

محاضرات الكيمياء التحليلية النظرية

pdfelement

أساسيات الكيمياء التحليلية

عمليات التحليل الكيميائي



أن يكون الطالب قادرا على تعريف التحليل الكيميائي و أقسامه، و كذلك وصف عمليات التحليل الكيميائي.

الأهداف:

- عندما تكتمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:
1. تعريف التحليل الكيميائي و تقسيمه إلى أنواعه.
 2. و صف كل خطوة من عمليات التحليل الكمي الكيميائي.

الوقت المتوقع:

5 ساعات.

متطلبات الجدارة:

معرفة ما سبق دراسته في "جميع الحقائق السابقة".



١. مقدمة:

تشمل هذه الوحدة مدخلاً للتحليل الكيميائي يستطيع الطالب من خلالها (١) تعريف التحليل الكيميائي و تفرعاته ، (٢) وصف عمليات التحليل الكمي الكيميائي و تطبيق خطواتها المتعددة في تحليل المادة كميًا و هي: تحديد المشكلة ، أخذ العينة ، تحضير العينة ، فصل المتداخلات ، القياسات والحسابات و محتوى التقارير.

٢. التحليل الكيميائي وأنواعه:

يمكن تقسيم التحليل الكيميائي إلى نوعين أساسيين هما التحليل النوعي و التحليل الكمي.

٢.١ التحليل النوعي Qualitative Analysis:

الغرض من التحليل النوعي Qualitative analysis هو الكشف عن أي مادة (عناصر كيميائية، أملاح بسيطة أو خليط من عدة مواد) في العينة المحللة. و ينقسم هذا النوع من التحليل إلى فرعين رئيسيين:

١. التحليل النوعي للمركبات غير العضوية: في هذا النوع يُكشف عن وجود أو عدم وجود كاتيونات أو أنيونات لأملاح بسيطة أو خليط من الأملاح (مثلاً في سبيكة أو مركب كيميائي). و يعتمد هذا النوع من التحليل على التفاعل الكيميائي و كذلك على اختبارات اللهب.

٢. تحليل المركبات العضوية: هنا يتم الكشف عن الكربون و الهاليدات و الكبريت و النيتروجين ، ... الخ. كما يهدف إلى التعرف على الجزيئات أو المركبات العضوية الموجودة في العينة.

٢.٢ التحليل الكمي Quantitative Analysis:

يختص التحليل الكمي Quantitative analysis بتقدير نسبة المادة المراد تقديرها في العينة ، و ينقسم إلى نوعين: التحليل الكمي الكيميائي Quantitative chemical analysis و التحليل الكمي الآلي Quantitative instrumental analysis.

٢.٢.١ التحليل الكمي الكيميائي :Quantitative Chemical Analysis

يعتمد هذا النوع من التحليل على التفاعل الكيميائي التالي:



حيث Y هي المادة المعلومة التركيز و المسماة بالكاشف Reagent ، X هي المادة المجهولة التركيز والمراد تقديرها ، و P الناتج.

- فإذا تم تقدير تركيز X مستخدما حجم الكاشف (عند نقطة النهاية) و تركيزه و حجم المجهول فنسمي هذا النوع من التحليل بالتحليل الحجمي Volumetric analysis.

- وإذا كانت دالة التحليل هي الوزن أي يتم تقدير نسبة X في الصيغة الموزونة للناتج P ، فإننا نكون في مجال التحليل الوزني Gravimetric.

و يلاحظ أن التحليل الكمي الكيميائي يعتمد على أدوات بسيطة مثل السحاحة و الميزان الحساس و بالتالي لا يعتمد على أجهزة معقدة. و تسمى طرق التحليل الكمي الكيميائي بالطرق التقليدية أو الكلاسيكية.

٢.٢.٢ التحليل الكمي الآلي :Quantitative Instrumental Analysis

يعتمد هذا النوع من التحليل على الصفات الطبيعية Physical Properties للمادة (مثل الامتصاص و الانبعاث) بحيث غالبا ما لا يستخدم أي تفاعل كيميائي. على سبيل المثال: تقدير الرصاص في الماء عن طريق الامتصاص الذري للطيف Atomic Absorption Spectrometry .

أحيانا تستعمل الطرق الطبيعية الكيميائية Physico-chemical Methods ، مثل تقدير الكروم الموجود على شكل Cr^{3+} في كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 و ذلك بأكسدة هذا الأخير إلى أيون الكرومات CrO_4^{2-} .

و بعكس الطرق التقليدية، يعتمد التحليل الكمي الآلي على أجهزة أكثر تعقيدا بهدف تقدير الصفات الطبيعية للمادة المراد تقديرها بدقة و حساسية عالية ، و تظهر قدرة هذه الطرق في تقدير المواد ذات تراكيز صغيرة جدا.

٣. عمليات التحليل الكيميائي:

تحتوي عمليات التحليل الكمي على خطوات و عمليات متعددة يمكن ترتيبها كالاتي:

١. تحديد المشكلة.
٢. أخذ العينة.
٣. تحضير العينة.
٤. فصل المتداخلات.
٥. القياسات.
٦. الحسابات و التقارير.

١.٣ تحديد المشكلة Defining the problem:

عند تحديد المشكلة في التحليل الكمي يجب على المحلل الكيميائي أن يجيب على متطلبات كل خطوة من الخطوات التالية:

١. قبل تصميم عملية التحليل، يجب على المحلل معرفة نوع العينة و المعلومات المطلوبة منه.
٢. طريقة التحليل ستعتمد على المعلومات المطلوبة من المحلل:
 - أ. طريقة أخذ العينة.
 - ب. وزن العينة.
 - ج. دقة طريقة التحليل.
 - د. مصداقية طريقة التحليل.

٣. بعد التعرف على متطلبات التحليل، طريقة التحليل ستعتمد على عدة عوامل:
 - أ. خبرة المحلل.
 - ب. الأجهزة المتوفرة.
 - ج. الدقة و المصداقية المطلوبة.
 - د. الميزانية المتوفرة.
 - هـ. مدة التحليل المتوفرة.

٢.٣ أخذ العينة Sampling:

العينة المطلوبة هي العينة المعبرة التي تمثل تمام التمثيل لنفس مكونات الكمية الكلية Bulk Material. و يكون الحصول على مثل هذه العينة سهلا بالنسبة إلى المواد المتجانسة Homogeneous

كالماء و النفط و الهواء و الدم و تزداد الصعوبة كلما قل التجانس Heterogeneous للكمية الكلية (صخور، تربة...).

و سنتطرق هنا إلى طرق أخذ عينات الماء و التربة.

١.٢.٣ أخذ عينات الماء Water sampling :

نوع العبوة المستخدمة لجمع عينات الماء يختلف حسب طبيعة المادة المراد تقديرها.

- لتقدير المكونات العضوية (مثل الدهون ، الزيوت ، المذيبات ، ...) : تؤخذ العينة في عبوة من الزجاج المقوي (مثل البيريكس Pyrex) تم وضعها في فرن حرق عند درجة 450 درجة مئوية قبل عملية أخذ العينة بـ 24 ساعة.

- لتقدير المكونات غير العضوية تؤخذ العينة في عبوة من البوليمر مثل PTFE polytetrafluoroethylene.

و يجب ترشيح العينة أثناء أو مباشرة بعد أخذها و ذلك لمنع امتصاص العناصر المذابة من قبل المواد المعلقة (أقل من 45 ميكرون) كما يجب حفظ العينة في حالة عدم تحليلها فوراً كما يلي:

- تحفظ العينة عند درجة حرارة 4 درجة مئوية لمنع التبخر أو التحلل البيولوجي Biodegradation. للمكونات المراد تحليلها.

- في حالة تحليل الكاتيونات ، يضاف حمض النيتريك النقي مباشرة بعد عملية الترشيح حتى يصبح الأس الهيدروجيني يساوي (pH = 2) و ذلك لمنع ترسب الكاتيونات على جدران العبوة.

٢.٢.٣ أخذ عينات التربة Soil sampling :

لجمع عينات من التربة تستخدم البريمة حتى عمق المحراث (30 سم تقريباً) و أقل عمق (10 سم) وللعديد من الأغراض يتم جمع عينة مكونه من (1 - 2 كجم) كأقل كمية مطلوبة بحيث تكون كافية لتوفير نصف كيلوجرام كعينة جافة. ويجب حفظ العينات في أكياس من البولي إيثيلين Polyethylene قبل أخذها للمختبر للتجفيف والمعالجة.

٣.٢ تحضير العينة Sample preparation :

١. التجفيف Drying و الوزن Weighing : يتم التجفيف في فرن تجفيف عند درجة 100 إلى 110 درجة مئوية لمدة 1-2 ساعة و مباشرة بعد ذلك تترك العينة لكي تبرد في مجفّف Desiccator. توزن العينة المجففة بدقة مستخدماً ميزاناً حساساً.

في حالة تقدير مكونات غير عضوية في المواد العضوية (عينة عضوية) ، يتم التخلص من المكونات العضوية (غير المرغوب فيها) بطريقتين:
- التجفيف الجاف Dry ashing: هنا تحرق العينة عند درجة حرارة تتراوح بين 400 و 700 درجة مئوية لمدة 24 ساعة.

- التجفيف الرطب Wet ashing: هنا تحرق العينة بتسخينها في أحماض مؤكسدة مثل حمض النيتريك Nitric acid ، حمض الكبريتيك Sulfuric ، حمض البيروكلوريك ، أو خليط من الأحماض.

٣. إذابة العينة Sample dissolution:

- استخدام المذيب المناسب بشكل مباشر: من أهم المذيبات الماء الذي يُذيبُ مركبات غير عضوية كثيرة إلى جانب عدد كبير من المركبات العضوية. فإن لم تذب العينة في الماء و كانت مركبة من مادة عضوية فنجرب المذيبات العضوية مثل الكحولات و الكيتونات. و إذا كانت المواد المكونة للعينة غير عضوية فنستخدم الأحماض المعدنية بشكل انفرادي أو على شكل خليط مثل الماء الملكي Aqua Regia (HCl-HNO₃; 1:3).

- الصهر مع مركبات كيميائية ثم الإذابة في المذيب المناسب: و عند فشل جميع المحاولات الممكنة لإذابة العينة الغير عضوية ، تصهر العينة مع المركب في فرن حرق عند درجات حرارة عالية. إذا كانت المواد الغير عضوية ذات طبيعة قاعدية يستخدم مثلاً بيروكبريتات البوتاسيوم K₂S₂O₅ . أما إذا كانت المواد غير العضوية ذات طبيعة حامضية يستخدم مثلاً كربونات الصوديوم Na₂CO₃ . و في حالة كون المواد الغير عضوية صعبة الذوبان يستعمل مثلاً فوق أكسيد الصوديوم Na₂O₂ . و أخيراً تذوب نواتج عملية الصهر بعد تبريده في محلول مائي أو محلول حمضي مخفف.

٣. ٤ فصل المتداخلات Eliminating interferences:

يشمل المتداخل أي مادة غريبة يمكن أن تمنع التقدير الصحيح للمادة المراد تقديرها. المتداخلات تؤدي إلى خطأ في النتائج فيجب التخلص منها و يمكن تعريف عملية فصل المتداخلات بأنه فصل المكونات التي تتداخل مع المادة المراد تقديرها و تستخدم عدة طرق لفصلها:

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

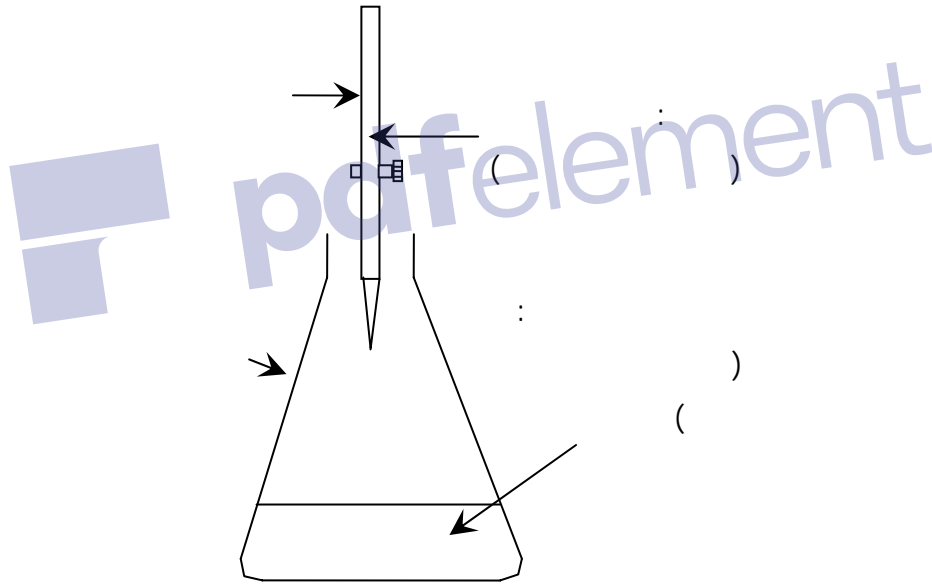
Volumetric Analysis - An Introduction

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

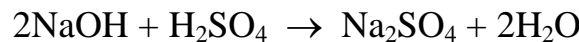
بين الكاشف و المجهول.

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



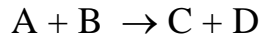
في هذا المثال نقطة التكافؤ تحدث عند استهلاك كل حمض الهيدروكلوريك ، أي بعبارة أخرى كل مولات HCl تكون قد تفاعلت مع نفس عدد المولات من NaOH (لأن نسبة التفاعل 1:1).

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 توفرها 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 كميّاً 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 رئيسين: (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:

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

$$\text{المولارية} = 0,5/5 = 0,1 \text{ مولار}$$

٦- ٢ حسابات المعايرة:

أثناء المعايرة نحصل على حجم أحد المواد الداخلة في تفاعل المعايرة (قراءة السحاحة) و بما أن حجم المادة الأخرى (في الدورق) يكون معلوماً و كذلك تركيز المحلول القياسي ، لذا يمكن إيجاد تركيز المجهول من القانون التالي آخذين في الاعتبار نسب التفاعل (عدد المولات) من المعادلة الموزونة:

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

مثال:

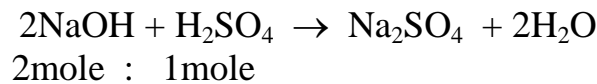
تمت معايرة 10 مل من هيدروكسيد الصوديوم NaOH مع حمض الكبريتيك H₂SO₄ (تركيزه 0.1 مولار) فإذا كان حجم الحامض عند نقطة التكافؤ 9 مل:

١. اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل أعلاه.

٢. احسب مولارية NaOH.

