدليل.

مثال (١٠):

كيف يمكنك أن تختار الدليل الملائم في حالة معايرة الحديدوز مع كبريتات السيريك علما بأن الجهد عند نقطة التكافؤ لهذا التفاعل يساوي 1.19 V.

الحل

يمكن حساب جهد نقطة التكافؤ أيضا بتطبيق المعادلة بالشكل التالي:

$$E_{eq} = (1.44 + 0.77)/2 = 1.105$$

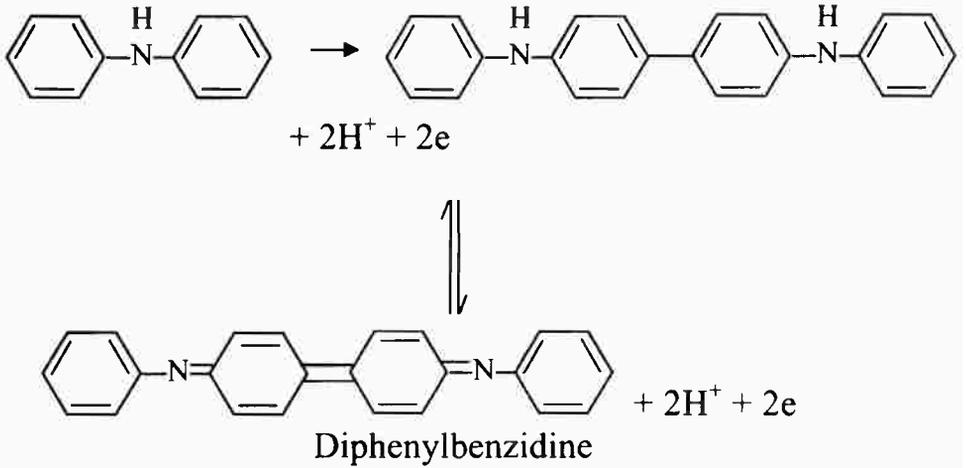
و بذلك يجب أن نلاحظ الجدول السابق، إذ نجد أن الجهد الانتقالي للفيروين يساوي تقريبا E_{eq} لذلك فإن دليل الفيروين هو الدليل الملائم لهذه المعايرة.

البنية الكيميائية للأدلة:

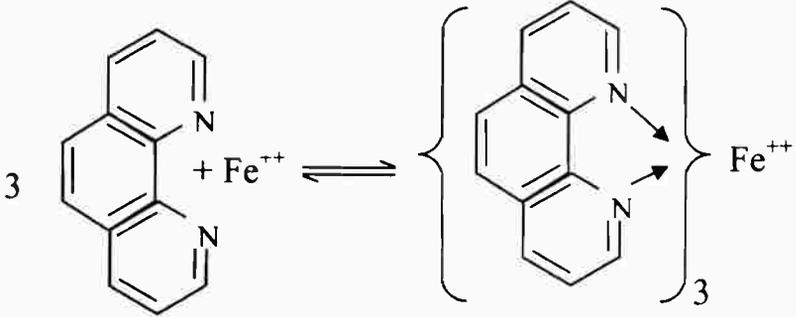
إن أدلة التأكسد - الاختزال هي جزيئات عضوية تتغير بنيتها الكيميائية عند تأكسدها أو اختزالها و إن العدد المتوافر منها قليل مقارنة مع أدلة الحامض-قاعدة.

و إن التغييرات في البنية الكيميائية للدليل هو السبب الذي يؤدي إلى التغييرات اللونية للدليل و إن هذا معروف للعديد من الأدلة. على سبيل المثال يعد دليل ثنائي فنيل أمين و أورثوفينانثرولين الحديدوز (فيروين) من أدلة التأكسد-الاختزال التي استعملت بصورة واسعة في التحليل الحجمي. و نظرا لأن ثنائي فنيل أمين قليل الذوبان في الماء فإنه يفضل استعمال ملح الصوديوم أو الباريوم لثنائي فنيل أمين حامض السلفونيك.

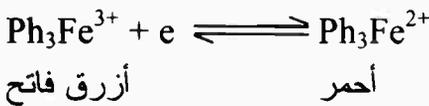
علما بأن الشكل التأكسدي للدليل يتخذ لونا بنفسجيا غامقا و الشكل الاختزالي له يكون عديم اللون. يمكن توضيح ميكانيكة التبدل اللوني لدليل ثنائي فنيل أمين بالشكل التالي:



بعد دليل فيروين عبارة عن معقد 10,1 - فينانثرولين-الحديدوز:

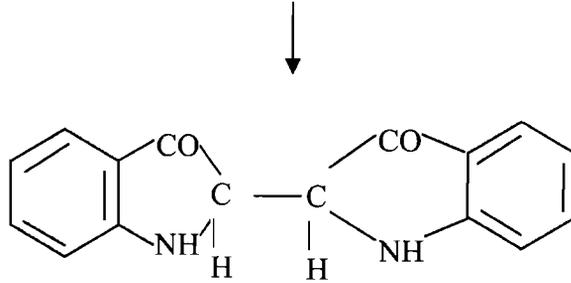
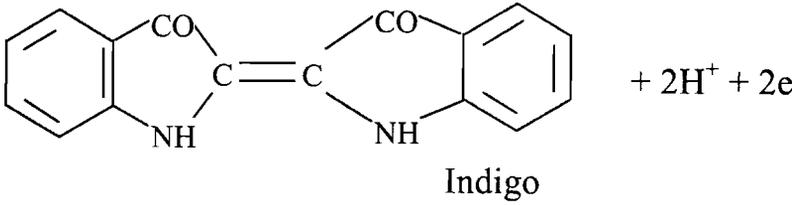


