

الباب الرابع

أساسيات التحليل الحجمي

obeikandi.com

الباب الرابع

" أساسيات التحليل الحجمي "

Principles of Volumetric Analysis

التحليل الحجمي بالمعايرة : Titrimetric

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

شروط عملية التحليل الحجمي :

- 1- يجب أن تمثل العملية تفاعلاً بسيطاً يمكن أن يعبر عنه بمعادلة كيميائية متكافئة Stoichiometry or Equivalent proportion دون أن يكون هناك تفاعل جانبي بين الدليل والمادة المجهولة .
- 2- يجب أن يحدث التفاعل ويجري بسرعة كبيرة وبعكسه فإن عملية المعايرة ستستهلك وقتاً طويلاً . وما من شك فإن معظم التفاعلات الأيونية تحقق هذا الشرط .
- 3- يجب أن يكون للتفاعل نقطة انتهاء واضحة - تغيير ملحوظ في بعض الصفات الفيزيائية أو الكيميائية للمحلول - أو أن يتوفر دليل يظهر هذه النقطة إظهاراً متميزاً نتيجة تغير لونه .
- 4- أن يستمر التفاعل إلى نهايته .

الأدوات المستخدمة في التحليل الحجمي : -

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

ثانياً: الأدلة لمعرفة نقطة انتهاء التفاعل .

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

المحاليل القياسية : Standard solutions

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

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

شروط المادة القياسية الأولية : -

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

- 2- أن تكون المادة غير ممتيعة **Non hydroscopic** كما يجب أن لا تكون قابلة لأي تغير فيها في أثناء عملية الوزن .
- 3- يجب أن يكون وزنها المكافئ كبيراً حتى تصبح أخطاء الوزن في حدود الإهمال .
- 4- يجب أن تكون المادة سهلة الذوبان في الماء تحت الظروف التي تستعمل فيها .
- 5- أن يكون التفاعل مع المادة القياسية من التفاعلات التي تظهر تماماً عند نقطة التكافؤ وأن يتم بسرعة .
- 6- يجب أن لا يكون محلول المادة القياسية الأولية ملوناً قبل انتهاء عملية المعايرة أو بعدها . منعاً لتداخل لونها مع لون الدليل المستعمل لإيجاد نقطة انتهاء التفاعل .
- 7- يجب أن لا تتأثر بالضوء ودرجات الحرارة والغبار والمواد العضوية .

المواد القياسية في التحليل الحجمي :

1- تفاعلات التعادل :-

كاربونات الصوديوم Na_2CO_3 ، والبوراكس $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ،
 وفتالات البوتاسيوم الحامضية $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ ، حامض الهيدروكلوريك HCl ،
 يوديدات البوتاسيوم الحامضية KHIO_3 ، حامض السكسينيك $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ،
 حامض البنزويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ، حامض الفورميك CH_2O_2 ،
 حامض الأوكزاليك $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

2- تفاعلات الأوسدة والاختزال :-

ثنائي كرومات البوتاسيوم $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ، برومات البوتاسيوم KBrO_3 ،
 أيودات البوتاسيوم KIO_3 ، أيودات البوتاسيوم الحامضية KHIO_3 ، اليود ،
 لوكزالات الصوديوم $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

3- تفاعلات الترسيب :-

الفضة Ag ، نترات الفضة $AgNO_3$ ، نترات الزئبق $HgNO_3$ ، كلوريد البوتاسيوم KCl .

الحسابات :- Calculation

تقدر كتلة المادة عادة بالوحدات المترية مثل الكيلوجرام (Kg) والجرام (g) ، الميلجرام (mg) ، والميكروجرام (μg) ، والنانوجرام (ng) أو البيكوجرام (Pg) والعلاقة بين هذه الوحدات هي :
(جم = 10^3 ملجم = 10^6 مايكروجرام = 10^9 نانوجرام = 10^{12} بيكوجرام)

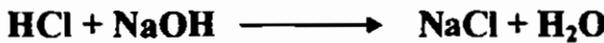
غير أننا لأغراض الحسابات الكيميائية نفضل استخدام الوحدات التي تعبر عن العلاقات الوزنية أو نسب الإتحاد الكيميائية بين المواد المتفاعلة بدلالة أعداد صحيحة صغيرة . لهذا السبب تستعمل كل من المولارية **Molarity** والعيارية **Normality** بوصفها وحدات للتركيز في الحسابات الحجمية . باستخدام المكافئات والأوزان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

الوزن المكافئ : Equivalent weight

1- الوزن المكافئ في تفاعلات التعادل :

Equivalent weight in neutralization reactions

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



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

الوزن المكافئ للحامض :

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



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

الوزن المكافئ للقاعدة :

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

كم في جدول الوزن المكافئ للأحماض والقواعد .