الحل:

١. نكتب المعادلة الكاملة:



٢. نحسب المولارية:

$$\frac{\text{number of mmoles of NaOH}}{\text{number of mmoles of H}_2\text{SO}_4} = \frac{2}{1}$$

$$\frac{M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{2}{1}$$

$$\frac{M_{\text{NaOH}} \times 10}{0.1 \times 9} = \frac{2}{1}$$

$$M_{\text{NaOH}} = \frac{0.1 \times 9 \times 2}{10 \times 1} = 0.18 \text{ M}$$



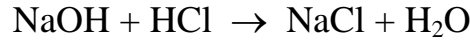
الفصل الثاني: معايرات الأحماض والقواعد (معايرات التعادل)

Acid-Base Titrations (Neutralization Titrations)

Remove Watermark Now

١. مقدمة:

معايرات التعادل و التي تدعى أيضا معايرات الأحماض والقواعد هي تلك المعايرات التي تتضمن اتحاد أيونات الهيدروجين H^+ مع أيونات الهيدروكسيد OH^- لتكوين الماء.



و المعادلة الأيونية المختصرة هي:



يمكن الكشف عن نقطة النهاية في هذا النوع من المعايرات بطريقتين:

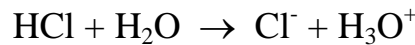
أ. استخدام دليل كيميائي (ميثيل برتقالي، مثلا) حساس للتغير في الرقم الهيدروجيني pH.

ب. عن طريق قياس التغير في الرقم الهيدروجيني باستخدام جهاز مقياس الرقم الهيدروجيني pH-meter.

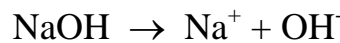
٢. تعريف الأحماض والقواعد:

٢. ١ تعريف أريهينوس Arrhenius definition:

- عُرّف الحمض من قبل أريهينوس Arrhenius بأنه المادة التي إذا ذابت في الماء أعطت أيونات الهيدرونيوم H_3O^+ , Hydronium ion.



- عُرّف القاعدة من قبل أريهينوس Arrhenius بأنها المادة التي إذا ذابت في الماء أعطت أيونات الهيدروكسيد OH^- .



٢. ٢ تعريف برونشتد و لوري Brønsted-Lowry definition:

كما رأى كل من برونشتد و لوري Brønsted and Lowry كل على انفراد تعريف الحمض و القاعدة

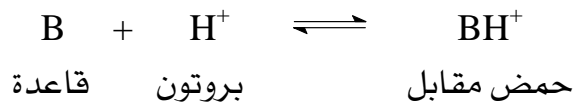
Remove Watermark Now

كالآتي:

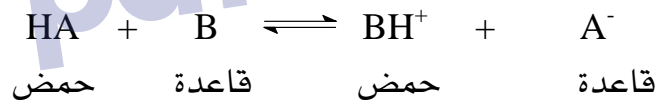
- الحمض هي مادة لديها القدرة على منح بروتونات H^+ .



- القاعدة هي المادة التي تستقبل البروتونات.



ويصبح التفاعل الكلي لقاعدة وحمض كالآتي:



٢. ٣ تعريف لويس Lewis definition:

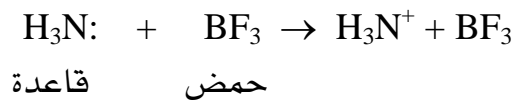
أما التعريف الشامل فهو تعريف لويس Lewis الذي عرّف الحمض و القاعدة كالآتي:

- الحمض هي أي مادة لديها الميل لكسب زوج أو أكثر من الإلكترونات Electron acceptor، و

تسمى هذه المادة بحمض لويس Lewis acid.

- القاعدة هي أي مادة لديها القدرة على إعطاء زوج أو أكثر من الإلكترونات Electron donor و

تسمى هذه المادة بقاعدة لويس Lewis base.



٣. معايرة حامض قوي مع قاعدة قوية:

عند إجراء معايرة حمض مع قاعدة يمكن قياس التغير في الرقم الهيدروجيني pH في محلول المعايرة في فترات وذلك عند إضافة أحجام معينة من الكاشف. و المنحنى الناتج من هذين البعدين يمكن الاستفادة منه لإيجاد نقطة التعادل.

مثال نظري:

احسب الرقم الهيدروجيني لمحلول حمض الهيدروكلوريك HCl حجمه 50 مل و تركيزه 0.1 مولار تمت معايرته بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1 مولار (في السحاحة). و المقادير المضافة من السحاحة هي: 0 ، 20 ، 40 ، 48 ، 50 ، 51 ، 55 ، 60 ، 90 ، 100 مل.

الحل:

أ - حجم NaOH = 0 مل.

تركيز HCl قبل بدء المعايرة = 0.1 مولار.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\log(0.1)$$

$$\text{pH} = -\log(10^{-1})$$

$$\text{pH} = -(-1) = 1$$

ب - عند إضافة 20 مل من NaOH.

- أولاً نحسب عدد مليمولات حمض الهيدروكلوريك المتفاعلة Reacted HCl millimoles علماً بأن نسبة التفاعل بين الحمض و القاعدة هي 1:1.

$$\text{Reacted HCl (millimoles)} = 20 \times 0.1 = 2 \text{ mmoles}$$

- ثانياً نحسب عدد ممولات HCl قبل بدء المعايرة.

Remove Watermark Now

$$\text{no. of HCl mmoles} = 0.1 \times 50 = 5 \text{ mmoles}$$

- لذا عدد ممولات HCl المتبقية (أي غير المتفاعلة) unreacted HCl mmoles:

$$\text{no. of unreacted HCl mmoles} = 5 - 2 = 3 \text{ mmoles}$$

- تركيز HCl بالمولارية يساوي:

$$\text{Molar HCl} = \frac{\text{no. of mmoles}}{\text{volume(ml)}}$$

$$\text{Molar HCl} = \frac{3}{70} = 0.04 \text{ M}$$

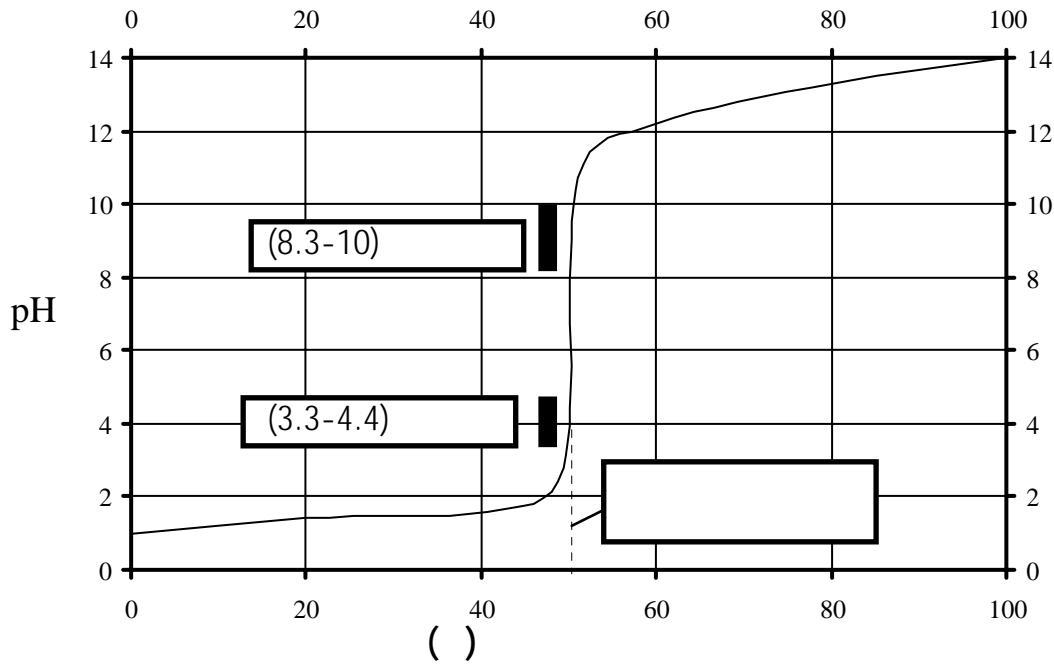
- أخيراً نحسب pH:

$$\text{pH} = -\log(0.043)$$

$$\text{pH} = -(-1.37) = 1.37$$

ملاحظة: بعد نقطة النهاية يصبح المحلول قاعدي و يحسب الرقم الهيدروجيني كالآتي: $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

و هكذا و بحسابات مماثلة يمكن الحصول على قيم الرقم الهيدروجيني pH لكل أحجام المحاليل المضافة من NaOH و الحصول على المنحنى التالي (الشكل ١):



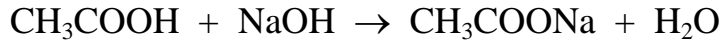
الشكل ١: منحنى معايرة حمض قوي HCl مع قاعدة قوية NaOH

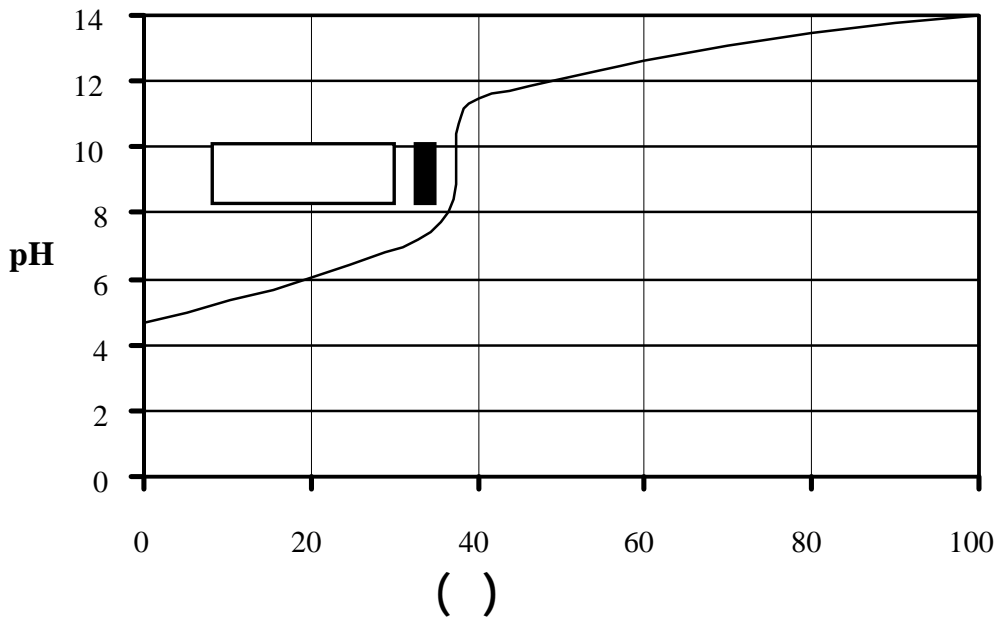
نلاحظ أن ارتفاع الرقم الهيدروجيني ببطء في بداية المعايرة ثم يرتفع فجأة بسرعة عند قرب نقطة التكافؤ Equivalence point أي النقطة التي يستهلك عندها كل حمض الهيدروكلوريك. في هذه المعايرة يمكن استعمال معظم أدلة الأحماض والقواعد للكشف عن نقطة النهاية لأن قيمة الرقم الهيدروجيني عند التعادل تتراوح ما بين 3.3 إلى 10.7. مثال للأدلة التي يمكن استخدامها: الفينولفثالين Phenolphthalein و الميثيل البرتقالي Methyl Orange.

كما نلاحظ أنه عند نقطة التكافؤ يكون وسط المعايرة متعادل بسبب تواجد كلوريد الصوديوم وحده.

٤. معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية:

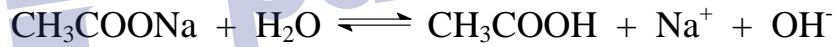
مثال: معايرة حمض الخليك بواسطة كاشف هيدروكسيد الصوديوم (الشكل ٢).





الشكل ٢: منحنى معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية

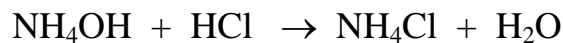
تظهر نقطة التكافؤ عندما يتحول الحمض الضعيف (حمض الخليك) إلى ملح خلات الصوديوم CH_3COONa الذي يذوب في الماء كما يلي:

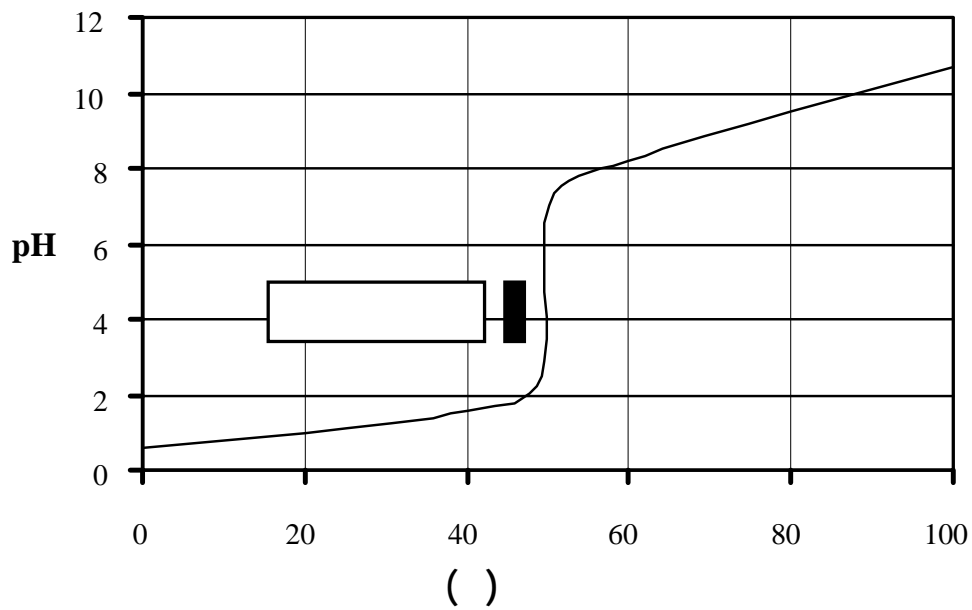


و من هذه المعادلة نستنتج أن نقطة التكافؤ ستقع في الجزء القاعدي كما يظهر من المنحنى فإن التغيير في الرقم الهيدروجيني يمتد من 7.7 إلى 10.7 (محلول قاعدي) و نلاحظ كذلك أن دليل الفينولفثالين هو الدليل المناسب بينما لا يصلح المثيل البرتقالي لأنه خارج عن مدى المنحنى.

