

١. ترسيب المتداخل أو المكون المطلوب ترسيباً كيمياً بواسطة كاشف كيميائي أو بطريقة

Electrodeposition الترسيب الكهربائي

٢. طرق الفصل الكروماتوجرافية Chromatography مثل التبادل الأيوني Ion Exchange

أو بطرق الاستخلاص Extraction.

٣. الحجب الكيميائي Masking.

٣.٥ القياسات Measurements:

اختيار طريقة التحليل يعتمد على خبرة المحلل الكيميائي و هناك عدة عوامل أخرى تؤثر على اختيار طريقة القياس:

١. السرعة.

٢. الدقة و المصدقية.

٣. سهولة الطريقة.

٤. عدد العينات: فإذا كان عدد العينات المطلوب تحليلها كبيراً فإننا نضطر لاستخدام

طرق آلية Automatic methods.

٣.٦ الحسابات و التقارير و Calculations and reporting data:

بعد الانتهاء من القياسات للمادة المراد تقديرها Analyte ، تحسب نسبة هذه المادة في العينة

ويمكن التعبير عن نسبتها بطريقة مطلقة Absolute method أو بطريقة نسبية Relative method.

تعتبر الطريقة النسبية هي الأكثر استخداماً مثل النسبة المئوية percent أو الجزء في المليون Parts per million.

في حالة استخدام تحاليل مزدوجة (ثلاثة أو أكثر) Replicate analyses يجب توضيح الدقة في

التقرير مثلاً على شكل انحراف معياري Standard deviation مع المعدل Mean. و أهمية الدقة تكمن

في إعطاء نسبة الخطأ في نتائج المحلل و على المحلل أن يُقيّم نتائجه و يقرر هل الخطأ راجع لسبب

عشوائي Random error أو خطأ منتظم Determinate error.

أساسيات الكيمياء التحليلية

التحليل الحجمي



أن يكون الطالب قادرا على وصف الأسس النظرية لكل أنواع معايير التحليل الحجمي (معايير الأحماض والقواعد ، الترسيب ، الأكسدة والاختزال ، المركبات التي تتضمن تكوين مركبات معقدة).

الأهداف:

عندما تكتمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:

١. وصف مبادئ المعايرة و متطلباتها و تقسيم معايير التحليل الحجمي إلى أنواعها.
٢. وصف الأسس النظرية لكل أنواع المعايرات.
٣. تطبيق حسابات المعايرة بالطرق الصحيحة لحساب تركيز المادة المراد تقديرها في كل أنواع المعايرات.
٤. التمييز بين الطرق المباشرة و الغير مباشرة في معايرات اليود و المركبات المعقدة.
٥. تعريف الأدلة الخاصة لكل أنواع المعايرات و وصف ميكانيكية عملها.



الوقت المتوقع:

٥ ساعات.

متطلبات الجدارة:

معرفة ما سبق دراسته في "جميع الحقائق السابقة".