الوزن المكافئ للأحماض والقواعد

المعادلة الكيميائية	المادة	الوزن المكافئ
		* الأحماض :
$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	HCl	الوزن الجزيئي للمادة
$\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{I}^-$	HI	الوزن الجزيئي
$\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	HNO ₃	الوزن الجزيئي
$\text{HClO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}_4^-$	HClO ₄	الوزن الجزيئي
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	CH ₃ COOH	الوزن الجزيئي
$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	H ₂ SO ₄	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	H ₂ C ₂ O ₄	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	H ₃ PO ₄	الوزن الجزيئي
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	H ₃ PO ₄	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	H ₃ PO ₄	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{3}$
		* القواعد :
$\text{Na}^+ \text{OH}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+$	NaOH	الوزن الجزيئي
$\text{K}^+ \text{OH}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{K}^+$	KOH	الوزن الجزيئي
$\text{Ba}^{2+} (\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ba}^{2+}$	Ba(OH) ₂	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$
$\text{Al}^{3+} (\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \longrightarrow 3\text{H}_2\text{O} + \text{Al}^{3+}$	Al(OH) ₃	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{3}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ \longrightarrow 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{Fe}^{3+}$	Fe ₂ O ₃	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{6}$

الوزن المكافئ للأملاح القاعدية :

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

الوزن المكافئ للأملاح الحامضية :

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

الوزن المكافئ للأملاح القاعدية والحامضية

المعادلة الكيميائية	المادة	الوزن المكافئ
		* الأملاح القاعدية :
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}^+\text{Cl}^- \longrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$	Na_2CO_3	الوزن الجزيئي
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+\text{Cl}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaCl}$	Na_2CO_3	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{H}^+\text{Cl}^- + 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaCl} + 4\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$
$\text{HCN} + \text{H}^+\text{Cl}^- \longrightarrow \text{HCN} + \text{KCl}$	KCN	الوزن الجزيئي
		* الأملاح الحامضية :
$\text{KHSO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{K}^+ + \text{SO}_4^{-2}$	KHSO_4	الوزن الجزيئي
$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{K}^+\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{-2}$	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_3$	الوزن الجزيئي
$\text{KH}(\text{IO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{K}^+ + 2\text{IO}_3^-$	$\text{KH}(\text{IO}_3)_2$	الوزن الجزيئي

الأوزان المكافئة للعوامل المؤكسدة والمختزلة :

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

ويمكن حساب الوزن المكافئ للعامل المؤكسد أو المختزل كما يلي :

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

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

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

2- الوزن المكافئ في تفاعلات الترسيب وتكوين المعقدات :

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

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

المعادلة الكيميائية	المادة	الوزن المكافئ
$\text{Ag NO}_3 \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$	AgNO_3	وزن الجزيئي
$\text{K}^+ \text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl} + \text{K}^+$	KCl	الوزن الجزيئي
$\text{K}^+ \text{Br}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgBr} + \text{K}^+$	KBr	الوزن الجزيئي
$\text{K}^+ \text{I}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgI} + \text{K}^+$	KI	الوزن الجزيئي
$\text{K}^+ \text{SCN}^- + \text{Ag}^+ \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{AgSCN} + \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$	KSCN	الوزن الجزيئي
$\text{Co}^{2+} + 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 2\text{SCN}^- \rightarrow [\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{SCN})_2$	Co	$\frac{\text{الوزن الذري}}{2}$
$\text{Ni}^{2+} + 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 2\text{SCN}^- \rightarrow [\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{SCN})_2$	Ni	$\frac{\text{الوزن الذري}}{2}$
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_2$	HgCl_2	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{HgBr}_2$	HgBr_2	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} + 4\text{NH}_3$	Ni	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$

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

Methods Expressing Analytical Concentration and Volumetric Analysis

* يمكن التعبير عن تراكيز المحاليل كما يلي :

1- العيارية : Normality

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

وتستعمل العلاقات الرياضية الآتية في الحسابات :

وزن المذاب بالجرامات

= عدد المكافئات الجرامية

الوزن المكافئ الجرامي

= N = عدد المكافئات الجرامية / لتر .

وزن المذاب بالجرامات

/ لتر

الوزن المكافئ الجرامي

أو أن وزن المذاب / لتر = العيارية × الوزن المكافئ

مثال (1)

ما عدد المكافئات الجرامية لحمض الكبريتيك الذي يحتوي اللتر من محلوله علي 98 جم منه ؟
الحل :

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

= 2 مكافئ جرامي

مثال (2)

ما عيارية حامض الهيدروكلوريك الذي يحتوي اللتر الواحد من محلوله علي 37.4 جم من غاز HCl ؟
الحل :

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

= 1.024 جرام مكافئ / لتر

مثال (3)

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

$$\text{وزن المذاب بالجرامات} = \frac{2 \times 20}{40} \text{ لتر} = N$$

الوزن المكافئ الجرامي

مثال (4)

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

$$\frac{3}{1} = \frac{\text{عدد المكافئات الجرامية}}{\text{عدد الأتار حجم المنبيب}} = N$$

$$= 3 \text{ جرام مكافئ / لتر}$$

مثال (5)

ما عدد جرامات نترات الفضة اللازمة لتحضير 50 سم³ من محلولها الذي درجة تركيزه 0.125 N ؟
الحل :

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

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

= 10.62 جرام

وعموماً يمكن حساب العيارية كما يلي :

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

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

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

2 - المولارية : Molarity (M)

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

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{وزن المادة}}{\text{وزنها الجزيئي}}$$
$$\text{المولارية} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم باللتر}} \text{ / لتر}$$

ومن الممكن حساب المولارية باستعمال العلاقة :

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

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

مثال (6)

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

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

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

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

$$W = 10.62 \text{ جرام}$$

3- التركيز المئوي الوزني :

- ويكون علي نوعين :

1- عدد جرامات المذاب في 1000 جم من المحلول فإذا قيل بأن تركيز محلول ما 10 % فذلك يعني أن المحلول يتكون من 10 جم من المذاب لكل 90 جم من المذيب ، أو أن :

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

حيث W وزن المذاب و W_1 وزن المذيب

2- عدد جرامات المذيب في 100 جم من المذاب .