٥. معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة:

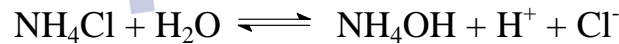
مثال: معايرة هيدروكسيد الأمونيوم بواسطة حمض الهيدروكلوريك (الشكل ٣).





الشكل ٣: منحنى معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة

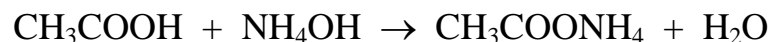
يظهر واضحاً من المنحنى أن نقطة التكافؤ تقع في الجزء الحمضي و ذلك لتكون ملح كلوريد الأمونيوم NH_4Cl الذي يتفكك في الماء كما يلي و ينتج عن ذلك ارتفاع في تركيز H^+ كما هو موضح في المعادلة الآتية:

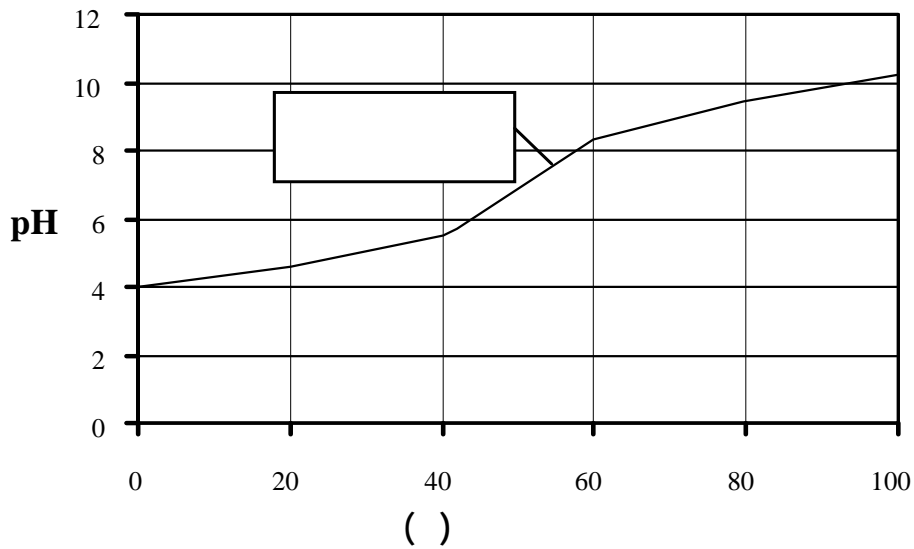


في هذه الحالة نلاحظ أن دليل المثيل البرتقالي هو الدليل المناسب و لا يمكن استخدام دليل الفينولفثالين لأنه خارج مدى المنحنى.

٦. معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة:

مثال: معايرة حمض الخليك CH_3COOH بواسطة هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH (الشكل ٤).





الشكل ٤ : منحنى معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة

هنا نلاحظ أن مدى التغير في الرقم الهيدروجيني ضيق حيث لا يمكن استخدام الأدلة البسيطة وعادة ما يستخدم خليط من الأدلة مثل الأزرق المتعادل Neutral blue مع أزرق الميثيلين Methylene blue.

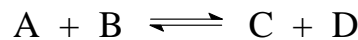
٧. أدلة معايرات الأحماض والقواعد:

يمكن تعريف أدلة الأحماض والقواعد بأنها حوامض أو قواعد ضعيفة و أنها تغير ألوانها ضمن مدى محدد من الأرقام الهيدروجينية و ذلك عند إضافة حامض أو قاعدة. لفهم كيفية عمل أدلة الأحماض و القواعد يجب مراجعة قانون الاتزان الكيميائي.

٧.١ قانون الاتزان الكيميائي Chemical equilibrium law:

قانون الاتزان الكيميائي: إن سرعة التفاعل الكيميائي تتناسب تناسبا طرديا مع حاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة و عند الاتزان الكيميائي تكون سرعة التفاعل الأمامي و التفاعل العكسي متساويتين عند درجة حرارة ثابتة.

نفترض أن لدينا التفاعل العكسي التالي:



حيث أن: A و B هي المواد المتفاعلة (للتفاعل الأمامي) و C و D هي النواتج (المواد المتفاعلة في

التفاعل العكسي).

Remove Watermark Now

من قانون الاتزان الكيميائي يمكن كتابة الآتي:

$$v_1 = k_1 \times [A] \times [B]$$

$$v_2 = k_2 \times [C] \times [D]$$

حيث أن k_1 و k_2 هي ثوابت الاتزان للتفاعل الطردي و التفاعل العكسي على التوالي و الأقواس

المربعة تعبر عن التركيز المولاري للمواد المتفاعلة.

حسب القانون عند الاتزان الكيميائي $v_1 = v_2$:

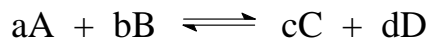
$$k_1 \times [A] \times [B] = k_2 \times [C] \times [D]$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

بما أن k_1 و k_2 ثابتان فنتحصل على ثابت جديد K و الذي يسمى بثابت الاتزان الكيميائي

.Chemical equilibrium constant

و إذا كان التفاعل العكسي على الشكل العام التالي:



حيث أن a ، b ، c و d تعبر عن عدد المولات المتفاعلة.

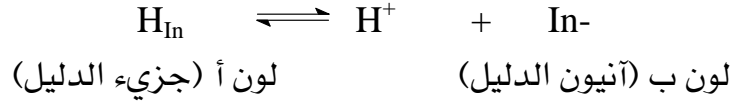
و عليه يمكن التعبير على الاتزان الكيميائي في هذا المثال كالآتي:

$$K = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

ملاحظة: يمكن التأثير على الاتزان الكيميائي بواسطة عوامل خارجية و التي تؤثر على الاتزان بتغيير في اتجاه التفاعل حتى يُسترجع الاتزان من جديد. حسب مبدأ لي شاتليه Le Chatelier العوامل التي تؤثر على الاتزان الكيميائي هي: الحرارة ، الضغط و التركيز.

٢.٧ تفسير عمل أدلة التعادل:

تتأين هذه الأدلة بمقدار معين في الماء ، مثال دليل حمضي:



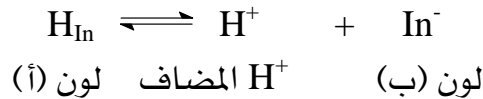
وكأي حامض ضعيف يمكن كتابة ثابت الاتزان كالآتي:

$$K_{\text{In}} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{In}^-]}{[\text{H}_{\text{In}}]}$$

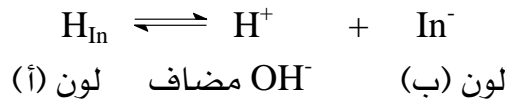
هذا الاتزان يتأثر بأقل الكميات من أيونات H^+ و OH^- .

مثال:

- عند إضافة كميات قليلة من الحمض H^+ يرتفع تركيز H^+ . لذا يندفع التفاعل نحو اليسار فيقل تركيز In^- وكذلك اللون الخاص به وعليه يكون اللون السائد هو اللون (أ).

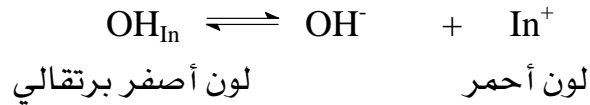


- عند إضافة OH^- يتفاعل هذا الأخير مع H^+ لذا يندفع التفاعل نحو اليمين فيقل تركيز H_{In} وكذلك اللون الخاص به وعليه يكون اللون السائد هو اللون (ب).



مثال: وضع كيف يصبح لون محلول ما عندما يضاف إليه دليل الميثيل البرتقالي في وسط قاعدي وفي وسط حامضي ، علما بأن دليل الميثيل البرتقالي قاعدة ضعيفة.

المثيل البرتقالي دليل قاعدي يتفكك كما يلي:



- عند إضافة المثيل البرتقالي إلى وسط حامضي: يتفاعل H^+ مع OH^- ليعطي الماء و يندفع التفاعل إلى اليمين فيقل تركيز الدليل غير المتفكك OH_{In} و لذا يقل لونه ، و يزداد تركيز In^+ وبالتالي يزداد لونه و لهذا يصبح لون المحلول أحمر.

- عند إضافة المثيل البرتقالي إلى وسط قاعدي: يرتفع تركيز أيونات OH^- التي تتحد مع In^+ و يندفع التفاعل إلى اليسار و يزداد تركيز الدليل غير المتفكك OH_{In} و كذلك لونه و لهذا يصبح لون المحلول أصفر برتقالياً.

٣.٧ - أهم الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل:

يوضح الجدول ١ أمثلة لأهم الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل.

الجدول (١): أهم الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل

اللون في وسط قاعدي	اللون في وسط حمض	مدى الدليل	الدليل
أصفر	أحمر	2.9 – 4.0	الميثيل الأصفر Methyl yellow
أصفر برتقالي	أحمر	3.1 – 4.4	الميثيل البرتقالي Methyl orange
أحمر	أصفر	6.8 – 8.4	الفينول الأحمر Phenol red
أحمر وردي	عديم اللون	8.3 – 10.0	الفينولفتالين Phenolphthalein
أحمر	أصفر	7.2 – 8.8	كريسول أحمر Cresol red

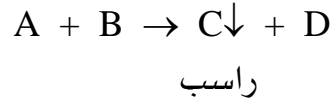
الفصل الثالث: معايرات الترسيب

Precipitation Titrations

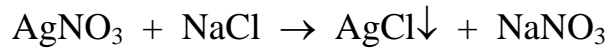
Remove Watermark Now

١. مقدمة:

في هذا النوع من المعايرات يكون أحد نواتج التفاعل شحيح الذوبان في الماء مكونا راسبا ويرمز لهذا الناتج عادة بسهم متجه إلى الأسفل ↓. يمثل A في المثال العام التالي الكاشف ، B المادة المراد تقديرها و C الراسب.



فمثلا عند معايرة محلول الكلوريد بمحلول قياسي من نترات الفضة $AgNO_3$ Silver nitrate, يتكون راسب من كلوريد الفضة $AgCl$ Silver chloride:



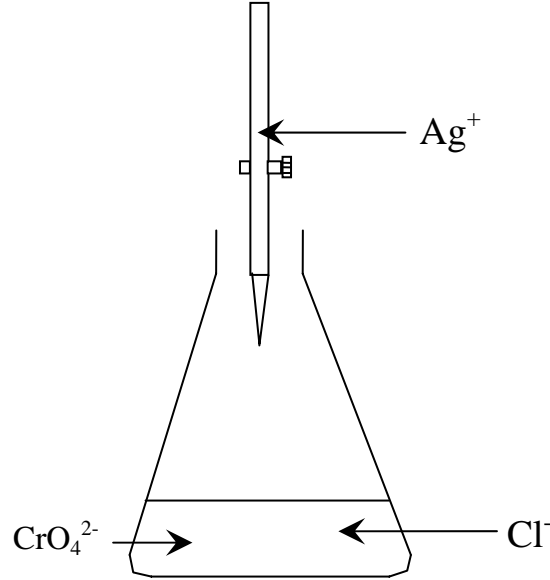
طالما أن كلوريد الفضة يترسب فإنه يخرج من التفاعل لذلك يسرع اتجاه التفاعل لليمين إلى أن يتم ترسيب الفضة في شكل كلوريد.

٢. المعايرات التي تتضمن الفضة:

يوجد ثلاث طرق للمعايرة يستعمل فيها أيونات الفضة. هذه الطرق هي: طريقة موهر Mohr's method ، طريقة فولهارد Volhard's method و طريقة فاجان Fajan's method.

٢ - ١. طريقة موهر Mohr's method:

يستخدم في هذه الطريقة دليل أيون الكرومات CrO_4^{2-} Chromate ion و الذي يتفاعل مع الفضة (المضاف من السحاحة) عند نقطة التكافؤ و يكون راسباً أحمر مع أول قطرة زائدة من الفضة. و تصلح هذه الطريقة لمعايرة أيونات الكلوريد و البروميدي بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة (الشكل ١).



الشكل ١: طريقة موهر Mohr's method.

. قبل نقطة التكافؤ، فإن أي إضافة من نترات الفضة (في السحاحة) على محلول الكلوريد مثلا (في الدورق) يؤدي إلى ترسيب كلوريد الفضة ذات اللون الأبيض. و يترسب كلوريد الفضة أولا بسبب أن حاصل إذابته أقل من حاصل إذابة كرومات الفضة.

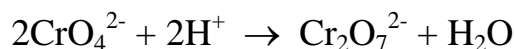


. عند نقطة التكافؤ، أي بعد ترسيب كل أيونات الكلوريد من المحلول فإن أول قطرة زائدة من أيونات الفضة سوف ترسب أيونات الكرومات (الدليل) على هيئة كرومات الفضة (راسب أحمر) و التي تدل على نقطة النهاية علما بأن المعادلة رقم (1) تمثل تفاعل المعايرة و المعادلة رقم (2) تمثل تفاعل الدليل.

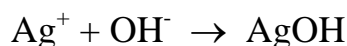


يجب إنجاز هذه الطريقة في رقم هيدروجيني $pH = 7-8$ وذلك للأسباب التالية:

أ. إذا كان المحلول حمضيا يحدث التفاعل الجانبي التالي حيث يتحول الدليل إلى مادة أخرى وهي البيكرومات مما يؤدي إلى نقصان في كمية الدليل.



ب. إذا كان المحلول قاعديا نجد أن أيونات الفضة تترسب على هيئة هيدروكسيد الفضة وهذا بالطبع يؤثر على أداء المحلول المعاير ويعطي نتائج سلبية. ويمكن إضافة كربونات الكالسيوم للحفاظ على الرقم الهيدروجيني.

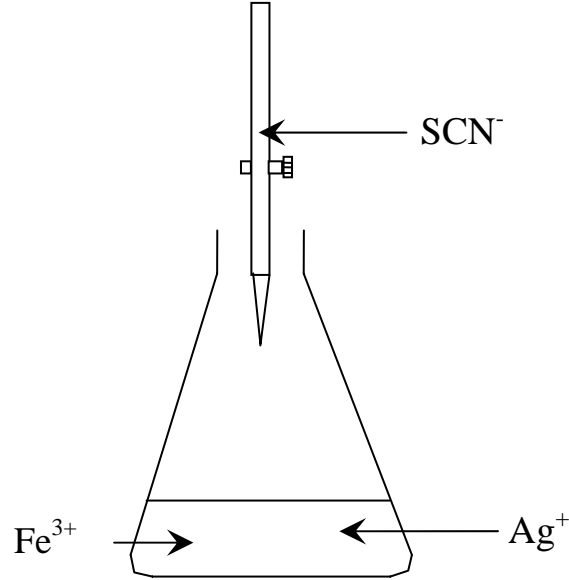


٢.٢ طريقة فولهارد Volhard's method:

يستخدم في هذه الطريقة دليل الحديد الثلاثي Fe^{3+} للكشف عن نقطة النهاية والذي يتفاعل مع أيونات الثيوسيانات Thiocyanate ion, SCN^- (المضاف من السحاحة) وعند نهاية المعايرة يتكون راسب أحمر قاتم مع أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات. تجرى معايرات فولهارد في وسط حامضي لمنع ترسب الحديد على شكل هيدروكسيد.

