

المحتويات

الكيمياء التحليلية الحجمية – قسم العلوم – المرحلة الثانية- فرع الكيمياء – مدرس المادة أ.م. رحيم جعفر

ت	الموضوع	الصفحة
1	قواعد وتعليمات مختبرية	2-1
2	مختبر رقم (1) تعاريف والمفاهيم الخاصة بالتحليل الحجمي وتحضير المحاليل والحسابات	10-3
3	مختبر رقم (2) معايير التعادل تحضير محلول قياسي من كاربونات الصوديوم بالطريقة المباشرة	14-13
4	مختبر (3) تحضير محلول قياسي من حامض الهيدروكلوريك بالطريقة المباشرة	116-15
5	مختبر رقم (4) معايرة حامض الهيدروكلوريك مع كاربونات الصوديوم	19-17
6	تجربة (5) تحضير محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم ومعايرته مع حامض الهيدروكلوريك	23-20
7	تجربة (6) تعيين الكاربونات والبيكاربونات في مزيج لهما	26-24
8	مختبر (7) تفاعلات الاكسدة والاختزال وتحضير محلول قياسي من برمنغنات البوتاسيوم	32-27
9	مختبر رقم (8) معايير الترسيب – تقدير عيارية نترات الفضة	36-35

مختبر رقم (1)

الكيمياء التحليلية Chemistry Analytical

هي فرع من علم الكيمياء يهتم بالتقدير الكمي والنوعي للعناصر أو المركبات المكونة للمادة المراد تحليلها. وينقسم هذا الفرع إلى عدة طرق واساليب يمكن استخدامها ولكل منها استخداماته وأهميته وهما:

1- التحليل النوعي أو الوصفي Qualitative Analysis :

هو مجموعة العمليات التي يتم فيها الكشف عن تركيب المواد أو المركبات أو العناصر الداخلة في تركيب مادة معينة أو خليط من المواد سواء أكانت في الحالة الصلبة أو محلول في مذيب معين ولا يتعرض هذا التحليل إطلاقاً إلى كميات هذه المكونات .

2- التحليل الكمي Quantitative Analysis :

ويبحث في تقدير كميات المكونات أو العناصر الداخلة في تركيب المركب الكيميائي أو الخليط ، ويتبين من هذا أن التحليل النوعي لمادة مجهولة التركيب يسبق عادة التحليل الكمي لها؛ لأنه لا يجوز تقدير مادة معينة تقديراً كمياً ما لم يتأكد من وجودها وصفيًا.

يقسم التحليل الكمي على الأفرع التالية :

أ - التحليل الكمي الحجمي Volumetric Analysis (وهو موضوع دراستنا) :

يعتمد على قياس حجم المحلول المعلوم التركيز (القياسي) اللازم للتفاعل مع كمية أو حجم محدد من المادة المجهولة التركيز (العينة المراد دراستها) .

ب - التحليل الوزني Gravimetric Analysis :

يعتمد على فصل العنصر أو المادة المطلوب تقدير كميتها بإحدى الطرق الكيميائية اعتماداً على خواصها .

ج - التحليل الآلي :

يعتمد على الصفات الفيزيائية و الكيميائية للمادة و على استخدام الآلات و الأجهزة لتحديد نوع و كمية المادة بدقة عالية .

فوائد التحليل الكيميائي :

أ - التعرف على المواد الكيميائية العضوية و غير العضوية .

ب - تحديد بنية المادة الكيميائية و صيغتها الكيميائية .

ج - تحديد جودة و صلاحية المواد المختلفة المستخدمة في صناعة الغذاء ، الدواء ، المواد الزراعية

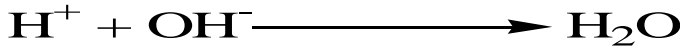
.... الخ .

التحليل الكمي (الحجمي)

التحليل الحجمي: هو احدى طرق التحليل الكمي يعتمد اساسا على قياس الحجم الذي يستهلك في محلول الكيمياء التحليلية الحجمية - قسم العلوم - المرحلة الثانية- فرع الكيمياء - مدرس المادة أ.م. رحيم جعفر

الكاشف الكيمياوي ذو تركيز معلوم عند تفاعله كميًا مع محلول المكون المراد تقديره ذو التركيز المجهول. تصنيف طرق التحليل الكمي الحجمي (أنواع المعايرات) :
يتم التصنيف بحسب التفاعلات الكيميائية الحاصلة أثناء عملية التحليل و المعايرة ما بين المادة المعلومة التركيز (المحلول القياسي) و المادة المدروسة (المحلول المجهول) :

أ - معايرات التعادل : (تفاعل الحوامض مع القلويات) :
تتفاعل أيونات الهيدروجين الحمضية مع ايونات الهيدروكسيد القلوية



و يرافق هذا التفاعلات تغيرات في قيمة الرقم الهيدروجيني pH .

ب . معايرات التأكسد و الاختزال : (تفاعلات المواد المؤكسدة مع المختزلة) :
يحصل فيها بعض الانتقالات الإلكترونية بين المواد المتفاعلة تؤدي إلى تغيرات في أرقام الأكسدة و يرافق هذه المعايرات تغيرات في الجهد الكهربائي .

ج - معايرات الترسيب : تعتمد على التفاعلات الكيميائية التي يرافقها تشكيل رواسب قليلة الذوبان أثناء المعايرة و ذلك باستخدام محلول قياسي مناسب (المرسب) .

يشترط في التفاعل الكيميائي المستخدم في المعايرة أن يكون

أ - سريعًا و يفضل عدم استخدام الحرارة أو المواد الحافزة في تسريعه .

ب - محددًا بمعادلة كيميائية موزونة و ثابتة .

ج - تامًا أي أن تكون قيمة ثابت الإتزان كبيرة $K > 10^8$

د - واضحًا في تغيير خواص المحلول عند نقطة التكافؤ (أو نقطة نهاية المعايرة) كتغيير في اللون أو تشكل راسب أو اختفاؤه .

هـ - إنتقائيًا (نوعيًا) أو مميزًا أي أن تتحد المادة القياسية مع المادة المدروسة (المجهولة) و ليس مع أي مادة أخرى أو الشوائب الموجودة فيها .

3 . المعايرة :

المعايرة هي العملية التي يتم فيها تحديد الحجم المستهلك من المحلول القياسي للوصول إلى التفاعل التام مع حجمًا محددًا من المحلول المجهول التركيز .

انواع المحاليل القياسية

1- المحلول القياسي الاولي: يحضر مباشرة

4 . نقطة التكافؤ و نقطة نهاية المعايرة :

نقطة التكافؤ Equivalent pont

هي نقطة نظرية يصعب تحديدها بشكل عملي و هي تدل على لحظة التفاعل التام بين المحلول القياسي و المحلول المجهول ، أنها النقطة التي يتساوى عندها عدد المكافئات الغرامية للمحلول القياسي مع عدد المكافئات الفراغية للمحلول المجهول .

نقطة نهاية التفاعل End pont

فهي النقطة العملية التطبيقية التي تحدد لحظة نهاية المعايرة نتيجة لتغيير مفاجيء في إحدى الخصائص الفيزيائية أو الكيميائية للمحلول كظهور لون أو تشكل راسب أو ذوبانه ، تغير في قيمة pH أو الحرارة النوعية أو شدة التيار الكهربائي و هي قريبة من نقطة التكافؤ النظرية (قبلها أو بعدها)

5 . الدليل : Indicator

الدليل عبارة عن مركب كيميائي تتم إضافته أثناء المعايرة بكمية ضئيلة جدا تتسبب في إحداث تغير ملحوظ لإحدى الخصائص الفيزيائية أو الكيميائية للمحلول و يساهم في تحديد نقطة نهاية المعايرة و التي يجب أن تتطابق مع نقطة التكافؤ أو أن تكون قريبة جدا منها ما أمكن و عمليا يوجد فارق ضئيل جدا بين النقطتين يعبر عنه بخطأ الدليل . و الدليل يختلف بحسب المعايرة كما سوف نرى ذلك لاحقا .

6 . مبدأ التحليل الكمي الحجمي و قانون المعايرة :

يتم تحديد تركيز المادة المجهولة (معلومة الحجم) باستخدام مادة قياسية معلومة التركيز و الحجم ، و بالاعتماد على قانون مور الذي ينص على أنه يتم الوصول إلى نقطة التكافؤ عندما يتساوى عدد المكافئات الغرامية .

$$N_1V_1 = N_2V_2 \quad (\text{المحلول القياسي}) \quad (\text{المحلول المجهول})$$

حيث أن :

$$V_1 = \text{حجم المحلول المجهول بالميليلتر}$$

$$N_1 = \text{تركيز المحلول المجهول بالعياري (عدد المكافئات الغرامية في اللتر)}$$

$$V_2 = \text{حجم المحلول القياسي بالميليلتر}$$

$$N_2 = \text{تركيز المحلول القياسي بالعياري (عدد المكافئات الغرامية في اللتر)}$$

و يمكن كتابة قانون مور بالشكل التالي :

$$(المحلول القياسي) \frac{M_1 V_1}{n_1} = \frac{M_2 V_2}{n_2} (المحلول المجهول)$$

حيث أن :

M = وحدة لقياس التركيز بالمولارية (عدد المولات باللتر) .

V = قياس الحجم بالمليتر .

n = عدد المولات وفقا لمعادلة التفاعل .

