

$$E_1 = E_2^0 + \frac{0.0591}{1} \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

لجهد E ₁	حجم السيريوم الرباعي (مل)
[Fe ³⁺]/[Fe ²⁺] = 10/90, E ₁ = 0.69	10
[Fe ³⁺]/[Fe ²⁺] = 50/50, E ₁ = 0.75	50
[Fe ³⁺]/[Fe ²⁺] = 90/10, E ₁ = 0.81	90
[Fe ³⁺]/[Fe ²⁺] = 99/1, E ₁ = 0.87	99
[Fe ³⁺]/[Fe ²⁺] = 99.99/0.1, E ₁ = 0.93	99.99

عند نقطة النهاية:

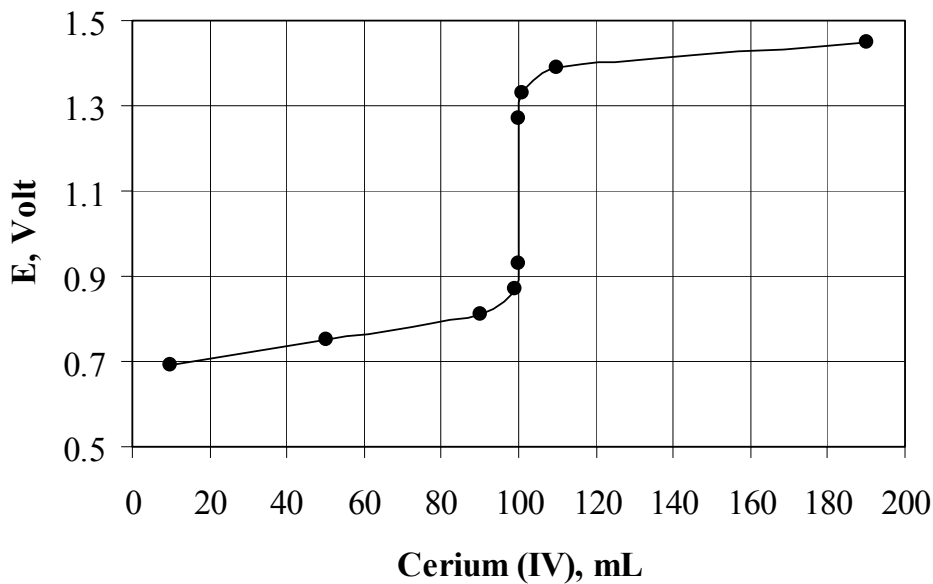
$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}] \text{ و } [Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$$

$$\frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = \frac{0.75 + 1.45}{2} = 1.10 \text{ V}$$

- عند إضافة Ce⁴⁺ من السحاحة بعد نقطة النهاية يرتفع [Ce⁴⁺]/[Ce³⁺].

الجهد E ₂	حجم السيريوم الرباعي (مل)
[Ce ⁴⁺]/[Ce ³⁺] = 0.1/100, E ₂ = 1.27	100.1
[Ce ⁴⁺]/[Ce ³⁺] = 1/100, E ₂ = 1.33	101
[Ce ⁴⁺]/[Ce ³⁺] = 10/100, E ₂ = 1.39	110
[Ce ⁴⁺]/[Ce ³⁺] = 90/100, E ₂ = 1.45	190

من نتائج الحسابات السابقة يمكن الحصول على رسم المنحنى التالي (الشكل ١):



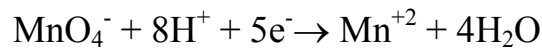
الشكل ١: العلاقة بين حجم Ce^{4+} المضاف و جهد المعايرة

٧. العوامل المؤكسدة وطبيعتها:

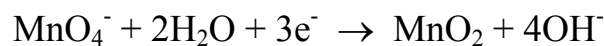
٧-١ برمنجنات البوتاسيوم Potassium permanganate:

برمنجنات البوتاسيوم هو عامل مؤكسد قوي و هو من أكثر العوامل المؤكسدة و المستخدمة في المختبرات لكنه في نفس الوقت لا يعتبر مادة قياسية أولية، و ذلك لأنها تحتوي على 2% من ثاني أكسيد المنجنيز كشوائب كما أنه يتحلل تدريجياً عند التخزين. لذا يجب تعييره Standardization بواسطة حمض الأوكساليك أو الحديد الثنائي Fe^{2+} . و يتم اختزال البرمنجنات إلى مكونات مختلفة حسب وسط التفاعل.

