

Analytical Chemistry

لطلبة كلية العلوم الجامعة المستنصرية

إعداد

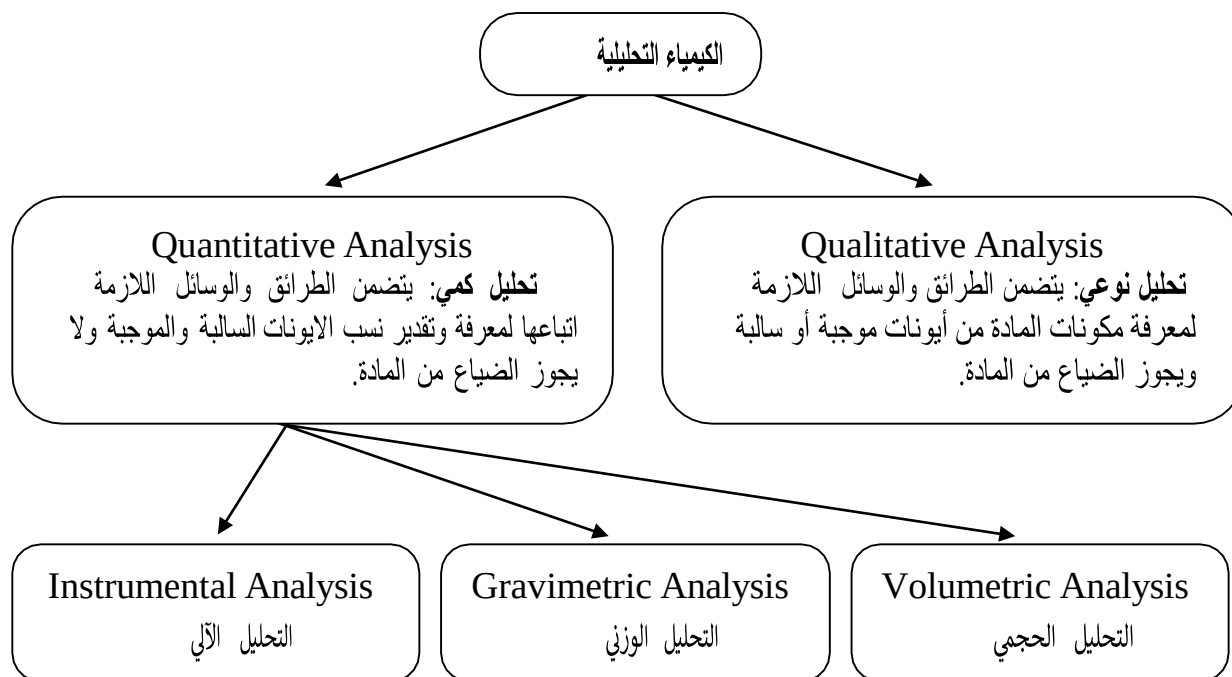
م.م. مرتضى عدنان محمد

2026 – 2025

المحاضرة الأولى

الكيمياء التحليلية

تعرف بأنها الوسيلة الكيميائية التي يتم فيها الكشف عن العناصر والمواد وطرائق فصلها ومعرفة مكونات تلك المواد في خليط إضافة إلى تقدير هذه المكونات تقديراً كمياً وتدخل الكيمياء التحليلية في حل كثير من المشكلات العلمية المتصلة بفروع الكيمياء مثل المجالات البايولوجية والتطبيقية والهندسية وغيرها.



التحليل الحجمي: ويجري بواسطة حساب حجم محلول القياسي معلوم التركيز بصورة مضبوطة والذي يتفاعل كيمياً مع المحلول المجهول المراد حساب تركيزه وبأستخدام الدلائل.

وتقسم التفاعلات التي تتم في التحليل الحجمي إلى أربعة أنواع:

أ- تسحيحات حامض- قاعد (التعادلية) Acid - Base titration

ل- تسحيحات الأكجد والاختزال Oxidation - Reduction titration

ت- تسحيحات تكوين المعقدات Complex formation titration

ث- تسحيحات الترسيب Precipitation titration

مبادئ التحليل الحجمي: يتضمن تسحيح المادة المراد تحليلها وتفاعلها مع مادة أخرى معلومة التركيز ومضافة من السحاحة بشكل محلول (يطلق عليه المحلول القياسي) وبأستخدام دلائل كيميائية، وان المحلول النازل يعرف بالمسحح (Titrant) والعملية هذه تعرف titration .

متطلبات عملية التسحيح:

1. يجب أن يكون التفاعل سريعاً.
2. يجب أن يكون التفاعل متزنأً.
3. عدم وجود تفاعلات جانبية.
4. يجب أن يعطى التفاعل نقطة تعادل واضحة.

المحلول القياسي الأولي: هو المحلول الذي يحضر بالوزن المباشر والمضبوط من المذاب في حجم معين من المذيب مثل محلول ملح Na_2CO_3 .

