$$EDTA + Zr(IV) \rightarrow Zr\text{-}EDTA + EDTA \text{ (الكمية الفائضة)}$$

$$Bi^{3+} + EDTA \text{ (الكمية الفائضة)} \rightarrow Bi\text{-}EDTA$$

Remove Watermark Now

ـ لأن نسبة التفاعل ١:١ فيمكن كتابة الآتي:

$$\text{Number of mmoles of } Zr^{4+} = \text{number of mmoles of EDTA (before reaction)} - \text{number of millimoles of } Bi^{3+}$$
$$\text{Number of mmoles of } Zr^{4+} = (\text{vol. of EDTA} \times \text{molarity of EDTA}) - (\text{vol. of } Bi^{3+} \times \text{molarity of } Bi^{3+})$$
$$\text{Number of mmoles of } Zr^{4+} = (10.00 \times 0.0502) - (2.08 \times 0.0540)$$
$$\text{Number of mmoles of } Zr^{4+} = 0.502 - 0.112$$
$$\text{Number of mmoles of } Zr^{4+} = 0.39 \text{ mmoles}$$

ـ التركيز بالملجم:

$$\text{Concentration of } Zr^{4+} (mg) = 0.39 \times 91.22$$
$$\text{Concentration of } Zr^{4+} (mg) = 35.5 \text{ mg}$$

٣.٦ معايرات المخاليط Mixture titration:

إدتا يعتبر عامل غير انتقائي لأنه يكوّن مركبات معقدة مع أعداد كبيرة من أيونات الفلزات ولكي يصبح انتقائيا يمكن اتباع أحد الطرق التالية:

أ. التحكم في الرقم الهيدروجي:

فمثلا خليط يحتوى على Bi ، Pb يمكن معايرتها دون تداخل أحداهما على الآخر وذلك بضبط الرقم الهيدروجيي على pH =2 ويعاير Bi (البزموث) ثم يتم ضبط الرقم الهيدروجيي إلى pH = 5 ويتم معايرة Pb.

ب. استعمال عوامل الحجب و اللاحجب Masking and demasking agents:

يستعمل مثلا عامل الحجب أيون السيانيد Cyanide ion, CN^- حيث أن CN^- يكوّن مركبات ثابتة مع Co, Cu, Hg, Zn, Cd, Ni ولكن لا يحجب (لا يتفاعل) أيونات مثل Pb, Mg.

فإذا كان لدينا خليطا يحتوي على Co, Mg يضاف للخليط CN^- فيتفاعل مع Co (يحجب Co).

$$Co^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Co(CN)_4^{2-}$$

Remove Watermark Now

ثم يعاير Mg بـ إدتا و بعد ذلك يضاف عامل اللاحجب مثل فورم ألدهيد Formaldehyde, HCHO ثم يعاير Co مع محلول إدتا.

$$Co(CN)_4^{2-} + 4H^+ + 4HCHO \rightarrow Co^{2+} + 4HO.CH_2CN$$

pdfelement

Remove Watermark Now

أساسيات الكيمياء التحليلية

التحليل الوزني

pdfelement

الجدارة:

أن يكون الطالب قادرا على وصف الأسس النظرية للتحليل الكمي الوزني و تطبيق الحسابات المتعلقة بهذا النوع من التحليل الكيميائي.

الأهداف:

عندما تكتمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:

١. وصف خطوات التحليل الوزني.
٢. وصف العوامل التي تؤدي إلى ذوبانية الرواسب.
٣. تطبيق قاعدة حاصل الإذابة على المركبات شحيحة الذوبان و حساب الذوبانية.
٤. حساب المعامل الوزني.
٥. حساب وزن المادة المراد تقديرها و نسبتها المئوية في العينة المحللة.

الوقت المتوقع:

٥ ساعات.

متطلبات الجدارة:

معرفة ما سبق دراسته في "جميع الحقائب السابقة".

Remove Watermark Now
pdfelement

التحليل الوزني
Gravimetric Analysis

Remove Watermark Now

١. مقدمة:

طريقة التحليل الوزني هي إحدى الطرق التقليدية للتحليل الكمي ذات دقة و مصداقية عالية والتي تعتمد على ترسيب الأيون المراد تقديره على شكل مادة شحيحة الذوبان. يوزن الراسب بدقة بعد تجفيفه أو حرقه و يحسب وزن الأيون المراد تقديره مستعملا وزن الراسب و صيغته الكيميائية.