١.٢.٢ الطريقة المباشرة:

في هذه الطريقة يستخدم أيون الثيوسيانات القياسي لتقدير الفضة (الشكل ٢).

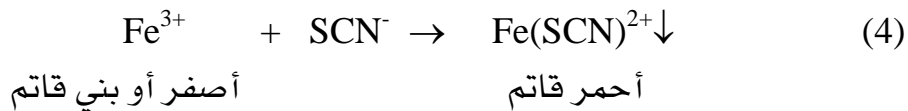


الشكل ٢: طريقة فولهارد المباشرة لتقدير الفضة بواسطة محلول قياسي من الثيوسيانات.

أ. قبل نقطة التكافؤ ، فإن أي إضافة من أيون الثيوسيانات (في السحاحة) يتفاعل مع أيونات الفضة Ag^+ و يتكون راسب أبيض من ثيوسيانات الفضة.

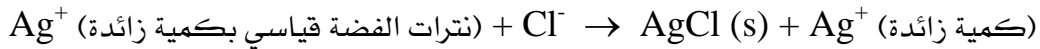


ب. عند نقطة التكافؤ ، أي بعد ترسيب كل أيونات Ag^+ في المحلول فإن أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات سوف تتفاعل مع أيونات Fe^{3+} (الدليل) حسب التفاعل التالي:



علما بأن المعادلة رقم (3) تمثل تفاعل المعايرة و المعادلة رقم (٤) تمثل تفاعل الدليل.

تستخدم هذه الطريقة لتقدير الهاليدات Halides مثل الكلوريد Cl^- , Chloride، البروميديد Br^- , Bromide، وكذلك الثيوسيانات SCN^- , Thiocyanate. في هذه الطريقة تضاف كمية معلومة من نترات الفضة القياسي لمحلول العينة المراد تحليلها (Cl^- مثلا). و يكون حجم نترات الفضة المضاف أكبر مما نحتاجه لترسيب المادة المراد تقديرها (أي كمية زائدة).



و هذا التفاعل يمثل التفاعل الأول في المعايرة..

الكمية الزائدة من التفاعل أعلاه تعابير بمعايرة خلفية Back titration من أيون الثيوسيانات القياسي.

- تفاعل المعايرة الخلفية:



عند نقطة التكافؤ فإن أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات سوف تتفاعل مع أيون الحديد

الثلاثي (الدليل) حسب التفاعل التالي:



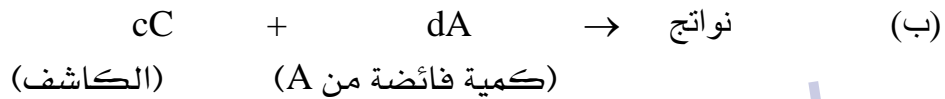
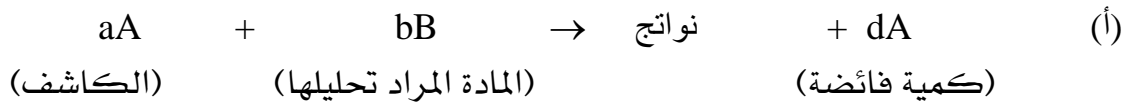
- ملاحظة: يجب ترشيح و إبعاد راسب كلوريد الفضة من تفاعل المعايرة الأولى قبل إجراء المعايرة الخلفية

و يمكن معرفة حسابات المعايرة الخلفية من المثال التالي:

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:

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

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

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

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:

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

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

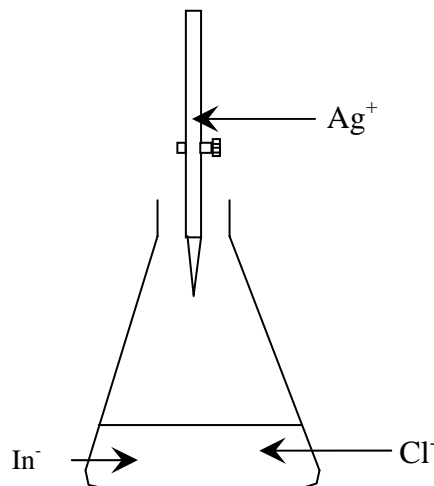
النسبة المئوية للكلوريد:

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

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

٣.٢ طريقة فاجان Fajan's method:

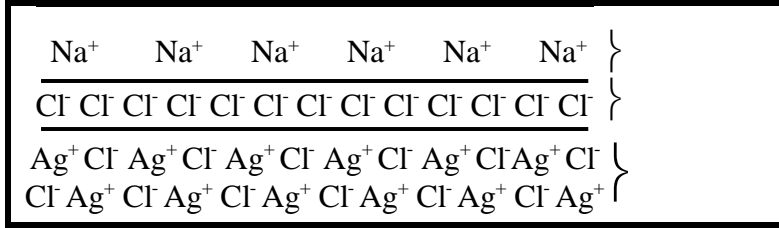
الدليل المستخدم هنا (دليل الفلوريسين) Fluorescein indicator من الأدلة التي تمتز على سطح الراسب عند نقطة التكافؤ ولا يحدث له تفاعل مع المحلول المعاير كما في حالة أدلة طريقة موهر و فولهارد (الشكل ٣).



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

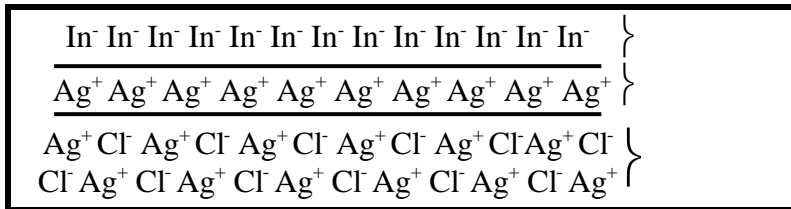
- يضاف محلول نترات الفضة القياسي من السحاحة على محلول الكلوريد مثلا في دورق المعايرة الذي يحتوي أيضا على آنيون الدليل In^- .

- 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 تغيير 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:

١ - ٢ الأكسدة Oxidation:

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

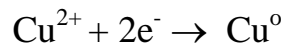
مثال:



٢ - ٢ الاختزال Reduction:

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

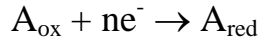
مثال:



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.

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

$$2x - 14 = -2$$

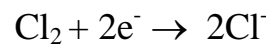
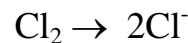
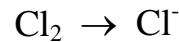
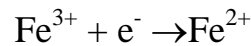
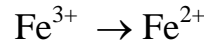
$$2x = -2 + 14$$

$$2x = +12$$

$$x = +6$$

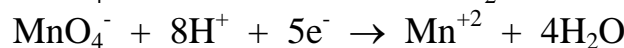
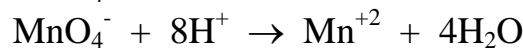
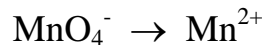
٥. المعادلات النصفية Half-equations:

٥. ١ أمثلة لمعادلات نصفية:

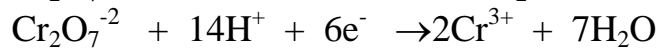
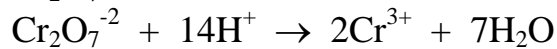
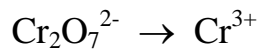


٥. ٢ في وسط حمضي:

- أيون البرمنجنات (MnO_4^-) Permanganate ion:



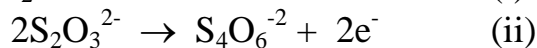
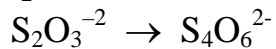
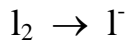
- أيون البيكرومات ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$): Dichromate ion



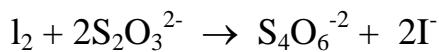
Remove Watermark Now

٥ - ٣ استخدام المعادلات النصفية للحصول على معادلة كاملة:

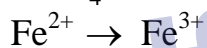
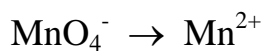
مثال ١: اكتب المعادلة الكاملة فيما يلي:



بجمع (i) و (ii) نتحصل على:



مثال ٢: اكتب المعادلة الكاملة فيما يلي:



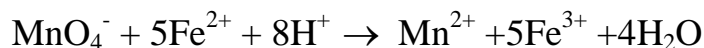
الحل:



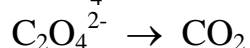
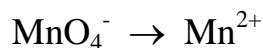
بضرب (ii) في ٥ نتحصل على الآتي:



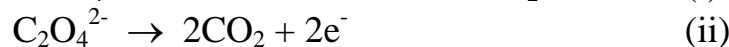
و بجمع (i) و (iii) نتحصل على الآتي:



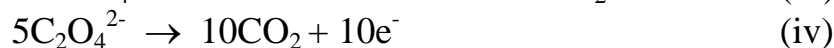
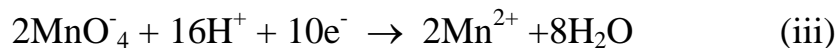
مثال ٣: اكتب المعادلة الكاملة فيما يلي:



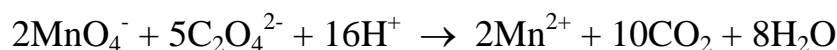
الحل:



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



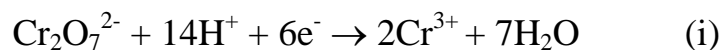
بجمع (iii) و (iv) نتحصل على:



مثال ٤: اكتب التفاعل الكامل فيما يلي:



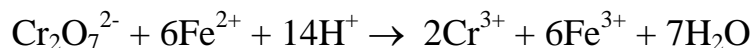
الحل:



بضرب (ii) في ٦ نتحصل على:



بجمع (i) و (iii) نتحصل على:



٦. منحنيات معايرات الأكسدة والاختزال:

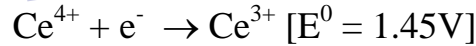
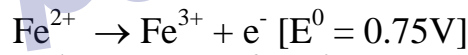
نأخذ مثلا معايرة 100 مل من Fe^{2+} تركيزه ٠,١ مولار مع Ce^{4+} تركيزه ٠,١ مولار. أحجام السيريوم المضافة هي: ١٠، ٥٠، ٩٠، ٩٩، ٩٩,٩٩، ١٠٠,١، ١٠١، ١١٠، ١٩٠ (مل). لمناقشة ورسم هذا النوع من المنحنيات لأبد من الرجوع لمعادلة نيرنست Nernst equation.

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

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

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 (96485 C (coulombs)، T = درجة الحرارة المطلقة (298)، \ln = اللوغاريتم الطبيعي = $\log_{2.303}$ ، n = عدد الإلكترونات.

في هذا المثال:



في هذا المثال لدينا نظامين:

١. النظام $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$

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

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

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:

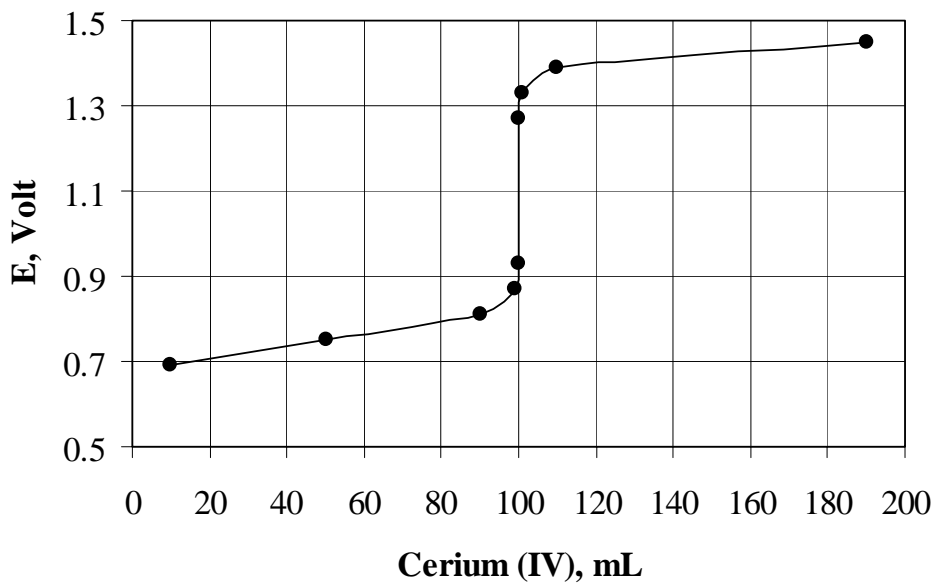
$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}] \text{ و } [Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$$

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

- عند إضافة Ce^{4+} من السحاحة بعد نقطة النهاية يرتفع $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$.

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):



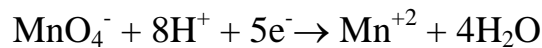
الشكل ١: العلاقة بين حجم Ce^{4+} المضاف و جهد المعايرة

٧. العوامل المؤكسدة وطبيعتها:

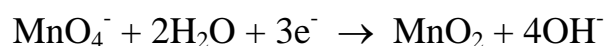
٧.١ برمنجنات البوتاسيوم Potassium permanganate:

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.

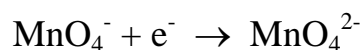
أ. في وسط حمضي:



ب. في وسط متعادل يميل قليلاً للقاعدية:



ج. في وسط قاعدي قوي:

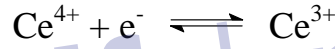


طريقة تحضير محلول برمنجنات البوتاسيوم:

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:

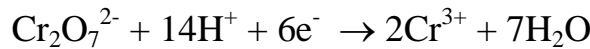
السيريوم الرباعي عامل مؤكسد قوي في وسط حمض الكبريتيك و يتم اختزاله حسب التفاعل التالي:



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:

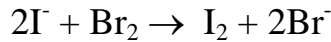


من تطبيقاته الهامة تقدير الحديد في وسط حمض الهيدروكلوريك.

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:



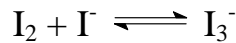
من التطبيقات الهامة لهذه المادة تحليل المواد العضوية التي تتفاعل مع البروم Br_2 ، حيث تضاف كمية زائدة من محلول قياسي من برومات البوتاسيوم لمحلول المادة المراد تحليلها و يضاف أيضا كمية زائدة من بروميد البوتاسيوم KBr ، و بعد تحويل الوسط إلى حمض يُترك المحلول لفترة زمنية حتى تمام تفاعل البروم مع المادة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

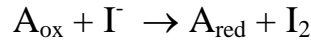


أ. الطرق المباشرة (Iodimetric methods) Direct methods:

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. ويتم تطبيقاته المباشرة في وسط متعادل أو حمضي.

