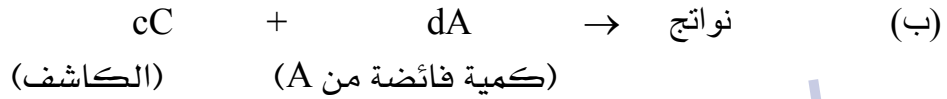
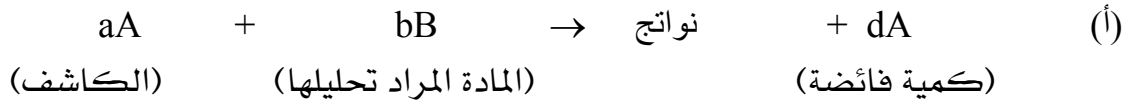


مثال ١: تم تحليل عينة لتقدير الكلوريد بطريقة فولهارد ، حيث أضيف ٤٠ مل من نترات الفضة (كمية زائدة) بتركيز 0.1234 مولار إلى محلول العينة ثم تمت معايرة نترات الفضة الفائضة باستخدام الثيوسيانات (معايرة خلفية) و كان حجم الثيوسيانات عند نقطة التكافؤ 12.2 مل علما بأن مولارية Molarity الثيوسيانات تساوي 0.0930 مولار. احسب عدد ملمولات Millimoles الكلوريد في العينة ثم احسب النسبة المئوية إذا كان وزن العينة 300 ملجم.

الحل:

يجب أولاً وضع قانون عام لهذا النوع من المعايرات الخلفية بالخطوات التالية:



يحسب عدد ملمولات المادة A الذي تم تفاعلها مع المادة B يمكن حسابه كالآتي:

$$\text{Number millimoles A} = (\text{volume A} \times \text{Molar A}) - (\text{volume C} \times \text{molar C})$$

$$\text{Number millimoles B} = \text{number millimoles A} \times \frac{\text{b}}{\text{a}}$$

$$\%B = \frac{\text{Number millimoles A} \times \frac{\text{b}}{\text{a}} \times \text{atomic weight A} \times 100}{\text{Sample weight}}$$

في المثال أعلاه: A: نترات الفضة ، B: الكلوريد ، C: الثيوسيانات.

يحسب عدد ملمولات نترات الفضة المتفاعل مع الكلوريد كالتالي:

$$\text{Number millimoles AgNO}_3 = (40 \times 0.1234) - (12.2 \times 0.093)$$

$$\text{Number millimoles AgNO}_3 = 4.94 - 1.13$$

$$\text{Number millimoles AgNO}_3 = 3.81 \text{ millimoles}$$

عدد ملمولات الكلوريد:

$$\text{Number millimoles Cl}^- = 3.81 \times \frac{1}{1}$$

$$\text{Number millimoles Cl}^- = 3.81 \text{ millimoles}$$

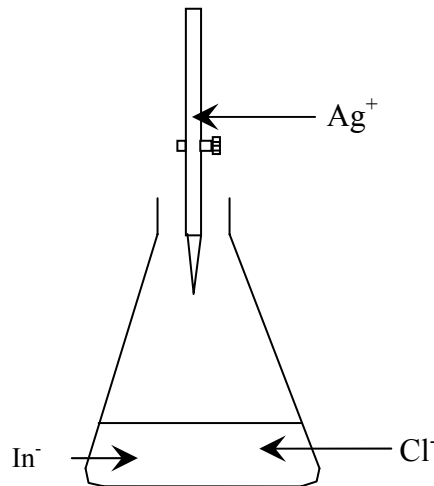
النسبة المئوية للكلوريد:

$$\% \text{ Cl}^- = \frac{3.81 \times 35.4 \times 100}{300}$$

$$\% \text{ Cl}^- = 44.96\%$$

٣.٢ طريقة فاجان Fajan's method:

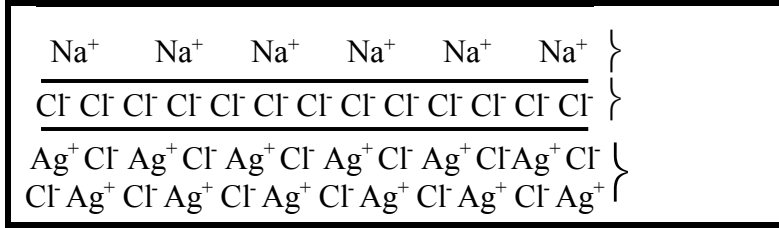
الدليل المستخدم هنا (دليل الفلوريسين) Fluorescein indicator من الأدلة التي تمتز على سطح الراسب عند نقطة التكافؤ ولا يحدث له تفاعل مع المحلول المعاير كما في حالة أدلة طريقة موهر و فولهارد (الشكل ٣).



الشكل ٣: طريقة فاجان لتقدير الكلوريد بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة

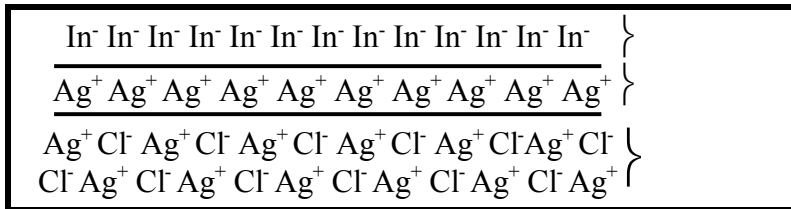
- يضاف محلول نترات الفضة القياسي من السحاحة على محلول الكلوريد مثلا في دورق المعايرة الذي يحتوي أيضا على آنيون الدليل In^- .

- قبل نقطة التكافؤ: يوجد الكلوريد بكثرة في دورق المعايرة لذا تكون Cl^- هي الطبقة الأولية الممتزة Adsorbed على سطح راسب كلوريد الفضة و التي تتنافر مع آنيون الدليل ، و عليه تكون الطبقة الثانوية الممتزة هي أيونات موجبة كالصوديوم (الشكل ٤).



الشكل ٤: ترتيب الطبقات قبل نقطة التكافؤ

- بعد نقطة التكافؤ مباشرة و عند تفاعل كل الكلوريد و ترسيبه على شكل AgCl فإن أول قطرة زائدة مضافة من Ag^+ من السحاحة تكون في حالة زائدة و يصبح سطح الراسب مشحونا بشحنة موجبة ، لذا تكون أيونات الدليل In^- هي الطبقة الثانوية الممتزة (الشكل ٥).



الشكل ٥: امتزاز الدليل على سطح الراسب بعد نقطة التكافؤ

و بما أن لون الدليل الممتز يختلف عن لون الدليل غير الممتز ، نجد أن الفرق بين اللونين يمثل نقطة التكافؤ.

الفصل الرابع : معايرات الأكسدة والاختزال

Reduction-Oxidation Titrations

Remove Watermark Now

١. مقدمة :

في معايرات الأكسدة و الاختزال يتم معايرة عامل مؤكسد بعامل مختزل أو العكس و في هذا النوع من التفاعلات تحدث انتقالات إلكترونية بين هذه المواد المتفاعلة و يؤدي هذا إلى تغير في عدد الأكسدة لبعض العناصر الداخلة في الصيغة الكيميائية للعامل المؤكسد و العامل المختزل. يتم إنجاز هذا النوع من المعايرات مستخدماً الأدلة المرئية أو جهاز قياس الجهد بغرض معرفة نقطة النهاية. لمعايرات الأكسدة و الاختزال تطبيقات مفيدة و متعددة.

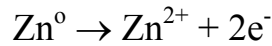
في هذا الفصل سيعطى للطالب ، أولاً ، مراجعة للمفاهيم التالية: (أ) تعريف الأكسدة و الاختزال، (ب) العامل المؤكسد و العامل المختزل، (ج) عدد الأكسدة، (د) طريقة وزن المعادلات النصفية و (هـ) كيفية كتابة المعادلات الكاملة لتفاعلي الأكسدة و الاختزال. ثانياً ستناقش المواضيع التالية: (أ) العوامل المؤكسدة و المختزلة و تطبيقاتها ، (ب) أنواع الأدلة المستخدمة في معايرات الأكسدة و الاختزال.