المحلول القياسي الثانوي: يحضر بالكمية التقريبية من وزن المذاب في حجم معين من المذيب، ثم يسح مع محلول قياسي أولي لضبط تركيزه، مثل محلول هيدروكسيد الصوديوم، والحوامض مثل حامض الهيدروكلوريك والنتريك.

* لا تعتبر الحوامض المركزة مثل HCl , HNO_3 , H_2SO_4 مواد مياسية أولية؟

وذلك لأنها تتبخر في التراكيز العالية، وكذلك القواعد بشكلها الصلب مثل NaOH , KOH لأنها متميئة ولا يمكن الحصول عليها بدرجة عالية من النقاوة

المعايرة: هي عملية تحويل المحاليل القياسية الثانوية إلى محاليل قياسية أولية من خلال معايرتها مع محاليل قياسية أولية.

نقطة التكافؤ: هي عليه تكافؤ تراكيز مولارية للمادة القياسية الأولية (m_{eq}) مع المادة المراد تقديرها.

نقطة الانتهاء (End point): هي النقطة التي عندها يتم تفاعل كميات متساوية (غرامية متكافئة) من المحلول القياسي مع المادة المجهولة ويمكن التحسس بنقطة الانتهاء من خلال الدلائل.

صفات المادة المذابة لتحضير المحلول القياسي الأولي:

1. يجب أن تكون جافة وموزونة بدقة إلى أربع مراتب عشرية.
2. مستقرة ولا تتأثر بالظروف الجوية.
3. نقية ولا يتغير وزنها خلال تعرضها للجو.
4. يمكن الحصول عليها بسهولة.
5. سهلة الاذابة.

الدلائل Indicators: عبار عن حوامض أو قواعد عضوية ضعيفة يتغير لونها أو تحدث انعكساً أو ينطلق منها وميض عند دالة حامضية معينة وتستخدم لمعرفة نقطة النهاية أثناء عملية التسحيح.

كل دليل له دالة حامضية معينة حيث يظهر لوان متباينان فيسمى ثنائي اللون مثل المثيل البرتقالي (M.O)، كما يوجد دليل أحادي اللون مثل الفينول فتالين (ph.ph) يكون عديم اللون في الوسط الحامضي وأرجواني في القاعدي، وكذلك هنالك دلائل في تسحيحات الأكسدة والاختزال أو تكوين المعقدات والجدول الآتي يبين أهم الدلائل المستخدمة في تسحيحات التعادل.

الاسم التجاري	نوع المذيب	التركيز %	صبغة الدليل	الصبغة الحامضية	الصبغة القاعدية	مدى الاستعمال pH
فينول فتالين	60% كحول	0.1	حامضي	عديم اللون	أحمر	10 - 8.0
المثيل الأحمر	كحول	0.1	قاعدي	أحمر	أصفر	6.0 - 4.1
المثيل البرتقالي	الماء	0.1	قاعدي	أحمر	أصفر	4.4 - 3.1

المحاضرة الثانية

طرائق التعبير عن التركيز والدالة الحامضية:

1. **المولارية (M) Molarity**: عدد مولات (أوزان جزيئية غرامية) من المذاب في لتر واحد من المذيب. يعبر عن المولارية للمواد الصلبة بالقانون الآتي:

$$M = \frac{W(g) \times 1000}{M.W \times V(ml)}$$

إذ أن الوزن الجزيئي (M.W) يساوي مجموع الأوزان الذرية للمركب الكيميائي (وحدته g/mol) بينما يعبر عن

المولارية للحوامض المركزة بالقانون الآتي:

$$M = \frac{d \times \% \times 10}{M.W}$$

إذ d تساوي الكثافة أو الوزن النوعي للحامض المركز، و % تساوي النسبة المئوية للحامض المركز.

2. **العيارية (N) Normality**: عدد أوزان مكافئة غرامية من المذاب في لتر واحد من المذيب. يعبر عن العيارية للمواد الصلبة بالقانون الآتي:

$$N = \frac{W(g) \times 1000}{Eq.W \times V(ml)} \quad Eq.W = \frac{M.W}{n}$$

إذ أن $Eq.W$ هو الوزن المكافئ الغرامي وحدته غرام/ مكافئ (g/eq) و n هو عدد المكافئات ووحدته مكافئ/ مول (eq/mol).

- عدد المكافئات للحامض = عدد البروتونات القابلة للتحلل أو الاستبدال.
- عدد المكافئات للقاعدة = عدد أيونات الهيدروكسيل القابلة للتحلل أو الاستبدال.
- عدد المكافئات للمواد القابلة للتأكسد أو الاختزال = عدد الإلكترونات المفقودة أو المكتسبة.
- عدد المكافئات للملح = عدد أيونات الفلز (الموجبة) × تكافؤ الفلز (عدد تأكسده).

وهناك تعريف آخر للوزن المكافئ للحامض والقاعدة:

الوزن المكافئ للحامض: هو وزن الحامض الذي يحرر غراماً ذرياً من أيون الهيدروجين. لوزن المكافئ للقاعدة: هو وزن المادة التي تحرر غراماً ذرياً من أيون الهيدروكسيل.