الفصل الأول : مدخل إلى التحليل الحجمي

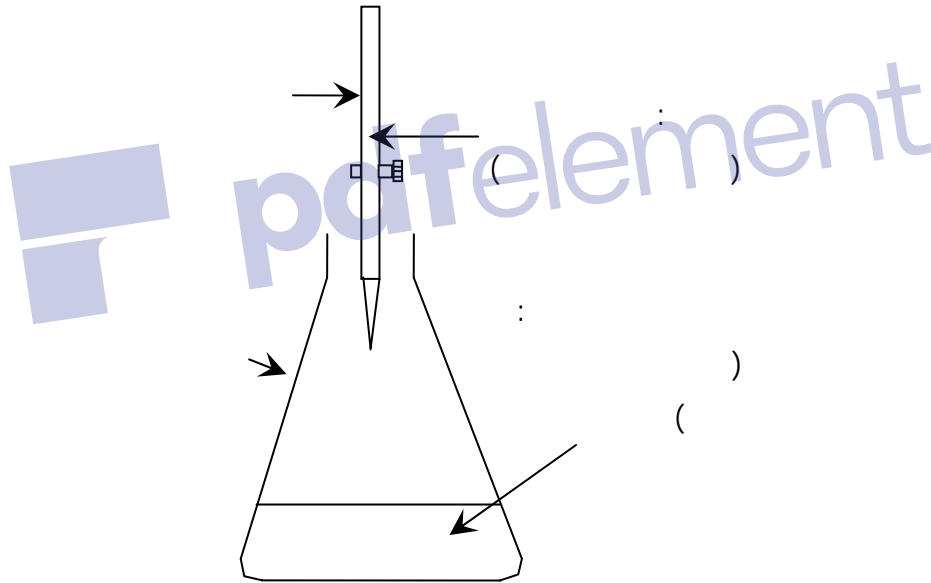
Volumetric Analysis - An Introduction

١. مقدمة :

في هذا النوع من التحاليل تستخدم أحجام المحاليل لمعرفة تركيز أحد المواد الداخلة في التفاعل، أو بصورة أدق: استعمال حجم معين من محلول معلوم التركيز (محلول قياسي و يعرف كذلك بالكاشف) لإيجاد تركيز المادة المراد معايرتها و المجهولة التركيز (الشكل ١). و عليه مطلوب في مثل هذه العمليات:

١. معرفة أحجام المحاليل المتفاعلة بدقة.

٢. معرفة تركيز أحد المواد الداخلة في معادلة التفاعل.



الشكل ١ : طريقة التحليل الحجمي

٢. نقطة النهاية End point ونقطة التكافؤ Equivalence point :

١ - ٢. نقطة النهاية End point :

هي النقطة أو اللحظة التي يظهر عندها تغير مرئي (تغير اللون) في المحلول في دورق المعايرة دليلاً على نهاية التفاعل بين الكاشف و المجهول ويستعمل الدليل لتحديد نقطة النهاية. وهناك عدة طرق منها:

١. تغير أحد ألوان المتفاعلين (دليل ذاتي).

٢. استخدام دليل كيميائي يتغير لونه عند نقطة النهاية.

٣. استخدام جهاز خاص مثل جهاز قياس الرقم الهيدروجيني pH-meter.

٢. ٢. نقطة التكافؤ Equivalence point :

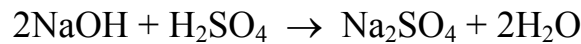
تُعرّف نقطة التكافؤ بأنها اللحظة التي يكون عندها التفاعل كاملاً و اتحادياً Stoichiometric بين الكاشف و المجهول.

مثال ١: في حالة معايرة محلول مجهول التركيز من حمض الهيدروكلوريك بواسطة محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم:



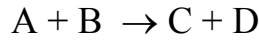
في هذا المثال نقطة التكافؤ تحدث عند استهلاك كل حمض الهيدروكلوريك ، أي بعبارة أخرى كل مولات HCl تكون قد تفاعلت مع نفس عدد المولات من NaOH (لأن نسبة التفاعل 1:1).

مثال ٢: في حالة معايرة محلول مجهول التركيز من حمض الكبريتيك بواسطة محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم:



في هذا المثال نقطة التكافؤ تحدث عند استهلاك كل حمض الكبريتيك ، أي بعبارة أخرى كل مولات H₂SO₄ تكون قد تفاعلت مع عدد مولات من NaOH مقداره ضعف عدد مولات الحمض (لأن نسبة التفاعل هنا هي 2:1).

١. أن يكون التفاعل بين المحلولين بسيطاً ويمكن تمثيله بمعادلة كيميائية موزونة.
٢. يجب أن يكون التفاعل سريعاً.
٣. أن يكون من الممكن الاستدلال على لحظة انتهاء التفاعل (نقطة النهاية).
٤. عدم ظهور تفاعلات جانبية.
٥. يجب أن يكون التفاعل كيمياً بحيث يكون توازن التفاعل متجهاً باتجاه أقصى اليمين:



٤. المحاليل القياسية Standard solutions:

المحلول القياسي هو محلول الكاشف المعلوم التركيز و تحضر المحاليل القياسية من نوعين من المواد:

١. مادة قياسية أولية Primary standard.
٢. مادة قياسية ثانوية Secondary standard.