7 . طرق التعبير عن التركيز

يتم التعبير عن كمية المادة المذابة في المحلول بعدة طرق منها :

أ - التركيز الجزيئي M (المولاري) : و هو عدد المولات من المادة المذابة في لتر واحد من المحلول ،

أي أن :

المولارية تعطى بالعلاقة التالية :

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

حيث تمثل V حجم المحلول المطلوب تحضيره بوحدة المليلتر .

w = الوزن

$m.wt$ الوزن الجزيئي

ب . التركيز العياري N : عدد الأوزان المكافئة الغرامية من المادة المذابة في لتر من المحلول Eq/L .

$$N = \frac{w}{eq.wt} \times \frac{1000}{V}$$

يعطى الوزن المكافئ الغرامي بالعلاقة التالية :

$$Eq = \frac{m}{n} \dots\dots\dots(2)$$

E = عدد المكافئات الغرامية في المول Eq/mol

M = وزن المول بالغرام g/mol

n = عدد المتبادلات

و عليه فإن :

الحموض	$n = 1$ حمض أحادي	$n = 2$ حمض ثنائي	$n = 3$ حمض ثلاثي
القلويات	$n = 1$ قلوي أحادي	$n = 2$ قلوي ثنائي	$n = 3$ قلوي ثلاثي

مادة مؤكسدة أو مختزلة $n =$ عدد الإلكترونات المفقودة أو المكتسبة

فلز $n =$ تكافؤ الفلز

ملح $n =$ عدد ذرات الفلز في تكافؤه

$$N = n M$$

حيث $n =$ عدد المكافئات

قانون اخر للتخفيف النسبة المئوية / الوزن المكافئ	$N = 1000 \times$	الوزن النوعي x
---	-------------------	------------------

ج - التركيز الوزني : وزن المادة المذابة في لتر من المحلول g/L

د - التركيز بالنسبة المئوية : و يقسم إلى :

1 - التركيز بالنسبة المئوية الوزنية - الوزنية % w/w : وزن المادة المذابة بالجرامات في 100 غرام من المحلول .

2 - التركيز بالنسبة المئوية الوزنية - الحجمية % w/v : وزن المادة المذابة بالجرامات في 100 مليلتر من المحلول .

3 - التركيز بالنسبة المئوية الحجمية - الحجمية % v/v : حجم المادة المذابة بالمليلتر في 100 مليلتر من المحلول .

4 - التركيز بالنسبة المئوية الحجمية - الوزنية % v/w : حجم المادة المذابة بالمليلتر في 100 غرام محلول .

هـ - التركيز بوحدة عدد الأجزاء في المليون ppm : وزن المادة المذابة بالملي غرام في كيلو غرام مذيب أو لتر مذيب . و يمكن أن نقول وزن المادة المذابة بالميكروغرام في غرام واحد مذيب أو مليلتر واحد مذيب .

$$Ppm = wt .mg / VL$$

و - التركيز بوحدة عدد الأجزاء في البليون ppb : وزن المادة المذابة بالميكروغرام في كيلو غرام مذيب أو لتر مذيب .

ز - التركيز المولالي L : عدد الجزيئات الغرامية (المولات) المذابة في كيلو غرام مذيب mol/Kg .

8 . الأخطاء المرتكبة و الشروط الأساسية اللازمة

الكيمياء التحليلية الحجمية – قسم العلوم – المرحلة الثانية- فرع الكيمياء – مدرس المادة أ.م. رحيم جعفر

للتحليل :

ترتكب العديد من الأخطاء أثناء المعايرة و هي أخطاء لا يمكن تجنبها مثل الخطأ المرتكب نتيجة استخدام دليل ما يتغير لونه قبل نقطة التكافؤ أو بعدها (خطأ الدليل) . ، خطأ تقدير حجم المادة المجهولة و يعود إلى دقة الماصة المستخدمة ، خطأ تقدير حجم المحلول القياسي و الذي يعود إلى دقة السحاحة المستخدمة ، خطأ تقدير وزن المادة والذي يعود إلى خطأ الميزان أو حساسيته (أخطاء الأدوات) . و هناك أخطاء تعود للصدفة و هي غير محددة ، كما توجد أخطاء تعود إلى عيب في طريقة التحليل لعدم نقاوة المواد و كذلك دقة الأجهزة المستخدمة ، و أخيرا هناك خطأ الكيمائي أو المجرب . و لهذا لا بد من توفير العديد من الشروط أثناء المعايرة و التي تختلف باختلاف التفاعلات المستخدمة في التحليل

و من أهم هذه الشروط نذكر :

- أ - يجب استخدام أدوات نظيفة و أحيانا جافة تماما .
- ب - يجب استخدام أجهزة قياس و أدوات حساسة جدا و دقيقة .
- ج - يجب اعتماد طريقة مناسبة للتحليل و اختيار الشروط الأمثل للمعايرة من حيث درجة الحرارة و التركيز و الرقم الهيدروجيني إلخ بحيث نحصل على النتائج المطلوبة بالدقة و السرعة المناسبين .
- د - يجب اخذ عينات متجانسة تمثل المادة الأصلية المدروسة (المجهول) .
- هـ - يجب تحديد نقطة نهاية المعايرة بدقة و اختار الدليل المناسب الأقرب إلى نقطة التكافؤ .
- و - يجب إضافة المحلول القياسي قطرة قطرة عند الإقتراب من نقطة نهاية المعايرة مع التحريك السريع و مراعاة غسل جوانب الدورق المخروطي بقليل من الماء المقطر لإزالة القطرات العالقة على الجدار الداخلي و لضمها إلى مزيج المعايرة .
- ز - يجب إيقاف المعايرة فور الوصول إلى التغير المطلوب كظهور لون أو اختفاؤه أو تغيره على أن يكون هذا التغير ثابتا لمدة لا تقل عن دقيقتين .
- ح - تكرار المعايرة ثلاث مرات على الأقل .
- ط - توخي الدقة في العمل من وزن و قياس الحجم و حساب النتائج .

9 . الحسابات الكيميائية و معالجة النتائج

يقوم الكيمائي بالعمليات التالية بعد إتمام المعايرة :

- أ - تسجيل الحجم و الأوزان المستخدمة في كل معايرة .
- ب - حساب النتائج وفقا لقوانين المعايرة التي ذكرت سابقا .
- ج - اختيار أفضل النتائج بعد القيام بثلاث تجارب على الأقل و هذا يعني استبعاد النتائج الشاذة إن وجدت و أن لا يكون هناك فروق في الحجم أكثر من 0.1 مليلتر .

د - حساب وسطي النتائج من خلال العلاقة التالية :

$$\bar{X} = \frac{\sum xi}{n}$$

10 . تخفيف المحاليل

يهدف تخفيف المحاليل إلى التقليل من تركيزها المعلوم و يصاحب هذه العملية تغير في حجم المحلول النهائي . و تتم عملية التخفيف إما باستخدام الماء المقطر أو أي مذيب آخر أو أي محلول من نفس النوع أو أي محلول آخر .

نستخدم العلاقة التالية لحساب حجم المحلول المركز اللازم أخذه و تخفيفه إلى الحجم المطلوب

$$(المحلول المخفف النهائي) \quad M_1 V_1 = M_2 V_2 \quad (المحلول المركز قبل التخفيف)$$

$$V_1 = \frac{M_2}{M_1} V_2$$

والتركيز العياري يكون $N_1 V_1 = N_2 V_2$

11 . تحضير المحاليل القياسية

المحلول القياسي هو محلول معلوم التركيز بدقة متناهية و لهذا يجب العمل بدقة أثناء تحضير المحاليل القياسية لأنها ستستخدم لاحقاً لتحديد تراكيز المواد المجهولة (أو العينات) .
توجد طريقتان لتحضير المحاليل القياسية و ذلك وفقاً لطبيعة المركب الكيميائي المستخدم في التحضير كما سنرى .

أ - الطريقة المباشرة : تستخدم لتحضير المحاليل القياسية للمواد التي تتمتع بالشروط التالية :

- 1 - ثابتة لا يطرأ عليها أي تفكك أو تغير كيميائي مع الزمن .
- 2 - عالية النقاوة و أن تكون نسبة الشوائب فيها محددة بدقة .
- 3 - معروفة التركيب الكيميائي .
- 4 - إن كانت شرهة للماء فيجب أن تكون معلومة الرطوبة (محتوى الماء) .

و طريقة التحضير تتلخص بما يلي :

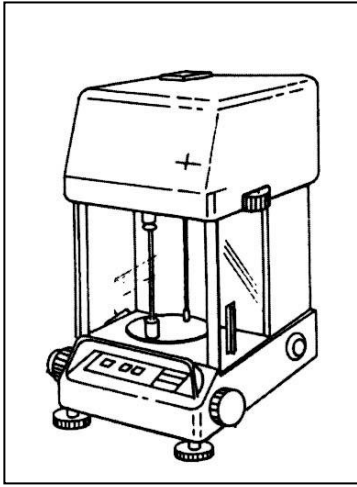
تجفف المادة الثابتة لطرده آثار الرطوبة التي تحتويها و هو الأفضل أو تؤخذ الرطوبة و الشوائب الأخرى بعين الاعتبار عند حساب وزن الكمية اللازمة للتحضير . و عملية الوزن تتم بواسطة ميزان تحليلي حساس و يجب الإنتباه إلى دقة الوزن بعدها تحل المادة المذابة حتى الحجم المطلوب في ورق عياري .

***يمكننا تحضير العديد من المواد بالطريقة المباشرة مثل حمض الأكساليك ، بيكربونات الصوديوم أو البوتاسيوم ، كلوريد الصوديوم أو البوتاسيوم ، كربونات الصوديوم أو البوتاسيوم ، نترات الفضة ، و غيرها .

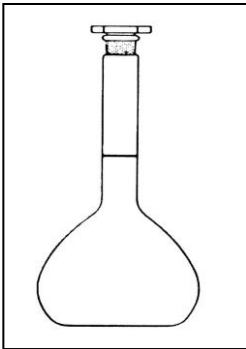
ب - الطريقة غير المباشرة : تستخدم لتحضير المحاليل القياسية للمركبات الكيميائية التي لا تتوفر فيها إحدى الشروط السابقة الذكر ، و يمكننا تحضير المحاليل القياسية للمركبات التي لا تتوفر فيها إحدى الشروط السابقة الذكر ، و يمكننا تحضير المحاليل القياسية للمركبات التي لا تتوفر فيها إحدى الشروط السابقة الذكر ، و يمكننا تحضير المحاليل القياسية للمركبات التي لا تتوفر فيها إحدى الشروط السابقة الذكر .