ويعبر عن العيارية للحوامض المركزة بالقانون الآتي:

$$N = \frac{d \times \% \times 10}{Eq. W}$$

3. **نسبه الوزن إلى الحجم:** وزن مادة مذابة إلى حجم معين من المحلول، فلما بدلالة النسبة المئوية (%) أو بدلالة جزء لكل مليون (ppm) أو بدلالة جزء لكل بليون (ppb).

$$\% = \frac{W(g)}{V(ml)} \times 100$$

$$ppm = \frac{W(g)}{V(ml)} \times 10^6$$

$$ppb = \frac{W(g)}{V(ml)} \times 10^9$$

ويمكن التعبير عن الجزء لكل مليون بالشكل الآتي:

$$ppm = 1mg/L \quad \text{أو} \quad ppm = 1\mu/m$$

4. **النسبة الوزنية % W/W:** وزن مذاب إلى 100 غرام مذيب.

5. **النسبة الحجمية % V/V:** حجم السائل المذاب إلى 100 مل من المذيب.

6. **المولالية:** وزن مادة مذابة من المذاب في واحد كغم من المذيب.

7. **قانون التخفيف أو التعادل:**

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \quad \text{أو} \quad M_1 V_1 = M_2 V_2$$

8. **الدالة الحامضية pH:** وتساوي سالب لوغاريتم تركيز أيونات الهيدروجين بدلالة مول/ لتر.

$$pH = -\log [H^+]$$

المحلول المنظم Buffer solution:

يعرف بأنه المحلول الذي يقاوم التغيير في الدالة الحامضية من خلال إضافة كميات معتدلة من حامض أو قاعدة أو التخفيف، ويتكون من حامض ضعيف وملحه أو قاعدة ضعيفة وملحها، وخير مثال هو حامض الخليك وخلات الصوديوم أو هيدروكسيد الأمونيوم وكلوريد الأمونيوم.

وتحسب الدالة الحامضية حسب المعادلتين الآتيتين:

$$pH = pK_a + \log \frac{[Salt]}{[Acid]} \quad pOH = pK_b + \log \frac{[Salt]}{[Base]}$$

ملاحظة: تتغير قيمة الدالة الحامضية عند اضافة واحد مل من حامض الهيدروكلوريك المركز إلى محلول يحتوي على حامض الخليك وخلات الصوديوم فأن تركيز حامض الخليك يزداد بمقدار معين وبنفس الوقت ينخفض تركيز ملح الخلات بنفس المقدار وهذا المقدار يمثل كلوريد الصوديوم، آخذين بنظر الاعتبار تركيز الحامض المضاف في الحجم النهائي من المحلول.

=====

المحاضرة الثالثة

أمثلة محلولة:

مثال 1: حضر 0.1 مولاري من حامض الهيدروكلوريك في حجم 250 مللتر إذا علمت بأن كثافة الحامض المركز بالفتينة 1.17 غم/ مللتر والنسبة المئوية 36% علماً بأن الوزن الذري للكلور يساوي 35.5 والهيدروجين يساوي 1

الحل: أولاً: علينا إيجاد التركيز المولاري للحامض المركز في الفتينة

$$M = \frac{d \times \% \times 10}{M. W}$$

$$M = \frac{1.17 \times 36 \times 10}{36.5} = 11.54 \text{ mol/L}$$

ثانياً: إيجاد حجم الحامض المركز اللازم لتحضير المحلول المخفف باستعمال قانون التخفيف

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

الحامض المخفف الحامض المركز

$$11.54 \times V_1 = 0.1 \times 250$$

$$V_1 = 2.17 \text{ ml}$$

حجم الحامض المركز المطلوب تخفيفه إلى 250 مللتر

مثال 2: حضر 0.1 عياري من حامض الكبريتيك في 250 مل إذا علمت أن كثافة الحامض تساوي

1.84 غم/ مل والنسبة المئوية تساوي 96%.

الحل: كالمثال السابق نستخرج عيارية الحامض المركز أولاً ومن ثم نطبق قانون التخفيف.

$$N = \frac{d \times \% \times 10}{Eq. W}$$

$$Eq. W = \frac{M. W}{n}$$

الوزن المكافئ = الوزن الجزيئي (98) مقسوماً على عدد مكافئات الحامض (2).

$$Eq. W = \frac{98}{2} = 49 \text{ g/eq}$$

$$N = \frac{1.84 \times 96 \times 10}{49} = 36.05 \text{ eq/L}$$

ثم نطبق قانون التخفيف

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$36.05 \times V_1 = 0.1 \times 250$$

$$V_1 = 0.69 \text{ ml}$$

حجم الحامض المركز المطلوب تخفيفه إلى 250 مللتر

مثال 3: حضر 100 ppm من أيون الصوديوم في 250 مل، إذا كان لديك ملح كلوريد الصوديوم في المختبر.

$$\text{الأوزان الذرية } \text{Na} = 23 \quad \text{Cl} = 35.5$$

الحل: يجب ملاحظة أن أيون الصوديوم لا يمكن الحصول عليه بشكل منفرد ولكن بشكل ملح كلوريد الصوديوم الذي عند إذابته بالماء يعطي أيونات الصوديوم الموجبة وأيونات الكلوريد السالبة.