٤ - ١ المادة القياسية الأولية Primary standard:

٤ - ١ - ١ الشروط الواجب توافرها للمادة القياسية الأولية

١. أن تكون ذات درجة عالية من النقاء.
٢. أن تكون مستقرة غير متأثرة بالهواء الجوي .
٣. أن تكون قادرة على التفاعل كيمياً مع المادة المراد تقديرها.
٤. أن تكون قابلة للذوبان في المذيبات المختلفة.
٥. أن تكون سهلة التجفيف والوزن.
٦. أن تكون ذات وزن جزيئي كبير لتقليل نسبة الخطأ في عملية الوزن.

٤ - ١ - ٢ أمثله للمواد القياسية الأولية:

١. أمثلة لمواد قياسية أولية قاعدية: كربونات الصوديوم Sodium carbonate, Na_2CO_3 و رباعي بورات الصوديوم (البوراكس) Sodium tetraborate, borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.
٢. أمثلة لمواد قياسية أولية حامضية: حامض الأوكساليك Oxalic acid, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ، حامض البنزويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ و فتالات البوتاسيوم الحمضية Potassium acid phthalate, $\text{KH}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$.

في حالة عدم توفر مادة أولية نقية لمركب الكاشف يُلجأ إلى تحضير محلول ذي تركيز تقريبي باستخدام مادة غير أولية لمركب الكاشف (ماده ثانوية) ومن ثم يتم إيجاد التركيز الحقيقي لذلك المحلول عن طريق معايرته بواسطة محلول قياسي أولي و تسمى هذه العملية بالتقييس Standardization. فمثلا NaOH مادة غير أولية لأنها غير نقية لذا لا بد من تحديد التركيز الحقيقي و ذلك بمقايسته بمادة أولية مثل فتالات البوتاسيوم الحمضية وبعد ذلك يمكن استخدام NaOH لمعايرة مواد أخرى مثل H_2SO_4 .

٥. أنواع التفاعلات المستخدمة في التحليل الحجمي:

تنقسم التفاعلات الكيميائية المستخدمة في التحليل الحجمي إلى قسمين رئيسيين: (١) نوع يتضمن التفاعلات التي لا يصاحبها تغير في الحالة التأكسدية للمواد المتفاعلة و إنما تعتمد على اتحاد الأيونات مع بعضها فقط وهذه تشمل تفاعلات التعادل ، الترسيب و التعقيد و (٢) نوع آخر يتضمن تفاعلات الأكسدة و الاختزال و التي يحدث أثنائها تغير في الحالة التأكسدية. وعليه يمكن تقسيم طرق التحليل الحجمي إلى أربعة أقسام:

١. معايرات الأحماض والقواعد Acid-base titrations.

٢. معايرات الترسيب Precipitation titrations.

٣. المعايرات التي تتضمن تكوين مركب معقد Complexometric titrations.

٤. معايرات الأكسدة و الاختزال Oxidation–reduction titrations.

٦. الحسابات:

٦- ١ الحسابات الأساسية:

أ. الوزن الجزيئي Molecular weight

مثال: أحسب الوزن الجزيئي لمركب كربونات الصوديوم Na_2CO_3 . Na = 23, C = 12, O = 16.

$$MW_{Na_2CO_3} = (2 \times 23) + 12 + (3 \times 16)$$

$$MW_{Na_2CO_3} = 106 \text{ g/mol} \quad (١٠٦ \text{ جرام/ مول})$$

$$\frac{\text{وزن المركب}}{\text{الوزن الجزيئي}} = \text{عدد المولات}$$

مثال: أحسب عدد مولات كربونات الصوديوم الموجودة في ٢١٢ جرام من هذا المركب.

$$\text{عدد المولات} = 106/212 = 2 \text{ مول}$$

ج. المولارية

$$\frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم (ل)}} = \text{المولارية}$$

$$\frac{\text{عدد الممولات}}{\text{الحجم (مل)}} = \text{المولارية}$$

مثال: تم ذوبان ٥٣ جرام من كربونات الصوديوم في دورق حجمه ٥ لتر. أحسب التركيز المولاري لهذا المحلول.

أولاً: نحسب عدد مولات كربونات الصوديوم المذابة:

$$\text{عدد المولات} = 106/53 = 0,5 \text{ مول}$$