12 . الأجهزة و الأدوات المستخدمة في عمليات المعايرة

1 - الميزان الكيميائي: تختلف الموازين الكيميائية حسب الغرض الذي تستخدم من أجله في نوعيتها



وحساسيتها. ويجب الإلمام بطريقة استعمال الميزان والمحافظة على نظافته، وألا توزن فيه مواد ساخنة أو باردة. وهناك طريقتان للوزن: أ - الوزن المباشر، بأن يصفر الميزان ويوضع عليه إناء الوزن، ثم تضاف المادة المراد وزنها. والفرق بين الوزن يساوي وزن المادة. ب - الوزن بالفرق، حيث يوزن الإناء وبداخله المادة، ثم تفرغ منه المادة في الكأس ويعاد وزنه. والفرق في الوزن يعبر عن وزن المادة.

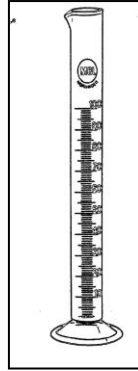
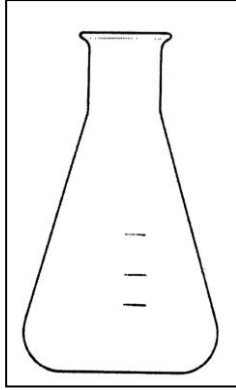


2 - الدورق القياسي : ذات أحجام مختلفة، ذات عنق محفور عليه علامة (_) على هيئة خط دائري يبين الحد الذي يجب أن يصل إليه سطح السائل. كما توجد دلالة كتابية لحجم الإناء. يجب مراعاة قراءة السطح عند أسفل سطح السائل المقعر .

3 - الماصة : وهي عبارة عن أنبوب زجاجي به انتفاخ في الوسط. بها علامة توضح الحد الذي تملأ به ليعطي الحجم المطلوب. تملأ بواسطة مطاوية معينة تسمى مائة الماصة .وعلى مائة الماصة ثلاث حروف، (A) وتستخدم لتفريغ الهواء داخل الكرة، (S) لعملية سحب المحلول إلى داخل الماصة وحرف (E) لتفريغ المحلول خارج الماصة.



من



4 - السحاحة: أنبوبة زجاجية مدرجة، يوجد بطرفها الأسفل صنبور زجاجي بمحبس. معدة لتؤخذ منها أحجام مختلفة بالإزاحة التنقيطية. مدرجة إلى سنتمترات مكعبة (مل) وكل سنتمتر مكعب مدرج إلى عشر سنتمتر $1/10$ مكعب. ويراعى في استخدامها: تثبت رأسياً في حامل وماسك بإحكام ورقق. تغسل بالسائل المستخدم قبل ملئها. تملأ بواسطة قمع صغير حتى يصل سطح السائل أعلى فوق تدريج الصفر. ثم يرفع القمع ويضبط الصفر. تتم قراءة السحاحة في مستوى العين. عند النهاية تغسل جيداً بالماء.

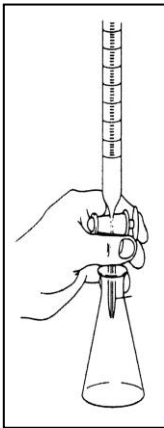
5 - دورق مخروطي : ينقل إليه المحلول الماصة. تسهل تحريكه.

لنقل المحاليل غير القياسية. حيث تقيس

6 - الاسطوانة المدرجة : يستخدم أحجام تقريبية.

طريقة المعايرة :

يمسك صنبور السحاحة باليد اليسرى بالأصابع الثلاث وبالتنقيط. تستعمل اليد اليمنى لتحريك دورق المعايرة. ثم يضاف المحلول القياسي من السحاحة



13 . الأهداف العامة لعمل الكيمياء التحليلية

أ - التعرف على الأدوات و الأجهزة المستخدمة في التحليل الكيميائي و التدريب على استخدامها و التعامل معها بشكل صحيح .

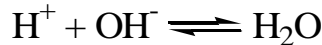
- ب - التعرف على بعض المواد الكيميائية و على خصائصها الفيزيائية و الكيميائية و على محاليلها و كيفية تحضيرها .
- ج - التدرب على كتابة المعادلات بشكل صحيح .
- د - التدرب على اختيار الدليل المناسب للمعايرة .
- هـ - التدرب على إجراء المعايرات الكيميائية المختلفة بالشكل الصحيح و بثقة عالية .
- و - التدرب على إجراء الحسابات الكيميائية و حسابات التراكيز و النقاوة و عدد جزيئات ماء التبلور.....إلخ .

مختبر رقم (2) معايرات التعادل

يتفاعل الحمض مع القلوي مهما كانت قوة الحمض أو القلوي و نحصل على ملح و ماء



و نرسم لها بالرمز المبسط



يرافق هذا التفاعل تغيرات في قيمة pH المحلول تبعاً لتغير تركيز أيونات H^+ و OH^- و تأخذ قيم $14 \geq pH \geq 0$.

عند معايرة حمض مع قاعدة قياسية ينخفض تركيز الحمض بشكل تدريجي في وعاء التحليل و بذلك تزداد قيمة pH حتى الإقتراب من نقطة التكافؤ التي يكون التغير حولها حاداً و مفاجئاً ، بعدها يختفي الحمض تماماً و يصبح الوسط قلوي و تزداد قيمة pH ببطء مع ازدياد كمية القلوي المضافة تزداد دقة المعايرة مع تزايد الففرة المرافقة لقيمة pH المحلول قرب نقطة التكافؤ (أي قبل و بعد نقطة التكافؤ) . أما عند معايرة قلوي بحمض قياسي فإن التغيرات في pH المحلول ستكون معاكسة للحالة السابقة . ترتبط قيمة pH المحلول الناتج عند نقطة التكافؤ بطبيعة الملح المتشكل و تأخذ القيم التالية :

$pH = 7$ عندما يكون الملح ناتج عن تفاعل حمض قوي مع قلوي قوي .

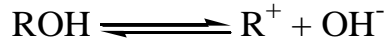
$pH > 7$ عندما يكون الملح ناتج عن تفاعل حمض ضعيف مع قلوي قوي ، و السبب في ذلك تفاعل الشق الحمض الضعيف مع الماء (تميؤ الملح) .

$pH < 7$ عندما يكون الملح ناتج عن تفاعل حمض قوي مع قلوي ضعيف ، و السبب في ذلك تفاعل الشق القلوي الضعيف مع الماء (تميؤ الملح) .

الدليل عبارة عن حمض ضعيف أو قلوي ضعيف يتغير لونه في مجال محدد من قيم pH يعرف بمجال الدليل . و هذه الحموض أو القلويات تكون ضعيفة التآين و يكون لون أيوناتها مختلف تماماً عن لون

الجزيئات غير المتأينة . يتم اختيار الدليل المناسب الذي سيتغير لونه عن pH قريبة من pH نقطة التكافؤ المتوقعة .

و من أهم الدلائل المستخدمة في معايرات التعادل هي :
 أ - دليل الميثيل البرتقالي Methyl Orange : وهو عبارة عن مركب عضوي مذذب الخواص ضعيف القلوية ROH يتغير لونه في المجال pH تتراوح قيمها من 3.1 - 4.4 . يأخذ اللون الوردي عند قيم pH أقل من أو تساوي 3.1 (الشكل الحمضي المتأين) و يأخذ اللون الأصفر عند قيم pH أكبر من أو يساوي 4.4 (الشكل القلوي غير المتأين) و يأخذ اللون البرتقالي في المجال pH المحصور ما بين 3.1 - 4.4 .



ب - دليل الفينولفتالين Phenolphthalein : وهو عبارة عن حمض ضعيف RH يتغير لونه في مجال pH يتراوح ما بين 8-10 . يكون عديم اللون عند قيم pH أقل من أو تساوي 8 (الشكل الحمضي غير المتأين) و يأخذ اللون الأحمر عند قيم pH أكبر من أو يساوي 10 (الشكل القلوي المتأين) و يأخذ اللون الوردي في المجال pH المحصور ما بين 8 - 10 .
 يستخدم دليل الفينولفتالين عند تعادل الحموض الضعيفة مع القلويات القوية في حين يستخدم الميثيل البرتقالي عند تعادل القلويات الضعيفة مع الحموض القوية .
 و هناك العديد من أدلة التعادل مثل أحمر الميثيل Methyl Red و بروموتايمول الأزرق Bromothymol Blue .

اسم الدليل	مدى pH	لون الدليل	لون الدليل
المثيل البرتقالي Methyl Orange (MO)	3.1 - 4.4	احمر	وسط حامضي
المثيل الاحمر Methyl Red (M.R)	6.3 - 4.2	احمر	وسط قاعدي
بروموتايمول الازرق Bromo Thymol Blue	7.6 - 6.0	اصفر	اصفر
الفينول الاحمر Phenol Red (P.R)	8.0 - 6.0	اصفر	ازرق
الفينولفتالين Phynol Phthalein (Ph.Ph)	9.8 - 8.0	عديم اللون	احمر
الثايمول الازرق Thymol blue	9.6 - 8.0	اصفر	احمر

و فيما يلي طرق تحضير بعض الأدلة الهامة :

- 1 - الفينولفتالين 0.1 % ذوب 1 غرام من الكاشف في 70 مل من الإيثانول 95%، ثم خفف المحلول لحد 1 لتر بإضافة الماء المقطر.
- 2 - الميثيل البرتقالي 0.1 % ذوب 1 غرام من الكاشف في الماء المقطر لحد 1 لتر.

