اقشات :-

* ما هو pH المتوقع عند نقطة التكافؤ عند تسيح HCl مع NaOH ؟
$pH \simeq 7$

* ما الفرق بين نقطتي التكافؤ ونقطة نهاية التفاعل ؟
نقطة التكافؤ هي نقطة نظرية ويستدل عليها عن طريق الحسابات الرياضية. نقطة نهاية التفاعل هي النقطة التي ينتهي عندها التفاعل ويستدل عليها اما بتغير لون الدليل او تغير في خواص المحلول.

* لماذا رضيف قطرتان قطرتان بالقرب من نقطة التكافؤ ؟
وذلك لكي يكون التغير في الـ pH تدريجياً وطفيفاً ميزجاد ويمكن التعرف على نقطة التكافؤ بسهولة.

* ما هي الايونات التي تتوقع وجودها عند نقطة التكافؤ ؟ عند نقطة التكافؤ لا توجد ايونات حرة وانما يكون Na^+ متحداً مع Cl^- و H^+ متحداً مع OH^-.

* ما الفرق بين المسحيات الاعتيادية والمسحيات الجهادية ؟
في المسحيات الاعتيادية نستخدم دليل لوني للتعرف على نقطة التكافؤ اما المسحيات الجهادية فستخدم جهاز الجهاد للتعرف على نقطة التكافؤ.

* ما نوع القطب المستخدم ولماذا استخدم ؟ استخدم قطب الزجاج المتحد لانه حساس لتغير تركيز ايونات H^+.

* لماذا يوقف المسحي عند pH = 11 ؟ لانه المحاليل القاعدية القوية الحاوية على تراكيز عالية من ايوني Na^+ , K^+ فأن قطب الزجاج المتحد سيحس ايونات Na^+ , K^+ بالاضافة لأيونات H^+ وسيعطي هذا بالخطأ القاعدي.

* كيف يمكن ازاحة البروتون الثالث من حامض الفوسفوريك ؟
وذلك باستخدام قاعدة اقوى من NAOH او باستخدام عوامل مرسبة.

* كم نقطة تكافؤ يمتلك حامض الفوسفوريك ؟
ثلاث نقاط تكافؤ نظرية واثنان عملية.

* لا يمكن ازاحة البروتون الثالث من حامض الفسفوريك ؟ وذلك لارتباطه القوي بالجزيئ $H_2PO_4^{-2}$ التي تحمل شحنتين سالبتين وبذلك تمنع البروتون الثالث من الخروج.

Scanned with CamScanner

التوصيلية الالكتروليتية :-

تخضع المحاليل الموصلة لقانون اوم . وبموجب هذا القانون اذا اسلطت قوة دافعة كهربائية E على مادة موصلة ذات مقاومة R فان التيار I الذي يسري خلال الدائرة يحسب وفقا للعلاقة : $I = \frac{E}{R}$

ونتيجة لذلك فان سلطت قوة دافعة كهربائية e.m.f. على موصل فان :

1- التيار الجاري يتناسب عكسيا مع المقاومة ولذا فان النسبة $\frac{I}{R}$ تكون مقياسا للسهولة التوصيلية للموصل وتدعى L .

2- المقاومة R للمادة الموصلة تتناسب طرديا مع المسافة d وعكسيا مع المساحة a وكما يلي :

$$R \propto \frac{d}{a}$$

وبما ان L (التوصيلية) هي معكوس المقاومة R

$$\therefore L \propto \frac{a}{d} \quad \therefore L = K \frac{a}{d}$$

حيث K (الحرف الاغريقي كابا Kappa) ثابت يعرف باسم التوصيلية النوعية Specific conductance . $a = 1 cm^2$ ، $d = 1 cm$

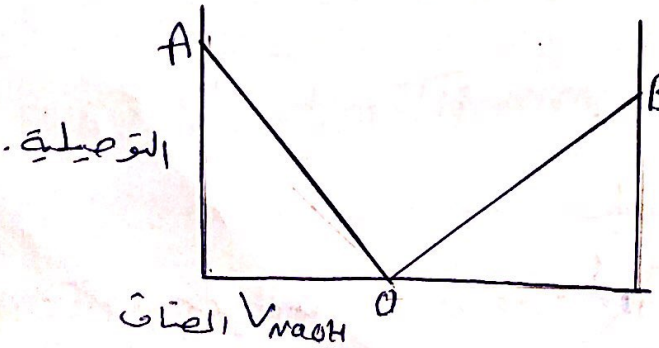
$$K = L \frac{d}{a} \Rightarrow K = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{a} \quad ohm^{-1} cm^{-1}$$

∴ وحدة التوصيلية النوعية هي $ohm^{-1} cm^{-1}$ او mho

* اسس التسحيحات التوصيلية : principles of conductometric Titration.