4- التركيز المولالي : Molality

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

مثال (7)

ما التركيز المولالي لمحلول هيدروكسيد الناتج من إذابة 4 جم منها في 2 لتر من الماء ؟ علماً بأنه كثافة الماء في درجة حرارة 20° م هي 1 جم / سم³ .
الحل :

$$\begin{array}{l} \text{عدد المولات} = \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن صيغته الجزيئية}} = \frac{4}{40} = 0.1 \text{ مول} \\ \text{المولارية} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{1000 \text{ جم من المذيب}} \end{array}$$

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

5- التركيز بالكسر المولي : Mole Fraction

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

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

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

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

6- نسبة الوزن إلى الحجم : W / V

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

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

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

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

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

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

مثال (8)

احسب النسبة الحجمية لمحلول حضر بإضافة 50 مل من الكحول المثلبي إلي 200 مل من الماء . مع الافتراض بأن هذه الحجم قابلة لإضافة ؟
الحل :

$$\text{حجم المحلول الناتج} = 200 + 50 = 250 \text{ مل}$$

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

مثال (9) :

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

وزن المذيب = الحجم × الكثافة

$$= 100 \times 1 = 100 \text{ جم}$$

وزن المحلول = وزن المذاب + وزن المذيب

$$= 100 + 50$$

$$= 105$$

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

$$= 4.76 \%$$

مثال (10) :

احسب مولارية محلول $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ الذي عيارته 0.3

الحل :

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

$$M = \frac{0.3}{6} = 0.05$$

مثال (11) :

احسب عيارية محلول $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ الذي مولارية المحلول 0.2 .

الحل :

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

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

مثال (12) :

احسب عيارية محلول بشكل محلول حامض الكبريتيك 20 % منه ، علماً بأنه

كثافته تساوي 1.14

الحل :

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

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

ويجب أن نحسب الآن عدد الجرامات X من H_2SO_4 في لتر واحد من المحلول الذي

يحتوي 20 % من H_2SO_4

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

وزن المذاب / لتر

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

الوزن المكافئ

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

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

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

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

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

تحضير المحاليل القياسية التقريبية :

Preparation of Approximately standard solutions :

- في الجدول التالي خواص عدد من المواد النموذجية :

الاسم التجاري	صيغة المادة	الوزن النوعي التقريبي	النسبة المئوية التقريبية للمادة	العلامة التقريبية	المولارية التقريبية	الحجم التقريبي اللزوم لتحضير لتر من محلول IN
حامض الخليك الثلجي	CH ₃ COOH	1.05	99.5	17.5	17.5	57
حامض الهيدروكلوريك	HCl	1.2	37	12	12	82
حامض النتريك	HNO ₃	1.42	72	16	16	63
حامض الفوسفوريك	H ₃ PO ₄	1.69	85	15	تضد على PH في نقطة النهاية	
حامض الكبريتيك	H ₂ SO ₄	1.85	98	18.3	36.6	27
هيدروكسيد الأمونيوم	NH ₄ OH	0.90	28	15	15	67

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

1- نحسب وزن المادة في لتر من المحلول بضرب الوزن النوعي في 1000 وذلك للحصول على عدد جرامات المحلول في كل لتر . ثم نضرب هذه النتيجة بالنسبة المئوية للمكون فتحول النسبة إلى كسر عشري و يربط هاتين العمليتين وباستعمال حامض HCl المركز بوصفه مثلاً نحصل تقريباً على 1000 مل $\times 1.23 \times 0.37$ = 445 جم HCl م لتر HCl مركز (إذ أن 1.2 هي الوزن النوعي 0.37 هي النسبة المئوية لـ HCl محلوله إلى كسر عشري)

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

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

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

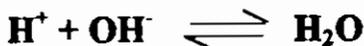
$V_1 = \frac{1000}{12.2} = 82$ مل من محلول الحامض المركز . يجب أخذه وتخفيفه إلي 1000 مل بالماء المقطر للحصول علي محلول HCl عياريته IN تقريباً .