- 3 - الميثيل الأحمر 0.1% : أطنن 0.1 جرام من الكاشف ثم أذبه في 37 ميللتر من هيدروكسيد الصوديوم تركيز 0.1 مولاري، خفف الخليط بالماء المقطر لحد 1 لتر.
- 4 - بروموثايمول الأزرق 0.1 % : اطنن 1 جرام من الكاشف ثم أذبه في 16 ميللتر من هيدروكسيد الصوديوم تركيز 0.1 مولاري، خفف الخليط بالماء المقطر لحد 1 لتر.
- 5 - أليزرين الأصفر 0.1 %: نوب 1 جرام من الكاشف في 2 00 ميللتر من الإيثانول 95%، ثم خفف المحلول ليصل إلى 1 لتر بإضافة الإيثانول 95%.
- 6 - الفينول الأحمر 0.1%: اطنن 1 جرام من الكاشف ثم أذبه في 28.2 ميللتر من هيدروكسيد الصوديوم تركيز 0.1 مولاري، خفف الخليط بالماء المقطر لحد 1 لتر

تجربة رقم (1) تحضير المحاليل
اسم التجربة : تحضير محلول قياسي من كربونات الصوديوم
اللامائية بالطريقة المباشرة

كربونات الصوديوم اللامائية Na_2CO_3 عبارة عن بلورات بيضاء اللون قابلة للذوبان في الماء و تحضر صناعيا بنقاوة عالية و هو مركب ثابت في حالته الصلبة و هو غير شره للماء .

سوف نقوم بتحضير 100 مليلتر من محلول كربونات الصوديوم القياسي تركيزه 0.1 مولار (مول / لتر) بالطريقة المباشرة .

المواد و الأدوات :

- 1 . كربونات الصوديوم اللامائية الصلبة
- 2 . ورق حجمي سعة 100 مليلتر
- 3 . ميزان حساس
- 4 . زجاجة ساعة
- 5 . قمع صغير
- 6 . ماء مقطر

حساب الكمية اللازمة للتحضير :

انظر إلى العبوة التي تحتوي على كربونات الصوديوم الصلبة و ستجد عليها اسم المركب و صيغته الكيميائية و الوزن الجزيئي و النقاوة ، و لتحضير المحلول المطلوب لا بد من القيام بالحسابات التالية :

أ - حساب الوزن الجزيئي لكربونات الصوديوم Na_2CO_3

$$106 = 23 \times 2 + 12 \times 1 + 16 \times 3 \text{ غرام / مول}$$

ج - حساب كتلة كربونات الصوديوم اللازمة لتحضير 100 مليلتر بتركيز 0.1 مول / لتر

$$N = \frac{w}{eq.wt} \times \frac{1000}{V}$$

الكتلة اللازمة = 1.06 غرام من كربونات الصوديوم

أي نأخذ 1.065 غرام من كربونات الصوديوم اللامائية و تحل بالماء المقطر داخل دورق عياري سعة 100 مليلتر حتى الحلقة العيارية للدورق فنحصل على محلول تركيزه 0.1 مول / لتر .

طريقة التحضير :

يجب إتباع الخطوات التالية :

- زن 1.065 غرام من كربونات الصوديوم اللامائية الصلبة في زجاجة ساعة جافة و نظيفة باستخدام ميزان تحليلي حساس .
- ضع القمع الجاف و التنظيف على الدورق الحجمي التنظيف سعة 100 مليلتر و انقل بحذر شديد كامل كمية كربونات الصوديوم .
- اغسل بالماء المقطر الآثار المتبقية من كربونات الصوديوم في زجاجة ساعة و كذلك على الجدران الداخلية للقمع و استقبل الغسالة و بدقة و دون أي ضياع داخل الدورق الحجمي .
- أعد الخطوة السابقة عدة مرات إلى أن تتأكد من استرداد كامل كربونات الصوديوم و المحلول الناتج عنها .
- ارفع القمع و أضف كمية من الماء المقطر إلى المحلول حتى يملأ ثلاثة أرباع الحجم الداخلي للدورق الحجمي . امزج بشكل دوراني حتى الانحلال الكامل لبلورات كربونات الصوديوم .
- تمم الحجم بالماء المقطر لحين تلامس أسفل تقعر المحلول للدائرة العيارية الموجودة على عنق الدورق الحجمي .
- أغلق الدورق بالسدادة الخاصة به و امزج محتوياته بشكل جيد و ذلك بقلبه رأساً على عقب عدة مرات حتى تصل إلى التجانس التام للمحلول و عندئذ يكون المحلول الناتج هو المحلول القياسي من كربونات الصوديوم اللامائية و تركيزه 0.1 مول / لتر .
- احتفظ بهذا المحلول للجلسة العملية القادمة .

اتجربة رقم (2)

تحضير محلول قياسي من حمض الهيدروكلوريك بالطريقة غير المباشرة

حمض الهيدروكلوريك المركز HCl هو حمض سائل لزج كاوٍ للجلد و حارق للملابس كتلته المولية 36.46 . تختلف محاليل حمض الهيدروكلوريك المركزة عن بعضها البعض بتراكيزها التي تتبع كثافة كل محلول وفقا للنسبة المئوية الوزنية/الحجمية لحمض الهيدروكلوريك فيها ، فمثلا يوجد بشكل نقي بتركيز 37 % وزن/حجم و كثافته 1.18 غرام / مول ، و يوجد بشكل تجاري أقل نقاوة بتراكيز أدنى من 37 % . سوف نقوم في هذه التجربة العملية بتحضير محلول قياسي من حمض الهيدروكلوريك حجمه 100 مليلتر و تركيزه 0.1 مول / لتر و ذلك بالطريقة غير المباشرة .

المواد و الأدوات :

- 1 - محلول حمض الهيدروكلوريك التجاري تركيزه 31.5-33 % وزن/حجم ، و ليكن 32 % و كثافته 1.169 جرام/مول .
- 2 - كأس زجاجي صغير نظيف و جاف
- 3 - دورق حجمي سعة 100 مليلتر جاف و نظيف .
- 4 - ماصة مع مائة أو سحاحة .
- 5 - ماء مقطر .

طريقة التحضير

يتم التحضير بأربعة مراحل :

أولا : تحضير محلول حمض الهيدروكلوريك بالزيادة .

يلزمنا معرفة صيغة الحمض ، الوزن الجزيئي للحمض ، نقاوته (أي تركيزه بالنسبة المئوية/ الحجمية) ، كثافة الحمض ، و تؤخذ هذه المعلومات مباشرة من على عبوة الحمض المستخدم و إلا نعود إلى الجداول الخاصة التي تحدد كثافة الحمض بدلالة تركيزه و لهذا لا بد لنا في البداية من حساب حجم الحمض اللازم للتحضير وفقا للخطوات التالية :

1 - حساب الوزن الجزيئي للحمض HCl

$$36.5 = 1 \times 1 + 1 \times 35.5 \text{ غرام/مول}$$

و يمكننا الاستغناء عن الحسابات السابقة باستخدام العلاقة التالية لحساب حجم الحمض :

$$V = M \times \frac{m}{d} \times \frac{100}{p} \times \frac{v}{1000} = \frac{Mmv}{10dp}$$
$$V = \frac{0.1}{10} \times \frac{36.5}{1.16} \times \frac{100}{32}$$
$$V = 0.98$$

حيث :

V = حجم المحلول المركز اللازم للتحضير بالمليتر

M = التركيز المطلوب (مول / لتر)

m = الوزن الجزيئي للمادة المطلوبة

v = حجم المحلول المطلوب تحضيره بالمليتر

p = نقاوة المادة المستخدمة

d = كثافة المادة غرام/لتر

*** يمكن من المعلومات المثبتة على قنينة حامض الهيدروكلوريك المركز نستخرج عياريته

$$N = \frac{\text{Sp.gr} \times \% \times 1000}{\text{Eq. Wt}}$$

حيث Sp.gr الوزن النوعي Specific gravity

*** ثم نحسب عدد الملتترات حامض HCl المركز الواجب تخفيفها الى تركيز 0.1 N في حجم 500

مل من العلاقة التالية :

$$(N1 V1) = N2 V2)$$

بعد التخفيف بعد التخفيف

$$? \times Vml = 0.1 \times 500ml$$

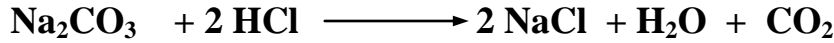
مختبر رقم (3)

تجربة رقم (3)

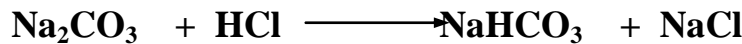
الكيمياء التحليلية الحجمية – قسم العلوم – المرحلة الثانية- فرع الكيمياء – مدرس المادة أ.م. رحيم جعفر

معايرة حمض الهيدروكلوريك المحضر بالزيادة مع محلول كربونات الصوديوم القياسي (معايرة ملح مع حمض قوي)
الأسس النظرية:

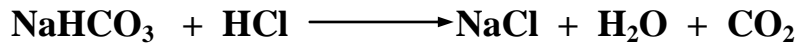
يتفاعل حمض الهيدروكلوريك مع كربونات الصوديوم كما يلي:



هذا يدل على أن مولين من HCl ، قد تفاعلا مع مول واحد من Na_2CO_3 لإنتاج المواد حسب المعادلة السابقة إلا أن التفاعل يتم على مرحلتين ؛ الأولى:



أي أن الذي يحدث في البداية تحويل كل الموجود من كربونات إلى بيكربونات؛ والثانية:



أي أن الذي يحدث هو أن بعد ألا يجد HCl أي كربونات ليحولها إلى بيكربونات فإنه

يتجه نحو البيكربونات ليحولها إلى ثاني أكسيد الكربون وماء. فإذا كان عدد مولات HCl يساوي عدد مولات Na_2CO_3 فإن الذي يحدث هو التفاعل الأول فقط، في حين إذا كان يساوي ضعف عدد مولات Na_2CO_3 فإن الذي يحدث هو التفاعل الأول والثاني، أي التفاعل الكلي. وقد وجد أنه عند إضافة حمض HCl إلى Na_2CO_3 يشرح التفاعل الأول في الحدوث، وعند نهاية هذا التفاعل – أي

الاستهلاك الكامل للكربونات وتحويلها إلى بيكربونات تكون قيمة الأس الهيدروجيني pH لمحلول التفاعل تساوي (8.3)، وباستمرار إضافة حمض الهيدروكلوريك HCl يشرح التفاعل الثاني في الحدوث، فإنه بإتمام هذا التفاعل أي استهلاك كامل للبيكربونات التي تكونت نتيجة التفاعل الأول تكون قيمة الأس الهيدروجيني لمحلول التفاعل تساوي (3.8). وهما المدى للأس الهيدروجيني الذي يتغير فيه لون كل دليل الفينولفثالين (8 – 10) ودليل الميثيل البرتقالي (3.1 – 4).

