

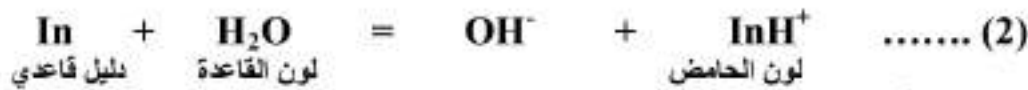
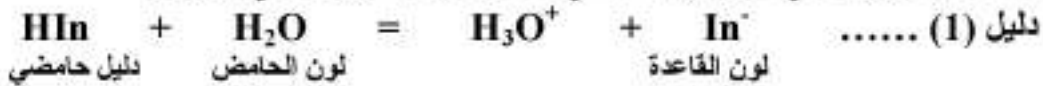
الدلائل Indicators

هي مواد عضوية يتغير لونها في المحيط الحامضي عن لونها في المحيط القاعدي أو المتعادل مثل الفينولفثالين ، المثيل الأحمر أو (هي مركبات عضوية فاندتها معرفة المحلول فيما إذا كان حامضياً أو قاعدياً أو متعادلاً حيث تعطي ألوان مختلفة في كل منها) .

الدلائل المستخدمة في تسحيحات التعادل (الحامض - القاعدة) :-

دلائل الحامض - القاعدة :-

وهي مركبات عضوية تتصرف كحوامض أو قواعد ضعيفة . و تصحب تفاعلات تفكك الدلائل أو تفاعلات اتحاد الدلائل تغيرات في تركيبها الداخلي مما يسبب التغيرات في اللون .



بالنسبة للدليل من النوع الأول (الحامضي) يظهر لونه الحامضي بشرط .

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \leq \frac{1}{10}$$

ويظهر لونه القاعدي بشرط .

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \geq \frac{10}{1}$$

أي لملاحظة تغير اللون وتمييزه من قبل العين البشرية يجب أن يتغير تركيز الدليل (شدة لونه) 10 مرات عن الصيغة الأخرى .

مدى (PH) (وحدتين PH)

$$\Delta\text{PH} = \text{PKa} \pm 1$$

أي إن تغير PH المحلول بوحدين عند نقطة التكافؤ دلالة أو كافي لتغيير التركيز (شدة اللون) للدليل عشرة مرات وتمييزها من قبل العين البشرية .

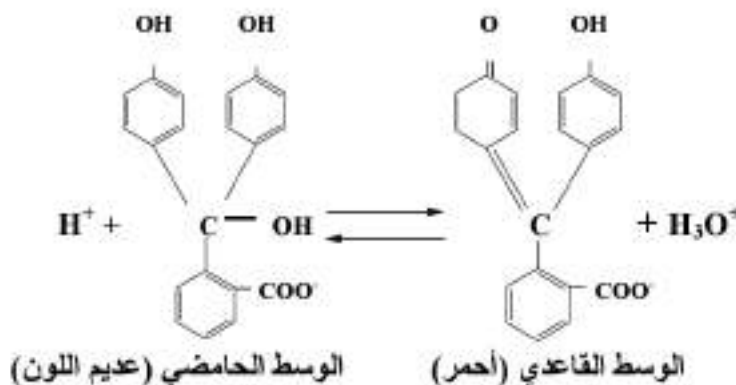
وتصنف دلائل الحامض-قاعدة الى ثلاثة أصناف رئيسية :-