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/L}$$

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

إذا كان لدينا 100 ملي غرام مذاب في لتر معناه 25 ملي غرام

مذاب في 250 مل، وعادة يتم تحويل الملي غرام الى الغرام.

$$= 25 \text{ mg} / 250 \text{ ml}$$

$$= 0.025 \text{ g} / 250 \text{ ml}$$

ويتطبيق العامل الوزني نجد المطلوب من وزن ملح كلوريد الصوديوم:

<u>Na</u>	<u>NaCl</u>
23	58.5
0.025	X

وزن كلوريد الصوديوم المطلوب $X = 0.0636 \text{ g}$ ويمكن حل

السؤال بتطبيق القانون الآخر:

$$\text{ppm} = \frac{W(g)}{V(ml)} \times 10^6$$

$$100 = \frac{W(g)}{250} \times 10^6$$

وزن أيون الصوديوم المطلوب $W = 0.025 \text{ g}$ ثم نطبق

العامل الوزني:

<u>Na</u>	<u>NaCl</u>
23	58.5
0.025	X

وزن كلوريد الصوديوم المطلوب $X = 0.0636 \text{ g}$

مثال 4: ما وزن ملح نترات الألمنيوم من أجل تحضير 50 ppm من أيون الألمنيوم في حجم 200

مل علمًا، بأن الأوزان الذرية: $\text{Al} = 27 \quad \text{N} = 14 \quad \text{O} = 16$

الحل: يجب معرفة الصيغة الجزيئية للمركب قبل حل السؤال.

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/L}$$

$$\begin{aligned} 50 \text{ ppm} &= 50 \text{ mg/L} \\ &= 10 \text{ mg} / 200 \text{ ml} \\ &= 0.010 \text{ g} / 200 \text{ ml} \end{aligned}$$

وبتطبيق العامل الوزني نجد المطلوب من وزن ملح نترات الألمنيوم:

<u>Al</u>	<u>Al(NO₃)₃</u>
27	213
0.01	X

وزن نترات الألمنيوم المطلوب $X = 0.0789 \text{ g}$ ويمكن حل

الجزء الأول من السؤال حسب القانون:

$$\text{ppm} = \frac{W(g)}{V(ml)} \times 10^6$$

$$50 = \frac{W(g)}{200} \times 10^6$$

وزن أيون الألمنيوم المطلوب $W = 0.01 \text{ g}$ ثم يكمل

حل السؤال حسب العامل الوزني كما في السابق

مثال 5: ما وزن ملح أوكسيد الحديد من أجل تحضير 500 ppm أيون الحديد في 100 مل،

علماً أن الأوزان الذرية: $O=16$ $Fe = 55.83$

الحل:

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/L}$$

$$\begin{aligned} 500 \text{ ppm} &= 500 \text{ mg/L} \\ &= 50 \text{ mg} / 100 \text{ ml} \end{aligned}$$

$$= 0.050 \text{ g} / 100 \text{ ml of Fe ion}$$

وبتطبيق العامل الوزني نجد المطلوب من وزن أوكسيد الحديد:

<u>2Fe</u>	<u>Fe₂O₃</u>
111.5	159.6
0.05	X

وزن أوكسيد الحديد المطلوب $X = 0.0715 \text{ g}$ ويمكن حل

الجزء الأول من السؤال حسب القانون:

$$\text{ppm} = \frac{W(g)}{V(ml)} \times 10^6$$

$$500 = \frac{W(g)}{100} \times 10^6$$

وزن أيون الحديدك المطلوب $W = 0.05 \text{ g}$ ثم يكمل

حل السؤال حسب العامل الوزني كما في السابق

مثال 6: احسب قيمة pH وتركيز أيونات الهيدروجين لمحلول قاعدي يحتوي على 0.005 مولاري من هيدروكسيد البوتاسيوم.

الحل: بما أن المحلول قاعدي نجد أولاً pOH ثم بعد ذلك نجد pH

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$= -\log 0.005$$

$$= -\log(5 \times 10^{-3})$$

$$= -(\log 5 + \log 10^{-3})$$

$$= -(0.7 - 3 \log 10)$$

$$= -0.7 + 3 \times 1$$

$$= 2.3$$

$$pH + pOH = 14$$

$$= 14 - pOH$$

$$= 14 - 2.3$$

$$= 11.7$$

لإيجاد تركيز أيونات الهيدروجين نطبق القانون

$$[H] = 10^{-pH}$$

$$[H] = 10^{-11.7} \text{ mol/L}$$

❖ أصبح لدينا علاقات رياضية أخرى لحساب الدالة الحامضية وتركيز أيونات الهيدروجين

$$pOH = -\log[OH^-]$$

$$pH + pOH = 14$$

$$[H] = 10^{-pH}$$

مثال 7: احسب pH لمحلول منظم متكون من 0.1 مول/لتر هيدروكسيد الأمونيوم و 0.01 مول/لتر من ملح كلوريد الأمونيوم، علماً بأن ثابت تأين القاعدة $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