تفاعلات التحليل الحجمي والأدلة المستخدمة :

Reactions and Indicators used in Volumetric Analysis

1- طرق التحليل الحجمي بالتعادل Neutralization Methods

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



وفي حالة التعادل وعند نقطة انتهاء التفاعل التي يظهرها الدليل يكون pH المحلول مساوياً 7 . أما في غير هذه الحالة فإن زيادة تركيز OH^- في المحلول تعني أن pH المحلول < 7 في حين زيادة تركيز H^+ في المحلول تعني أن pH المحلول > 7 .
إن قيمة pH المحلول عند نقطة انتهاء التفاعل تعتمد من حيث الأساس على طبيعة وتركيز محاليل المواد المتفاعلة . فحين يسمح محلول حامضي قوي مع محلول قاعدة قوية كما في التفاعل الآتي :

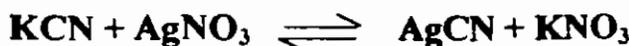


2- طرق التحليل الحجمي بالترسيب : Precipitation Reaction Methods

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



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



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

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

ويمكن أن تتم هذه التقديرات بطريقتين :

أ- الطرق المباشرة : Direct methods

وهي عمليات المعايرة التي يتم بموجبها إضافة محلول نترات الفضة - المعايير titrant إلى المحلول المجهول لحين الوصول إلى نقطة إنهاء التفاعل . وتشمل الطرق المعروفة الآتية :

1- طريقة موهر : Mohr's method

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

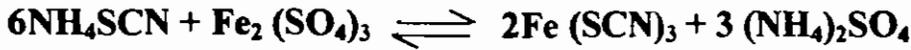
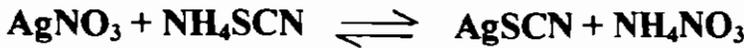
2- طريقة فاجان : Fajan's method

وهي طريقة معايرة مباشرة تعتمد على إضافة دلائل الامتزاز Adsorption Indicators ، تعطي لونا مميزاً لسطح الراسب ، ويشير اختفاء لونه أو ظهوره إلى نقطة انتهاء التفاعل . ومن الدلائل المستعملة في طريقة فاجان ، الصبغة العضوية المعروفة باسم الفلورسين fluorescein .

ب- الطرق غير المباشرة : Indirect methods

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

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



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

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

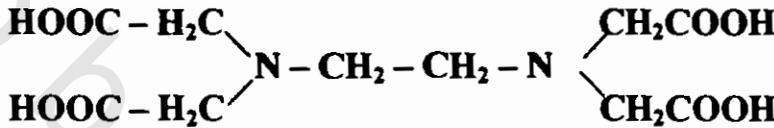
3- طرق التحليل الحجمي بتكوين المعقدات :

Complex methods based on complex formation Reaction

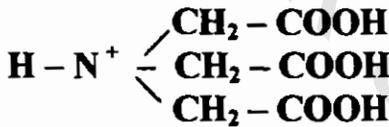
يستفاد من الأيونات أو الجزيئات المحتوية علي زوج واحد من الالكترونات المنفردة الأيونات . كجزيئات الماء والأمونيا وأيونات الكلوريد القابلة لتكون رابطة بين الجزيئات أو الأيونات والأيونات الفلزية المستقبلية لهذه الالكترونات مكونة معقدات تناسقية . تكون فيها نسب الأيونات المترابطة متفاوتة اعتماداً علي الارتباط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

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

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



ب- نتريلو ثلاثي حامض الخليك Nitritotriacetic acid ويرمز له بـ NTA أو NITA .

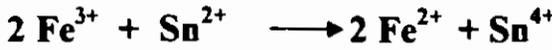


4- طرق التحليل الحجمي بقياس الأوكسدة والاختزال :

Oxidimetry and Reductimetry :

إن التفاعلات في هذا التحليل تختلف عن غيرها بكونها دوماً مصحوبة بتغير في التكافؤ أي : بانتقال الإلكترونات إذ تكون المواد المتفاعلة مانحة للإلكترونات فتسمى بالعامل المختزل **Reducing Agent** - تفقد إلكتروناتها - أو المكتسبة للإلكترونات فتسمى بالعامل المؤكسد **Oxidizing Agent** وبناء على ذلك فيجب أن يتضمن كل من تفاعلات التأكسد - الاختزال نصفية تفاعل **Half Reaction** أحدهما تفقد فيه الإلكترونات من المادة ، وهو ما يسمى بعملية التأكسد ، والتفاعل النصفية الثاني هو الذي تكتسب فيه المادة الإلكترونات وهو ما يسمى بعملية الاختزال . كما أن نسبة الأوزان الجزيئية للمادة المؤكسدة في التفاعل إلى الأوزان الجزيئية للمادة المختزلة فيه هي كنسبة عدد الإلكترونات المكتسبة إلى عدد الإلكترونات المفقودة لهذه المواد .

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



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

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

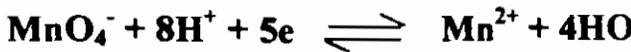
وتشمل أهم هذه التفاعلات ما يأتي :

1- تفاعلات برمجنات البوتاسيوم :

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

أ- الوسط الحامضي :-

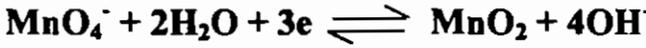
تتفاعل البرمجنات مع العامل المختزل بوجود الحامض المخفف علي حسب ما يعبر عنه نصف التفاعل بما يأتي :



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

ب- في الوسط القاعدي الضعيف :-

مثل كاربونات الصوديوم يمكن التعبير عن التفاعل بما يأتي :



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

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

2- تفاعلات ثنائي كرومات البوتاسيوم : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