لنأخذ مثلا تسحيح محلول مخفف حامض Hcl مقابل NaOH

$$(H^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) \rightleftharpoons (Na^+ + Cl^-) + H_2O$$



يوضح الشكل ان الجزء النازل OA هو توصيلية الحامض غير المتأين بينما يمثل الجزء الصاعد OB توصيلية الملح والكمية الزائدة المضافة من القاعدة في حين تمثل نقطة التقاطع نقطة نهاية التسحيح .

Scanned with CamScanner

في التسحيحات الحقيقية تظهر الخطوط المستقيمة منحنية قليلاً قرب نقطة النهاية، بسبب زيادة حجم المحلول بصورة رئيسية وبسبب التأثيرات البين ايونية والتي تزداد اذا ما كان الملح المتكون مجاي قالاً عالياً، واذا كان الناتج المتكون كثير الذوبان في التسحيحات الترسيبية. ولايجاد نقطة النهاية بصورة دقيقة ولغرض الحصول على خطوط بيانية مستقيمة او تقترب من ذلك ينبغي السيطرة على عاملين:

أ- ان تبقى درجة الحرارة ثابتة قدر المستطاع لان التوصيليات الايونية تزداد بحوالي 2% لكل درجة حرارية اضافية واحدة.

ب- ان يبقى حجم المحلول السحيح ثابتاً. وفي حين يصعب تحقيق هذا الشرط بدقة عملياً فمن الممكن تحقيقه بصورة تقريبية بجعل تركيز محلول التسحيح اكثر بعشرات على الاقل من تركيز المحلول السحيح.

* خلايا التوصيل:- Conductance cell

ليست خلية التوصيل الا انبوبة من الزجاج عادي المقاومة Pyrex مزود بزقاقتين بلاتينيتين متجانستين وقشبتين بحيث تتوازى احداهما الاخرى. ينبغي ان تراعى الدقة والعناية عند استعمال الخلية بحيث لاتتبدل المسافة بين الالكترودين d والمساحة a وبالنتيجة فأن الخلية المعينة تكون لها نسبة $\frac{d}{a}$ ثابتة تسمى ثابت الخلية cell constant.

في المحاليل ذات التوصيلية الواطئة يلزم ان تكون المساحة a كبيرة (واسعة) بينما تكون المسافة d صغيرة، اي ثابت الخلية صغير. والمحاليل ذات التوصيلية العالية ينبغي ان تكون المساحة صغيرة والمسافة بين الالكترودين كبيرة اي ان يكون ثابت الخلية كبير.

* التسحيحات التعادلية:- Neutralization Titrations

١- الحوامض القوية:-

مثل التفاعل، حامض الهيدروكلوريك وهيدروكسيد الصوديوم تفاعل حامض قوي وقاعدة قوية:-

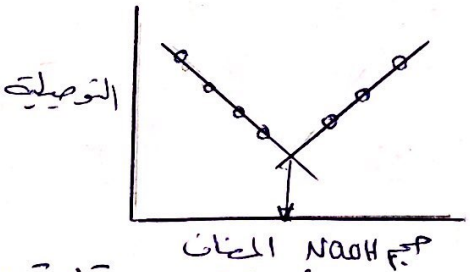
Scanned with CamScanner

$$(H^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) \longrightarrow (Na^+ + Cl^-) + H_2O$$

يكون المحلول HCl في البداية توصيليته عالية بسبب التوصيلية العالية جداً لايونات الهيدروجين . وخلال عملية التسيح تسبب اضافة NaOH ازالة او سحب ايونات الهيدروجين بصورة ماء غير متأين عملياً في المحلول ويستبدل بايونات الصوديوم Na^+ ذات التوصيلية الاوطأ جداً .

اي ان الملح المتكون NaCl توصيليه اوطأ جداً من توصيلية الحامض الذي أُشتق منه الملح . وبالنتيجة تناقص توصيلية الحامض . وفي نقطه التكافؤ يكون للمحلول اوطأ توصيليه لانه يحتوي عملياً على NaCl فقط .