$$pOH = pK_b + \log \frac{[Salt]}{[Base]}$$

$$pOH = -(\log 1.8 \times 10^{-5}) + \log \frac{0.01}{0.1}$$

$$= -(\log 1.8 - 5) + \log 0.1$$

$$= -(0.255 - 5) - 1$$

$$= 3.75$$

$$pH + pOH = 14$$

$$= 14 - pOH$$

$$= 14 - 3.75$$

$$pH = 10.26$$

مثال 8: أضيف 1 مل من حامض الهيدروكلوريك تركيزه 0.1 مولاري إلى محلول منظم مكون من 0.2 مولاري من حامض الخليك وخلات الصوديوم حجمهما 10 مل، فما قيمة الدالة الحامضية للمحلول؟ علماً أن ثابت تفكك حامض الخليك $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$

الحل: في هذا النوع من الأمثلة يجب فهم العملية التي تحدث من إضافة الحامض أو القاعدة إلى المحلول المنظم القاعدي أم الحامضي من خلال حساب الملي مكافئات (m_{eq}) بعد الإضافة، ففي هذا المثال يتم حساب عدد الملي مكافئات للوسط بعد إضافة حامض الهيدروكلوريك، إذ ستضاف ملي مكافئات حامض الهيدروكلوريك إلى ملي مكافئات حامض الخليك وتطرح من ملي مكافئات خلات الصوديوم.

$$m_{eq} = N \times V$$

الحامض المضاف المحلول المنظم

$$m_{eq}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.2 \times 10 + 0.1 \times 1 = 2.1$$

$$m_{eq}(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0.2 \times 10 - 0.1 \times 1 = 1.9$$

ثم نطبق القانون

$$pH = pK_a + \log \frac{[Salt]}{[Acid]}$$

$$pH = -\log(1.75 \times 10^{-5}) + \log \frac{1.9}{2.1}$$

$$pH = -(-4.757) - 0.0435$$

$$pH = 4.757 - 0.0435$$

$$pH = 4.7135$$

المحاضرة الرابعة

التحليل الحجمي

أولاً: تسحيحات حامض - قاعدة (التسحيحات التعادلية)

يعتمد هذا النوع من التسحيحات على الدالة الحامضية والذي يحدث تغييراً في نقطة التعادل حسب لاطبيعة وتركيز محلول التسحيح وباستعمال دليل مناسب واستناداً على نظرية ارينيوس بأن الحامض هي تلك المادة التي تتأين بالماء لتعطي أيون الهيدروجين وأما القاعدة بأنها تلك المادة التي تتأين بالماء لتعطي أيون الهيدروكسيل. وهناك تعريف للحامض والقاعدة حسب برونشتد - لوري وكذلك حسب لويس.

حالات تسحيح حامض - قاعدة ومثال للدليل الملائم لكل حالة:

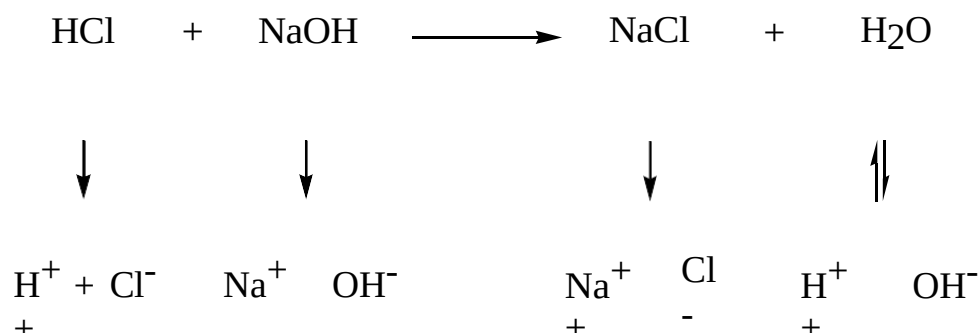
- 1- حامض قوي مع قاعدة قوية مثل حامض الهيدروكلوريك وهيدروكسيد الصوديوم (دليل ph.ph)
- 2- حامض قوي مع قاعدة ضعيفة مثل حامض الهيدروكلوريك والامونيا (دليل M.O)
- 3- حامض ضعيف مع قاعدة قوية مثل حامض الخليك وهيدروكسيد الصوديوم (دليل ph.ph)
- 4- حامض ضعيف مع قاعدة ضعيفة مثل حامض الخليك والامونيا (دليل ph.ph)

التحلل المائي للأملاح:

إن عملية التعادل أي تفاعل الحامض مع القاعدة ينتج عنها أملاح تتحلل مائياً لتعطي أوساطاً مختلفة، حامضية أو متعادلة أو قاعدية، وهناك أربع حالات لتحلل الأملاح الناتجة من تسحيحات التعادل الأربع الأنفة الذكر.