شروط لاختيار الدليل المناسب في عملية التحجيج بين حامض وقاعدة معينين على القيمتين التاليتين:

1- تركيز ايونات (H+) اي (pH) المحلول الذي يتحول عنده الدليل

2- تركيز ايونات (H+) في المحلول الناتج من اضافة مقدارين متكافئين من الحامض والقاعدة

الأدوات والمواد المستخدمة :

دورق مخروطي ، ماصة، سحاحة، قمع، حامل وماسك. محلول حمض الهيدروكلوريك ، محلول كربونات الصوديوم القياسي 0.1 مول/لتر، دليل الميثيل البرتقالي ، دليل الفينولفثالين.

خطوات العمل :

1 - أنقل بالماصة (10 مليلتر) من محلول كربونات الصوديوم القياسي إلى الدورق المخروطي.

2 - أضف قطرة أو قطرتين من دليل الميثيل البرتقال.

3 - من السحاحة، أضف حمض الهيدروكلوريك بشكل تدريجي مع التحريك وتوقف عن الإضافة عند نقطة النهاية.

4 - سجل حجم الحمض المضاف والتغيير في لون الدليل.

5 - أعد الخطوات مرتين أخريين.

6 - أعد نفس الخطوات، ولكن باستخدام دليل الفينولفثالين.

ثالثا : النتائج و الحسابات الكيميائية

1 - نتائج المعايرة

حجم محلول كربونات الصوديوم المأخوذ بالماصة = مليلتر

باستخدام دليل الفينولفثالين

المتوسط	حجم الحمض (مليلتر)	القراءة الابتدائية للسحاحة	القراءة النهائية للسحاحة	المعايرة
				1
				2
				3

باستخدام دليل الميثيل البرتقالي

المتوسط	حجم الحمض (مليلتر)	القراءة الابتدائية للسحاحة	القراءة النهائية للسحاحة	المعايرة
				1
				2
				3

2 - الحسابات الكيميائية :

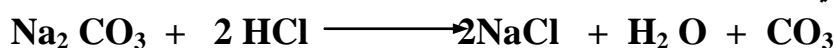
أ - أحسب مولارية محلول كربونات الصوديوم القياسية :

أولا : باستخدام دليل الفينولفثالين :

- حدث تغيير في اللون من اللون..... إلى اللون

- يتغير لون دليل الميثيل البرتقالي في مدى pH مقداره

معادلة التفاعل هي:



- حجم محلول حمض الهيدروكلوريك HCl = مليلتر
- حسب المعادلة أعلاه، عدد مولات الحمض = n_1
- حسب المعادلة أعلاه، عدد مولات الكربونات = n_2
وتحسب مولارية حمض الهيدروكلوريك :

ثانيا : باستخدام دليل الميثيل البرتقالي :

- حدث تغيير في اللون من اللون..... إلى اللون
- يتغير لون دليل الفينولفثالين عند pH تساوي
- معادلة التفاعل هي:

- _ حجم محلول حمض الهيدروكلوريك HCl = مليلتر.
_ حسب المعادلة أعلاه فإن عدد مولات الحمض = n_1
_ حسب المعادلة أعلاه فإن عدد مولات الكربونات = n_2

وتحسب مولارية حمض الهيدروكلوريك HCl كالآتي:

- الأسئلة :

- أ - كيف تفسر قاعدية كربونات الصوديوم؟
ب - ما هو الغاز التصاعد أثناء التفاعل؟
ج- يجب ان لا يكون المحلول القياسي ملون
د- مالمقصود بالدليل
هـ- تعتبر كربونات الصوديوم مادة قياسية اولية

تجربة رقم (4)

تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم بالطريقة غير
المباشرة

هيدروكسيد الصوديوم NaOH يوجد بشكل حبيبات بيضاء صلبة و هو من المواد الشرهة للماء إذ يمتص الرطوبة من الجو و كذلك بعض الغازات الحمضية من الجو لهذا تحضر محاليل هيدروكسيد الصوديوم القياسية بالطريقة غير المباشرة ، و يجب الإنتباه إلى عدم حفظ المحاليل هيدروكسيد الصوديوم القياسية لفترة طويلة في الأواني الزجاجية و خاصة إذا كانت مركزة ، كما يجب عدم ترك هذه المحاليل معرضة للهواء الجوي أو قرب أماكن حفظ الحموض المركزة .

سنقوم في هذا الدرس العملي بتحضير 100 مليلتر من محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي بتركيز 0.1 مول / لتر .

المواد و الأدوات :

- 1 - حبيبات صلبة من هيدروكسيد الصوديوم
- 2 - دورق حجمي سعة 100 مليلتر .
- 3 - كأس صغير سعة 50 مليلتر
- 4 - ساق أو قضيب زجاجي
- 5 - ماء مقطر

طريقة التحضير :

يتم التحضير على أربعة مراحل :

أولاً : تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم بالزيادة

لتحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم يلزمنا معرفة صيغته الكيميائية و نقاوة المادة و الوزن الجزيئي ، و كل تلك المعلومات يمكن الحصول عليها مباشرة من على الملصق الموجود على عبوة الهيدروكسيد المستخدم . لهذا لا بد لنا في البداية من حساب الوزن الجزيئي لهيدروكسيد الصوديوم NaOH : $1 \times 1 + 16 \times 1 + 23 \times 1 = 40$ غرام / مول .

أي لتحضير لتر واحد من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 1 مول / لتر يلزمنا 40 غرام من هيدروكسيد الصوديوم النقي ، أما لتحضير لتر واحد من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1 مول/لتر فإنه يلزمنا 4 جرام من هيدروكسيد الصوديوم النقي ، و بالتالي لتحضير 100 مليلتر من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1 مول/لتر فإنه يلزمنا 0.4 جرام من هيدروكسيد الصوديوم النقي. و بصورة أبسط يمكننا تطبيق العلاقة التالية لتحضير أي محلول من مادة صلبة :

$$N = \frac{w}{eq.wt} \times \frac{1000}{V}$$

إذا نأخذ 0.5 غرام من هيدروكسيد الصوديوم الصلب على الأقل (نظراً لأنه يتألف من حبيبات و بالتالي لا يمكننا أخذ الكمية المطلوبة بدقة) بكأس صغير ثم ننقل الحبيبات إلى الدورق العياري سعة 100 مليلتر و الذي يحتوي بشكل مسبق على قليل من الماء المقطر مستخدمين الساق الزجاجية لذلك . أغسل الساق الزجاجية داخل الكأس و كذلك أغسل الجدران الداخلية للكأس بالماء المقطر . كرر العملية السابقة عدة مرات و اجمع الغسالة داخل الدورق الحجمي ، أضف الماء المقطر مع التحريك حتى الوصول إلى الذوبان التام لهيدروكسيد الصوديوم . تم الحجم بالماء المقطر حتى الحلقة العيارية . أغلق الدورق بالسدادة الخاصة به و امزج المحلول بشكل جيد حتى التجانس ، و بذلك نكون قد حصلنا على محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه أكبر من 0.1 مول/ لتر .

تجربة رقم (5)

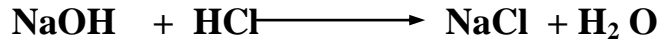
معايرة حمض الهيدروكلوريك مع محلول هيدروكسيد الصوديوم (معايرة حمض قوي مع قلوب قوي)

الأسس النظرية :

أ - حمض الهيدروكلوريك، حمض قوي لأنه يتفكك تفكك تام لإعطاء البروتون H^+ .

ب - هيدروكسيد الصوديوم، قلوي قوي لأنه يتفكك تفكك تام لإعطاء أيون OH^- .

ج - معادل التفاعل كما يلي :



الأدوات والمواد :

دورق مخروطي ، ماصة ، سحاحة ، كأسين ، قمع. محلول حمض الهيدروكلوريك القياسي 0.1 مولار ، محلول هيدروكسيد الصوديوم ، دليل مناسب.

طريقة العمل :

أ - أنقل بالماصة 10 مليلتر من محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى الدورق المخروطي.

ب - ضع ثلاث قطرات من الدليل المناسب (ميثيل البرتقال).

ج - أضف الحمض من السحاحة تدريجياً حتى نقطة النهاية.

د - أعد الخطوات السابقة مرتين آخرين.