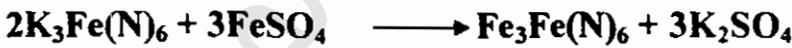
تعتبر ثنائي كرومات البوتاسيوم من العوامل المؤكسدة القوية التي تتميز عن برمنجنات البوتاسيوم في التحليل الحجمي بأنه من الممكن تجهيزها بدرجة عالية من النقاوة ومحاليلها ثابتة لا تتأثر بالشوائب العضوية المختزلة فهي مادة جيدة أولية للتحليل . كما أن محلولها لا يتأثر بحامض الهيدروكلوريك مادام المخلوط بارداً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

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

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

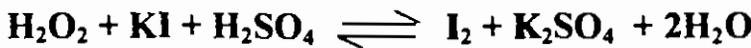
أ- استخدام مركبات عضوية عطرية (أروماتية) بوصفها دلائل داخلية مثل ثنائي فنييل أمين **Diphenylamine** أو فنييل أنيلين **Phenyl aniline** إذ نحصل علي لون ارجواني أو بنفسجي قائم مائل للزرقة ثابت عند الرج .

ب- استخدام محلول سيانيد البوتاسيوم الحديدكي $K_3Fe(N)_6$ بوصفه دليلاً خارجياً يتفاعل مع محلول الحديد الحديديوزي إذ يتكون راسب أزرق من حديدي سيانيد الحديديوز .



3- التفاعلات المشتعلة علي اليود : Iodimetry

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



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

- 1- كبريتات النحاسيك CuSO_4
- 2- كلورات البوتاسيوم KClO_3
- 3- ثنائي كرومات البوتاسيوم $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- 4- برمكانيات البوتاسيوم KMnO_4

أما المواد المختزلة فمن أمثلتها :

- 1- أوكزالات الصوديوم $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- 2- حامض الأوكزاليك $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 3- كبريتات الحديدوز FeSO_4
- 4- كبريتات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 5- ثيوكبريتات الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 6- مركبات القصديروز Sn^{2+} .

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

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

الكشف عن نقاط التكافؤ : Detection of Equivalence Points

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

عدد المليمكافئات لمحلول المعايرة = عدد المليمكافئات للمادة المراد معايرتها :

$$\text{meq titrand} = \text{meq titrant}$$

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

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

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

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

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

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

أولاً : الكشف عن نقطة التكافؤ للمعايرات الترسيبية :-

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

أ- تكوين راسب ملون :

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



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

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

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



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

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

$$[\text{Ag}^+][\text{CrO}_4^{2-}] = 1.7 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{حاصل إذابة كلوريد الفضة}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{\sqrt{\text{حاصل إذابة كرومات الفضة}}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}$$

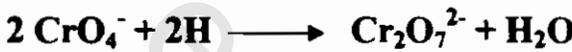
$$\frac{\text{Cl}^-}{\text{CrO}_4^{2-}} = \frac{\text{حاصل إذابة كلوريد الفضة}}{\sqrt{\text{حاصل إذابة كرومات الفضة}}} = \frac{1.2 \times 10^{-10}}{\sqrt{1.7 \times 10^{-12}}} = 9.2 \times 10^{-5}$$

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

ولكي ترسب كرومات الفضة فإن تركيز أيونات الكرومات لابد أن يساوي

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 2 \frac{\text{Cl}^-}{9.2 \times 10^{-5}} = 2 \frac{1.1 \times 10^{-5}}{9.2 \times 10^{-5}} = 1.4 \times 10^{-2}$$

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



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



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

1- دليل المعقد الملون :

يستخدم دليل المعقد الملون عند معايرة الفضة بطريقة فولهارد **Volhard** إذ تعاير أيونات الفضة بوجود حامض النتريك المخفف مع محلول معروف التركيز من ثيوسيانات البوتاسيوم **KSCN** أو ثيوسيانات الأمونيوم **NH₄SCN** وفي هذه الحالة يستعمل أيون الحديدك دليلاً ويكون تفاعل المعايرة هو الآتي :



وتفاعل الدليل



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



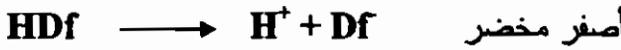
ويمكن منع هذا التفاعل وذلك بأن يكون المحلول حامضياً بقيمة pH مساوية إلي 3 أو أقل . وباستعمال حامض النتريك يجب الانتباه إلي عدم إضافة كمية كبيرة منه لأن SCN^- سيتأكسد إلي كبريت ونواتج أخرى .