عادة تحمل ذرتا النتروجين في الفيانثرولين زوجا من الإلكترونات غير ابقل مرتبطة يمكنها أن ترتبط بأيون الحديدوز و ترتبط ثلاث جزيئات من هذا المركب العضوي مع أيون الحديدوز لتكوين أيون معقد ذي لون أحمر. و يمكن أن يتأكسد أيون الحديدوز إلى أيون الحديدك و عندئذ يتخذ معقد الفيانثرولين-الحديدك لونا أزرق فاتحا و بذلك يحدث تبديلا حادا في اللون بعد تأكسد الحديدوز إلى الحديدك بوجود الفيانثرولين:



و يوجد هناك عدد قليل من الأدلة التي لها جهد تأكسدي اختزالي منخفض.

وإن هذه الأدلة من السهولة أن تتحول إلى مركبات غير ملونة مثل المثلين الأزرق و الاندجو (Indigo).



شروط أدلة التأكسد - الاختزال:

من الضروري أن يتوافر للدليل الجيد الشروط التالية:

- ١- يجب أن يقع جهد الدليل تحت جهد نقطة التكافؤ، و ينبغي أن يقع جهد الدليل بصورة جيدة على الجزء العمودي من منحنى المعايرة.
- ٢- لغرض الحصول على تبدل لوني واضح عند نقطة نهاية المعايرة ينبغي أن يختلف جهد الدليل بما لا يقل عن 0.15 فولت من الجهد القياسي للتفاعل.
- ٣- يجب أن يكون الدليل من النوع الذي يمكن تحضيره و بسهولة و أن يذوب في الماء و الأحماض المخففة بسهولة، و أن يكون محلول الدليل المحضر مستقرا و ثابتا عندما يتعرض للضوء و الهواء و أن لا يتحلل عند بقاءه لمدة من الزمن.
- ٤- يجب ان يكون تفاعل الدليل سريعا جدا و عكسيا بصورة كاملة و أن لا يتأثر بالتفاعلات الجانبية.
- ٥- يجب أن يكون الشكل التأكسدي للدليل ثابتا في حالة وجود وفر من المادة

المؤكسدة بحيث يمكن أن تجري المعايرات في أي من الاتجاهين من أن يتلف الدليل.

٦- يجب أن يكون التبدل اللوني للدليل حادا و واضحا للعين بوجود أيونات ملونة مثل VO^{2+} ، Cr^{3+} و الضوء الصناعي.

٧- يجب أن يكون الدليل ذا شدة لونية كبيرة في واحد أو كلا الشكلين التأكسدي و الاختزالي بحيث يمكن استخدام كمية قليلة منه في عملية المعايرة.

٨- ينبغي أن لا يتفاعل الدليل مع أيونات أخرى و لا يشكل مركبات أو مقدمات تسبب تداخلا في عمله.

٩- يجب أن يقاوم التراكيز العالية من محاليل الأحماض المعدنية و الحرارة العالية لحد درجة الغليان.

و في مجال التطبيق الفعلي لا يوجد دليل تتوافر فيه معظم هذه المستلزمات و لكن يمكن القول أن أي دليل ينقصه بعض هذه المستلزمات تكون تطبيقاته محدودة.

الخطأ العياري التأكسدي الاختزالي:

إن معادلة جهود التفاعلات الأيونية الإلكترونية تسمح أن نحسب الخطأ العياري:

فمثلا عند معايرة $FeSO_4$ بالبرمنجنات تنتهي المعايرة عند E يساوي إلى 0.830 فولت بدلا من 1.380 فولت أي أنه لم تعابر في الحقيقة كمية ما من Fe^{++} و الخطأ العياري يمكن حسابه من معادلة جهد التأكسد لـ Fe^{++} .

$$E = E^0 - 0.058 \log ([Fe^{++}]/[Fe^{+++}])$$

فإذا ما أشرنا للخطأ العياري بـ Δ % (الإشارة الموجبة له تقابل زيادة في $KMnO_4$) و إذا كان التركيز الابتدائي يساوي C فإنه نقطة المعايرة المعطاة يكون:

$$[Fe^{++}] = C (-\Delta/100)$$

$$[Fe^{+++}] = C - ((100 - (-\Delta))/100 \Delta)$$

و بالنتيجة:

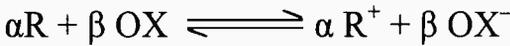
$$0.830 = 0.77 - 0.058 \log (-\Delta/(100+ \Delta))$$

$$\therefore \Delta = -8\%$$

و هكذا فإن منحنيات المعايرة للتفاعلات التأكسدية الاختزالية الأخرى لها ميزة مشابهة و كلما كان الفرق كبيرا في الجهود التأكسدية-الاختزالية للمؤكسد و المختزل كلما كانت قفزة المعايرة أكبر. و كلما كان الفرق في الجهود بينهما صغيرا كلما صعبت المعايرة أو تصبح غير ممكنة. مثلا لا يمكن عمليا معايرة Cl^- ($E = 1.36V$) أو Cr^{+++} ($E = 1.36 V$) بالبرمنجنات ($E = 1.52 V$).

إن أي منحنى عياري تأكسدي اختزالي يمكن التعبير عنه بالمعادلة العامة لمنحنى المعايرة المماثلة لمعادلة منحنى المعايرة الحامضية-القاعدية (التعادلية) و بالطبع فإن معادلة منحنى المعايرة التأكسد الاختزال يحصل عليها من معادلة جهد التفاعل الأيوني الإلكتروني (معادلة نيرست).