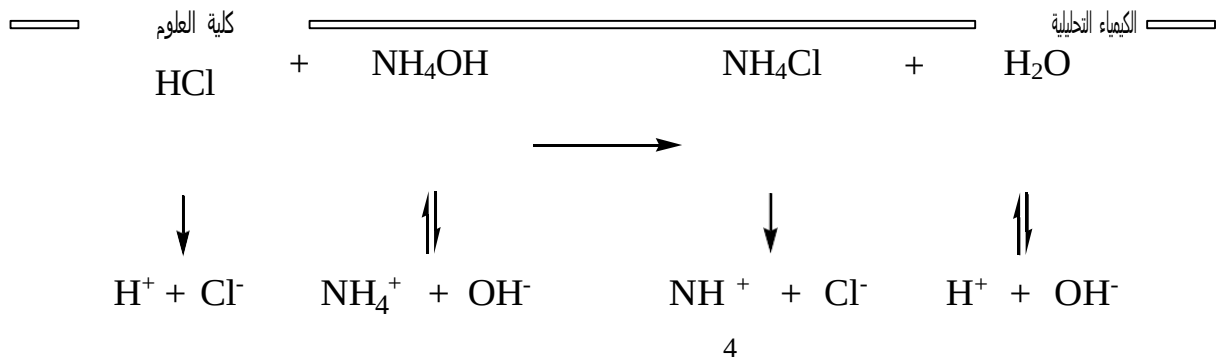
(1) تكوين ملح كلوريد الصوديوم من الحالة الأولى (تسحيحات حامض قوي مع قاعدة قوية):

هذه الأملاح لا يحسب لها تحلل لأنها لا تتأثر بتركيز الملح بالمحلول لأن لو اتحد OH مع Na سوف ينحل مرة أخرى، وكذلك لو اتحد Cl مع H ينحل مرة أخرى.



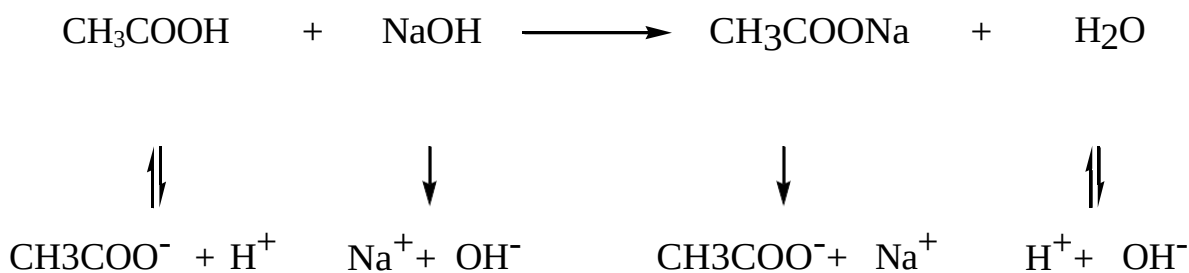
من المعادلة أعلاه يتبين بأنه يحصل تحلل كاملاً للحامض والقاعدة فتبقى قيمة الدالة الحامضية للمحلول متعادلة.

(2) تكوين ملح كلوريد الأمونيوم من الحالة الثانية (تسحيحات حامض قوي مع قاعدة ضعيفة):



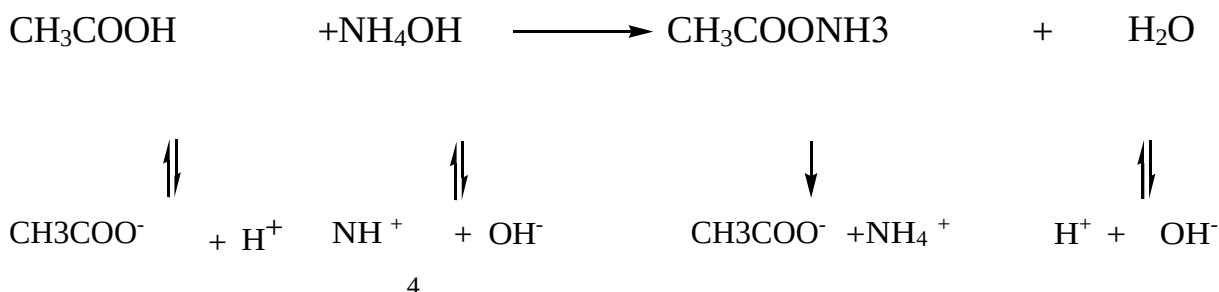
بما أن هيدروكسيد الأمونيوم يتأين جزئياً، بينما يتأين حامض الهيدروكلوريك كلياً فيؤدي إلى نقصان OH وزيادة H فيتحلل الماء لسد نقصان OH ولكن في نفس الوقت يتحرر H منه فتتخفض قيمة الدالة الحامضية.

(3) تكوين ملح خلات الصوديوم من الحالة الثالثة (تسحيحات حامض ضعيف مع قاعدة قوية):



في هذه الحالة حصلت زيادة في تركيز Na و OH ونقصان H فيتحلل الماء لسد نقص الـ H فتزداد قيمة OH في المحلول.