2- الدلائل الامتزازية

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

وهذه الدلائل إما أن تكون أصبغاً حامضية مثل دليل ثنائي كلورفلوريسين **Dichlorofluorescein** التي تستعمل دليل إمتزاز في معايرة أيون الكلوريد بواسطة نترات الفضة وتسمى الطريقة معايرة فاجان **Fajan's titration** وتسمى الدلائل من هذا النوع بالدلائل الامتزازية أو الأمصاصية . ولليل ثنائي كلورفلوريسين

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



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

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

3- مقياس فرق الجهد : Potentiometer

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

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

حساب خطأ نقطة النهاية في العيارية الترسيبية :

يمكن حساب خطأ نقطة النهاية أو خطأ المعايرة عند تعيين الكلوريد بطريقة مور والتقليل منه سلفاً إذا ما عرفنا ثابت حاصل الإذابة لكل من $AgCl$ و Ag_2CrO_4 وتركيز أيون الكرومات CrO_4^{2-} - الدليل - وحجم المحلول النهائي عند نقطة الانتهاء . ولحساب الخطأ مثلاً للمعايرة التي يكون فيه الحجم المستعمل عند نقطة النهاية 100 مل واستعمل فيه 1 مل من محلول K_2CrO_4 % بوصفه دليلاً أي : أن تركيز أيون الكرومات يساوي 0.0026 وتركيز المحلول القياسي لـ $AgNO_3$ يساوي 0.1 عياري .

نقوم بالخطوات التالية :

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

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

$$3.4 \times 10^{-12} = [Ag^+][CrO_4] = K_{spAg_2CrO_4}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$1.35 \times 10^{-5}$$

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

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

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

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

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

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

$$= 0.0312 \text{ مل}$$

ومن الواضح أن هذا ليس خطأ تصحيحاً كبيراً .

ثانياً : المعادلات المتعادلة :

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

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

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

$$\text{الوزن المكافئ} = \frac{98}{2} = 49$$

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

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

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

" أمثلة محلولة "

مثال (1)

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

الحل :

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

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

مثال (2)

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

الحل :

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

مثال (3)

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

الحل :

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

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

مثال (4)

ما عدد الجرامات اللازمة من كلوريد الصوديوم لتحضير محلول يحتوي
100 ppm صوديوم في حجم يبلغ 250 مليلتر علماً أن الوزن الذري :
Cl = 35.5 , Na = 23

$$100 \text{ ppm} = 100 \text{ mg / L}$$

الحل :

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

Na	NaCl
23	58.5
0.025	X

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

ملحوظة :

المذاب بالجرامات الموجود في 100 جرام من المحلول هي النسبة المئوية الوزنية ،
أما النسبة المئوية الحجمية أنها عدد مليلترات المذاب الموجود في 100 مللتر من
المحلول :

وزن المذاب (g)

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

وزن المحلول (g)

وزن المذاب (ml)

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

وزن المحلول (ml)

مثال (5)

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

الحل :

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

مثال (6)

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

الحل :

$$\text{وزن المذيب} = 100 \text{ ml} \times 1 \text{ g/ml} = 100 \text{ g}$$

$$\text{وزن المحلول} = 100 \text{ g مذيب} + 2 \text{ g AgNO}_3$$

$$= 105$$

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

مثال (7)

احسب النسبة المئوية الحجمية لمحلول تم تحضيره بإضافة 50 ملتر ميثانول إلى 200 مليلتر ماء على فرض أن الحجمين يمكن جمعها .

الحل :

$$\text{حجم المحلول} = 50 + 200 = 250 \text{ ml}$$

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

مثال (8)

ما هي حجم حامض الخليك المركز والماء الذي يمكن استخدامها لتحضير 300 مليلتر من محلول بنسبة 1 : 5 ؟
الحل :

$$\text{حجم الحامض المستخدم} = \text{حجم واحد} = 300 / 6 = 50 \text{ ml}$$

$$\text{حجم الماء المستخدم} = 50 \times 5 = 250 \text{ ml}$$

لتحضير المحلول يضاف 50 مللتر حامض الخليك المركز إلى 250 مليلتر من الماء .

مثال (9)

محلول حامض الكبريتيك وزنه الجزيئي ($M_w = 98$) يحتوي 4.9 جرام H_2SO_4 في 400 مللتر . احسب التركيز المولاري .
الحل :

$$M = \frac{g \times 1000}{M_w \times ml} = \frac{4.9 \text{ g} \times 1000 (ml / L)}{98 \text{ g / mole} \times 400 \text{ ml}} = 0.125 \text{ M}$$

مثال (10)

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

$$G = M_w \times M \times L = 169.9 \text{ g / mole} \times 0.1250 \text{ mole 1/L} \times \frac{500}{1000} \text{ L} \\ = 10.62 \text{ g}$$

مثال (11)

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

الحل :

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

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

مثال (12)

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

الحل :

$$m \text{ moles} = m1 \times M = 150 \times 0.025 = 3.75 \text{ mmoles}$$

مثال (13)

ما عدد جرامات كبريتات الصوديوم ($M_w = 142$, $eq \text{ wt} = 71$) اللازمة

لتحضير 200 مللتر من محلول ذي تركيز 0.5000 N ؟

الحل :

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

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

$$= 7.100 \text{ g}$$

مثال (14)

احسب عيارية محلول هيدروكسيد الصوديوم ($M_w = 40$, $eq \text{ wt} = 40$) الذي

تم تحضيره بعد إذابة 100 جرام من هيدروكسيد الصوديوم بكمية كافية من الماء في

محلول حجم 1000 مللتر .