فإذا ما عويزت مادة مختزلة R بمادة مؤكسدة OX وفقا للمعادلة:



فإنه عند أي نقطة عيارية تكون:

$$[R] + [R^+] = M$$

$$[OX] + [OX^-] = (q/100) M (\beta / \alpha)$$

$$\therefore \alpha [OX^-] = \beta [R^+]$$

حيث q كمية محلول المعايرة المضافة OX معبر عنها بالنسبة المئوية من

الكمية المطلوبة للحصول على نقطة التكافؤ و M مولارية المادة المختزلة فإذا ما

عبرنا بالنسبة $[OX]/[OX^-]$ بالرمز O و النسبة $[R]/[R^+]$ بالرمز r و قمنا بحل

منظومة المعادلات المذكورة في أعلاه فإننا نحصل على معادلة منحنى معايرة

بسيطة جدا:

$$q = 100 (1+O)/(1+r)$$

و إذا كان عدد الإلكترونات المقابلة لأيون واحد في معادلة التفاعل الأيوني

الإلكتروني يساوي إلى γ و عدد أيونات الهيدروجين في نفس تلك المعادلة يساوي إلى h ، فإنه بمعادلة نيرست يكون:

$$\text{Log } O = (\gamma_{OX}/58) (E - E_{OX}) + h \cdot \text{pH} \dots (1a)$$

$$\text{Log } r = (\gamma_r/58) (E_R - E) - h \cdot \text{pH} \dots (1b)$$

تقاس E بالمليفولت.

و إذا لم يشارك أيون الهيدروجين في معادلة التفاعل الأيوني الإلكتروني أي أن $O = h$ و إذا كان المشارك في التفاعل OH^- و ليس H^+ فتؤخذ pOH بدلا من pH مع عكس الإشارة و إذا لم يشارك كل من H^+ و OH^- و إنما تنتج من التفاعل فإن إشارات pH و pOH يجب أن تكون معكوسة.

و لمنحنى معايرة مزيج من اثنين من المواد المختزلة:

$$q = 100 \cdot \left(\left(\frac{1 + O}{1 + r_1} \right) + \frac{\alpha_1 \beta_2}{\alpha_2 \beta_1} \cdot \frac{M_2}{M_1} \cdot \frac{1 + O}{1 + r_2} \right) \dots (2)$$

و لمنحنى معايرة أي عدد من المختزلات:

$$q = 100 \cdot \sum_1^n \left(\frac{X_1 \beta_2}{X_2 \beta_1} \cdot \frac{M_2}{M_1} \cdot \frac{1 + O}{1 + r_n} \right) \dots (3)$$

و في حالة المعايرة العكسية التأكسدية-الاختزالية تعوض العلاقة $[O_x]/[O_x^-]$ عن العلاقة $r = [R]/[R^+]$ و بالعكس.

إن صيغ الأخطاء العيارية التأكسدية الاختزالية تجري من منحنيات المعايرة من المعادلة (1) لمعايرة مادة مختزلة بمادة مؤكسدة يكون:

$$\Delta = 100 (O - r) (1 + r) \dots (4)$$

و لمعايرة مادتان مختزلتان إلى نقطة التكافؤ الأولى:

$$\Delta = 100 \left(\frac{O + r_1}{1 + r_1} + \frac{\alpha_1 \beta_2}{\beta_1 \alpha_2} \cdot \frac{M_2}{M_1} \cdot \frac{1 + O}{1 + r_2} \right) \dots (5)$$

و لنقطة التكافؤ الثانية:

$$\Delta = 100 \left(\frac{O - r_1}{1 + r_1} + \frac{\alpha_1 \beta_2}{\beta_1 \alpha_2} \cdot \frac{M_2}{M_1} \cdot \frac{O + r_2}{1 + r_2} \right) \dots (6)$$

و لمعايرة أي عدد من المواد المختزلة فإن لكل هذه المواد المعايرة في نقطة تكافؤها المعطاة يجب أن نبذل $1+O$ بـ $O - r$ في المعادلة رقم (3) و تبقى الحدود الأخرى في المعادلة بدون تبديل.

مثال (١١):

احسب النسبة المئوية المؤكسدة من AsO_3^{3-} بواسطة اليود $pH = 9$ ، $E = 600$ ملي فولت.

الحل

معادلة التفاعل



و من المعادلتين (1a) و (1b):

$$\text{Log } O = \text{Log}([I]/[I^-]) = 1/58 (600 - 620)$$

$$\text{Log } O = -0.35$$

$$O = 0.45$$

$$\text{Log } r = \log ([AsO_3^{3-}]/[AsO_4^{3-}]) = 2/58 (-710 - 600) + 2 \times 5$$

$$\text{Log } r = -35$$

$$r = 10^{-35}$$

و بالنتيجة:

$$q = 100 (1+10^{-35})/(1+0.45) = 69\%$$

مثال (١٢):

احسب الخطأ العياري لمعايرة محلول $FeSO_4$ بواسطة $K_2Cr_2O_7$ إلى $E =$

980 ملي فولت في محيط حامضي عياريته 1N.