ثالثاً : النتائج و حساب التركيز :

1 - النتائج

- حجم الحمض اللازم للمعايرة

رقم المعايرة	القراءة النهائية للسحاحة	القراءة البدائية للسحاحة	الحجم بالمليتر	المتوسط
1				
2				
3				

إذن حجم محلول $NaOH = V_1 = \dots \dots \dots$ مليتر

حجم محلول $HCl = V_2 = \dots \dots \dots$ مليتر

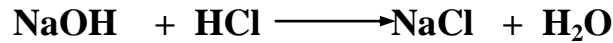
تركيز محلول $HCl = M_2 = 0.1$ مولار

إذن يمكن حساب مولارية محلول هيدروكسيد الصوديوم.

2- الحسابات

أولاً: مولارية محلول $NaOH$

- معادلة التفاعل هي:



- عند تمام التفاعل، فإن قيمة pH للمحلول تقع بين القيمتين (.....) و (.....)
- الدليل المستخدم هو (.....)
- يتغير لون الدليل في مدى pH بين (.....) و (.....)
- عند نقطة التكافؤ (النهاية) يتغير لون الدليل من اللون إلى اللون
- من معادلة التفاعل فإن عدد مولات القاعدة = n
- عدد مولات الحمض = n
- إذن مولارية محلول NaOH أي M تساوي

.....

.....

.....

3- الأسئلة

1 - لماذا لا يعتبر محلول حمض الهيدروكلوريك من المحاليل القياسية الأولية؟

.....

.....

.....

2 - يجب توخي الحذر عند التعامل مع هيدروكسيد الصوديوم، علل.

.....

.....

.....

3 - لماذا لا تعتبر مادة هيدروكسيد الصوديوم من المحاليل القياسية الأولية؟

.....

.....

.....

4- لا يمكن اخذ حجم معين من حامض الهيدروكلوريك المركز وتخفيفه للحصول على محلول قياسي

تجربة رقم (6)

اسم التجربة : تعيين نسبة الكربونات

والبيكاربونات في مزيج لهما

يسحح محلول خليط الكربونات والبيكاربونات مع محلول حامض الهيدروكلوريك القياسي بمرحتين وذلك باستخدام دليلين الدليل الاول استخدام دليل الفينولفتالين (Ph - Ph) حيث بالتسحيح مع حامض

HCl يحول Na_2CO_3 الى NaHCO_3 هنا نلاحظ يكون الاحلال جزئيا وليس كليا فيتحول الملح القاعدي التاثير حامضيا بالتدريج فعند تكون البيكربونات اولا يكون تاثيره حامضيا لان مكافئ واحد من الصوديوم كافى مقدار مكافئ واحد من الحامض ووجود الهيدروجين الحامضية يعطيه صفة الحامضية فلو كشفنا بواسطة ورق عباد الشمس نرى تلوثها باللون الاحمر اي ان حجم حامض الهيدروكلوريك في هذه المرحلة يكافئ نصف الكربونات .

في المرحلة الثانية يتم استخدام دليل المثليل البرتقالي لاكمال التفاعل بشكل نهائي وتكوين NaCl حيث يكون الاحلال كليا . حيث ان حجم حامض الهيدروكلوريك في هذه المرحلة يكافئ الكربونات والبيكربونات .

PH-PH



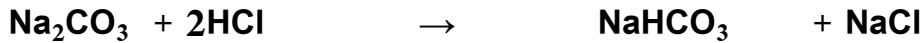
NaHCO_3

NaCO_3

pH=9.5

pH=8.4

M.O



NaHCO_3

pH=8.4

pH=4.4

المحاليل والمواد اللازمة

- محلول قياسي من 0.1N حامض الهيدروكلوريك
- نموذج خليط من كربونات الصوديوم وبيكربونات الصوديوم

- محلول دليل الفينولفثالين

- محلول دليل المثيل الاحمر

طريقة العمل

1- زن بدقة 1.5 - 1 من النوزج (خليط الكاربونات والبيكاربونات) وانقله الى قنينة حجمية سعة 250 مل بعد اذابتها بقليل من الماء المقطر ثم اكمل الحجم الى العلامة بالماء المقطر وامزج المحلول جيدا .

2- اسحب بواسطة الماصة (10 ml) من المزيج وتضاف له قطرتين من دليل الفينولفثالين فيتلون المحلول باللون الوردي.

3- نسحح ضد حامض HCl الى ان يصبح المحلول عديم اللون ثم نسجل الحجم النازل من السحاحة (V1)

4- نضيف الى المحلول السابق قطرتين من دليل المثيل البرتقالي فيتلون باللون الاصفر ثم يستمر بالتسحيح ضد حامض (HCl) الى ان يتغير لون المحلول من الاصفر الى البصلي.

5- يشمل حجم الحامض النازل من السحاحة من البداية الى النهاية والذي يمثل (V2)

6- نكرر العملية ثلاث مرات للتأكد من نقطة انتهاء التفاعل .

الحسابات والنتائج

رقم التجربة	الحجم النازل من السحاحة V1	V2	2V1	V2 - 2V1
1				
2				
3				

(V1) حجم الحامض النازل الذي يكافئ نصف الكاربونات

(2V1) حجم الحامض النازل الذي يكافئ كل من الكاربونات

(V2) حجم الحامض النازل الذي يكافئ كل من الكاربونات والبيكاربونات

(V2 - 2V1) حجم الحامض النازل الذي يكافئ كل البيكاربونات



$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$0.1 \times (2V_1) = N_2 \times 5\text{ml}$$

$$N_2 = ?$$

لحساب النسبة المئوية لكاربونات الصوديوم في المزيج :

$$\frac{\text{Eq.wt Na}_2\text{CO}_3}{1000}$$

$$1000$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}} \times \frac{\text{Eq.wt Na}_2\text{CO}_3}{1000} \times 100$$

Wt.of sample

ولحساب النسبة المئوية لبيكاربونات الصوديوم في المزيج :

$$\frac{\text{Eq.wt NaHCO}_3}{1000}$$

$$1000$$

$$\text{NaHCO}_3 = 2V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}} \times \frac{\text{Eq.wt NaHCO}_3}{1000} \times 100$$

Wt.of sample

مختبر رقم (7)

تفاعلات الاكسدة والاختزال

من المعلوم ان تفاعلات الاكسدة والاختزال بطيئة ومن الصعب استخدامها في التحليل الكمي، لذا تطبق بعض

الشروط الخاصة عليها ليصبح بالامكان استخدامها ومنها:

- رفع درجة الحرارة الذي يؤدي الي تسريع التفاعل
- رفع تركيز الايونات المتفاعلة
- استخدام العوامل الحافزة مثل ايونات H^+ او OH^- او بعض الفلزات الانتقالية .

المعايرة بالأكسدة والاختزال

تقسم معايرات الاكسده والاختزال إلى:

1/ معايرات الاكسده : نعاير فيها المادة المختزلة بمحلول قياسي من مادة مؤكسدة

2/ معايرات الاختزال : نعاير فيها المادة المؤكسدة بمحلول قياسي من مادة مختزلة.

يرافق تفاعلات الأكسدة والاختزال تغيرات في أرقام الأكسدة لبعض العناصر كما يرافقها تغيرات في الجهد الكهربائي أيضا.

يتميز تفاعل الاكسده والاختزال بأنه محددًا وسريعًا وتامًا وأنه لا يدخل في تفاعلات ثانوية تعيق التفاعل الأساسي.

يجب أن يكون العنصر المطلوب تحليله في درجة أكسده واحده في المحلول المدروس (العينه) . أحيانا نحتاج إلى تامين وسط مناسب للتفاعل .

يتم الوصول إلى نقطة التكافؤ في تفاعلات الاكسده والاختزال عند تساوي عدد المكافئات الغرامية لكل من المادة المؤكسدة والمادة المختزلة، ولتحديد نقطة نهاية المعايير لابد لنا من استخدام دليل مناسب يغير لونه بالقرب من نقطة التكافؤ، يوجد الدليل إما بشكل دليل نوعي مثل دليل النشا الذي يعطي لونا ازرقا مع اليود نتيجة لعملية الادمصاص أو بشكل دليل حقيقي قابل للأكسدة والاختزال أي يختلف لون الشكل المؤكسد عن لون الشكل المختزل أو بشكل دليل ذاتي عندما تكون إحدى مواد التفاعل ملونه وقابله أيضا للاكسده والاختزال ، أي يختلف لون الشكل المؤكسد عن لون الشكل المختزل مثل بيرمنجنات البوتاسيوم .
الأجسام المؤكسدة:

تجربة رقم (7)

اسم التجربة : تحضير ومعايرة محلول برمنكنات البوتاسيوم

تركيزه نحو 0.1N

Preparation and standardization of approximately 0.1N Potassium

Permanganate solution

الجزء النظري

تعتبر برمنكنات البوتاسيوم لمن المواد المؤكسدة القوية بفعل ايون البرمنكنات (MnO_4^-) . الا انها ليست مادة قياسية اولية بحيث يمكن تحضير محلول منها ذي تركيز معين بمجرد اذابة وزن معين في حجم معين

من المحلول المائي . لذلك فان الحصول على عيارية مطبوعة لمحلول برمنكنات البوتاسيوم يتطلب معايرتها مع محلول مادة قياسية مختزلة او مع محلول قياسي لمادة مختزلة . ان برمنكنات البوتاسيوم كمادة مؤكسدة يمكن ان تختزل في المحلول الحامضي وكذلك في المحلول القلوي . ففي المحلول الحامضي تختزل MnO_4^- الى Mn^{+2} في حين يكون الاختزال الى MnO_2 في المحيط القاعدي ، وهذا يعني ان الوزن المكافئ لـ $KMnO_4$ هو $5/1$ الوزن الصيغي في الحالة الاولى و $3/1$ الوزن الصيغي في الحالة الثانية .ففي المحاليل الحامضية نرى بان ايون المنغنيز في $KMnO_4$ كان عدد تاكسدة (+7) فينتج عنه Mn^{+2} اي ان عدد التاكسد قل بمقدار (5) وهذا موضع في المعادلة



لذلك فان الوزن المكافئ لبرمنكنات البوتاسيوم هو الوزن الجزيئي (158.03) تقسيم 5 وهي عدد الالكترونات المكتسبة وبذلك يكون 31.61

في المحيط القاعدي يتلون راسب بني غامق وهو MnO_2 ونقطة انتهاء التفاعل تكون غير مضبوطة تماما وغير واضحة اثناء عملية التسحيح . لهذا السبب يتم اكسدة البرمنكنات في المحيط الحامضي وهي غالبا ناستخدم في طرق التحليل الحجمي .