الحل :

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

مثال (15)

كيف يمكن تحضير محلول ذي تركيز 0.1 N ومحلول ذي تركيز 0.1 M من حامض الكبريتيك في 250 مللتر علماً أن كثافة الحامض الموجودة في القنية 1.09 جرام / مللتر وإن النسبة المئوية له = 98 % وإن وزنه الجزيئي = 98 ووزنه المكافئ = 49 .

الحل :

في البداية يجب حساب عيارية أو مولارية حامض الكبريتيك الموجود في القنية بالاستعانة بالعلاقتين الرياضيتين المذكورتين في أدناه وبعدئذ يمكننا حساب عدد مللترات الحامض اللازم أخذه من القنية وتخفيفه إلى 250 مللتر بالماء المقطر وبالشكل التالي :

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

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

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

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

$$V_1 = 1.147 \text{ ml}$$

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

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

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

$$V_1 = 2.294 \text{ ml}$$

مثال (16)

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

علماً أن كثافة الحامض = 1.09 جرام / ملتر
الحل :

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

$$1 \text{ mole } H_2SO_4 = 98.08 \text{ g}$$

$$M = 142 / 98 = 1.45 \text{ M}$$

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

$$N = 142 / 49 = 2.9 \text{ N}$$

$$100 \text{ ml} \text{ يحتوي } 290 \text{ meq } H_2SO_4$$

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

$$X \times 1.5 = 290$$

$$X = 193 \text{ ml}$$

مثال (17)

محلول يحتوي 3.30 جرام $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ في 15 ملتر . ما هي عيارية ومولارية المحلول ؟

الحل :

$$M_w \text{Na}_2 \text{CO}_3 , 10\text{H}_2\text{O} = 286$$

$$\text{Eq wt Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \frac{286}{2} = 143$$

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

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

مثال (18)

ما عدد جرامات نترات الفضة ($M_w = 169.9$) اللازمة لتحضير محلول حجمه 500 مللتر الذي يبلغ معاير الكلوريد له 0.5000 ملجرام ؟ علماً أن الوزن الذري للكلوريد = 35.45 .

الحل :

$$g \text{AgNO}_3 = \frac{169.9 \times 0.5000 \times 500}{35.45 \times 1000} = 1.198 \text{ g}$$

مثال (19)

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

الحل :

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

$$= 0.1037 \times 53.00 = 5.4963 \text{ mg / ml}$$

مثال (20)

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

الحل :

$$T = \frac{g \text{ (المذاب) } \times eq \text{ wt (المتفاعل) } \times 1000}{Eq \text{ wt (المذاب) } \times m1 \text{ (المذاب)}}$$
$$= \frac{24.43 \times 40.03 \times 1000}{122.15 \times 1000}$$
$$= 8.006 \text{ mg / ml}$$

مثال (21)

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

الحل :

$$Mg \text{ (المحلول) } = T \times m1 \text{ (المتفاعل)}$$

$$Mg \text{ } Fe_2O_3 = T \times m1 = 5.000 \times 35.37 = 176.9 \text{ mg}$$

يستخدم المعاير بشكل خاص في مختبرات السيطرة النوعية إذ يتم استخدام نفس الكاشف في نفس خطوات العمل العديد من المرات بيوم واحد . إن قراءة الحجم وتثبيت الأوزان بهذه الطريقة يجعل إنجاز الحسابات بفترة زمنية قصيرة ويجنب الأخطاء .

مثال (22)

محلول يحتوي 5 ملجرام / 100 ملتر يوديد الصوديوم . احسب (1) التركيز

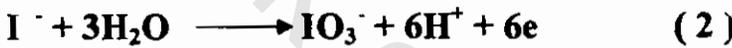
المولاري (2) التركيز العياري في حالة تكوين أيون اليودات (IO_3^-) (3)

التركيز العياري في حالة ترسيب PbI_2

الحل :

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

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



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

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

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

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

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

مثال (23)

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

الحل :

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

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

مثال (24)

احسب التركيز العياري لمحلول حامض الكبريتيك الذي يبلغ تركيزه المولاري 0.100 M في حالة ترسيب كبريتات الباريوم .

الحل :

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

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

مثال (25)

احسب معاير أوكسيد الباريوم لمحلول كلوريد الباريوم ذي تركيز 0.0500 M .
إن مولاً واحداً من كلوريد الباريوم يكون مولاً واحداً من أكسيد الباريوم ، وأن الوزن المكافئ لأوكسيد الباريوم والوزن المكافئ لكلوريد الباريوم يساوي نصف الوزن الجزيئي .

الحل :

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

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

مثال (26)

لحامض الكبريتيك المركز كثافة تبلغ 1.84 جرام / ملتر ويحتوي محلول علسي
H₂SO₄ 96 % (W/W) . احسب التركيز المولاري والتركيز العياري .

الحل :

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

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

مثال (27)

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

الحل :

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

مثال (28)

بطريقة مور استخدم دليل كرومات البوتاسيوم وأن هذا الدليل يجعل نقطة التكافؤ
غير متطابقة مع نقطة النهاية . احسب النسبة المئوية للكلوريد في العينة عندما يتم
معايرة 25 ملتر من محلول نترات الفضة ذي التركيز 0.1098 N بطريقة مور
باستعمال دليل كرومات البوتاسيوم . في تعيين المحلول الصوري يستوجب 0.12
ملتر من محلول نترات الفضة .