الحل

$$\text{Log } r = \log ([Fe^{++}]/[Fe^{+++}]) = (1/58) (770 - 920)$$

$$\text{Log } r = -2.59$$

$$\text{Log } O = \log \left(\frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Cr}^{+++}]} \right) = 2/58 (920 - 1360)$$

$$\text{Log } O = -23 \quad \therefore O = 10^{-23}$$

$$\Delta = 100 (O-r)/(1+r) = 100 (10^{-23} - 2.6 \times 10^{-3}) / (1 + 2.6 \times 10^{-3})$$

$$\Delta = -0.26\%$$

المواد القياسية الأولية التأكسدية-الاختزالية:

إن المادة القياسية الأولية هي تلك المادة النقية جدا و يمكن تجفيفها و وزنها على الميزان التحليلي، و هي تؤدي مهمتها للمحلول بطريقتين أولا أنها يمكن أن تجفف و توزن و تستعمل مباشرة لتحضير محاليل ذات تركيز معلومة (محاليل قياسية) و ثانيا أنها يمكن أن تجفف و توزن و تذاب و مت ثم تعابير بمحلول ذي تركيز غير معلوم لغرض تعيين تركيز المادة غير المعلومة التركيز في محلول المعايرة.

المواد القياسية الأولية المؤكسدة:

و هذه مواد مؤكسدة يمكن أن تستعمل لتحضير محاليل قياسية مباشرة أو لمقايسة محاليل المواد المختزلة.

١- دايكرومات البوتاسيوم:

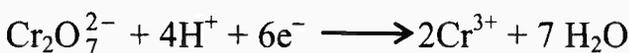
و هي أكثر المواد القياسية الأولية المؤكسدة المستعملة، فهي مادة متوفرة غالبا يسهل تجفيفها و نقية جدا تفي بأكثر الأغراض و الاستعمالات و أن أنقى الأنواع من $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ المتوفرة لا يختلف في تركيبه بأكثر من 0.1% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ عما هو مذكور في صيغته الكيميائية.

و إذا ما أريد الحصول على إتقان عال جدا يمكن إجراء مقايسة أو معايرة لتركيز محلول هذه المادة المحضرة بسهولة. إن المحلل الحذر يعاير المحلول بعد تحضيره و ذلك ليكون مطمئنا بأن يسير في الطريق الصحيح و أن محاليل $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ثابتة بصورة جيدة عند الخزن و هذه ميزة مهمة و مرغوبة و لا تتوفر إلا في قليل من العوامل المؤكسدة.

و ربما كان أفضل مادة قياسية متوفرة يمكن استعمالها لمعايرة محلول $K_2Cr_2O_7$ هي الحديد الإلكتروليتي النقي الذي يستعمل محلوله كمادة قياسية أولية اختزالية. ولكن لـ $K_2Cr_2O_7$ بعض النواقص عند استعماله كعامل مؤكسد فهو ليس قويا جداً خاصة عند استعماله في محاليل تحتوي على أيونات الكلوريد كما أنه بطئ التفاعل مع مواد كثيرة منها الزرنيخت Arsenite .

و لكن يمكن استعمال العوامل المؤكسدة المساعدة التأكسدية الاختزالية لتعجيل التفاعلات علماً بأن هذه الأخيرة صعبة التحضير مثل ICl أو أنها خطيرة مثل O_3 و O_4 و حامض الأوسميك أو تتروكسيد الأوسميوم.

و نجد أن جهد تأكسد دايكرومات البوتاسيوم مقارنة أقل من جهد تأكسد البرمنجنات و السيريك و عند اختزال الكروم السداسي في الوسط الحامضي تحول إلى الكروم الثلاثي الأخضر اللون.



و يلزم إضافة دليل مناسب تأكسدي اختزالي مثل ثنائي فينيل أمين حامض السلفونيك أو ثنائي فينيل البنزين أو ثنائي فينيل الأمين و من مزايا دايكرومات البوتاسيوم استخدامها في عملية المعايرة بوجود حامض الهيدروكلوريك حيث أن الأخير لا يتأكسد طالما كان تركيز الحامض أقل من 1-2 عياري. بينما لا تتوفر هذه الصفة في محلول برمنجنات البوتاسيوم.

٢- كبريتات السيريك الأمونيومية المائية $(NH_4)_2Ce(SO_4)_2 \cdot H_2O$:

تتوفر حالياً بنقاوة عالية صالحة لاستعمال كمعاير أولي رغم أنها غالية، إلا أن محلول السيرات أو أيون السيريك المحضر من هذه المادة يكون عاملاً مؤكسداً قوياً عند غياب التراكيز العالية من أيون الكلوريد و بالإضافة فإن المحلول المحضر بالطريقة الصحيحة يكون مستقرًا عند الخزن. أما المحلول المحضر بطريقة غير مضبوطة فإنه عرضة للتحلل المائي وفقاً للتفاعل الذي تمثله المعادلة التالية:



و في الواقع إن $\text{Ce}(\text{OH})_4$ هو راسب أبيض جيلاتيني مماثل للأكاسيد عالية التميؤ مثل $\text{Al}(\text{OH})_3$ و لكنه إذا ما ترسب فإنه لا يمكن إذابته إلا في المحاليل الحامضية القوية و عادة بعد وقت طويل، و لذا يجب معايرة المواد المختزلة بهذا المحلول في محيط حامضي قوي لمنع حدوث تفاعل التحلل المائي أثناء عملية المعايرة، لأنه إذا ما حدث تحلل مائي لـ Ce^{4+} و ترسب خلال عملية المعايرة فإنه يفقد قوته التأكسدية و يصبح غير نافع.