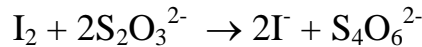
ب. الطرق الغير مباشرة (Iodometric methods) : Indirect methods

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:



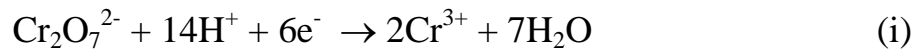
و من تطبيقات هذه الطريقة تقدير تركيز $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ، Cl_2 ، Br_2 ، ClO^- ، Cu^{2+} و Cr^{3+} .

مثال على طرق اليود الغير مباشرة:

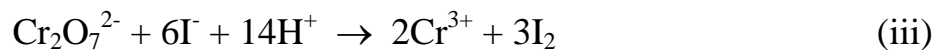
عينة وزنها 0.2 جم بها مادة الكروم Cr^{3+} تمت أكسدتها إلى البيكرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ، ثم أضيف إليها كمية زائدة من يوديد البوتاسيوم KI ، اليود المتحرر (لتفاعل اليوديد I^- مع البيكرومات) تمت معايرته مع الثيوكبريتات $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ القياسي تركيزه 0.1 مولار فإن كان حجم الثيوكبريتات عند نقطة التكافؤ يساوي 22.15 مل ، احسب عدد مولات الكروم ثم احسب النسبة المئوية.

الحل:

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



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



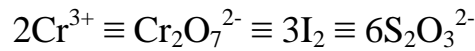
المعادلة رقم (iii) تمثل تفاعل البيكرومات مع يوديد البوتاسيوم KI قبل المعايرة. أما المعادلة التالية فتمثل تفاعل المعايرة:



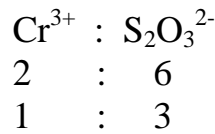
بجمع (iv) و (v) نحصل على:



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:

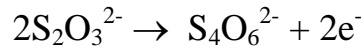
٨-١ محاليل الحديد الثنائي (Iron (II):

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 لأن Fe^{2+} 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:



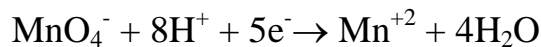
يتم استخدامه في الطرق الغير مباشرة حيث يستخدم في معايرات المواد المؤكسدة التي تتحرر فيها اليود.

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

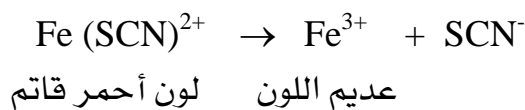
نقطة التكافؤ.

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 $\text{Fe}(\text{SCN})^{2-}$ 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:

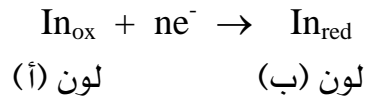


يجب ملاحظة أن الأدلة النوعية و الدليل الذاتي يعتمدان في عمليهما (تغيير لون الدليل) على طبيعة المادة

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

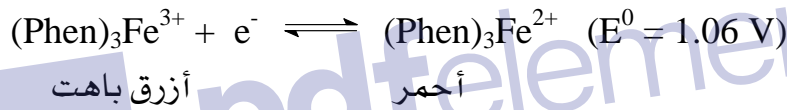
٩-٣ أدلة الأكسدة والاختزال الحقيقية : True oxidation-reduction indicators

هذه مواد يتغير لونها من خلال أكسدتها أو اختزالها ، أي أن لون هذه الأدلة يعتمد على جهد محلول المعايرة ، علما بأن لون شكلها المؤكسد يختلف عن لون شكلها المختزل.



من أهم أنواع هذه الأدلة ، دليل معقد 10,1 فنانثرولين الحديد (II) و يسمى اختصارا بـ فروين و يعطى الرمز $(\text{Phen})_3\text{Fe}^{2+}$.

هذا الدليل يتحول من شكله المؤكسد إلى شكله المختزل في جهد قدره 1.06 V و يتغير لونه من أزرق إلى أحمر.



و لغرض اختيار أدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية لابد من توفر شرطين و هما (١) معرفة جهد قطب الدليل القياسي و (٢) معرفة جهد تفاعل المعايرة E. فمثلا في معايرة الحديد الثنائي Fe^{2+} مع السيريوم الرباعي Ce^{4+} نجد أن جهد الخلية (المعايرة) عند نقطة التكافؤ يساوي 1.10 V ، و من الجدول التالي نجد أن الدليل المناسب لهذه المعايرة هو دليل معقد 10,1 فنانثرولين الحديد (II) (فروين).

الجدول (١) : أمثلة لأدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية

$E^0\text{In}$	لون الشكل المختزل	لون الشكل المؤكسد	اسم الدليل
+1.1V	أحمر	أزرق	معقد ١٠,١ فنانثرولين الحديد II
+0.85V	عديم اللون	أحمر بنفسجي	حامض ثنائي فينيل أمين
+0.28V	عديم اللون	أزرق	المثيلين الأزرق

الفصل الخامس: المعايرات التي تتضمن تكوين مركب معقد

Complexometric Titrations

Remove Watermark Now

١. مقدمة:

معظم أيونات الفلزات قادرة على التفاعل مع مواد معينة تسمى بالعوامل المعقدة Complexing agents لتكوّن مركبات مُعقّدة تناسقية و تتضمن هذه التفاعلات إحلال واحد أو أكثر لجزيئات مذيب منسق مع الفلز بمجموعات أخرى تسمى بالمُعقّدات (L) Ligands.



المُعقّد L يكون إما جزيئاً متعادلاً أو أيوناً ويكون هنالك إحلالات متبادلة حتى يتكون المركب المُعقّد ML_n .

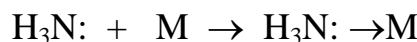
يستفاد من المعايرات التي تتضمن تكوّن مركب معقد في تقدير عدد كبير من الفلزات و يتم ذلك بعد عملية انتقائية إما بواسطة التحكم في الرقم الهيدروجيني أو استخدام عامل حجب الذي يتفاعل مع الفلز المتداخل. و من أهم العوامل المعقدة المستخدمة في هذا النوع من المعايرات العامل المُعقّد إدتا و يصف هذا الفصل أنواع المعقدات ، تأثير الرقم الهيدروجيني على معايرات إدتا EDTA ، أنواع الأدلة و كذلك أنواع معايرات إدتا.

٢. أنواع المُعقّدات:

عدد كبير من الفلزات تُكوّن مركبات معقدة في المحاليل مع مواد قابلة لمنح زوج واحد أو أكثر من الإلكترونات. يسمى الفلز المستقبل لأزواج الإلكترونات بحمض لويس Lewis acid ، و المادة المانحة لأزواج الإلكترونات بقاعدة لويس Lewis base و التي تسمى أيضا بالمُعقّدات Ligands.

٢.١ المُعقّدات أحادية السن Unidentate ligands:

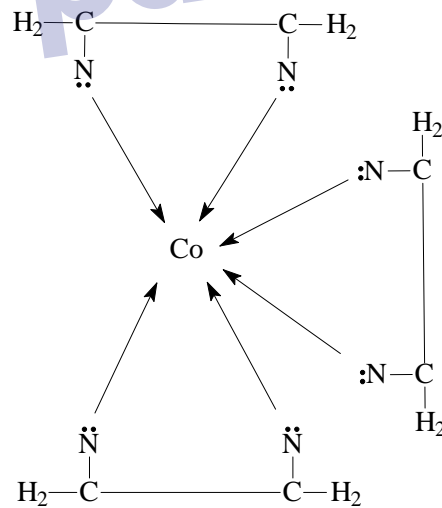
المُعقّدات التي تحتوي على مجموعة واحدة فقط قادرة على منح زوج من الإلكترونات تسمى بالمعقدات أحادية السن مثال ذلك H_2O و NH_3 : و ترتبط بالأيون الفلزي بواسطة رابطة تناسقية واحدة فقط.



المُعقدات التي تحتوي على مجموعتين مانحتين للإلكترونات تسمى بالمعقدات ثنائية السن. مثال ذلك إيثيلين ثنائي أمين Ethylenediamine (الشكل ١) و الذي يرتبط بالأيون الفلزي بواسطة رابطتين تناسقيتين (الشكل ٢). تسمى عملية تكوين حلقة حول أيون الفلز بالكلابية Chelation و تسمى العوامل القابلة على منح زوجين أو أكثر من الإلكترونات بالعوامل الكلابية Chelating agents.

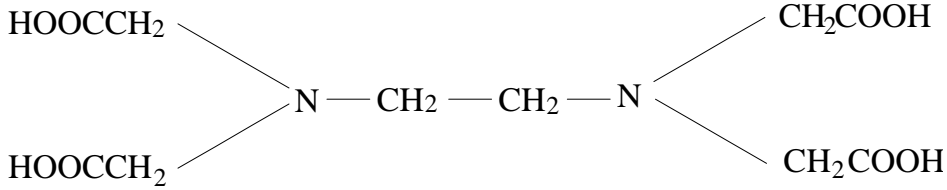


الشكل ١: التركيب الكيميائي لإيثيلين ثنائي أمين Ethylenediamine.



الشكل ٢: طريقة ارتباط إيثيلين ثنائي أمين بفلز الكوبالت بواسطة رابطة تناسقية

هناك أمثلة لمعقدات ثلاثية ورباعية وخماسية والسن ولكن أهم المعقدات هي سداسية السن ومثال ذلك إثيلين ثنائي أمين رباعي حمض الخليك Ethylenediamine tetraacetic acid ويُختصر إلى إيتا EDTA (الشكل ٣).

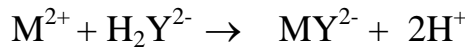


الشكل ٣: التركيب الكيميائي للعامل المعقد إيتا

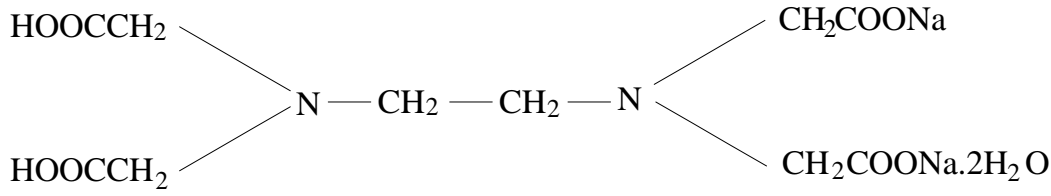
يكون إيتا ستة روابط تناسقية Coordination covalent bonds مع الأيون الفلزي عن طريق الأربع مجموعات الكربوكسيلية Carboxyl group, COOH وذرتي النيتروجين.

٤. المعايير التي يستخدم فيها إيتا:

١. يعتبر EDTA حمضاً عضوياً ضعيفاً و هو من أهم عوامل التعقيد المستخدمة في المعايير التي تتضمن تكوين معقد وذلك لأنه يكون معقدات كلابية مع عدد كبير من الفلزات باستثناء الفلزات القاعدية.
٢. بما أن EDTA سداسي الأسنان فإنه دائماً يتفاعل مع أيونات الفلزات بنسبة ١:١.



٣. الحمض الحر H_4Y عديم الذوبان في الماء و لكن ملحه الصوديومي الثنائي $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (الشكل ٤) يذوب في الماء و لذلك فهو الأكثر استعمالاً في تحضير محاليل EDTA القياسية.

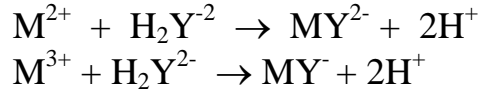


الشكل ٤: التركيب الكيميائي لمُح إدتا الصوديومي الشائي $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$

٤. تأثير الرقم الهيدروجين على معايرات EDTA:

يلاحظ أنه أثناء معايرة أيونات الفلزات مع محلول قياسي من الملح الصوديومي الشائي لـ EDTA

تتحرر أيونات الهيدروجين:



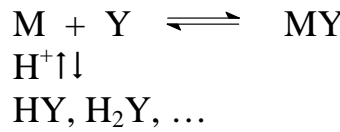
لهذا فإنه لا بد من إضافة محلول منظم لمنع تغير الرقم الهيدروجيني أثناء المعايرة حيث يُثبت الرقم الهيدروجيني عند الرقم المناسب و ذلك حسب نوع الأيون الفلزي المعيار لأن ثبات المركبات المعقدة لـ إدتا يعتمد على (١) نوع الأيون الفلزي و (٢) الرقم الهيدروجيني pH. و يوضح الجدول (١) ثبات معقدات إدتا K_{MY} مع بعض أيونات الفلزات.

الجدول (١): أمثلة لثبات معقدات إدتا K_{MY} مع بعض أيونات الفلزات

K_{MY}	أيون الفلز	K_{MY}	أيون الفلز	K_{MY}	أيون الفلز
5.0×10^{10}	Ca^{2+}	4.2×10^{18}	Ni^{2+}	1.0×10^{23}	Bi^{3+}
4.9×10^8	Mg^{2+}	3.2×10^{16}	Zn^{2+}	1.3×10^{25}	Fe^{3+}

إن وجود أيونات الهيدروجين بكثرة في المحلول تضعف قوة المركب المعقد MY أي تقلل من ثباته

عن طريق تفاعل الهيدروجين مع الأنيون Y الذي يقل تركيزه في المحلول نتيجة ذلك.



أي أن أيونات الهيدروجين تنافس أيونات الفلز على الارتباط بأيون Y ومن هذا نستنتج الآتي:

- الوسط القاعدي يناسب معايرة بعض الأيونات الفلزية مثل الكالسيوم و المغنيسيوم، التي تكون مركبات معقدة ضعيفة مع إدتا حيث أنه في هذا الوسط لا توجد منافسة من أيونات الهيدروجين.
- وسط متوسط الحمضية يناسب معايرة الخارصين والنيكل حيث أن أيونات الهيدروجين في هذه الحالة لن تؤثر كثيرا بسبب قوة المعقد.
- الأوساط الأكثر حموضوية يناسب معايرة Fe^{3+} ، Bi^{3+} حيث أن الهيدروجين لا تؤثر على هذه الأيونات.

لهذا نجد أن معايرات إدتا كلها تعتمد على استعمال المحاليل المنظمة Buffer solutions لجعلها انتقائية.

٥. أدلة معايرات المركبات المعقدة:

الأدلة الشائعة الاستعمال في معايرات EDTA هي الأدلة الفلزية، وهي عبارة عن أصباغ أو مواد عضوية ملونة تتفاعل مع بعض أيون الفلزات لتعطي مركبات معقدة ذات لون يختلف عن لون الدليل نفسه.