(4) تكوين ملح خلات الأمونيوم وكما في المعادلات الآتية (تسحيحات حامض ضعيف مع قاعدة ضعيفة):



وهنا تتوقف قيمة الدالة الحامضية على طبيعة وقوة كل من الحامض والقاعدة.

المحاضرة الخامسة

ثانيًا: تسحيحات الكسدة والاختزال

هي التفاعلات التي يحدث فيها انتقال الإلكترونات للمواد الفعالة كهربائياً من خلال عملية التأكسد والاختزال، أي بمعنى آخر فقدان أو اكتساب الإلكترونات باستخدام دلائل تعاني من أكسدة واختزال، وأن عملية التأكسد والاختزال تحدث في آن واحد بالمحلول وصولاً إلى نقطة التعادل.

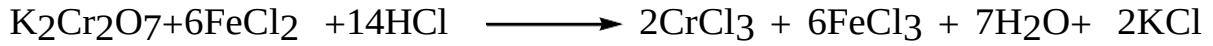
مثال على ذلك: تقدير الحديد الثنائي مع برمنكنات البوتاسيوم بوسط حامضي وبدون دليل لأن برمنكنات البوتاسيوم يعتبر دليلاً ذاتياً فضلاً عن أنه مادة قياسية أولية وكما في المعادلة:



نلاحظ بأن عدد ذرات الأوكسجين أربعة وهذا سيحرر أربع جزيئات من الماء وأن المنغنيز يختزل من السباعي إلى الثنائي أي يكتسب خمس إلكترونات مقابل إلكترون واحد من الحديد (الحديدوز يتأكسد إلى حديديك) ولهذا نضرب الحديد ب خمسة.

وكذلك يمكن تسحيح الحديد الثنائي مع دايكرومات البوتاسيوم بوجود دليل يعرف ب ثنائي فنييل أمين، إذ نلاحظ أن الكروم يكتسب

ست إلكترونات وكما مبين في المعادلة الآتية:



ملاحظات:

- هنا يفضل استخدام حامض الهيدروكلوريك بدلاً من الكبريتيك لأن أيون الكلوريد يقوم بالأكسدة.
- نلاحظ بأن البرمنكنات يكتسب 5 إلكترونات أي يعاني اختزالاً وهذا يعني أن الوزن المكافئ له يساوي الوزن الجزيئي مقسوماً على 5
- كذلك في حالة دايكرومات البوتاسيوم حيث يكون الوزن الجزيئي مقسوماً على 6
- عند تحضير KMnO_4 نرشح المحلول للتخلص من MnO_2 الزائد.
- يفضل استخدام كبريتات الحديدوز الأمونيكي $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ بدلاً من كلوريد الحديدوز لأن الأخير سريع التأكسد بالهواء.
- تعتبر مادة برمنكنات البوتاسيوم مادة قياسية ثانوية لذا تعابير مع أوكزالات الصوديوم في وسط حامضي مع التسخين عند حرارة 60 °م.

أنواع الدلائل المستخدمة في تسميحات التأكسد والاختزال:

(1) **دلائل ذاتية:** يمكن استعمال برمنغنات البوتاسيوم دليلاً ذاتياً فضلاً عن أنه مادة قياسية أولية (بعد معايرته بالأوكزالات) والذي يستخدم لتقدير الحديد الثنائي دون الحاجة إلى استخدام دليل خارجي في المحلول حيث يكون لون البرمنغنات قبل نقطة التعادل عديم اللون وبعد نقطة التعادل يصبح أرجوانياً لرجوعه إلى حالته الأصلية.

(2) **دلائل خاصة:** هي عبارة عن مركبات كيميائية تتفاعل بوجه خاص مع المادة المسححة أي مع المادة المراد قياسها ومثال على ذلك استخدام دليل النشا الذي يكون مركباً معقداً أزرق اللون مع اليود فقط أثناء التسخين مع ثايوسلفات الصوديوم ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ويختفي اللون بانتهاء اليود. ومثال آخر هو استخدام دليل ثايوسيانات البوتاسيوم (KSCN) عند تقدير الحديد الثلاثي الذي يكون معقداً أحمر اللون مع الحديد الثلاثي أو تقدير أيون النيكل مع كاشف ثنائي مثيل الكلايوكسيم (DMG) ليكون معقداً أحمر اللون.

(3) **دلائل الأكسدة والاختزال:** حيث تعاني هذه الدلائل من الأكسدة أو الاختزال فيتغير لونها طبقاً لذلك، وهي بصفة عامة مواد عضوية وخير مثال 10,1-فينانثرولين الذي يكون معقداً أحمر اللون مع الحديد الثنائي (يسمى المعقد الملون بالفيروين Ferroin).

أهم العوامل المؤكسدة:

□ **برمنغنات البوتاسيوم (KMnO_4):** مادة صلبة سهلة الذوبان بالماء لتعطي محلولاً أرجوانياً داكناً وبعد عاملاً مؤكسداً قوياً يعمل وفق الدالة الحامضية للمحلول.