يوصف في هذا الفصل الخطوات الخاصة بالتحليل الكمي الوزني بما فيها تحضير العينة بالطريقة الصحيحة لعملية ترسيب المادة المراد تقديرها ، كيفية الحصول على راسب على شكل نقي و قابل للترشيح و عملية الترشيح و التجفيف أو الحرق لتحويل الراسب إلى شكل الصورة الموزونة. كما يراجع الطالب قاعدة حاصل الإذابة و تطبيقاتها للمركبات الشحيحة الذوبان. و أخيرا يتعرف الطالب على العمليات الحسابية لحساب كمية المادة المراد تقديرها مستخدما وزن الراسب و صيغته الكيميائية.

٢. خطوات التحليل الوزني:

يمكن تلخيص خطوات التحليل الوزني كما يلي:

٢ ـ ١ إذابة العينة Sample dissolution:

- تجفف العينة لمدة ساعتين على الأقل عند درجة حرارة 100 ـ 120 درجة مئوية.
- تحسب تغيرات الوزن مثل فقدان الماء أو بعض المكونات المتطايرة.
- تذاب العينة في المذيب المناسب.

٢ ـ ٢ المعالجة الأولية للمحلول:

أثناء هذه الخطوة تختار الظروف المناسبة لعملية الترسيب، مثلا:

١. الرقم الهيدروجيني.
٢. حجم المحلول.
٣. درجة الحرارة التي تقلل من ذوبانية الراسب.
٤. فصل المتدخلات.

٢ ـ ٣ الترسيب Precipitation:

الترسيب هو عزل المكون المطلوب تقديره عن بقية المكونات الموجودة في المحلول و ذلك عن طريق تكوين راسب.

pdfelement

٢ ـ ٤ التجفيف Drying أو الحرق Ignition:

يتم التجفيف عند درجة حرارة 100 ـ 120 درجة مئوية و لكن أثناء هذه العملية يمكن أن تتغير الصيغة الكيميائية لجزء من بعض الرواسب إلى صيغة أخرى و هذا يؤدي إلى تكوين مزيج من صيغتين كيميائيتين غير معروفتين و هذا بدوره يؤدي إلى خطأ في الحسابات.

مثال:

لتقدير الحديد و الألمنيوم يتم ترسيب هذه العناصر على هيئة هيدروكسيد الحديد $Fe(OH)_3$ وهيدروكسيد الألمنيوم $Al(OH)_3$ على التوالي. و تسمى هذه الهيدروكسيدات الصورة المترسبة Precipitated form أي بعبارة أخرى هي صيغة الراسب قبل التجفيف.

أثناء التجفيف يتحول جزء من هذه الهيدروكسيدات إلى أكسيدات الحديد Fe_2O_3 و الألمنيوم Al_2O_3 كما يلي:

$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$$
$$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$$

لتجنب تكوين مزيج من صيغتين كيميائيتين (هيدروكسيدات الحديد و الألمنيوم و أكاسيد الحديد و الألمنيوم في هذه المثال) يتم حرق Ignition هذه الرواسب عند درجة حرارة عالية لكي يتحول الراسب من الصورة المترسبة إلى صورة واحدة ثابتة و تعرف هذه الصيغة بالصورة الموزونة Weighed form. و تمثل Fe_2O_3 و Al_2O_3 الصورة الموزونة في هذا المثال.

٣. صفات الرواسب في طرق التحليل الوزني:

١. يجب أن تكون قابلية ذوبان الراسب قليلة جدا (راسب شحيح الذوبان).
٢. يجب أن تكون بلورات الراسب ذات حجم مناسب، بحيث يمكن ترشيحها و لكن يجب أن لا تكون صغيرة جدا بحيث يمكن أن تمر عبر ثغرات بوتقة الترشيح.
٣. يجب أن يبقى الراسب مستقرا.
٤. يجب أن يكون العامل المرسب المستخدم خاصا إذ يعمل على ترسيب المادة المراد ترسيبها فقط.

pdfelement
Remove Watermark Now

٤. قاعدة حاصل الإذابة Solubility Product Rule:

Remove Watermark Now

قاعدة حاصل الإذابة: إن حاصل ضرب التراكيز المولارية لمحلول إلكتروليت مشبع شحيح الذوبان مرفوع كل منهما إلى أس يساوي عدد أيوناته في صيغته الكيميائية، يكون ثابتا عند درجة حرارة ثابتة.