طريقة العمل

1- تحضير محلول 0.1 N تقريبا من برمنكنات البوتاسيوم

- ادب 3.2 غم من برمنكنات البوتاسيوم النقية كيميائيا في لتر من الماء المقطر .
- سخن المحلول لمدة 30-60 دقيقة الى درجة الغليان ثم برد المحلول .
- رشح المحلول خلال الاسبستوس النقي (الخالي من المواد العضوية) او خلال صوف زجاجي او زجاج مسامي .
- انقل اللاشع الى قنينة عادية ملونه (معتمه) ذات سدادة زجاجية . احفظ بالمحلول بعيدا عن البخار والضوء لمنع تحللها الى MnO_2 .



اما اذا ترسب بعد فترة من الزمن فيجب ترشيح المحلول واعادة معايرته قبل الاستعمال. لذلك المحلول العياري لبرمنكنات البوتاسيوم يحضر انيا ليكون محلول مضبوط ويمكن ان يحضر ويحفظ من (7-10) ايام بعد التحضير وبذلك يكون المحلول مستقر وجاهز للتسحيح .

2- معايرة محلول برمنكنات البوتاسيوم مع اوكزالات الصوديوم

- زن بدقة (0.30-0.25) غم من اوكزالات الصوديوم $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ النقية والمجففة سلفا في درجة حرارة 105-110 م .
- ثم انقلها كليا الى دورق ايرتماير صغير واذبتها ب 60 مل من الماء المقطر . اصف 15 مل من حامض الكبريتيك المخفف (1 : 8) .
- سخن المحلول ببطء ضد محلول البرمنكنات حتى تحصل على اول لون بنفسجي محمر فاتح وثابت .
- رج المحلول وانتظر حتى يزول لون المحلول قبل اضافة كمية جديدة من البرمنكنات . ان درجة حرارة المحلول يجب ان تكون اعلى من 60 م عند نهاية التفاعل .



الحسابات

يتم حساب عيارية محلول برمنكنات البوتاسيوم من المعادلة التالية

Wt of $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

$$(N_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4}) = \text{.....}$$

Eq.wt of $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

.....

1000

الوزن المكافئ لـ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 67$

*** معايرة محلول KMnO_4 (0.1N) مع حامض الاوكزاليك

يجري تفاعل حامض الاوكزاليك المخفف بالماء ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) مع برمنكنات البوتاسيوم كما

في المعادلة التالية



للتوضيح



الوزن المكافئ لـ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} =$ الوزن الجزيئي / عدد الالكترونات المفقودة

$$63.03 = 2 / 126.06 =$$

تحضير محلول (0.1N) من حامض الاوكزاليك

- 1- خذ (1.6 g) من حامض الاوكزاليك ثم ذوب في كمية قليلة من الماء المقطر في بيكر سعة 100 مل
 - 2- ثم اكمل او انقل المحلول الى قنينة حجمية سعة (250) مل واكمل الى حد العلامة بالماء المقطر
- تجربة رقم ()
- معايرة محلول برمنكنات البوتاسيوم مع (0.1N) حامض الاوكزاليك
- طريقة العمل

- 1- املا السحاحة بواسطة محلول برمنكنات البوتاسيوم الى حد العلامة
- 2- ثم اسحب بواسطة الماصة 10 مل من محلول حامض الاوكزاليك في ورق مخروطي يحتوي 100 مل من الماء المقطر. اضف 20 قطرة من حامض الكبريتيك المركز ثم سخن المحلول الى (55-60) م لا تجعل المحلول يصل الى درجة الغليان لان حامض الاوكزاليك سوف يتحلل بدرجة حرارة عالية
- 3- سح المحلول ضد محلول برمنكات الموجودة في السحاحة باضافة محلول البرمنكنات اليه قطرة قطرة الى ان يختفي لون المحلول ، القطرات تضاف بشكل بطيء جدا . وللوصول الى نقطة نهاية التفاعل بعد اضافة التي تحوي لون المحلول الارجواني بعد (1-2) دقيقة من الاضافة
- 4- كرر العملية ثلاث مرات ثم خذ المعدل الحسابي بيتهما بحيث يكون الاختلاف لا يتجاوز (0.1) مل

الحسابات والنتج

نستخرج العيارية لمحلول البرمنكنات باستخدام القانون التالي

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



المناقشة

- 1- يفضل اكسدة برمنكنات البوتاسيوم في وسط حامضي بدل القاعدي
- 2- يجب حفظ محلول برمنكنات البوتاسيوم في قناني معتمة
- 3- يفضل تحضير محلول برمنكنات البوتاسيوم انيا او ممكن استخدامها بعد مرور (7-10) ايام
- 4- لا يستخدم دليل عند معايرة محلول برمنكنات البوتاسيوم
- 5- اثبت بالمعادلات عملية الاكسدة والاختزال لتفاعل محلول برمنكنات البوتاسيوم مع حامض الاوكزاليك

6- لا يرشح محلول برممنكات البوتاسيوم بواسطة اوراق الترشيح وانما بواسطة مرشحات اسبستية زجاجية

7- حضر محلول (0.1) عياري من حامض الاوكزاليك

8- لماذا يجب معايرة محاليل البيرممنجات القياسية من فترة الي اخري

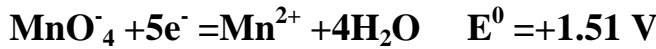
9- لماذا نحتاج الي التسخين اثناء معايرة البيرممنجات بحمض الاكساليك

10- هل يمكننا استخدام حمض الهيدروكلوريك المركز لتامين الوسط الحمضي عوضا عن حمض

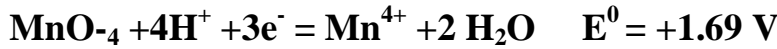
الكبريتيك

ملاحظات مهمة

1/بيرممنجات البوتاسيوم ($KMnO_4$) . تعتبر دليلا ذاتيا تتفاعل في جميع الأوساط ،في الوسط الحمضي وعادة نستخدم حمض الكبريتيك (H_2SO_4) تتحول من البنفسجي إلى عديمة اللون .



وفي الوسط المتعادل تتحول من البنفسجي إلى الأسود.



وفي الوسط القلوي الضعيف تتحول من البنفسجي إلى الأسود أيضا.



لمحاليل البيرممنجات عيوب عديدة :

▪ تؤكسد أيون الكلوريد (Cl^-) وبالتالي لا نستطيع استخدام حمض HCl كوسط حمضي



▪ تؤكسد الماء وتحرر غاز الأوكسجين وبالتالي فان محاليلها غير ثابتة .

▪ تتأثر بالضوء ولهذا تحفظ في زجاجات بنية بعيدا عن الضوء .

مختبر رقم (8)

معايير الترسيب:

هي المعايير التي تحدث لتفاعلات الأيونات في المحلول لتكون أملاح عديمة أو شحيحة الذوبان.معظم

تجارب التحليل الحجمي في تفاعلات الترسيب يتجري باستخدام نترات الفضة.نترات الفضة النقية درجة

نقاوتها 99.9% ويمكن تحضير محاليل قياسية أولية منها بالوزن مباشرة ، أما إذا استخدمت نترات الفضة

العادية فيمكن معايرتها بواسطة محلول كلوريد الصوديوم النقي. يجب حفظ محاليل الفضة النقية في

زجاجات بنية أو زرقاء اللون أو في زجاجة غطي سطحها بطبقة سوداء حتى لا تنحل الفضة. يوجد ثلاث طرق لهذه المعايير. و الاختلاف الرئيسي بين هذه الطرق نوع الدليل المستخدم في كل طريقة لتحديد نقطة التكافؤ.

وهذه الطرق هي:

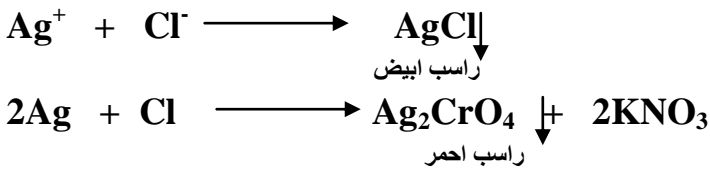
1- طريقة مور Mohr method .

2- طريقة فاجان Fajan method .

3- طريقة فولهارد Volhard method .

أ- طريقة مور :

يستعمل لتحليل الكلوريدات والبروميديات في وسط متعادل وتتضمن الطريقة تسحيح الكلوريد مع نترات الفضة باستعمال كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 كدليل حيث يكون راسب ملون عند نقطة الانتهاء .



فعند إضافة نترات الفضة إلى محلول يحتوي أيونات الكلوريد المضاف إليه نقطتين أو ثلاثة من محلول كرومات البوتاسيوم . فإن أيون الفضة يتفاعل مع أيون الكلوريد مكوناً راسباً أبيضاً من كلوريد الفضة ، ويتفاعل مع أيون الكرومات مكوناً راسباً أحمر من كرومات الفضة كما في المعادلات التالية:

ولكن كلوريد الفضة أقل ذوباناً من كرومات الفضة. وعلى هذا فكلوريد الفضة يترسب أولاً. وعند نقطة التكافؤ أي

عندما يترسب كل الكلوريد في صورة كلوريد الفضة فإن الزيادة من محلول نترات الفضة (عند إضافة قطرة أخرى منه) تتفاعل مع أيون الكرومات مكونة كرومات الفضة ويتلون المحلول باللون الأحمر أو البني الباهت. هذه الطريقة لا تستخدم إلا في حالة المحاليل المتعادلة نظراً لأن كرومات الفضة تذوب في الأحماض. كما أن الوسط القلوي يؤدي إلى ترسيب هيدروكسيد الفضة قبل كرومات الفضة علاوة على أن الراسب الذي يتكون من أكسيد الفضة بالإضافة إلى كلوريد الفضة يؤدي إلى نتائج خاطئة في كلتا الحالتين.