1. دلائل الفثالين Phthalein Indicators ومعظمها عديمة اللون في المحاليل معتدلة

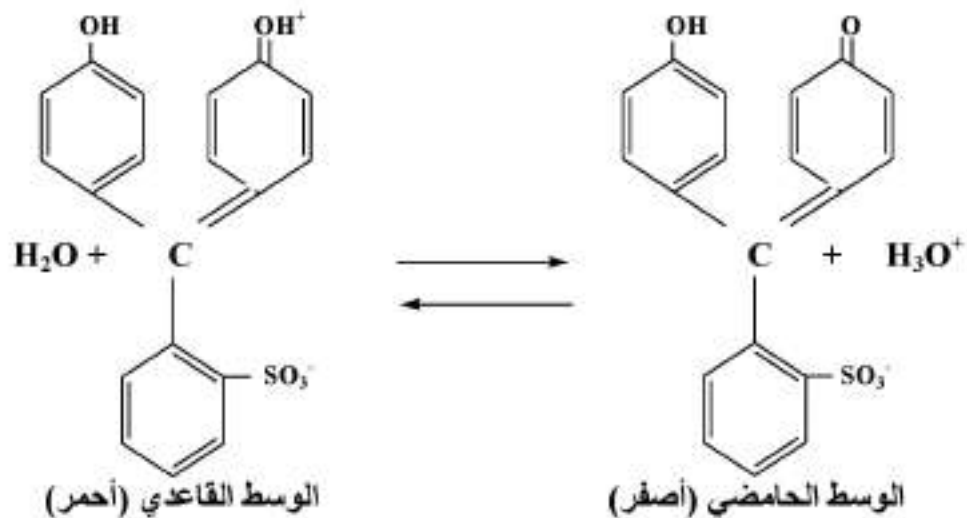
الحامضية وتظهر ألواناً مختلفة في الأوساط القاعدية في المحاليل الحامضية القوية يضمحل

لونها ببطء فهي غير ملائمة في هذه التطبيقات ومجموعة الفثالين شحيحة الذوبان في الماء

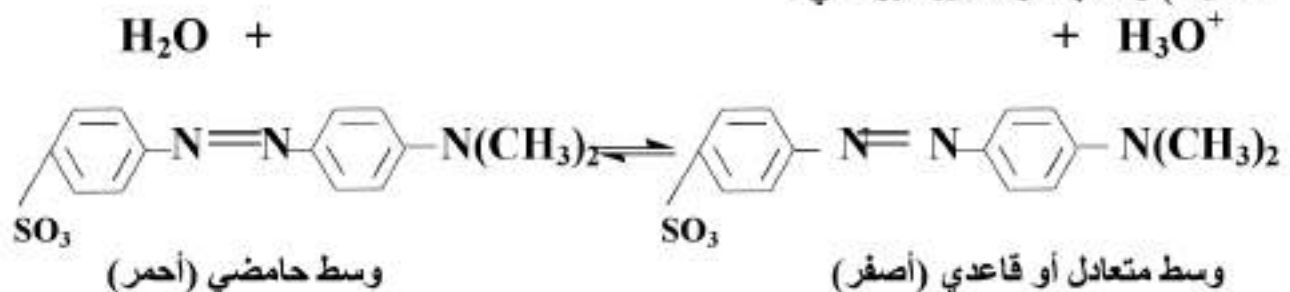
ويعتبر الكحول الأثيل مذيب جيد لها وأفضلها هو الفينولفثالين .



2. دلائل السلفونفثالين Sulfonaphthalein Indicators :- يظهر العديد من دلائل السلفونفثالينات مديين مفيدين لتغير اللون يحدث الأول في المحاليل الحامضية نوعاً ما بينما يحدث الثاني في الأوساط المتعادلة أو معتدلة القاعدية وبعكس دلائل الفثالينات يكون لون القاعدة مستقرأ في القواعد القوية ومن أهمها دليل فينول سلفونفثالين (الفينول الأحمر) Phenolsulfonphthalein .



3. دلائل الازو Azo Indicators :- يظهر معظم دلائل ازو تغيراً في اللون من الأحمر الى الأصفر كلما زادت القاعدية وبصورة عامة يكون مدى التحول الى الجهة الحامضية من التعادل (حامضي ضعيف) وأهمها هو المثيل البرتقالي .