الحل :

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

مثال (29)

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

الحل :

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

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

" أسئلة "

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

عبر عن التركيز بالطرائق التالية : أ - المولاري ب- العياري للتفاعلات

التي 1- يحدث فيها تعادل 2- يحدث فيها ترسيب BaSO_4 3- يحدث

فيها اختزال SO_4^{2-} إلي S^0 ج- المعايرات التالية : 1- NaOH 2-

SO_3 3- KCl

2- محلول يحتوي علي (W/W) % 5 NaHCO_3 له كثافة تبلغ 1.04 g/ml

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

1- القاعدة هي التي تضاف 2- الحامض هو الذي يضاف 3- BaCO_3 هو

الذي يترسب 4- CO_2 هو الذي يتكون 5- NaUO_4 هو الذي يترسب

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

3- احسب التركيز المولاري والتركيز العياري في تفاعلات التعادل والترسيب لكل

محلول من المحاليل التالية :

1) $18.194 \text{ g NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / 250 \text{ ml}$

2) $4.904 \text{ g H}_2\text{SO}_4 / 200 \text{ ml}$

3) $5.207 \text{ g BaCl}_2 / 500 \text{ ml}$

4) $61.08 \text{ g CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / 2000 \text{ ml}$

5) $8.0423 \text{ g AgNO}_3 / 500 \text{ ml}$

6) $1.714 \text{ g Ba (OH)}_2 / 333 \text{ ml}$

7) $3.155 \text{ g Ba (O)}_2 / 333 \text{ ml}$

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

1) $3.167 \% (\text{W} / \text{V}) \text{ NaCl}$

- 2) 5.326 % (W / V) BaCl₂
- 3) 10.0 % (V / V) HCl
- 4) 25.0 % (V / V) H₂SO₄
- 5) 25.0 % (W / V) H₂SO₄
- 6) 5 % (W / V) AgNO₃

5- عبر عن التركيز للمحاليل التالية بطريقة المعاير :

- 1- معاير الكلوريد لمحلول 0.500 N AgNO₃
- 2- معاير الكلوريد لمحلول 8.4950 g AgNO₃ في 500 ملتر من الماء .
- 3- معاير NaCl لمحلول 3.523 % (W / V) AgNO₃
- 4- معاير Na₂O لمحلول 0.1067 HCl
- 5- معاير CaCO₃ لمحلول 0.02000 M EDTA
- 6- معاير CaCl₂ لمحلول EDTA الذي يبلغ معاير CaCO₃ له 1.000 mg / ml

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

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

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

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

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

10 - ما عدد جرامات $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ اللازمة لتحضير محلول ذي تركيز 0.550 N في 500 ملتر ؟ وما هو التركيز المولاري للمحلول ؟ ما عدد ملترات محلول نترات الفضة ذي التركيز 1.00 M اللازمة لترسيب جميع الكلوريد في محلول حجمه 20 ملتر ؟

11- إلي أي حجم يتم تخفيف 50 ملتر من محلول $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ذي التركيز 0.400 N لكي يتم تحضير محلول من هذا الملح تركيزه يساوي 0.0500 M ؟ ما عدد ملترات هيدروكسيد الأمونيوم ذي التركيز 0.200 N اللازمة لترسيب جميع Cr علي شكل $\text{Cr}(\text{OH})_3$ في 20 ملتر من المحلول الأصلي غير المخفف ؟

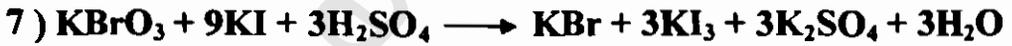
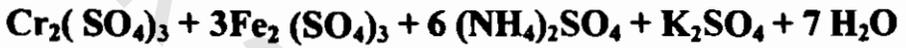
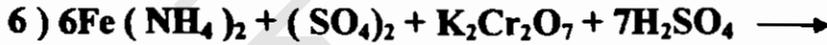
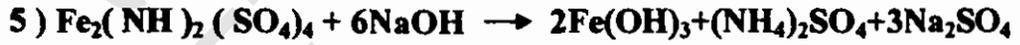
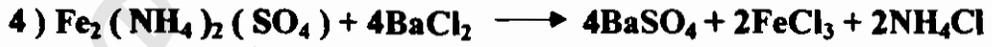
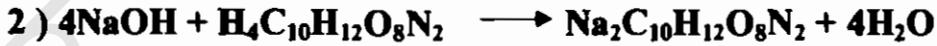
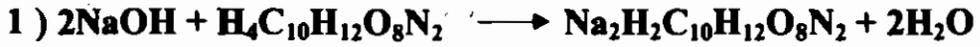
12 إلي أي حجم يجب تخفيف 25 ملتر من محلول حامض الهيدروكلوريك الذي يبلغ كثافته 1.100 جرام / ملتر لكي يصبح المحلول ذا كثافة مقدارها 1.040 / جرام / ملتر ؟

13- محلول يحتوي علي 12 % من $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ذي كثافة 1.04 جرام / ملتر . ما هي عيارية ومولارية المحلول كحامض ؟

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

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

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



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

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

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

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

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