كما أن محاليل السيريك Ce^{4+} أكثر قدرة في محاليل حامض البروكلوريك و تقل قوتها التأكسدية في محاليل HNO_3 و H_2SO_4 و HCl على التتابع. و إن الجهود الفورمالية لنصف التفاعل $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ توضح هذا التأثير فهي في $1\text{F HClO}_4 = 1.70$ فولت و في $1\text{F HNO}_3 = 1.6$ فولت و في $1\text{F H}_2\text{SO}_4 = 1.44$ فولت و في $1\text{F HCl} = 1.23$ فولت.

و وجد أن هذه الجهود الفورمالية مؤشرا أيضا لزيادة استقرار الأيونات المعقدة التي يكونها Ce^{4+} مع ClO_4^- و NO_3^- و SO_4^{2-} و Cl^- على التعاقب أن أيون الـ OH^- و أيون الـ Ce^{4+} يكونان أيضا معقدات مستقرة جدا الأمر الذي يدعو إلى تخفيض الـ $[\text{OH}^-]$ لدرجة كبيرة في المحاليل التي يستعمل فيها كعامل مؤكسد. فإذا ما أصبح الـ $[\text{OH}^-]$ عاليا لدرجة كبيرة بحيث يؤدي إلى تكون $\text{Ce}(\text{OH})_4$ ، الذي لا يذوب فإن ذلك يؤدي إلى عدم صلاحية العيارية.

كما أن محاليل الـ Ce^{4+} ملونة و لكنها ليست كافية لأن تقوم بعمل دليل ذاتي كما هي الحالة في البرمنجنات و إن الدلائل التي تستعمل غالبا للمعايرات السيريكية هي (الفيرونات) و هي مشتقات فينانثرولين الحديدوز التي لها لون شديد (أحمر) في حالة الاختزال و أزرق فاتح في حالة التأكسد و يستعمل أحيانا مادة $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ نترات السيريك-الأمونيومية و هي مركب أخر يحتوي على $\text{Ce}(\text{VI})$ ذي نقاوة عالية يصلح كقياسي أولي و له نفس الصفات و تطبق عليه

نفس المحاذير التي سبق ذكرها بالنسبة للمركبات السابقة.

٣- قد يمكن اعتبار اليود I_2 عاملاً مؤكسداً أولياً: عدا في ناحية واحدة و هي كونه متطايراً جداً لدرجة أن بخاره يهرب حتى عبر الغطاء الزجاجي للقناني الوزنية. كما يحدث تآكل لأجزاء الميزان بفعل بخرة الـ I_2 و لذا فإن اليود يمكن أن يوزن بأمان فقط عندما يوضع في قناني وزنية محكمة الغلق.

و إن المواد المؤكسدة الأولية نادراً ما تستعمل لمعايرة المواد المختزلة فمثلاً يستعمل دايكرومات البوتاسيوم القياسي الأولي لتحضير محلول الدايكرومات المعلوم العيارية لغرض المعايرة المباشرة و تعيين كمية المواد المختزلة كالحديدوز. و كذلك محلول السيريك (بنوعيه الكبريتات و النترات) القياسي الأولي فإنه يحضر لأغراض التعيين أكثر مما يستعمل لأغراض المعايرة. إن نقاوة المواد القياسية الأولية المؤكسدة ليست بمعولية نقاوة المواد القياسية الأولية المختزلة إذا ما رغبتنا في الحصول على دقة عالية.

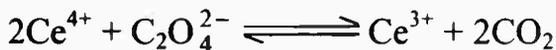
المواد القياسية الأولية الاختزالية:

تستعمل أحيانا المواد القياسية الأولية الاختزالية لمعايرة محاليل المواد المؤكسدة أكثر من استعمالها لتحضير المحاليل القياسية لأغراض التعيين المباشر. و من هذه المواد التي تستعمل في هذا المجال:

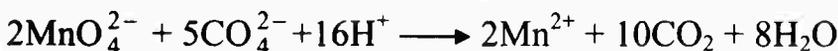
١- أوكزالات الصوديوم $Na_2C_2O_4$:

تستعمل هذه المادة القياسية الأولية الاختزالية بسبب توفرها بدرجة عالية من النقاوة و لإمكانية استعمالها في معايرة أغلب المواد المؤكسدة القوية، و النقيصة الأساسية لها في هذه الأغراض هو أن معدل تفاعلها بطيء مع أغلب المواد المؤكسدة و لكن هذا التفاعل يمكن تعجيله بدرجات الحرارة العالية علماً بأن هناك محذوراً من احتمال تحلل محلول حامض الأوكزاليك $H_2C_2O_4$ في درجات الحرارة العالية إلى CO و CO_2 و الماء.

و لكن إذا أجريت المعايرات بسرعة مناسبة فإن تفاعل التحلل لا يؤدي إلى خطأ كبير و لغرض معايرة محلول السيريك Ce^{4+} بهذه المادة يذاب $Na_2C_2O_4$ في 1F محلول $HClO_4$ و يسخن إلى 50° م و يعاير بوجود دليل النيتروفروين nitroferroin و معادلة التفاعل هذا هي:



و لغرض معايرة محلول البرمنجنات بهذه المادة أيضا يخضر محلول $Na_2C_2O_4$ في محلول H_2SO_4 5% و يمكن إضافة قليلا من محلول $MnSO_4$ 5% لأن Mn^{2+} يعمل كعامل مساعد لتسريع التفاعل هذا هي:



و لا يمكن معايرة دايكرومات البوتاسيوم بمحلول $Na_2C_2O_4$ بدون حضور عامل مساعد و استعمال بعض الطرق الخاصة التي يمنع استعمالها إلا في حالات خصوصية جدا.