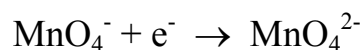
أ. في وسط حمضي:



ب. في وسط متعادل يميل قليلاً للقاعدية:



ج. في وسط قاعدي قوي:

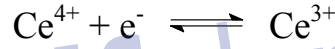


طريقة تحضير محلول برمنجنات البوتاسيوم:

١. توزن الكمية المطلوبة في ساعة زجاجة و يتم نقلها إلى كأس سعة 1500 مل.
٢. يضاف حوالي لتر من الماء ثم يتم التسخين حتى الغليان لفترة نصف ساعة.
٣. يبرد المحلول ثم يرشّح خلال صوف زجاجي أو بوتقة زجاجية ملبدة لإزالة الشوائب (لا يتم ترشيحه خلال ورق الترشيح لأنه يقوم باختزال البرمنجنات).
٤. يجمع الرشيع في وعاء تم غسله مسبقا بمخلوط حمض الكروم.
٥. يحفظ محلول البرمنجنات في مكان بعيد عن ضوء الشمس و الأفضل استخدام زجاجة بنية اللون.
٦. يتم تعيير محلول البرمنجنات للتأكد من مولارته الحقيقية (مادة قياسية ثانوية) باستخدام حمض الأوكساليك أو الحديد الثنائي.

٢.٧ السيريوم الرباعي (IV) Cerium (IV):

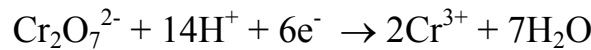
السيريوم الرباعي عامل مؤكسد قوي في وسط حمض الكبريتيك و يتم اختزاله حسب التفاعل التالي:



يمتاز عن البرمنجنات في أنه لا يؤكسد أيون الكلوريد و أن ناتج تفاعله كما في المعادلة أعلاه فقط بصرف النظر عن الرقم الهيدروجيني للمحلول. تطبيقات البرمنجنات و السيريوم متشابهة و بالذات في الوسط الحمضي ، حيث يستخدمان في معايرة U , Ti , Mo, W , V , Fe , H₂O₂ , Sn و حمض الأوكساليك.

٣.٧ بيكرومات البوتاسيوم Potassium dichromate:

قوة أكسدة بيكرومات البوتاسيوم K₂Cr₂O₇ أقل من البرمنجنات و لكنها تعتبر مادة قياسية أولية و تستخدم في وسط حمضي (حمض كبريتيك مخفف أو حمض كلوريد الهيدروجين). و يتم اختزاله حسب التفاعل التالي:

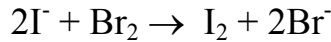


من تطبيقاته الهامة تقدير الحديد في وسط حمض الهيدروكلوريك.

تعتبر برومات البوتاسيوم $KBrO_3$ مادة قياسية أولية و لكنها غالبا ما تستخدم في المعايرات الغير مباشرة و يعتبر مصدراً مهماً للبروم Br_2 حسب التفاعل التالي:



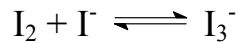
من التطبيقات الهامة لهذه المادة تحليل المواد العضوية التي تتفاعل مع البروم Br_2 ، حيث تضاف كمية زائدة من محلول قياسي من برومات البوتاسيوم لمحلول المادة المراد تحليلها و يضاف أيضا كمية زائدة من بروميد البوتاسيوم KBr ، و بعد تحويل الوسط إلى حمض يُترك المحلول لفترة زمنية حتى تمام تفاعل البروم مع المادة العضوية المراد تحليلها. لتقدير البروم الزائد بعد التفاعل يضاف إلى وسط التفاعل كمية زائدة من يوديد البوتاسيوم KI و يحدث التفاعل التالي:



اليود الناتج يتم تقديره بواسطة ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ حيث يكون تركيز اليود معادلا لتركيز البروم و الذي بدوره يعادل تركيز الحمض العضوي المراد تحليله.

٧-٥ اليود Iodine:

يعتبر اليود مادة أولية و يمكن تنقيته عند الضرورة بواسطة التسامي و لأن اليود شحيح الذوبان فيضاف إليه يوديد البوتاسيوم Potassium iodide, KI مما يساعد على ذوبانه مكونا أيون اليود الثلاثي I_3^- و يمكن استخدام اليود في المعايرات بطريقتين و هما: الطرق المباشرة و الغير مباشرة.