٢. تعريف الأكسدة و الاختزال Oxidation and reduction :

٢.١ الأكسدة Oxidation :

الأكسدة هي عملية فقدان العنصر إلكترونات واحداً أو أكثر، أي أن الأكسدة هي الزيادة في عدد الأكسدة.

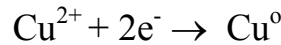
مثال :



٢.٢ الاختزال Reduction :

الاختزال هي عملية اكتساب العنصر إلكترونات واحداً أو أكثر، أي أن الاختزال هو نقصان في عدد الأكسدة.

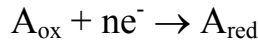
مثال :



٣. العامل المؤكسد والعامل المختزل :Oxidizing and reducing agents

٣.١ العامل المؤكسد :Oxidizing agent

العامل المؤكسد هو المادة التي لها ميل لاكتساب الإلكترونات أي أنها تؤكسد المواد المتفاعلة معها و يحدث له اختزال في نفس الوقت و سوف نستعرض بعض الأمثلة الشائعة في المعايير في الفقرات القادمة.



٣.٢ العامل المختزل :Reducing agent

العامل المختزل هو المادة التي لها ميل لفقد إلكترونات أي أنها تختزل المواد المتفاعلة معها و يحدث له أكسدة.



٤. عدد الأكسدة :Oxidation number

عدد الأكسدة يساوي الشحنة الموجودة على الأيون و من السهل تحديد عدد الأكسدة في الأيونات أحادية الذرة مثل Fe^{2+} و S^{2-} غير أن تحديد عدد الأكسدة ليس بهذه السهولة بالنسبة للأيونات متعددة الذرات. لتحديد عدد الأكسدة نتبع القواعد التالية:

- عدد الأكسدة للعناصر النقية على أي حال كانت هو دائماً يساوي صفراً مثال ذلك Ar, Cl_2, P_4 و S_8 .
- عدد الأكسدة لعنصر الأوكسجين في جميع مركباته يساوي (-2) ماعداً في فوق الأكاسيد (Peroxides) فهو (-1).

أمثلة ل (-2): H_2O, Fe_2O_3

أمثلة ل (-1): H_2O_2, Na_2O_2

- عدد الأكسدة للهيدروجين في جميع مركباته يساوي (+1) ماعداً في مركباته مع الفلزات فهو (-1).

أمثلة ل (+1): H_2S, NH_3

أمثلة ل (-1): BaH_2, LiH

د. يتم حساب عدد الأكسدة لجميع العناصر الأخرى بحيث يكون مجموع أعداد الأكسدة للذرات المكونة للمركب أو الأيون مساويا لشحنة المركب أو الأيون.

Remove Watermark Now

مثال ١: احسب عدد الأكسدة لـ Cl في أيون البيروكلورات ClO_4^- .
الحل:

نفترض $x =$ عدد الأكسدة لـ Cl.

$$(4 \cdot -2) + x = -1$$

$$(-8) + x = -1$$

$$x = +7$$

مثال ٢: احسب عدد الأكسدة لـ Cr في أيون البيكرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.
الحل:

نفترض $x =$ عدد الأكسدة لـ Cr.

$$(2x) + (7 \cdot -2) = -2$$

$$2x - 14 = -2$$

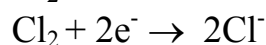
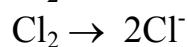
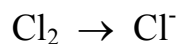
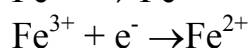
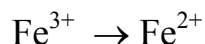
$$2x = -2 + 14$$

$$2x = +12$$

$$x = +6$$

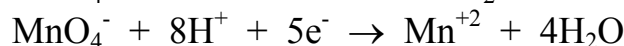
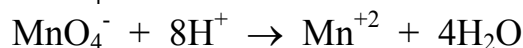
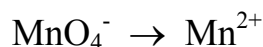
٥. المعادلات النصفية Half-equations:

٥. ١ أمثلة لمعادلات نصفية:

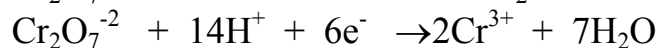
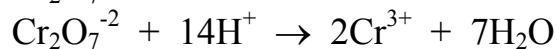
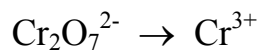


٥. ٢ في وسط حمضي:

- أيون البرمنجنات (MnO_4^-) Permanganate ion:



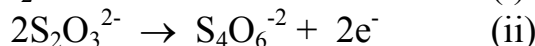
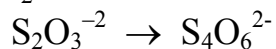
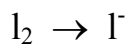
- أيون البيكرومات ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) : Dichromate ion



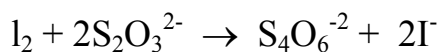
Remove Watermark Now

٥ - ٣ استخدام المعادلات النصفية للحصول على معادلة كاملة:

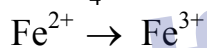
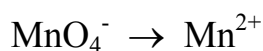
مثال ١: اكتب المعادلة الكاملة فيما يلي:



بجمع (i) و (ii) نتحصل على:



مثال ٢: اكتب المعادلة الكاملة فيما يلي:



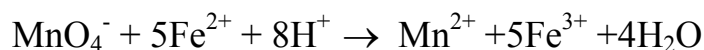
الحل:



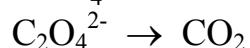
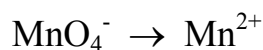
بضرب (ii) في ٥ نتحصل على الآتي:

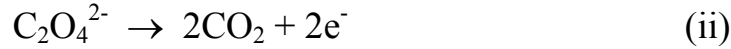


و بجمع (i) و (iii) نتحصل على الآتي:

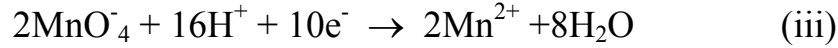


مثال ٣: اكتب المعادلة الكاملة فيما يلي:

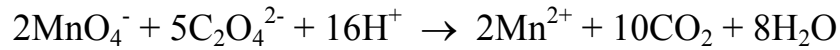




بضرب (i) في ٢ و بضرب (ii) في ٥ نتحصل على الآتي:



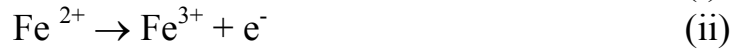
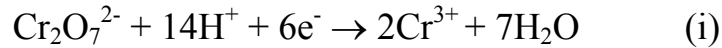
بجمع (iii) و (iv) نتحصل على:



مثال ٤: اكتب التفاعل الكامل فيما يلي:



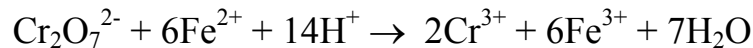
الحل:



بضرب (ii) في ٦ نتحصل على:



بجمع (i) و (iii) نتحصل على:



٦. منحنيات معايرات الأكسدة والاختزال:

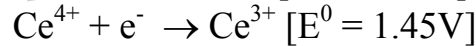
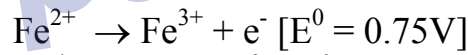
نأخذ مثلا معايرة 100 مل من Fe^{2+} تركيزه ٠,١ مولار مع Ce^{4+} تركيزه ٠,١ مولار. أحجام السيريوم المضافة هي: ١٠، ٥٠، ٩٠، ٩٩، ٩٩,٩٩، ١٠٠,١، ١٠١، ١١٠، ١٩٠ (مل). لمناقشة ورسم هذا النوع من المنحنيات لأبد من الرجوع لمعادلة نيرنست Nernst equation.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

$$E = E^0 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

E = الجهد في التركيز المعين، E^0 = الجهد القياسي، R = ثابت الغاز $8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ، $[Ox]$ = تركيز الجزء المؤكسد، $[Red]$ = تركيز الجزء المختزل، F = ثابت فراداي (coulombs) 96485، T = درجة الحرارة المطلقة (298)، \ln = اللوغاريتم الطبيعي = $\log_{2.303}$ ، n = عدد الإلكترونات.

في هذا المثال:



في هذا المثال لدينا نظامين:

١. النظام $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0.0591}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$