٢- أوكسيد الزرنيخوز As_2O_3 أو حامض الزرنيخوز:

ربما كان أوكسيد الزرنيخوز أكثر المواد القياسية الأولية الاختزالية استعمالا لأغراض معايرة المواد المؤكسدة حيث يمكن استعمال As_2O_3 لمعايرة محاليل Ce^{4+} و Mn^{2+} و اليود I_3^- و غيرها من المواد المؤكسدة فهو يستطيع أن يتفاعل في كل من المحيطين الحامضي و القاعدي رغم أن أكثر قوة اختزالية في المحاليل القاعدية مما عليه في المحاليل الحامضية.

كما يسهل تجفيف As_2O_3 عند درجة 110° م و لكنه يذوب بصعوبة خاصة في محاليل Na_2CO_3 و الطريقة المفيدة لإذابة As_2O_3 بسرعة هو أن يستعمل 10-15 مل من الماء لكل 0.2 جم - 0.4 جم من As_2O_3 بوجود قطعتين أو ثلاث قطع (حبات) من الـ $NaOH$ باستخدام التسخين و الرج و من ثم تحميض المحلول حالما يذوب As_2O_3 الصلب.

أما في المحاليل القلوية القوية، فإن أوكسجين الهواء قادر على أكسدة As(III) إلى As(II) و لذا فإن التحميص السريع بعد الإذابة مهم و ضروري لغرض معايرة محلول Ce^{4+} ، يذاب نموذج من As_2O_3 أولاً في محلول قاعدي قوي ثم يجعل حامضياً بأسرع ما يمكن بواسطة $HClO_4$ أو H_2SO_4 فإذا ما استعمل محيط حامض $HClO_4$ فإن الدليل هو النيتروفيريون nitroferroin.

أما في حالة استعمال H_2SO_4 فإن الدليل هو الفيروين Ferroin. و لا يمكن استعمال حامض النتريك بأمان كعامل محمض لأنه نفسه مؤكسد قوي و قد يسبب خطأ غير مناسب أما HCl فإنه يسبب تكوين معقد بين Ce^{4+} ، Cl^- يقلل من قوة Ce^{4+} التأكسدية لدرجة كبيرة كما أن الكلوريد يتأكسد ببطء بواسطة Ce^{4+} إلى Cl_2 و لذا يفضل عدم استعمال HCl كعامل تحميص و إن معادلة التفاعل هي:



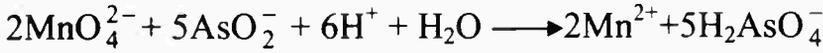
و إنه قد يكون أكثر صحة كتابة $HAsO_2$ بدلاً من AsO_2^- و H_3AsO_4 بدلاً من $H_2AsO_4^-$ و بالتأكيد فإنه لا يوجد AsO_3^{3-} و لا AsO_4^{3-} في المحلول بكميات محسوسة في المحاليل القوية بالـ H^+ و لذا تصبح المعادلة:



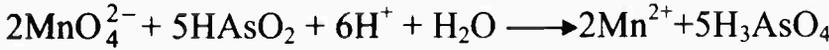
و لغرض معايرة محلول MnO_4^- يذاب في نموذج القياس الأولي As_2O_3 في محلول $NaOH$ و من ثم يضاف محلول HCl المخفف إلى أن يصبح المحلول $0.7-0.6 M H^+$ و تضاف قطرة من محلول $0.002F KIO_3$ كعامل مساعد و من ثم تجري المعايرة في درجة حرارة الغرفة.

و يستعمل دليل الفيروين لأن أي زيادة من MnO_4^- تتفاعل مع Cl^- مكونة Cl_2 و لذا فإن MnO_4^- نفسه لا يصلح دليلاً ذاتياً لهذه المعايرة. كما يمكن استعمال أي مركب من مركبات اليود كمعجل حيث تكفي كمية صغيرة جداً منه و يبدو أن ICl هو معجل قوي و لا يهم إضافة أي مركب يودي في مثل هذه الحالة:

إن معادلة التفاعل يمكن أن تكتب كما يلي:



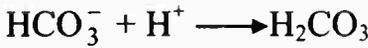
أو في حالة المحاليل الحامضية:



و لمعايرة محاليل اليوديد المذاب في الأيوديد، التي تمثل محلول I_3^- يكون محلول As_2O_3 مادة قياسية أولية ممتازة. حيث يذاب الأخير في NaOH و حالما تذوب المادة بصورة تامة بحمض المحلول. و يضاف NaHCO_3 قبل المعايرة ليعطي HCO_3^- ليكون أحد مكونات المحلول المنظم.

و إن H^+ من HCl عندما يكون المحلول حامضيا مضافا إليه H^+ الناتج من

التفاعل خلال عملية المعايرة يعطي H_2CO_3 :



و إن فعل المحلول المنظم يعود إلى مجموعة H_2CO_3 و HCO_3^- حيث

تكون قيمة الـ pH بين 7 و 8 في محاليل ذات pH كهذه يؤكسد I_3^- لأيون AsO_3^- بصورة تامة.

٣-الحديد النقي:

يعتبر الحديد النقي مادة قياسية أولية اختزالية ممتازة. و هي متوفرة على شكل سلك حديد نقي جدا (99.85 - 99.9) % أو حديد إلكتروليتي ذي معامل نقاوة يقرب من 99.96%.

كما أن أكثر نماذج الحديد تذوب بسهولة أكثر في حامض HCl و HClO_4 من الحديد الإلكتروليتي، و لكن سلك الحديد غالبا يترك كمية صغيرة من الكربون على شكل جرافيت.