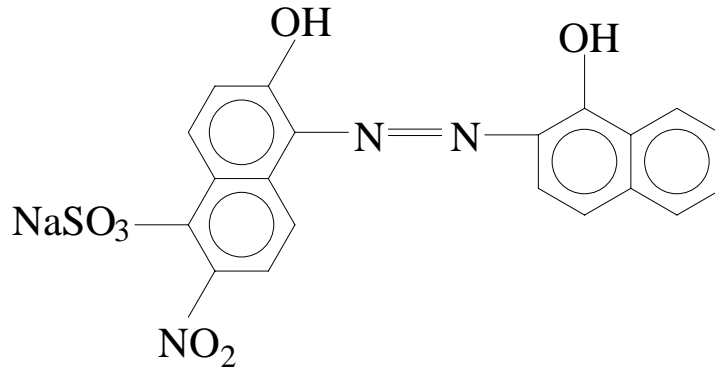
١ - ٥ خصائص أدلة معايرات المركبات المعقدة:

- مركبات صبغية قابلة للذوبان في الماء.
- مركبات لها المقدرة لتكوين مركبات معقدة مع أيون الفلز.
- المركب المعقد المتكوّن بين الدليل والفلز يختلف لونه عن لون الدليل الحر.
- ثابت المركب المعقد (إدتا - الفلز) أعلى بكثير عن ثابت المركب المعقد (الدليل - الفلز).
- ٢ - ٥ أمثلة الأدلة المستخدمة:

أ. إريوكروم بلاكتي Eriochrome black T:

- يسمى هذا الدليل مختصرا بـ Erio-T (الشكل ٥).
- رمزه الكيميائي NaH_2D .
- ويمكن تمثيل اتزان هذا الدليل كالآتي:





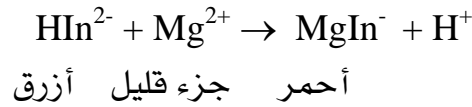
الشكل ٥: التركيب الكيميائي لدليل إريوكروم بلاكتي Eriochrome black T

ب . طريقة عمل دليل Erio-T:

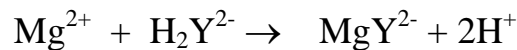
لنأخذ مثلاً معايرة Mg^{2+} مع EDTA باستخدام Erio-T في $pH = 10$ (الشكل ٦):

١. قبل بدء المعايرة وعند إضافة Erio-T إلى الدورق سوف يتلون المحلول باللون الأحمر بسبب التفاعل

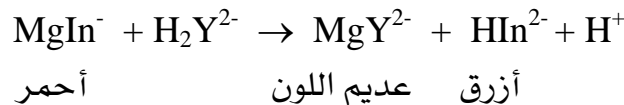
التالي:



أثناء المعايرة يتفاعل إدتا المضاف من السحاحة مع Mg^{2+} (الغير متفاعل مع Erio-T).

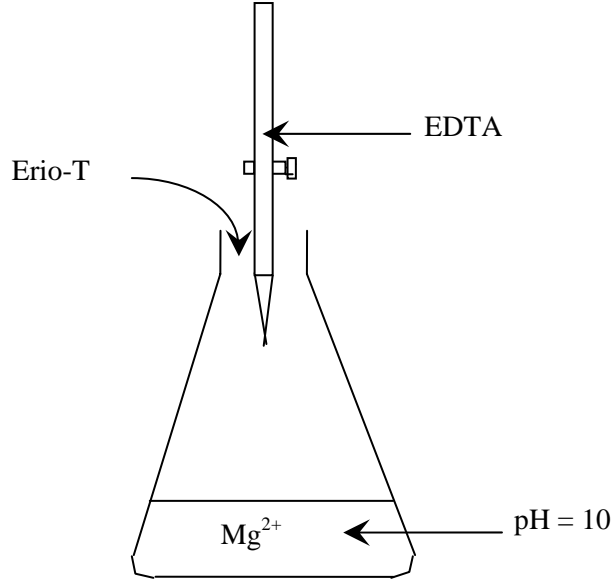


عند نقطة التكافؤ سوف يتفاعل إدتا ذو ثابت الاتزان الأعلى مع المركب $MgIn^{-}$.



تحول اللون من الأحمر إلى الأزرق يعني انتهاء المعايرة.

Remove Watermark Now

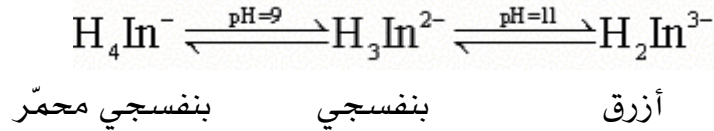


الشكل ٦: معايرة Mg^{2+} مع EDTA باستخدام Erio-T في $pH = 10$.

pdfelement

ج. دليل الميروكسيد Murexide indicator:

دليل الميروكسيد عبارة عن ملح أمونيوم الحمض البريبوريك Ammonium salt of purpuric acid ولونه يعتمد على الرقم الهيدروجيني هكذا:



هذا الدليل يعطي معقدا ذا لون وردي محمر مع الكالسيوم بينما لا يعطي أي لون مع المغنيسيوم لذلك فإنه يناسب تحديد تركيز الكالسيوم في خليط يحتوي على المغنيسيوم. وهناك أدلة أخرى مثل كالمقايت Calmagite و كالسيكروم Calcichrome.

في هذه الطريقة يتم أولاً تثبيت الرقم الهيدروجيني للمحلول الذي يحتوي على أيون الفلز عند الرقم المطلوب وذلك باستخدام محلول منظم معين و بعد ذلك يعاير هذا المحلول مباشرة بواسطة محلول قياسي من EDTA في وجود الدليل المناسب. و الأيونات التي يمكن معايرتها بهذا الطريقة هي أيونات الفلزات التي (١) يوجد لها دليل مناسب و (٢) تتفاعل مع EDTA بسرعة.

٦. ٢ المعايرة الخلفية Back titration:

كثير من أيونات الفلزات لا يمكن معايرتها بالطريقة المباشرة لعدة أسباب منها:

١. قد تترسب هذه الأيونات عند الرقم الهيدروجيني المطلوب للمعايرة على هيئة هيدروكسيدات.
٢. قد تترسب مع بعض الأنيونات تحت هذه الظروف.
٣. تتفاعلها مع EDTA يكون بطيئاً كما في حالة الألومنيوم.
٤. عدم توفر دليل مناسب للفلز.

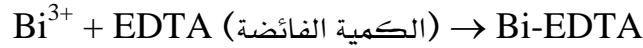
في تلك الحالات يضاف إلى محلول الأيون كمية زائدة من EDTA ثم يُنَبِّت الرقم الهيدروجيني وبعد ذلك تعاير الكمية الزائدة من EDTA في وجود الدليل Erio-T.

مثال للمعايرات الخلفية:

الزركونيوم Zr^{4+} يتفاعل مع إدا ببطء لذا يتم تقديره بواسطة إدا بالمعايرة الخلفية.
 مثال: تمت إضافة 10 مل من محلول إدا القياسي (0.0502 مولار) إلى محلول يحتوي على الزركونيوم Zr^{4+} بعد تمام التفاعل تمت معايرة الكمية الزائدة من إدا بمعايرة خلفية باستخدام البزموت القياسي (تركيزه 0.0540 مولار) فإذا كان حجم البزموت عند نقطة التكافؤ يساوي 2.08 مل احسب عدد ملمولات millimoles الزركونيوم ، ثم احسب تركيزه بالملجم.

الحل:

. معادلة التفاعل قبل المعايرة الخلفية:



- لأن نسبة التفاعل ١:١ فيمكن كتابة الآتي:

$$\text{Number of mmoles of Zr}^{4+} = \text{number of mmoles of EDTA (before reaction)} - \text{number of millimoles of Bi}^{3+}$$

$$\text{Number of mmoles of Zr}^{4+} = (\text{vol. of EDTA} \times \text{molarity of EDTA}) - (\text{vol. of Bi}^{3+} \times \text{molarity of Bi}^{3+})$$

$$\text{Number of mmoles of Zr}^{4+} = (10.00 \times 0.0502) - (2.08 \times 0.0540)$$

$$\text{Number of mmoles of Zr}^{4+} = 0.502 - 0.112$$

$$\text{Number of mmoles of Zr}^{4+} = 0.39 \text{ mmoles}$$

- التركيز بالملجم:

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

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

٦-٣ معايرات المخاليط Mixture titration:

إدنا 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 أحدهما على الآخر وذلك بضبط

الرقم الهيدروجي على pH = 2 ويعاير Bi (البزموث) ثم يتم ضبط الرقم الهيدروجي إلى pH = 5 ويتم

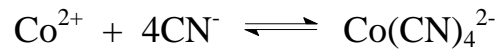
معايرة Pb.

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 خليطاً يحتوي على Co, Mg يضاف للخليط CN⁻ فيتفاعل مع Co (يحبب Co).



Remove Watermark Now

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



أساسيات الكيمياء التحليلية

التحليل الوزني

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 الحقائق السابقة".



التحليل الوزني

Gravimetric Analysis

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 - ١ إذابة العينة Sample dissolution:

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

٢ - 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 - ٣ الترسيب Precipitation:

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

يتم التجفيف عند درجة حرارة 100 - 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 $Fe(OH)_3$ و هيدروكسيد 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:



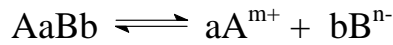
لتجنب تكوين مزيج من صيغتين كيميائيتين (هيدروكسيدات الحديد و الألمنيوم و أكاسيد الحديد و الألمنيوم في هذه المثال) يتم حرق Ignition هذه الرواسب عند درجة حرارة عالية لكي يتحول الراسب من الصورة المترسبة إلى صورة واحدة ثابتة و تعرف هذه الصيغة بالصورة الموزونة Weighed form. و تمثل Fe_2O_3 و Al_2O_3 الصورة 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 المرسل المستخدم خاصا إذ يعمل على ترسيب المادة المراد ترسيبها فقط.

٤. قاعدة حاصل الإذابة Solubility Product Rule:

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.



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

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

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

بما أن المادة $AaBb$ شحيحة الذوبان فإن تركيزها يبقى ثابتاً تقريبا. لنفترض أن k يساوي

$[AaBb]$:

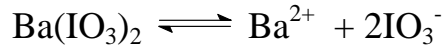
المعادلة (2) تصبح:

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

بما أن K و k ثابتان نحصل على ثابت جديد K_{sp} و هو ثابت حاصل الإذابة Solubility product constant:

$$K_{sp} = [A^{m+}]^a \times [B^{n-}]^b \quad (4)$$

مثال: طبق قاعدة حاصل الإذابة على الآتي:



بتطبيق قاعدة حاصل الإذابة نجد أن K_{sp} 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:

$$K_{sp} = 1.02 \times 10^{-10}$$

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

$$K_{sp} = [Ag^+] \times [Cl^-]$$

$$K_{sp} = S \times S$$

$$K_{sp} = S^2$$

$$K_{sp} = 1.02 \times 10^{-10} = S^2$$

$$S = \sqrt{1.02 \times 10^{-10}} = 1.01 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

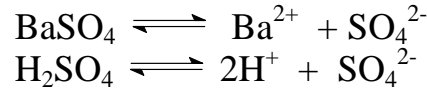
٥. العوامل التي تؤدي إلى ذوبانية المواد المترسبة:

٥ - ١ درجة الحرارة:

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

٢.٥ تأثير الأيون المشترك:

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



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).

٣.٥ حجم الجسيمات:

كلما كانت الجسيمات صغيرة الحجم كلما كانت الذوبانية عالية.

٤.٥ 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.

٦.١ المعامل الوزني Gravimetric factor:

يحسب المعامل الوزني Gravimetric factor (GF) كما يلي:

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

علما بأن:

MW : الوزن الجزيئي.

analyte : المادة المراد تقديرها.

Weighed substance : المادة الموزونة.

a : عدد مولات المادة المراد تقديرها.

b : عدد مولات المادة الموزونة.

الجدول (١): أمثلة عن كيفية حساب المعامل الوزني

المادة المراد تقديرها	المادة الموزونة	المعامل الوزني
Cl^-	$AgCl$	$\frac{Cl^-}{AgCl}$
Fe^{3+}	Fe_2O_3	$\frac{2 \times Fe}{Fe_2O_3}$
HgO	$Hg_5(IO_6)_2$	$\frac{5 \times HgO}{Hg_5(IO_6)_2}$

٢.٦ تقدير كمية المادة المراد تقديرها:

تحسب كمية المادة المراد تقديرها كالآتي:

$$\text{Weight of analyzed substance (g)} = GF \times \text{weight of precipitate (g)}$$

٣.٦ طريقة حساب النسبة المئوية للمادة المراد تقديرها:

تحسب النسبة المئوية للمادة المراد تقديرها كالآتي:

$$\text{Weight \% of analyzed substance} = \frac{GF \times \text{weight of precipitate (g)}}{\text{weight of sample (g)}} \times 100$$

تمرين: احسب وزن أيون الكلوريد في 0.204 جرام من راسب كلوريد الفضة ($AgCl$) علما بأن الوزن الجزيئي لـ $AgCl$ يساوي 143.3 و الوزن الذري لـ Cl يساوي 35.5 و وزن العينة يساوي 0.5 جرام ثم احسب النسبة المئوية للكلوريد في العينة.

$$GF = \frac{35.5}{143.3}$$

$$GF = 0.2478$$

$$\text{Weight of Cl}^- = 0.2478 \times 0.204$$

$$\text{Weight of Cl}^- = 0.05 \text{ g}$$

$$\text{Cl}^- (\%) = \frac{0.2478 \times 0.204}{0.5} \times 100 = 10.11\%$$

أساسيات الكيمياء التحليلية

مبادئ التحليل النوعي النظرية



أن يكون الطالب قادرا على وصف الأسس النظرية للتحليل النوعي.

الأهداف:

عندما تكتمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:
وصف طرق تكوين الرواسب لكاتيونات المجموعات الأولى إلى الخامسة.
وصف كيفية إذابة الرواسب.

الوقت المتوقع:

٦ ساعات.

متطلبات الجدارة:

١. معرفة ما سبق دراسته في "جميع الحقائق السابقة".
٢. مراجعة قاعدة حاصل الإذابة.
٣. مراجعة قانون الاتزان الكيميائي.



١. مقدمة:

إن الضرورة تستدعي إلى التعرف على المواد الكيميائية في مجالات متعددة كالزراعة والصناعة والصحة والبيئة. و فرع الكيمياء المتخصص في التعرف على مكونات المواد هو التحليل النوعي الذي يهتم بالمبادئ النظرية والخطوات العملية وجميع التقنيات التي تستخدم للتعرف على مكونات المادة عناصر كانت أو مركبات نقية بسيطة أو خليط.