1. في الوسط الحامضي تختزل البرمنغنات وتكتسب 5 إلكترونات من المادة التي تؤكسدها فيتغير العدد التأكسدي للمغنيز من +7 إلى +2

2. في الوسط المتعادل أو القاعدي الضعيف تختزل البرمنغنات إلى ثاني أوكسيد المغنيز فتكتسب ثلاث إلكترونات من المادة التي تؤكسدها فيتغير العدد التأكسدي للمغنيز من +7 إلى +4

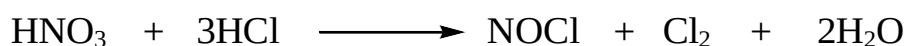
3. في الوسط القاعدي القوي ($\text{pH} \geq 13$) تختزل البرمنغنات 1- إلى 2- أي تكتسب إلكترون واحد من المادة التي تؤكسدها فيتغير العدد التأكسدي للمغنيز من +7 إلى +6 فيكون لون البرمنغنات أخضر.

□ **دايكرومات البوتاسيوم ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$):** تعد عاملاً مؤكسداً قوياً في الوسط الحامضي حيث تختزل أيونات الدايكرومات إلى الكروميوم الثلاثي باكتساب كل أيون كروم لثلاث إلكترونات من المادة التي يؤكسدها.

□ **حامض النتريك (HNO_3):** يعتمد التأثير التأكسدي لحامض النتريك على تركيزه ودرجة الحرارة، ويستعمل حامض النتريك المركز أو النصف مركز في إذابة المعادن وأكسدها.

□ **الهالوجينات (I₂ , Br₂ , Cl₂):** يعتمد عمل الهالوجينات المؤكسدة من خلال تحول الجزيئات المتعادلة إلى أيوناتها السالبة مكتسبة إلكترونات من المادة التي تؤكسدها، تقل القدرة التأكسدية بزيادة الكتلة الذرية، لذلك يكون الكلور الأقوى ثم البروم ثم اليود الذي يُعد مؤكسداً معتدلاً.

□ **الماء الملكي (Aqua Regia):** وهو مزيج مكون من ثلاثة حجوم من حامض الهيدروكلوريك المركز وحجم واحد من حامض النتريك المركز ويرمز له NOCl وهو عامل مؤكسد قوي قادر على أكسدة وإذابة الفلزات النبيلة كالذهب والبلاتين. وتأثيره يعود إلى الكلور الناتج.



□ **بيروكسيد الهيدروجين (H₂O₂):** يعد عاملاً مؤكسداً وكذلك عاملاً مختزلاً بالاعتماد على طبيعة المادة المتفاعلة معه سواء كانت قابلة للتأكسد أو الاختزال وكذلك بالاعتماد على الدالة الحامضية للوسط. إذ يعمل بوصفه عاملاً مؤكسداً في الوسط الحامضي من خلال اكتسابه إلكترونين من المادة التي يؤكسدها أما عمله بوصفه مختزلاً فيتم بإعطاء إلكترونين للمادة التي يؤكسدها مع تكوين غاز الأوكسجين.

أهم العوامل المختزلة:

□ **ثاني أكسيد الكبريت (SO₂) أو حامض الكبريتوز (H₂SO₃):** عند اذابة غاز SO₂ في الماء ينتج حامض الكبريتوز إذ يعد أيون الكبريتيت (SO₃²⁻) عاملاً مختزلاً قوياً من خلال منحه إلكترونين إلى المادة القابلة للاختزال وتحوله إلى أيون الكبرينات (SO₄²⁻) فيتغير العدد التأكسدي للكبريت من +4 إلى +6

□ **كبريتيد الهيدروجين (H₂S):** يستعمل غاز كبريتيد الهيدروجين في محلوله المشبع بوصفه مرسباً في التحليل النوعي اللاعضوي، فإذا تفاعل مع عوامل مؤكسدة (قابلة للاختزال) مثل Cr₂O₇²⁻ أو Fe³⁺ أو Cl₂ أو HNO₃ فإن هذه المواد تُختزل بواسطة كبريتيد الهيدروجين الذي بالمقابل يعاني تأكسداً فيفقد أيون الكبريتيد إلكترونين ويتحول إلى عنصر الكبريت.

□ **حامض الهيدرويويديك HI (أيون اليوديد I⁻¹):** يختزل أيون اليوديد عدداً من المواد من خلال منح كل أيون إلكترونات واحداً فيتأكسد بدوره إلى جزيئة اليود (I₂) الذي يلون المحلول باللون الأصفر.

□ **كلوريد القصدير (SnCl₂):** يعتبر أيون القصدير الثنائي (Sn⁺²) مختزلاً قوياً، إذ يفقد إلكترونين فيتأكسد بدوره إلى القصدير الرباعي (Sn⁺⁴).

□ **الفلزات كالحديد والألمنيوم والزنك:** تستعمل هذه الفلزات غالباً بوصفها عوامل مختزلة وبأوساط مختلفة من خلال فقدانها إلكترونات إلى المواد التي تختزلها وتتحول بدورها إلى أيونات أي أنها تتحول من أوطاً حالة تأكسد إلى حالة تأكسد أعلى