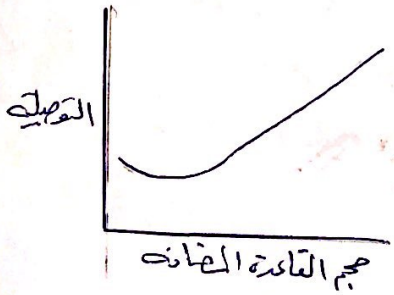
غير ان اضافة كميه اكبر من NaOH تسبب زيادة في التوصيليه نتيجة لتوصيليه ايونات الهيدروكسيد العاليه حيث تكون طليقه وحرة الحركه في المحلول لعدم مشاركتها في اي تفاعل ، ولذلك فأن رسم التوصيليه مقابل حجم القاعدة المضافه كما بُين سابقاً يعطي خطين مستقيمين ونقطه تقاطعهما هي نقطه نهايه التسيح



تسيح حامض قوي مع قاعدة قويه

2- الحوامض الضعيفة :-

عندما يُسيح حامض ضعيف مثل حامض الخليك ($pKa = 4.75$) مع قاعدة قويه فان الرسم البياني يوضح التغير في التوصيليه خلال عملية التسيح .



بدايه تظهر التوصيليه الابتدائية لمحلول الحامض الضعيف المتأين واطئه . وعندما تستمر اضافه القاعدة القوية مثل NaOH فأن التوصيليه الابتدائية للمحلول الحامض الضعيف تتناقص اكثر لأن الملح المتكون (خلات الصوديوم) يُقلل من تفكك الحامض بسبب وجود الايون المشترك وينتج عن الاستمرار بالاضافه زيادة في التوصيليه لان الملح المتكون العالي التأين CH_3COONa توصيليه اعلى من الحامض الضعيف الذي يحل محله . ويجد نقطة التكافؤ تزداد التوصيليه كلما زدنا من اضافه القاعدة القويه نظراً لان ايونات OH^- العاليه التوصيليه تبقى حرة طليقه في المحلول .

Scanned with CamScanner

إثبات :-

* عند تسحيح HCl ضد NaOH توصيلياً فأيهم الايونات الموجودة قبل نقطة التكافؤ وبعدها ؟
قبل نقطة التكافؤ يضاف ايونات H^+ ، Cl^- اما بعدها فيضاف ايونات Na^+ ، OH^- .

* ما المسافة بين قطبي خلية التوصيل وفي اية حالة تضع ؟ ولماذا ؟
غالباً ما تكون 1 cm وتصنع من البلاتين (صفائح مساحتها $1\ cm^2$) وذلك لنقل التيار الالكتروني فقط .

* عرف التوصيلية والتوصيلية النوعية والتوصيلية المكافئة .

- التوصيلية : هي مقلوب المقاومة وتقاس بوحدات semens ، mho ، Ohm^{-1} وهي خاصية المحاليل الالكتروليتية (الموصلة للتيار الكهربائي) .

- التوصيل النوعي : هي خاصية توعية المحاليل الالكتروليتية لمحلول ثابت الخلية لها معلوم $K = L\frac{d}{a} = L\theta$ حيث K (التوصيل النوعي) و L (التوصيلية) a المساحة السطحية للقطبين ، d المسافة بين القطبين ، θ ثابت الخلية .

- التوصيل المكافئ : Λ هي التوصيل للمركب المتأين المذاب في المحلول اي هي التوصيل المكافئ المساوي لمجموع التوصيلات الايونية

$$\Lambda = \Sigma \lambda$$

λ = التوصيل الايوني

* عند تسحيح حامض ضعيف CH_3COOH مع قاعدة قوية NaOH يكون المنحني في بدايته غير خطي ؟
بسبب تكون محلول منظم (بفر) (حامض ضعيف + ملحه) وهو يقاوم التغير في الـ pH لذلك يكون التغير طفيفاً في الـ pH اي يكون المنحني غير خطي

$$CH_3COOH + NaOH \rightleftharpoons CH_3COONa + H_2O$$

* عند التسحيح التوصيلي الترسيبي باستخدام محلول نترات الفضة $AgNO_3$ لماذا يجب معايرة نترات الفضة ؟
محلول نترات الفضة محلول غير قياسي متغير التركيز لانه حساس للضوء حيث يختزل الى الفضة الحرة .

$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag\downarrow$$

راسب ابيض فضي

Scanned with CamScanner