تغير اللون		مدى التحول (PH)	الاسم الشائع
قاعدة	حامض		
أصفر	أحمر	4.0-2.9	المثيل الأصفر
أصفر	أحمر	4.4-3.1	المثيل البرتقالي
أزرق	أصفر	5.4-3.8	بروموكريسول الأخضر
أصفر	أحمر	6.3-4.2	المثيل الأحمر
أحمر	أصفر	6.4-4.8	كلوروفينول الأحمر
أزرق	أصفر	7.6-6.0	بروموثيمول الأزرق
أحمر	أصفر	8.0-6.4	الفينول الأحمر
أصفر برتقالي	أحمر	8.0-6.8	المتعادل الأحمر
قرمزي	أصفر	9.0-7.4	الكريسول القرمزي
أحمر	عديم اللون	9.6-8.0	الفينولفتالين
أزرق	عديم اللون	10.5-9.3	الثيمولفتالين
بنفسجي	عديم اللون	12.0-10.1	الاليزارين الأصفر

منحنيات معايرة الحوامض والقواعد :-

أ. منحنى معايرة حامض قوي مع قاعدة قوية :- تنتج ايونات الهيدرونيوم (H_3O^+) في المحلول المائي للحامض القوي من مصدرين أولهما من تفاعل المذاب مع الماء والآخر من تفكك الماء نفسه على أية حال في جميع المحاليل عدا المخففة جداً (إذا كان تركيز المذاب أقل من 1×10^{-6}) فيهمل ما ينتجه الماء .

مثال // اشتق منحنى معايرة 50 ml من 0.05 M HCl مع 0.01 M NaOH ؟
لحل المثال هناك أربعة مراحل هي :-
• قبل إضافة القاعدة .

$$PH = -\text{Log} [H_3O^+] = -\text{Log} 0.05 = 1.30$$

• بعد إضافة 10 ml من القاعدة (زيادة من الحامض) .

$$PH = -\text{Log} \frac{(50 \times 0.05)_{HCl} - (10 \times 0.01)_{NaOH}}{50 + 10} = 1.60$$

كذلك بالنسبة لكافة الإضافات قبل نقطة التكافؤ .

• عند نقطة التكافؤ (إضافة 25 ml من القاعدة) :- لا يحتوي المحلول اية زيادة من HCl أو NaOH (تعاادل،تكافؤ)
لهذا يتم حساب PH من تفكك الماء . حامض قوي وقاعدة قوية .

$$PH = POH = 7$$

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

• بعد نقطة التكافؤ (بعد إضافة 25.10 ml من NaOH هنا زيادة من NaOH من (OH^-)).

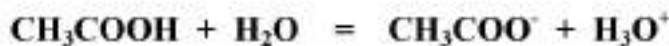
$$\begin{aligned} PH &= 14 - POH \\ &= 14 - (-\text{Log} \frac{(25.10 \times 0.1)_{NaOH} - (50 \times 0.05)_{HCl}}{25.10 + 50}) \\ &= 14 - 3.88 = 10.12 \end{aligned}$$

وهكذا بالنسبة للإضافات البقية من NaOH (بعد 25 ملتر).

ب. منحنى معايرة الحامض الضعيف مع القاعدة القوية :-

مثال // اشتق منحنى معايرة 50 ml CH_3COOH 0.1 M مع NaOH 0.1 M علماً إن $Ka = 1.75 \times 10^{-5}$ ؟

• قبل إضافة القاعدة (حامض ضعيف لوحد) :-



$$\begin{aligned} Ka &= \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \\ [H^+] &= [OH^-] = \sqrt{Ka \cdot Ca} = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.1} \\ PH &= -\text{Log} [H^+] = -\text{Log} 0.00132 = 2.88 \end{aligned}$$

• بعد إضافة 10 ml من NaOH يكون المحلول منظماً (حامض ضعيف وملحه) :-

$$\begin{aligned} PH &= PKa + \text{Log} \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Acid}]} \\ PH &= -\text{Log} 1.75 \times 10^{-5} \\ &+ \text{Log} \frac{(10 \times 0.1)_{NaOH}}{50 + 10} \\ &+ \text{Log} \frac{(50 \times 0.1)_{H^+} - (10 \times 0.1)_{NaOH}}{50 + 10} = 4.16 \end{aligned}$$