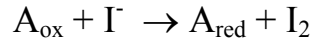


أ. الطرق المباشرة (Iodimetric methods) Direct methods:

لكونه عاملا مؤكسدا ضعيفا فإن تطبيقاته محدودة و من هذه التطبيقات تقدير $As(III)$ ، $Sb(III)$ ، $Sn(II)$ ، H_2S ، SO_3^{2-} و أيضا تقدير الماء في المواد العضوية بواسطة طريقة كارل- فيشر و يتم تطبيقاته المباشرة في وسط متعادل أو حمضي.

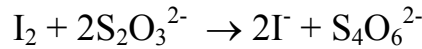
ب. الطرق الغير مباشرة (Iodometric methods) : Indirect methods

في هذه الحالة يضاف زيادة من محلول يوديد البوتاسيوم KI إلى المادة المراد تحليلها في وسط حمضي ، ثم يعاير اليود المتحرر بواسطة محلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم حسب التفاعل التالي:



علما بأن A يمثل المادة المراد تحليلها.

ثم يعاير اليود المتحرر مع ثيوكبريتات الصوديوم كما في التفاعل التالي:



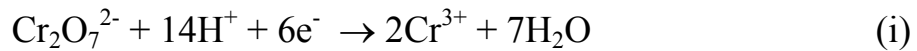
و من تطبيقات هذه الطريقة تقدير تركيز $Cr_2O_7^{2-}$ ، Cl_2 ، Br_2 ، ClO^- ، Cu^{2+} و Cr^{3+} .

مثال على طرق اليود الغير مباشرة:

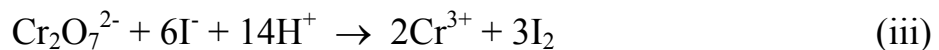
عينة وزنها 0.2 جم بها مادة الكروم Cr^{3+} تمت أكسدتها إلى البيكرومات $Cr_2O_7^{2-}$ ، ثم أضيف إليها كمية زائدة من يوديد البوتاسيوم KI ، اليود المتحرر (لتفاعل اليوديد I^- مع البيكرومات) تمت معايرته مع الثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}$ القياسي تركيزه 0.1 مولار فإن كان حجم الثيوكبريتات عند نقطة التكافؤ يساوي 22.15 مل ، احسب عدد مولات الكروم ثم احسب النسبة المئوية.

الحل:

قبل البدء بالحل لابد من كتابة المعادلات ووزنها لمعرفة عدد المولات المتفاعلة:



بضرب المعادلة (ii) $\times 3$ و جمعها نحصل على المعادلة التالية:



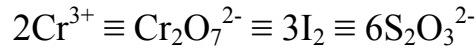
المعادلة رقم (iii) تمثل تفاعل البيكرومات مع يوديد البوتاسيوم KI قبل المعايرة. أما المعادلة التالية فتمثل تفاعل المعايرة:



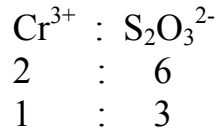
بجمع (iv) و (v) نحصل على:



نسب التفاعل قبل المعايرة و بعدها يكون كما يلي:



و عليه يكون:



لحساب عدد مولات الكروم نحسب أولا عدد مولات $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

$$\text{number of } \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ moles} = \frac{22.15}{1000} \times 0.1$$

$$\text{number of } \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ moles} = 2.215 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

ثانيا نحسب عدد مولات Cr^{3+} .

$$\text{number of } \text{Cr}^{3+} \text{ moles} = \frac{1}{3} \times \text{number of } \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ moles}$$

$$\text{number of } \text{Cr}^{3+} \text{ moles} = \frac{1}{3} \times 2.215 \times 10^{-3}$$

$$\text{number of } \text{Cr}^{3+} \text{ moles} = 7.38 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

نحسب الآن النسبة المئوية للكروم:

$$\text{Cr}^{3+} (\%) = \frac{\text{number of moles} \times \text{atomic weight} \times 100}{\text{sample weight (g)}}$$

$$\text{Cr}^{3+} (\%) = \frac{7.38 \times 10^{-4} \times 52.0 \times 100}{0.2}$$

$$\text{Cr}^{3+} (\%) = 19.19\%$$

٨. العوامل المختزلة وتطبيقاتها Reducing agents and their applications:

يجب ملاحظة أن معظم العوامل المختزلة تتفاعل مع الأكسجين الجوي و تتم أكسدتها، أي أنها غير ثابتة. لذا لا تستخدم في التقدير المباشر للعوامل المؤكسدة بل تستخدم غالباً في طرق التقدير الغير مباشرة و من هذه العوامل:

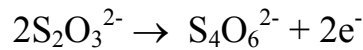
٨-١ محاليل الحديد الثنائي (Iron (II)

يتم تحضيره غالباً من كبريتات الحديد الثنائي الأمونية $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و Fe^{2+} لأن يتأكسد بسهولة بالأكسجين في المحاليل المتعادلة لذا يتم تحضيره في وسط حمضي (0.5 مولار من حمض الكبريتيك) علماً بأن هذا يكون ثابتاً ربما ليوم واحد فقط.