طريقة فاجان

تعتمد هذه الطريقة على استخدام أدلة الإدمصاص. وهذه الأدلة تظهر لونا "معينا" على سطوح حبيبات الراسب، وتحت ظروف معينة فإن الإدمصاص يحدث أثناء المعايرة عند نقطة التكافؤ، وعلى ذلك فإن ظهور أو اختفاء اللون على سطح الراسب يشير إلى نقطة التكافؤ. وعند معايرة كلوريد الصوديوم بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة فإن

دليل الإدمصاص المستخدم هو الفلوريسين وهو صبغة عضوية تتأين جزيئاته في المحاليل المائية إلى أيونات الهيدروجين وأيونات الفلوريسين ذات الشحنة السالبة والتي تظهر بلون أخضر مصفر في الوسط المائي. ويكون أيون الفلوريسين مع الفضة ملح شحيح الذوبان وردى اللون عند نقطة التكافؤ.

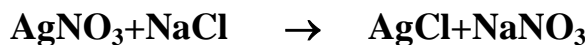
طريقة فولهارد

تستخدم هذه الطريقة أساساً في تقدير الفضة بواسطة معايرتها بمحلول قياسي من الثيوسيانات، ويستخدم في هذه الطريقة أيون الحديد الثلاثي كدليل. ويجب أن تجرى المعايرة في وسط حامضي حتى تمنع تميته أيونات الحديد الثلاثي. وسيكون الخطأ في المعايرة بسيط جداً لأن تفاعل أيونات الحديد الثلاثي مع الثيوسيانات تفاعل حساس جداً". ويمكن أن تظهر نقطة التكافؤ مبكرة وذلك لأن ثيوسيانات الفضة لها ميل لادمصاص أيونات الفضة الموجودة حولها. ويمكن التغلب على هذه الصعوبة بالرج الشديد أثناء المعايرة حتى الحصول على لون ثابت لا يتغير. ولعل أهم تطبيق لطريقة فولهارد هو التقدير غير المباشر للهاليدات حيث تضاف في هذه الطريقة كمية زائدة ومعلومة من محلول نترات الفضة القياسي إلى محلول الهاليد ثم تعاير الزيادة من الفضة بمحلول الثيوسيانات القياسي.

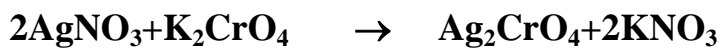
تجربة رقم (8)

اسم التجربة : تقدير عيارية نترات الفضة $AgNO_3$ بطريقة مور.

يتم التفاعل بين المحلولين وفقاً للتالي:-



وعند نقطة التكافؤ:



المحلول القياسي: كلوريد الصوديوم NaCl .

المحلول المجهول التركيز: نترات الفضة AgNO₃ .

الدليل المستخدم : كرومات البوتاسيوم K₂CrO₄ .

المواد المستعملة

1- نترات الفضة AgNO₃ الوزن المكافئ 169.86

2- كلوريد الصوديوم NaCl الوزن المكافئ 58.46

3- دليل كرومات البوتاسيوم

1- تحضير محلول نترات الفضة

لتحضير محلول نترات الفضة بتركيز 0.1 عياري بحجم 250 مل يتم وزن () غرام من نترات الفضة المجفف في 120 م لمدة ساعتين وتنقل الى قنينة حجمية معتمدة اللون ذات سداة وتككل بالماء المقطر الى حد العلامة.

2- تحضير محلول كلوريد الصوديوم

توزن 1.461 غم من مادة كلوريد الصوديوم النقية وتنقل الى قنينة حجمية سعة 250 مل ثم يضاف لها الماء المقطر الى حد العلامة وتكون العيارية نسائي ()

خطوات إجراء التجربة:-

1- إملأ السحاحة بمحلول نترات الفضة المجهول التركيز.

2- خذ بواسطة الماصة 10 مل من محلول كلوريد الصوديوم القياسي وانقله إلي الدورق المخروطي.

3- أضف 1 مل تقريبا" من محلول كرومات البوتاسيوم تركيزه 5%.

4- عاير بواسطة إضافة محلول نترات الفضة المجهول التركيز من السحاحة إلى المحلول القياسي في

الدورق المخروطي وحتى الوصول إلى نقطة التكافؤ(ظهور لون احمر طوبي).

6- كرر المعايرة 3 مرات و دون نتائج القراءات في جدول.

7- أوجد متوسط حجم نترات الفضة اللازم لمعايرة الحجم المعلوم من المحلول القياسي.

10- احسب عيارية نترات الفضة من العلاقة التالية :

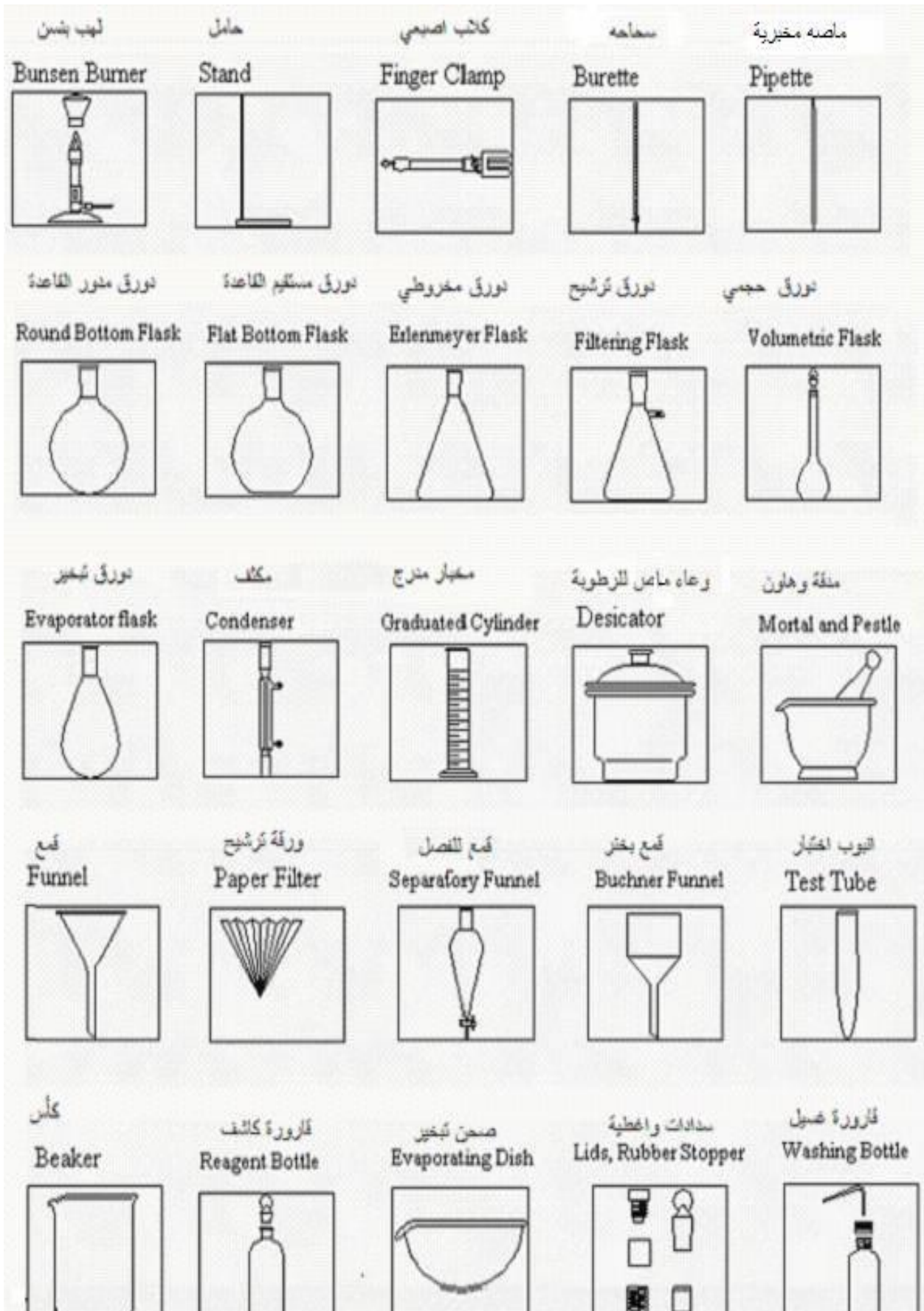
$$(N \times V) \text{NaCl} = (N \times V) \text{AgNO}_3$$

المناقشة

1- ما اسم الراسب الاحمر وتركيبه الكيمياوي وكيف يكون

2- ما اسم الدليل واسم الطريقة

3- اذكر طريقتين اتعيين كلوريد الصوديوم



Periodic Table of the Elements																	
1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.41	31 Ga 69.72	32 Ge 72.6	33 As 74.92	34 Se 79.00	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71 * #	72 Hf 178.5	73 Ta 181.0	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-103 #	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (277)	109 Mt (268)	110 Uun (281)	111 Uuu (272)	112 Uub (285)	114 Uuq (289)					
* Lanthanide Series		57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (145)	62 Sm 150.3	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0	
# Actinide Series		89 Ac (227)	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)	