• عند نقطة التكافؤ (بعد إضافة 50 ml من NaOH) :-
حيث يتحول كل حامض الخليك إلى خلات الصوديوم .

$$\begin{aligned} [OH^-] &= \sqrt{Kb \cdot Cs} = \sqrt{\frac{Kw}{Ka} \times Cs} \\ &= \sqrt{\frac{1 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} \times \frac{50 \times 0.1}{100}} = 5.34 \times 10^{-6} \\ POH &= -\text{Log} [OH^-] = -\text{Log} 5.34 \times 10^{-6} = 5.27 \end{aligned}$$

$$PH = 14 - POH = 14 - 5.27 = 8.73$$

• بعد نقطة التكافؤ (بعد إضافة 50.10 ml من NaOH) زيادة القاعدة :-

$$\begin{aligned} \text{POH} &= -\text{Log} (\text{OH}^-) \\ &= -\text{Log} \frac{(50.10 \times 0.1)_{\text{NaOH}} - (50 \times 0.1)}{50.10 + 50} = 4.00 \end{aligned}$$

$$\text{PH} = 14 - \text{POH} = 14 - 4.00 = 10.00$$

ج. معايرة القاعدة الضعيفة مع الحامض القوي :-

مثال // اشتق منحنى معايرة 50 ml من 0.05 M NaCN مع 0.1 M HCl علماً إن $K_{\text{a}_{\text{HCN}}} = 2.1 \times 10^{-9}$ ؟

• قبل إضافة الحامض :-

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{b}} C_{\text{s}}} = \sqrt{\frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a}}} \times C_{\text{s}}} = \sqrt{\frac{1 \times 10^{-14}}{2.1 \times 10^{-9}} \times 0.05} = 0.00048$$

$$\text{POH} = -\text{Log} (\text{OH}^-) = -\text{Log} 0.00048 = 3.31$$

$$\text{PH} = 14 - \text{POH} = 14 - 3.31 = 10.96$$

• بعد إضافة 10 ml من الحامض HCl فيكون محلول منظم من حامض ضعيف HCN وملحه NaCN ؟

$$\begin{aligned} \text{PH} &= \text{PK}_{\text{a}} + \text{Log} \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Acid}]} \\ &= -\text{Log} 2.1 \times 10^{-9} + \text{Log} \frac{(50 \times 0.05) - (10 \times 0.1)}{50 + 10} \\ &= -\text{Log} 2.1 \times 10^{-9} + \text{Log} \frac{(10 \times 0.1)}{(50 + 10)} = 5.08 \end{aligned}$$

• نقطة التكافؤ (عند إضافة 25 ml من الحامض) :-

والفصيل الرئيسي الموجود هو HCN فقط (كل NaCN تحول بفعل HCl الى HCN).

$$[\text{H}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{\text{a}} C_{\text{a}}} = \sqrt{2.1 \times 10^{-9} \times \frac{25 \times 0.1}{25 + 50}} = 8.85$$

• بعد نقطة التكافؤ (عند إضافة 26 ml من الحامض) فإن الحامض القوي HCl يكبح (يمنع) تفكك الحامض الضعيف HCN فيصبح تأثيره مهماً :-

$$\begin{aligned} \text{PH} &= -\text{Log} [\text{H}^+] \\ &= -\text{Log} \frac{(26.0 \times 0.1)_{\text{HCL}} - (50 \times 0.05)_{\text{NaCN}}}{2.6 + 50} = 2.88 \end{aligned}$$

2. تسحيحات الترسيب Precipitation Titration :-

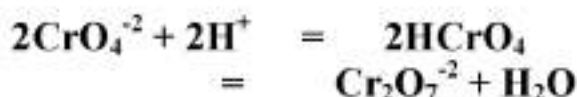
يعتبر استعمال محلول نترات الفضة كعامل مرسب للكثير من الأيونات السالبة كالهالوجينات و SCN^- ، S^{2-} ، CN^- الخ . فتسمى العملية أحياناً بالتسحيحات الفضية Argentimetric Titration .