يمكن استعمال الحديد النقي لمعايرة كل المحاليل المؤكسدة و بضمنها الـ Cr_2O_7^- و لكنه لا يمكن استعماله لمعايرة محلول I_3^- لأن Fe^{3+} مؤكسد أقوى من I_3^- .

و وجد أن للحديد الثلاثي نقائص خطيرة في هذا المجال، فخلال الذوبان يتأكسد بعض الـ Fe^{2+} بواسطة أكسجين الهواء إلى Fe^{3+} الذي يجب إعادة أكسدته قبل إجراء المعايرة و هذا الأمر يمكن عمله بواسطة الزنك المملغم أو الفضة في حامض HCl أو بواسطة محلول $SnCl_2$.

و إن الزنك و الفضة يتطلبان استعمال مختزل جونز Jones Indicator و هذا يستغرق وقتا أما $SnCl_2$ فهو سريع الفعل و لكن يجب إزالة الزائد منه عن الحاجة ما لم يستعمل مقياس فرق الجهد Potentiometer لوجد أن نقاط التكافؤ لكل من معايرات الـ Fe^{2+} و الـ $SnCl_2$ و الفرق في الحجمين الاثنين هو حجم المعايرة هذه المعايرة أيضا تستغرق وقتا.

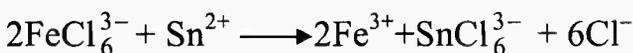
كما إن الزيادة من $SnCl_2$ تزال غالبا بأكسدة Sn^{2+} إلى $SnCl_6^{2-}$ بواسطة $HgCl_2$ حيث يختزل الـ Hg^{2+} إلى Hg^+ و ترسب Hg_2Cl القليل الذوبان جدا و الذي يعمل كعامل مؤكسد ببطء شديد مما يؤدي إلى حدوث خطأ.

إن معادلات التفاعل التي تحدث أثناء هذه العمليات هي:

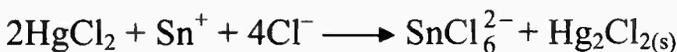
(أ) (ذوبان الحديد و الحامض)



(ب) (أكسدة الحديدوز بواسطة أكسجين الهواء)



(ج) (إعادة أكسدة الحديد المختزل إلى حديدك بواسطة القصديروز)



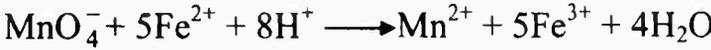
و لغرض معايرة محلول MnO_4^- بواسطة الحديد النقي يكون MnO_4^- ذاته

دليلا حيث يذاب الحديد النقي في HCl و يعاد اختزاله بواسطة $SnCl_2$ و تزال

الزيادة من الأخير بواسطة $HgCl_2$. و من ثم يضاف H_2SO_4 و H_3PO_4 و أحيانا

$MnSO_4$ قبل إجراء المعايرة في محيط حامضي قوي.

إن معادلة التفاعل لهذه المعايرة هي:



يطبق نفس الأسلوب لمعايرة محلول السيريك Ce^{4+} بفارق واحد هو استعمال

لدليل تأكسدي اختزالي، و إذا ما أذيب الحديد القياسي الأولي في حامض HClO_4 بدلا من حامض HCl ، فإن المعايرة يمكن إجراؤها بدون وجود كميات كبيرة من Cl^- و عندئذ يمكن استخدام النيتروفيروين كدليل. فإذا ما وجد Cl^- و جب إضافة H_3PO_4 الذي بدوره يخفض الجهد عند نقطة التكافؤ إلى المستوى الذي يعمل فيه الفيروين كدليل.

و معادلة المعايرة هي:



و لمعايرة محلول الدايكرومات يذاب الحديد في HCl ثم يعاد اختزال

الحديديك بواسطة SnCl_2 و يعاير في محلول يحتوي على H_2SO_4 و H_3PO_4 بوجود الدايفنيل أمين كدليل.

و يمكن استخدام مقياس فرق الجهد لاجاد نقطة التكافؤ التي قد تعطي دقة

أكبر و معادلة المعايرة هي:



و لقد وجدنا أنه يجب إضافة الـ H_3PO_4 قبل المعايرة عند أكسدة الحديدوز بغض النظر عن نوع المادة المؤكسدة و أن المعادلة للتفاعل المحتمل حدوثه هي:



حيث يتكون معقد الحديديك الفوسفات العديم اللون و القليل التآين و حيث يستفاد من هذا التفاعل في غرضين:

أولاً: إزالة اللون الأصفر لأيونات الحديديك في المحاليل الحاوية على الكلوريد،

و هذا يعطي إمكانية سهولة رؤية التبدل في لون الدليل.

ثانياً: تقليل التركيز الفعال لـ Fe^{3+} و بذلك تسهل أكسدة المتبقي بسهولة أكبر

مما لو كان الـ Fe^{2+} موجود بتركيز عالية في المحلول عند نقطة النهاية. و بالنظر إلى معادلة نيرست تدلنا على أننا نحتاج إلى كمية أكبر من المادة المؤكسدة لأكسدة كل من Fe^{2+} إلى Fe^{3+} إذا سمح للـ Fe^{3+} لأن يتجمع. ففي المعادلة:

$$E = E^0 + (0.059/1) \log ([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}])$$

تكون قيمة E^0 مساوية إلى 0.771 فولت، و لكن في محلول H_2SO_4 1F و 0.5F H_3PO_4 تكون قيمة E^0 مساوية إلى 0.61 فولت و لذا فإن لـ H_3PO_4 تأثيرا ملحوظا على القوة التأكسدية لـ Fe^{3+} .