إن العمليات التي تُتبع في التحاليل النوعية قد تكون سهلة نسبياً مثل التعرف على الأيونات غير العضوية الشائعة، وقد تكون في منتهى التعقيد مثل التحليل النوعي الدقيق للسبائك والمعادن والخامات والمنتجات الصناعية والطبيعية وغيرها من المخاليط المعقدة. و يستخدم الدارس للتحاليل الكيميائية النوعية، بصورة أساسية، حاسة البصر للاستدلال على حدوث التفاعلات الكيميائية و ذلك بمشاهدة تكوين الرواسب في محاليل الاختبار أو تغير ألوانها أو تصاعد الغازات الملونة أو عديمة اللون منها. وقد تستخدم حاسة الشم ولكن بحذر شديد للتعرف على هذه الغازات المتصاعدة.

الهدف الأساسي من هذه الوحدة هو تعريف الطالب بالأسس النظرية للتحليل النوعي.

٢. قاعدة حاصل الإذابة Solubility product rule:

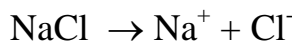
راجع "قاعدة حاصل الإذابة" (الوحدة الثالثة).

٣. تأثير الأيون المشترك Common ion effect:

نفترض أن لدينا مركب كلوريد الفضة AgCl في اتزان كيميائي مع أيوناته (في ماء مقطر):



أضيف لهذا المحلول ملح كلوريد الصوديوم NaCl.



بسبب إضافة كلوريد الصوديوم، يزداد تركيز الكلوريد في التفاعل العكسي (1) الذي يندفع من اليمين إلى اليسار مسببا بذلك زيادة تركيز كلوريد الفضة غير المتفكك. الأيون Cl^- في هذا المثال يسمى بالأيون المشترك.

مثال:

احسب الذوبانية S لمركب يوديد الرصاص PbI_2 بعد إذابته في محلول نترات الرصاص $Pb(NO_3)_2$ تركيزه 0.1 مولار. $K_{sp}(PbI_2) = 1.4 \times 10^{-8}$.

الحل:

التراكيز قبل إضافة يوديد الرصاص	التراكيز المضافة من يوديد الرصاص	التراكيز في محلول نترات الرصاص بعد إضافة يوديد الرصاص	
0.1	+S	$0.1+S \approx 0.1^*$	Pb^{2+}
0.0	+2S	2S	I^-



pdfelement

* هنا نفترض أن S صغير جدا مقارنة مع 0.1.

حسب قاعدة حاصل الإذابة $K_{sp}(PbI_2)$ يساوي:

$$K_{sp} = [Pb^{2+}] [I^-]^2$$

نعوض K_{sp} و تركيز كل من Pb^{2+} و I^- من الجدول أعلاه:

$$K_{sp} = (0.1)(2S)^2 = 1.4 \times 10^{-8}$$

$$4S^2 = 1.4 \times 10^{-7}$$

$$S^2 = 3.5 \times 10^{-8}$$

$$S = 1.9 \times 10^{-4} \text{ M}$$

٤. تكوين الرواسب: Formation of precipitates

نستخلص من قاعدة حاصل الإذابة أن تكوين راسب يحدث في حالة كون قيمة حاصل ضرب

Remove Watermark Now

تراكيز الأيونات الذائبة أعلى من قيمة ثابت حاصل الإذابة K_{sp} .

$$[A^{m+}]^a \times [B^{n-}]^b > K_{sp}$$

مثال: هل يترسب كلوريد الفضة (عند 25 درجة مئوية) إذا كان تركيز كل من Ag^+ و Cl^- يساوي 1×10^{-4} مولار.

الحل:

من الملحق (١) نجد أن $K_{spAgCl} = 1.7 \times 10^{-10}$ عند 25 درجة مئوية.

$$[Ag^+] \times [Cl^-] = (1 \times 10^{-4}) \times (1 \times 10^{-4})$$

$$[Ag^+] \times [Cl^-] = 1 \times 10^{-8}$$

بما أن قيمة $[Ag^+] \times [Cl^-]$ أعلى من K_{spAgCl} ، يحدث ترسيب لكلوريد الفضة.

٤ . ١ ترسيب الكلوريدات: Precipitation of chlorides

يستخدم حمض الهيدروكلوريد المخفف لترسيب كلوريدات فلزات المجموعة الأولى: Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} .

مثال : ترسيب الفضة.

نعلم من الملحق (١) أن ثابت حاصل الإذابة لكلوريد الفضة يساوي 1.7×10^{-10} و لكي يترسب أيون الفضة

على شكل كلوريد يجب أن يكون $[Ag^+] \times [Cl^-]$ أكبر من 1.7×10^{-10} .

نفترض أننا أضفنا كمية من HCl المخفف إلى 0.1 مولار من أيونات الفضة حتى أصبح تركيز أيونات

Cl^- يساوي 0.01 مولار. في هذا المثال أيون الكلوريد هو الأيون المشترك.

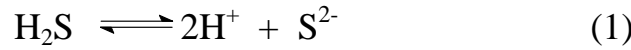
نحسب $K(Ag^+, Cl^-)$:

$$K(\text{Ag}^+, \text{Cl}^-) = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 0.1 \times 0.01$$
$$K(\text{Ag}^+, \text{Cl}^-) = 1 \times 10^{-3}$$

نجد أن $K(\text{Ag}^+, \text{Cl}^-) > K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$ وبالتالي نستنتج أنه يحدث ترسيب لأيون الفضة.

٢.٤ ترسيب الكبريتيدات Precipitation of sulfides

يستخدم كبريتيد الهيدروجين لترسيب كاتيونات المجموعة الثانية Cu^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{4+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} في وسط حامضي كما يستخدم كذلك لترسيب كاتيونات المجموعة الرابعة Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} في وسط قاعدي. يتفكك كبريتيد الهيدروجين H_2S كالآتي:



ثابت التفكك لـ H_2S يساوي:

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2 \times [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad (2)$$

لقد وجد أن K يساوي 1.1×10^{-22} كما أن تركيز المحلول المشبع لكبريتيد الهيدروجين عند درجة حرارة 25 درجة مئوية يساوي 0.1 مولار.

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2 \times [\text{S}^{2-}]}{0.1} = 1.1 \times 10^{-22}$$

$$[\text{H}^+]^2 \times [\text{S}^{2-}] = 1.1 \times 10^{-23}$$

نجد أن $[\text{S}^{2-}]$ يساوي:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{1.1 \times 10^{-23}}{[\text{H}^+]^2} \quad (3)$$

و يظهر واضح من المعادلة السابقة أن تركيز S^{2-} يزداد حين ينخفض تركيز H^+ و ينخفض عندما يزداد تركيز H^+ .

٤. ٢. ١ ترسيب كاتيونات المجموعة الثانية:

لكي تترسب كاتيونات المجموعة الثانية يجب تخفيض تركيز S^{2-} لأن ثابت حاصل الإذابة لكبريتيدات هذه المجموعة صغيرة جدا:

مثال:

$$\begin{aligned}K_{sp}(CdS) &= 1 \times 10^{-28} \\K_{sp}(Bi_2S_3) &= 1 \times 10^{-97} \\K_{sp}(CuS) &= 9 \times 10^{-36} \\K_{sp}(HgS) &= 4 \times 10^{-53}\end{aligned}$$

يتم ترسيب كاتيونات هذه المجموعة بإضافة HCl المخفف.



حسب مبدأ لي شاتيليه Le Chatelier Principle، عند إضافة HCl المخفف يزداد تركيز H^+ و يندفع التفاعل من اليمين إلى اليسار، في التفاعل (١)، و ينخفض تركيز أيون الكبريتيد. سنشرح فيما يلي سبب تخفيض تركيز S^{2-} . لنفترض أن تركيز المحلول أصبح يساوي 0.3 مولار بعد إضافة الكاشف HCl. نجد أن تركيز S^{2-} في المعادلة (3) يساوي:

$$\begin{aligned}[S^{2-}] &= \frac{1.1 \times 10^{-23}}{0.3^2} \\[S^{2-}] &= 1.2 \times 10^{-22}\end{aligned}$$

نحسب حاصل ضرب تراكيز كبريتيدات لفلزات المجموعة الثانية علما بأن، من التجارب التطبيقية، عند ترسيب فلزات هذه المجموعة يكون تركيز الفلز أقل من 1.0×10^{-4} مولار. نفترض أن M^{2+} هو الفلز المترسب و MS هو كبريتيد هذا الفلز:

$$K_{sp}(MS) = [M^{2+}] \times [S^{2-}]$$

$$K_{sp}(MS) = (1 \times 10^{-4}) \times (1.2 \times 10^{-22})$$

$$K_{sp}(MS) = 1.2 \times 10^{-26}$$

تترسب كبريتيدات المجموعة الثانية لأن قيمة حاصل ضرب تراكيز الأيونات أكبر من ثابت حاصل الإذابة.

ملاحظة: لا تترسب كبريتيدات المجموعة الرابعة لأن ثابت حاصل الإذابة لهذه المركبات أكبر من 1.2×10^{-26} .

٤-٢-٢ ترسيب المجموعة الرابعة:

لكي تترسب كاتيونات المجموعة الرابعة (على شكل كبريتيدات) يجب رفع تركيز S^{2-} لأن ثابت حاصل الإذابة لهذه الكبريتيدات عالي جدا:

$$K_{sp}(ZnS) = 1 \times 10^{-21}$$

$$K_{sp}(MnS) = 1.4 \times 10^{-15}$$

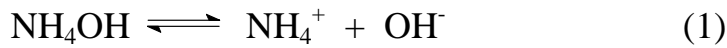
$$K_{sp}(NiS) = 3.0 \times 10^{-19}$$

$$K_{sp}(CoS) = 5.0 \times 10^{-22}$$

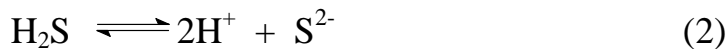
يتم رفع تركيز الكبريتيد نتيجة تخفيض تركيز H^+ عند إضافة محلول منظم يحتوي على

هيدروكسيد الأمونيوم و كلوريد الأمونيوم $NH_4OH + HN_4Cl$:

يتفكك NH_4OH كالآتي:



و يتفكك H_2S كالآتي:



عند إضافة NH_4OH إلى محلول كبريتيد الهيدروجين ينخفض تركيز H^+ (بسبب تفاعل H^+ مع OH^-) و يندفع التفاعل في (2) من اليسار إلى اليمين و هذا يؤدي إلى زيادة تأين كبريتيد الهيدروجين و بالتالي إلى زيادة تركيز الكبريتيد S^{2-} مما يجعل الحاصل الأيوني لفلزات المجموعة الرابعة يفوق ثابت حاصل ذوبانها و بذلك يتم توفير شروط الترسيب فتترسب كبريتيدات فلزات هذه المجموعة.

ملاحظة: يتسبب إضافة هيدروكسيد الأمونيوم في ترسيب فلزات المجموعة الرابعة و كذلك المغنيسيوم (المجموعة السادسة) على شكل هيدروكسيدات و لذلك يضاف محلول كلوريد الأمونيوم (في المحلول المنظم) لتخفيض تركيز أيونات الهيدروكسيد لمستوى لا يسمح بترسيب هذه الهيدروكسيدات.

٤ - ٣ ترسيب الهيدروكسيدات: Precipitation of hydroxides

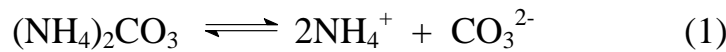
يستفاد كذلك من قاعدة حاصل الإذابة في ترسيب فلزات المجموعة الثالثة على شكل هيدروكسيدات: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} . يستخدم محلول منظم من $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ لترسيب فلزات هذه المجموعة.

بالرغم من صغر درجة التأين لهيدروكسيد الأمونيوم إلا أن تركيز أيون الهيدروكسيد يكفي لترسيب فلزات المجموعة الثالثة و الرابعة و الخامسة و كذلك المغنيسيوم. لذا يضاف كلوريد الأمونيوم بهدف تخفيض تركيز OH^- إلى الحد الذي تترسب فيه إلا فلزات المجموعة الثالثة.

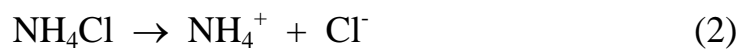
٤ - ٤ ترسيب الكربونات: Precipitation of carbonates

يستخدم كربونات الأمونيوم Ammonium carbonate لترسيب كاتيونات المجموعة الخامسة (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}) على هيئة كربونات في وجود محلول منظم يتكون من هيدروكسيد الأمونيوم وكلوريد الأمونيوم.

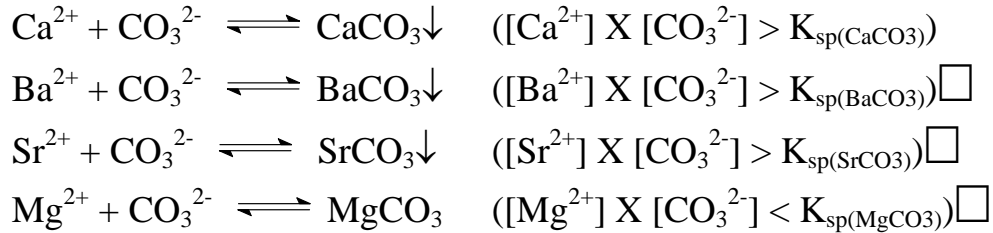
يتفكك كربونات الأمونيوم كالآتي:



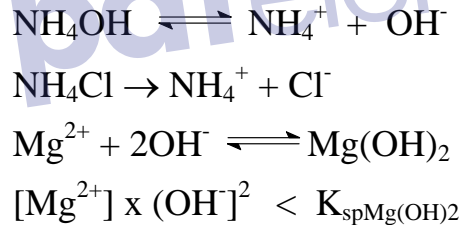
كما يتفكك كلوريد الأمونيوم كالآتي:



من المعادلات (1) و (2) نلاحظ أن تأثير الأيون المشترك NH_4^+ يجعل تركيز أيون CO_3^{2-} منخفضاً لكي يتجاوز الحاصل الأيوني ثابت حاصل الإذابة لكاربونات المجموعة الخامسة فقط و يعجز للوصول إلى الحد الذي يترسب فيه كربونات المغنيسيوم، و يبقى كربونات المغنيسيوم ذائباً في المحلول كما هو موضح في المعادلات التالية:



للأيون المشترك كذلك تأثير آخر على تركيز أيون الهيدروكسيد حيث يجعل تركيزه منخفضاً و لا يتجاوز التركيز الأيوني قيمة ثابت حاصل الإذابة لهيدروكسيد المغنيسيوم فلا يترسب كما هو موضح في المعادلات التالية:



٥. إذابة الرواسب:

إذابة الرواسب يعتمد على تخفيض قيمة حاصل ضرب تراكيز الأيونات حتى يصبح أقل من ثابت حاصل الإذابة K_{sp} للمركب.

$$[\text{A}^{m+}]^a \times [\text{B}^{n-}]^b < K_{sp}$$

فإذا أردنا إذابة راسب ما في محلوله المشبع يجب تخفيف تركيز إحدى الأيونات أو كليهما. كما يمكن إذابة الراسب بواسطة تخفيف المحلول بإضافة المزيد من المذيب غير أن هذا غير ممكن من الناحية العملية في غالب الحالات.