نفترض أن لدينا محلول إلكتروليت AaBb مشبعا فإنه يحدث إتزان بين الأيونات الموجودة في المادة و تلك الذائبة في المحلول.

$$AaBb \rightleftharpoons aA^{m+} + bB^{n-}$$

عند تطبيق قانون فعل الكتلة (أو الاتزان الكيميائي) نجد أن ثابت الاتزان الكيميائي K يساوي:

$$K = \frac{\left[A^{m+}\right]^a \times \left[B^{n-}\right]^b}{\left[AaBb\right]} \qquad (1)$$

$$\left[A^{m+}\right]^a \times \left[B^{n-}\right]^b = K\left[AaBb\right] \qquad (2)$$

pdfelement

بما أن المادة AaBb شحيحة الذوبان فإن تركيزها يبقى ثابتاً تقريبا. لنفترض أن k يساوي [AaBb]:

المعادلة (2) تصبح:

$$\left[A^{m+}\right]^a \left[B^{n-}\right]^b = kK \qquad (3)$$

بما أن K و k ثابتان نحصل على ثابت جديد Ksp و هو ثابت حاصل الإذابة Solubility product constant:

$$Ksp = \left[A^{m+}\right]^{a} \times \left[B^{n-}\right]^{b} \qquad (4)$$

Remove Watermark Now

مثال: طبق قاعدة حاصل الإذابة على الآتي:

$$Ba(IO_3)_2 \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2IO_3^-$$

بتطبيق قاعدة حاصل الإذابة نجد أن Ksp يساوي:

$$K_{sp} = [Ba^{2+}] \times [IO_3^-]^2$$

تمرين ١: احسب الذوبانية S لمركب كلوريد الفضة AgCl علما بأن ثابت حاصل الإذابة لـ AgCl يساوي:
$Ksp = 1.02 \times 10^{-10}$

الحل: نفترض أن الذوبانية $Cl^- = S$ و $Ag^+ = S$

$$K_{sp} = \left[Ag^+\right] \times \left[Cl^-\right]$$
$$K_{sp} = S \times S$$
$$K_{sp} = S^2$$
$$K_{sp} = 1.02 \times 10^{-10} = S^2$$
$$S = \sqrt{1.02 \times 10^{-10}} = 1.01 \times 10^{-5}\, mol/L$$

٥. العوامل التي تؤدي إلى ذوبانية المواد المترسبة:

٥ ـ ١ درجة الحرارة:

في معظم المواد نجد أن الارتفاع في درجة الحرارة تزيد في ذوبانية الراسب و بالتالي في حاصل الإذابة.

pdfelement

٥ ـ ٢ تأثير الأيون المشترك:

نفترض أننا أضفنا H_2SO_4 إلى $BaSO_4$ في محلوله المشبع.

$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$
$$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^{+} + SO_4^{2-}$$

الأيون المشترك في هذا المثال هو أيون الكبريتات SO_4^{2-} و الذي يتفاعل مع Ba^{2+} ليعطي كبريتات الباريوم غير المتفكك و لهذا يقلل الأيون المشترك من ذوبانية المادة المترسبة (كبريتات الباريوم).

٥ ـ ٣ حجم الجسيمات:

كلما كانت الجسيمات صغيرة الحجم كلما كانت الذوبانية عالية.

٥ ـ ٤ إضافة المواد العضوية المذيبة القابلة للامتزاج:

مثال الإيثانول و الميثانول: تقلل هذه المذيبات من ذوبانية المادة المترسبة الغير عضوية و السبب في ذلك هو أن المذيبات العضوية لها قطبية أقل من قطبية الماء.

٦. حسابات التحليل الوزني:

يمكن إيجاد كمية المادة المجهولة سواء كانت عنصرا أو مركبا أو أيونا عن طريق حساب كمية المادة من وزن الراسب و المعامل الوزني Gravimetric factor.

٦ ـ ١ المعامل الوزني Gravimetric factor:

يحسب المعامل الوزني Gravimetric factor (GF) كما يلي:

$$GF = \frac{\text{MW (or atomic weight) of analyte}}{\text{MW of weighed substance}} \times \frac{a}{b}$$

علما بأن:

MW : الوزن الجزيئي.

analyte : المادة المراد تقديرها.

Weighed substance : المادة الموزونة.

a : عدد مولات المادة المراد تقديرها.

b : عدد مولات المادة الموزونة.

pdfelement
Remove Watermark Now