الأسئلة

- ١- إذا كانت عيارية محلول البرمنجنات هي 0.02200 فما هو معامل العياري بالنسبة لـ $H_2C_2O_4$ و $H_2O.Fe$ ؟
- ٢- ما هي النسبة المئوية للحديد في عينة من سلك حديدي، إذا ما عویر الـ $FeSO_4$ الناتج من إذابة 0.1400 من السلك في H_2SO_4 و استهلك 24.85 مل من محلول $KMnO_4$ 0.100M .
- ٣- أوجد وزن الكالسيوم في محلول 250 مل من محلول $CaCl_2$ إذا ما علمت أنه بعد إضافة 40 مل من محلول $N(NH_4)_2C_2O_4$ 0.1N إلى 25 مل من محلول $CaCl_2$ ترسب $CaCl_2$ فاحتاج الـ $N(NH_4)_2C_2O_4$ المتبقي إلى 15 مل من محلول $KMnO_4$ 0.02N .
- ٤- احسب وزن الخام الذي يحتوي على 70% من Fe_2O_3 و الذي يجب أن يوحد بالتحليل بعد معاملته كيميائيا بحيث أن كبريتات الحديدوز المتكون يحتاج إلى 2.30 مل من محلول $KMnO_4$ 0.1 .
- ٥- احسب وزن خام الحديدي الذي يحتوي على Fe_2O_3 و الذي يجب أن يؤخذ و

يذاب في HCl و يختزل، بحيث أن محلول الـ $FeCl_2$ المتكون يحتاج إلى عدد من ملترات محلول $K_2Cr_2O_7$ 0.02N مساو إلى النسبة المئوية للـ Fe_2O_3 في المادة الخام.

٦- احسب وزن $K_2Cr_2O_7$ الذي يجب أن يؤخذ لمعايرة محلول $Na_2S_2O_3$ 0.1 إذا كان المفروض استعمال 25 مل من محلول الثايوسلفات لمعايرة الأيودين المتحرر.

٧- احسب وزن الكلور في لتر من ماء الكلورين إذا كانت معايرة الأيودين المتحرر بواسطة 25 مل من هذا الماء على الـ KI يحتاج إلى 20.1 مل من محلول $Na_2S_2O_3$ 0.11 N.

٨- ما هو المعامل العياري (مت) لمحلول $Ce(HSO_4)_4$ 0.1125N بالنسبة للـ Fe_2O_3 .

٩- كم ملترا من محلول يحتوي على 25 جم من $KMnO_4$ باللتر يمكن أن تتفاعل مع 3.4 جم من $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

١٠- ما هو المعامل العياري (مت) بالنسبة للحديد لمحلول محضر بإذابة 5.017 جم $K_2Cr_2O_7$ في 1.75 لتر من الماء.

١١- كم جراما من As_2O_3 يجب إذابتها في هيدروكسيد الصوديوم المركز لتعطي 500 مل من محلول $NaAsO_2$ 0.05.

١٢- من المعطيات التالية احسب عيارات و مولاريات محاليل الـ $KMnO_4$ و الـ $FeSO_4$.

وزن $Na_2C_2O_2$ 0.2 جم ، حجم $KMnO_4$ 42 مل ، حجم $FeSO_4$ 5 مل

و إذا علمت بأن 30 مل $KMnO_4$ = 35 مل $FeSO_4$

١٣- ما هي النسبة المئوية للحديد في عينة من خام وزنها 0.5 جم و التي تتطلب

لمعايرتها 40 مل من حلول كبيبات السيريك ذي عيارية 0.1193N ؟

١٤- كم ملترا من محلول $K_2Cr_2O_7$ 0.0973N تحتاجها لمعايرة نموذج

وزنه 0.3563 جم من خام الحديد الذي يحتوي على % 78.33 Fe_2O_2 .

١٥- كم مللتر من محلول MnO_4 0.1M تكافئ من حيث قدرتها التأكسدية 50

مل من محلول $K_2Cr_2O_7$ 0.1M إذا استعمل كلاهما في محيط حامضي ؟

١٦- إذا كانت 40 مل من محلول $KMnO_4$ 0.1N تكافئ 35 مل من محلول

KHC_2O_4 فكم مللتر من محلول KOH 0.1N نحتاج لمعايرة 50 مل من

محلول KHC_2O_4 .

١٧- تتفاعل 20 مل من محلول $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4$ مع 30 مل من محلول

$NaOH$ 0.2 فكم مللتر من محلول $Ce(SO_4)_2$ 0.1 تتفاعل مع 40 مل من

محلول الأوكزالات ؟

١٨- ما هي مولارية محلول $KMnO_4$ الذي تتفاعل 25 مل منه مع 50 مل من

محلول KHC_2O_4 0.125M ؟

١٩- احسب مما يأتي عيارية محلول $KMnO_4$ و محلول الثايوسلفات:

25 مل $HCl = 0.546$ جم

24.36 مل $HCl = 27.22$ مل $NaOH$

24.62 مل $NaOH = 30.17$ مل KHC_2O_4

41.54 مل $KHC_2O_4 = 37.82$ مل $KMnO_4$

إذا علمت أن 40 مل من $KMnO_4$ أضيفت إلى 100 مل من محلول KH فاحتاج

اليود المتحرر إلى 35.17 مل من $Na_2S_2O_3$.