تعيين نقطة التكافؤ (إنهاء التفاعل) في التسحيحات الترسيبية :-

هناك ثلاث طرق رئيسية وهي :-

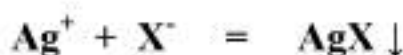
أ. تكوين راسب ملون (طريقة مور) Mohr Method

تستخدم لتعيين الكلوريد والبروميد حيث يستعمل محلول كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 ، بعد نقطة التكافؤ تصبح هناك زيادة من أيونات الفضة (حرة) تتخذ من أيونات الكرومات CrO_4^{2-} حيث إن ثابت حاصل إذابة $(K_{sp} AgCl = 1.2 \times 10^{-10})$ يترسب أولاً $AgCl$ ثم يترسب Ag_2CrO_4 لأن $K_{sp} Ag_2CrO_4 = 1.7 \times 10^{-12}$ حيث ظهور الراسب الثاني الأحمر Ag_2CrO_4 دلالة على إنتهاء التفاعل يجب أن يجري التسحيح في وسط متعادل لأن الوسط الحامضي يسبب تكون $HCrO_4$ حامض ضعيف فإن تركيز أيون الكرومات سينخفض وقد لا يزداد نتيجة ذلك حاصل إذابة كرومات الفضة فتتأخر نقطة التكافؤ .

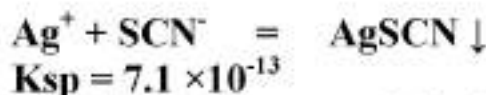


أما في المحاليل القلوية فقد تترسب هيدروكسيد الفضة $K_{sp}(AgOH) = 2.3 \times 10^{-8}$

ب. تكوين مركب ملون ذائب (طريقة فولهارد) (التسحيح الرجوعي) Folhard (Back Titration) Method تتمثل الطريقة بتسحيح نترات الفضة بوجود حامض النتريك مقابل محلول ثايوسيانات الأمونيوم أو البوتاسيوم القياسي ويستعمل محلول نترات الحديدك أو كبريتات الأمونيوم الحديدك كدليل (احمر دموي) . حيث تضاف زيادة من أيونات الفضة



بعد نقطة التكافؤ هناك زيادة من أيونات الفضة تسحح هذه الزيادة مع محلول الثايوسيانات القياسي بوجود دليل الحديدك (Fe^{3+}) .



وزيادة الثايوسيانات بعد نقطة تكافؤها مع أيونات (Ag^+) سوف تتفاعل مع أيون (Fe^{3+}) (الدليل) لتكون المعقد الأحمر كدالة على إنتهاء التفاعل :-



وتطبق الطريقة لتقدير Cl^- ، Br^- ، I^- في المحاليل الحامضية .

ولأن ذوبانية $AgSCN$ أقل من ذوبانية $AgCl$ ولمنع تفكك الراسب $AgCl$ من جديد يضاف النتروبنزين كسائل عضوي غير ممتزج مع الماء يغطي دقائق كلوريد الفضة ويمنعها من التفكك والتفاعل Ag^+ مع SCN^- (1سم³ لكل 50 ملغ من الكلوريد) .

ح. طريقة الدلائل الأمتزازية (طريقة فاجان) (Adsorption Method (Fajan Method))

دلائل الأمتزاز أما أصباغ حامضية Acid Dyes الفلورسين Fluorescein والايوسين Eosin على شكل أملاح الصوديوم أو أصباغ قاعدية Basic Dyes مثل سلسلة الرودامينات كالرودامين 6G (Rhodamine) على شكل أملاح هالوجينية .
بعد نقطة التكافؤ هناك زيادة من ايونات الفضة تحيط بسطح الراسب تسمى بالطبقة الأمتزازية الأولية Primary Adsorption Layer تمسك بطبقة ثانية من الايونات الأمتزازية معاكسة لها بالشحنة هي جزيئات الدليل السالب لذلك يجب إن يكون المحيط حامضياً ليكون الدليل سالب الشحنة ويتكون اللون أصفر مخضر الى ارجواني وردي .