من تطبيقاته الغير مباشرة، تقدير تركيز الكثير من المواد المؤكسدة مثل الكرومات، السيريوم، الألمنيوم و النترات، حيث تضاف كمية زائدة من Fe^{2+} القياسي للمادة المراد تقديرها ثم يتبعها معايرة ما زاد عن التفاعل مع كرومات البوتاسيوم مثلاً و من ثم يتم معرفة تركيز المادة.

٨-٢ ثيوكبريتات البوتاسيوم Potassium thiosulfate:

لا يعتبر ثيوكبريتات البوتاسيوم $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ من المواد القياسية الأولية بسبب (١) وجود ماء التبلور (٢) و لكونه يتحلل ببطء عند تخزينه. و تتم أكسدته إلى $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ بفعل العوامل المؤكسدة:



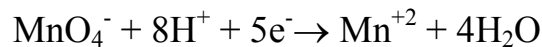
يتم استخدامه في الطرق الغير مباشرة حيث يستخدم في معايرات المواد المؤكسدة التي تتحرر فيها اليود.

٩. أدلة معايرات الأكسدة والاختزال Redox titration indicators:

من الواضح أنه في معايرات الأكسدة والاختزال يمكن تعيين نقطة النهاية للمعايرات عن طريق رسم العلاقة بين الجهد وحجم المحلول كما تم توضيحه من قبل. إلا أنه من الأسهل استخدام الأدلة الكيميائية، وهناك ثلاثة أنواع: الدليل الذاتي، الأدلة النوعية و أدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية.

برمنجنات البوتاسيوم $KMnO_4$ يمتاز بلونه البنفسجي الغامق و الذي يتحول بفعل العوامل المختزلة

مثل Fe^{2+} إلى Mn^{2+} عديم اللون حسب التفاعل التالي:



لذا عند استخدام برمنجنات البوتاسيوم كعامل مؤكسد في معايرات الأكسدة و الاختزال لا

نحتاج إلى دليل خارجي بل نستخدم الخاصية المذكورة أعلاه كدليل ذاتي.

فعند إضافة البرمنجنات (من السحاحة) إلى محلول المادة المختزلة مثل Fe^{2+} (في الدورق) في وسط حمضي

فإن المحلول سيظل عديم اللون و ذلك لتحول MnO_4^- إلى Mn^{2+} حسب التفاعل أعلاه و لكن عند نقطة

النهاية (اختفاء Fe^{2+} و تحويله إلى Fe^{3+}) فإن أول قطرة زائدة من MnO_4^- سوف يحول لون المحلول إلى لون

MnO_4^- البنفسجي دالا على نهاية المعايرة.

٩. ٢ الأدلة النوعية Specific indicators:

يعتبر النشا من أشهر الأمثلة لهذا النوع من الأدلة و الذي يعطي مركباً معقداً ذا لون أسود مزرق

مع اليود. هذا اللون الناتج يعطي دلالة على نهاية التفاعل في المعايرات التي يتحرر أو يختفي فيها اليود عند

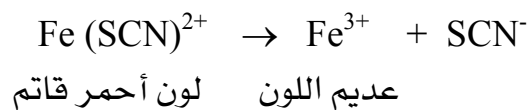
نقطة التكافؤ.

و من الأمثلة الأخرى أيون الثيوسيانات SCN^- . فمثلا في معايرة الحديد الثلاثي Fe^{3+} (في الدورق) مع

محلول التيتانيوم Ti^{3+} (في السحاحة) نشاهد اختفاء لون الدليل الأحمر القاتم المعقد للحديد الثلاثي مع

الدليل $Fe(SCN)^{2-}$ عند نقطة النهاية و ذلك بسبب أن أول قطرة زائدة من Ti^{3+} بعد نقطة التكافؤ تتفاعل

مع Fe^{3+} المرتبط بـ SCN^- لذا يتفكك معقد الدليل مع Fe^{3+} حسب التفاعل التالي:



يجب ملاحظة أن الأدلة النوعية و الدليل الذاتي يعتمدان في عمليهما (تغيير لون الدليل) على طبيعة المادة

المعايرة و المراد تحليلها و لا يعتمدان على جهد محلول المعايرة عند نقطة النهاية.