و في التحليل النوعي نلجأ إلى تطبيق إحدى الطرق التالية لإذابة الرواسب:

١. تكوين إلكتروليت ضعيف.

٢. تكوين راسب.

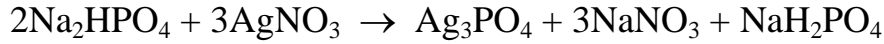
٣. تكوين أيون معقد.

٤. تغيير تكافؤ الأيون.

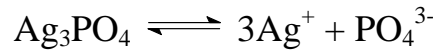
٥. ١. تكوين إلكتروليت ضعيف Formation of a weak electrolyte:

مثال: الكشف عن أيونات الفوسفات بإضافة نترات الفضة.

عند إضافة الكاشف $AgNO_3$ يترسب الفوسفات على هيئة Ag_3PO_4 :

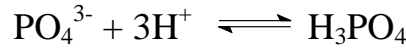


و يكون الراسب Ag_3PO_4 في اتزان مع أيوناته كالاتي:



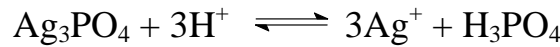
يدوب الراسب Ag_3PO_4 في حمض النيتريك المخفف كالاتي: يتفاعل أيون الفوسفات PO_4^{3-} مع

H^+ ليعطي H_3PO_4 كما هو موضح في المعادلة:



فينخفض تركيز PO_4^{3-} و بالتالي $[Ag^+]^3 \times [PO_4^{3-}]$ الذي يصبح أقل من K_{sp} و هكذا نوفر

شروط إذابة الراسب Ag_3PO_4 . و يمكن كتابة عملية إذابة هذا الراسب كالاتي:

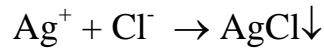
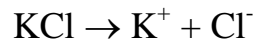
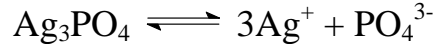


٥. ٢. تكوين راسب Formation of a precipitate:

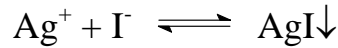
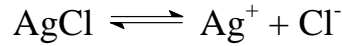
مثال: إذابة فوسفات الفضة Ag_3PO_4 في محلول كلوريد البوتاسيوم KCl تركيزه 0.2 مولار.

عند إضافة KCl للمحلول المشبع من فوسفات الفضة ، يتكون راسب كلوريد الفضة كما هو موضح في

المعادلات التالية:



و لإذابة الراسب AgCl يضاف محلول يوديد الصوديوم NaI و يترسب يوديد الفضة:



يذوب AgCl و يترسب AgI للسبب التالي: K_{sp} ليوديد الفضة (8.5×10^{-17}) أقل من K_{sp} لكلوريد الفضة (1.7×10^{-10}).

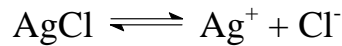
٥ - ٣ تكوين أيون معقد Formation of a complex ion

مثال: إذابة الراسب كلوريد الفضة AgCl.

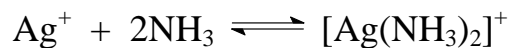
يترسب أيون الفضة بواسطة كاشف حمض HCl المخفف كما يلي:



و يكون الراسب كلوريد الفضة في اتزان مع أيوناته:



لا يذوب AgCl في حمض النيتريك و لكن يذوب في هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH وفق المعادلة التالية:



و يتم الحصول على الأمونيا من محلول هيدروكسيد الأمونيوم حسب المعادلة:



و في هذه العملية يقل تركيز Ag^+ إلى الحد الذي يكون فيه حاصل ضرب تراكيز أيونات الكلوريد و الفضة أقل من K_{sp} لكلوريد الفضة:

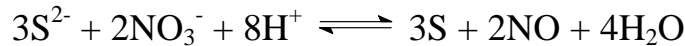
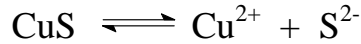
$$[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] < K_{sp}(\text{AgCl})$$

٥ . ٤ تغيير تكافؤ الأيون Valence change of an ion:

في بعض الحالات لا يمكن الحصول على مذيب مناسب يمكن أن يتفاعل مع أحد أيونات المادة المراد إذابتها كما هو الحال في طرق إذابة الرواسب في الأمثلة السابقة. و في هذه الحالات يُلجأ إلى حدوث تفاعل بهدف التخلص من أحد أيونات الراسب.

مثال: إذابة كبريتيدات النحاس و الرصاص و البزموت (معدن كبريتيد الزئبق):

تذوب هذه الكبريتيدات في حمض النيتريك و في هذه العملية يتأكسد أيون الكبريتيد S^{2-} ليعطي عنصر الكبريت S و تذوب الكبريتيدات كما هو موضح في المعادلات الآتية:



الملحق (١): ثوابت حاصل الإذابة K_{sp} (عند 25 درجة مئوية)

Remove Watermark Now

K_{sp}	المركب	الآنيون
1.7×10^{-10}	AgCl	الكلوريدات
1.6×10^{-5}	PbCl ₂	
2.0×10^{-18}	Hg ₂ Cl ₂	
3.2×10^{-25}	AuCl ₂	
5.0×10^{-15}	AgBr	البروميدات
2.1×10^{-6}	PbBr ₂	
8.5×10^{-17}	AgI	اليوديدات
1.4×10^{-8}	PbI ₂	
3.5×10^{-8}	MgCO ₃	الكربونات
9.0×10^{-9}	CaCO ₃	
9.3×10^{-10}	SrCO ₃	
8.9×10^{-9}	BaCO ₃	
7.4×10^{-14}	PbCO ₃	
1.0×10^{-97}	Bi ₂ S ₃	الكبريتيدات
1.0×10^{-28}	CdS	
9.0×10^{-36}	CuS	
8.0×10^{-28}	PbS	
1.41×10^{-15}	MnS	
4.0×10^{-53}	HgS	
1.0×10^{-49}	Ag ₂ S	
1.0×10^{-21}	ZnS	
7.1×10^{-12}	Mg(OH) ₂	الهيدروكسيدات
6.5×10^{-6}	Ca(OH) ₂	
2.0×10^{-15}	Fe(OH) ₂	
1.1×10^{-36}	Fe(OH) ₃	
2.0×10^{-33}	Al(OH) ₃	
5.0×10^{-26}	Sn(OH) ₂	
1.2×10^{-11}	Mn(OH) ₂	
1.6×10^{-14}	Ni(OH) ₂	
4.8×10^{-20}	Cu(OH) ₂	
4.5×10^{-19}	Zn(OH) ₂	
2.0×10^{-4}	CaSO ₄	الكبريتات
3.2×10^{-7}	SrSO ₄	
1.5×10^{-9}	BaSO ₄	
6.3×10^{-7}	PbSO ₄	
1.5×10^{-5}	Ag ₂ SO ₄	
1.0×10^{-4}	CaCrO ₄	الكرومات
2.4×10^{-10}	BaCrO ₄	
1.9×10^{-12}	Ag ₂ CrO ₄	
1.8×10^{-14}	PbCrO ₄	
2.3×10^{-3}	AgC ₂ H ₃ O ₂	

الجدول الدوري للعناصر الكيميائية THE MODERN PERIODIC TABLE OF ELEMENTS

IA		IIA		Transition metals										Non-metals				Noble Gases				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18					
H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar					
1.01	4.00	6.94	9.01	10.81	12.01	14.01	16.00	19.00	20.18	22.99	24.31	26.98	28.09	30.97	32.07	35.45	39.95					
Alkali Metals (Except Fr)		Alkali Earth Metals		Transition metals										Non-metals				Noble Gases				
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20					
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca					
6.94	9.01	10.81	12.01	14.01	16.00	19.00	20.18	22.99	24.31	26.98	28.09	30.97	32.07	35.45	39.95	39.10	40.08					
Alkali Metals (Except Fr)		Alkali Earth Metals		Transition metals										Non-metals				Noble Gases				
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
85.47	87.62	88.91	91.22	92.91	95.94	98.91	101.07	102.91	106.42	107.87	112.41	114.82	118.71	121.75	127.60	126.90	131.29					
Alkali Metals (Except Fr)		Alkali Earth Metals		Transition metals										Non-metals				Noble Gases				
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86					
Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
132.91	137.33	138.91	178.49	180.95	183.85	186.21	190.20	192.22	195.08	196.97	200.59	204.38	207.20	208.98	208.98	209.99	222.02					
Alkali Metals (Except Fr)		Alkali Earth Metals		Transition metals										Non-metals				Noble Gases				
87	88	89	104	105	106	107	Transition metals										Non-metals				Noble Gases	
Fr	Ra	**Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	Transition metals										Non-metals				Noble Gases	
223.02	226.03	227.03	261.11	262.11	262.12	262.12	Transition metals										Non-metals				Noble Gases	
Alkali Metals (Except Fr)		Alkali Earth Metals		Transition metals										Non-metals				Noble Gases				
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	Lanthanides								
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Lanthanides								
140.12	140.91	144.24	144.91	150.36	151.97	157.25	158.93	162.5	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97	Lanthanides								
Alkali Metals (Except Fr)		Alkali Earth Metals		Transition metals										Non-metals				Noble Gases				
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	Actinides								
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Actinides								
232.04	231.04	238.03	237.05	244.06	243.06	247.07	247.07	242.06	252.08	257.10	258.10	259.10	260.11	Actinides								

الفلزات القلوية : Alkali metals - الفلزات القلوية الأرضية : Alkaline earth metals - الفلزات الانتقالية : Transition metals - الفلزات الخاملة : Noble gases - الهالوجينات : Halogens - الفلزات : Metals - شبه الفلزات : Metalloids or semimetals - اللافلزات : Non-metals

Anion	Name of Anion	
Br ⁻	Bromide	البروميد
Cl ⁻	Chloride	الكلوريد
F ⁻	Fluoride	الفلوريد
H ⁻	Hydride	الهيدريد
I ⁻	Iodide	اليوديد
N ³⁻	Nitride	النيتريد
S ²⁻	Sulfide	الكبريتيد
O ²⁻	Oxide	الأوكسيد
S ₂ ⁻	Phosphide	الفوسفيد

Cation	Name of Cation
Al ³⁺	Aluminum
Ba ²⁺	Barium
Bi ³⁺	Bismuth
Cd ²⁺	Cadmium
Ca ²⁺	Calcium
Cu ⁺	Copper(I) or cuprous
Cu ²⁺	Copper(II) or cupric
Au ³⁺	Gold(III)
H ⁺	Hydrogen
Fe ²⁺	Iron(II) or ferrous
Fe ³⁺	Iron (III) or ferric
Pb ²⁺	Lead(II) or plumbous
Pb ⁴⁺	Lead(IV) or plumbic
Li ⁺	Lithium
Mg ²⁺	Magnesium
Hg ₂ ²⁺	Mercury(I) or mercurous
Hg ²⁺	Mercury(II) or mercuric
Ni ²⁺	Nickel(II)
K ⁺	Potassium
Ag ⁺	Silver
Na ⁺	Sodium
Sr ²⁺	Strontium
Sn ²⁺	Tin (II) or stannous
Sn ⁴⁺	Tin(IV) or stannic
Zn ²⁺	Zinc

Anion	Name of polyatomic anion	
C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	Acetate	الخليك
NH ₄ ⁺	Ammonium	الأمونيوم
CO ₃ ²⁻	Carbonate	الكربونات
ClO ₃ ⁻	Chlorate	الكلورات
ClO ₂ ⁻	Chlorite	الكلورايت
CrO ₄ ²⁻	Chromate	الكرومات
CN ⁻	Cyanide	السيانيد
SCN ⁻	Thiocyanate	الثاوسيانات
Cr ₂ O ₇ ²⁻	Dichromate	البيكرومات
HCO ₃ ⁻	Hydrogen carbonate or bicarbonate	البيكربونات
HSO ₄ ⁻	Hydrogen sulfate or bisulfate	كبريتات الهيدروجين
HSO ₃ ⁻	Hydrogen sulfite or bisulfite	كبريتيت الهيدروجين
OH ⁻	Hydroxide	الهيدروكسيد
ClO ⁻	Hypochlorite	الهيبوكلورات
NO ₃ ⁻	Nitrate	النترات
NO ₂ ⁻	Nitrite	النترت
C ₂ O ₄ ²⁻	Oxalate	الأوكسالات
ClO ₄ ⁻	Perchlorate	البيروكلورات
MnO ₄ ⁻	Permanganate	البرمنجنات
PO ₄ ³⁻	Phosphate	الفوسفات
SO ₄ ²⁻	Sulfate	الكبريتات
SO ₃ ²⁻	Sulfite	الكبريتيت
S ₂ O ₃ ²⁻	Thiosulfate	الثيوكبريتات
S ₄ O ₆ ²⁻	Persulfate	فوق الثيوكبريتات
IO ₃ ⁻	Iodate	اليودات
IO ₄ ⁻	Periodate	فوق اليودات
CNO ⁻	Cyanate	السيانات

١. إبراهيم زامل الزامل، محمد عبد العزيز الحجاجي، سعد عبد العزيز الطمرة و محمود محمد بان: الكيمياء التحليلية (التحليل الحجمي و التحليل الوزني) ، الطبعة الثالثة ، دار الخريجي للنشر و التوزيع ، ١٤١٩ هـ.

٢. عواض الحصادي، سهل النقاش ، بدر الدين ابراهيم أحمد ، عبد المنعم عبدالرؤوف ، محمد المختار عبدالعزيز و مرعي العجيلي: الأسس النظرية و العملية للتحليل النوعي ، الطبعة الأولى ، جامعة قار يونس، بنغازي ، ١٩٩٤ م .

3. G.D Christian: Analytical Chemistry, 5th edition, John Wiley & Sons, Inc, International edition, 1994.

4. G.H. Jeffrey, J. Bassett, J. Mendham, R.C. Denney: Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, 5th edition, Longman Scientific & Technical, 1989.

5. D.A. Skoog, D.M. West and F.J. Holler, Analytical Chemistry – An Introduction, Saunders College Publishing 6th edition, International edition, 1994