3. تسحيحات التعقيد Complexation Titration :-

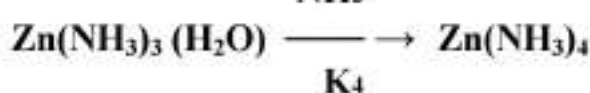
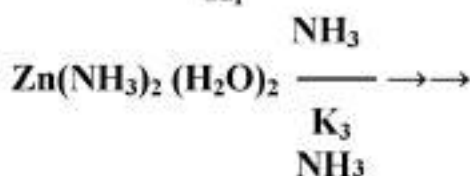
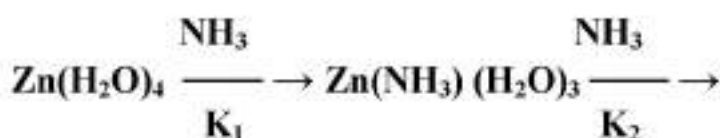
تتضمن تسحيحات تكوين المعقدات تفاعلات بين ايونات لها القابلية على اكتساب زوج من الالكترونات أو أكثر مع ايون أو جزيئة لها القابلية على هبة (منح) زوج أو أكثر من الالكترونات مكونة ايونات مترابطة معقدة ذائبة أو مركبات تناسقية Coordination Compounds لها استقرارية عالية .

يسلك ايون العنصر في هذه التفاعلات كحامض لويس (ذرة مركزية) أو (ايون مركزي) فيما يسلك الليكاند (العضيدة) Ligand كقاعدة لويس .

تختلف العضاند في عدد الالكترونات التي يمكن أن تهبها فان لكل ايون أو جزيئة من CN^- , H_2O , NH_3 قابلية على هبة زوج واحد من الالكترونات وتدعى أحادية المخلب أو الكلاب Monodentate أما اثليين ثنائي الأمين $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ فله القابلية على هبة زوجين من الالكترونات وتدعى ثنائية المخلب أو الكلاب أو السن Bidentate أما EDTA اثليين ثنائي الأمين رباعي حامض الخليك فهو رباعي وسداسي السن

ثابت التكوين التدريجي الإجمالي :-

تتواجد معظم ايونات العناصر في المحاليل المائية متمياً وعلى هيئة $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^{+n}$ وإن تكوين مركبات أخرى يتم بإحلال الليكاند محل جزيئات الماء وتحدث التفاعلات بصورة متسلسلة كما موضحة فيما يلي :-



حيث K ثابت التكوين المرحلي أما B_n فهو ثابت التكوين الإجمالي الكلي Over All Formation وهنا B_4 (أربعة مراحل) .

$$B_4 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]}{[\text{Zn}^{+2}][\text{NH}_3]^4} = K_1 K_2 K_3 K_4 = 1.15 \times 10^9$$

$$B_3 = \frac{[Zn(NH_3)_3]}{[Zn^{+2}][NH_3]^3} = K_1 K_2 K_3 = 1.0 \times 10^7$$

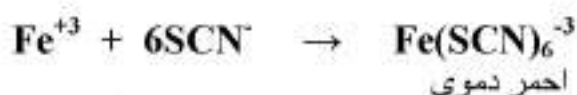
$$B_4 = \frac{[Zn(NH_3)_2]}{[Zn^{+2}][NH_3]^2} = K_1 K_2 = 4.08 \times 10^4$$

$$B_1 = \frac{[Zn(NH_3)]}{[Zn^{+2}][NH_3]} = K_1 = 186$$

تعيين إنتهاء التفاعل في تسحيحات الأيونات المترابطة (المعقدات) :-

هناك ثلاث طرق رئيسية هي :-

أ. استعمال مواد عديمة اللون نسبياً ولها القابلية على التفاعل مع ايون المادة القياسية مكوناً لوناً مميزاً أو مادة قليلة الذوبان مثل ايون الحديدك Fe^{+3} مع SCN^- في تقدير الهالوجينات بالتسحيحات الفضية.



ب. استخدام مواد عضوية معقدة التركيب لها القابلية على التفاعل مع ايونات العناصر مكونة ايونات معقدة كلابية مختلفة التركيب وهي على نوعين :-

• الطرق الجهازية كالتوصيلية أو الطيفية .

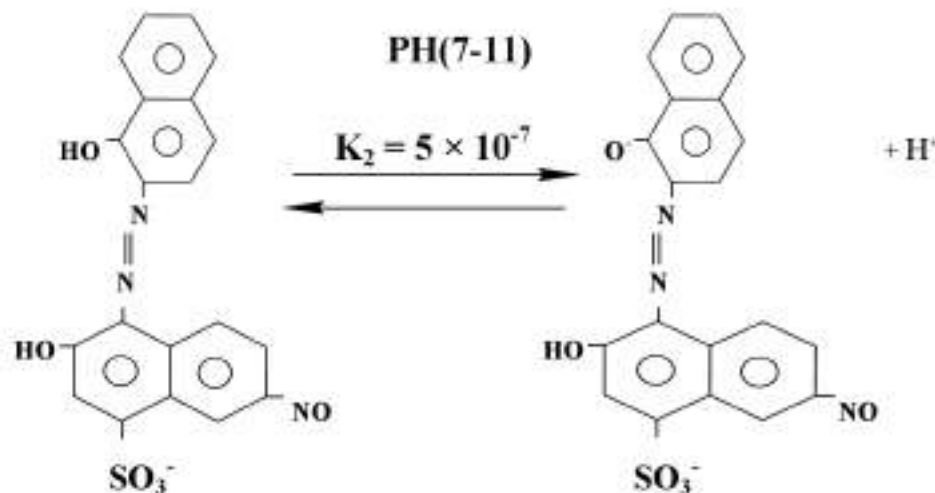
• مركبات الازو AZO Compounds مثل Eriochrome Black T (EBT) والنافثول Naphthol .

• مركبات فثالينية Phthalein Compounds وتدعى بالدلائل الفلزوونية Metallo Chromic أو دلائل ايون- فلز وتتميز هذه الدلائل باختلاف لونها عند تفاعلها مع العنصر عما هو عليه في الحالة الطليقة .

يعتبر EBT أكثر الكواشف استعمالاً وتحتوي الصيغة على ثلاث بروتونات قابلة للإحلال H_3In وإن البروتون الأول يتفكك بمجرد إذابة الصبغة وتكون الصبغة في المحيط الحامضي على هيئة H_2In ويمكن تمثيل تفاعلات الصبغة ككاشف حامض- قاعدة كما يلي :-

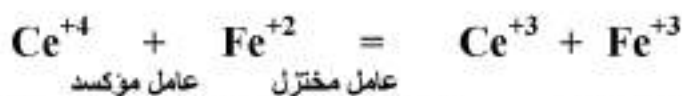


PH(6-7)



3. تسحيحات الأكسدة والإختزال Oxidation – Reduction Titration :-

يتطلب التطبيق الناجح لتفاعل التأكسد – والإختزال في التحليل الحجمي من ضمن أشياء أخرى ، وسائل لكشف نقطة التكافؤ ، كذلك يجب دراسة التغيرات التي تحدث أثناء المعايرة والأهتمام بالتغيرات الصريحة الواضحة في منطقة نقطة التكافؤ .
 التأكسد :- هو عملية فقدان الإلكترونات أو زيادة عدد التأكسد .
 الإختزال :- هو عملية اكتساب الإلكترونات أو نقصان عدد التأكسد .
 العامل المؤكسد :- هو المركب أو المادة التي تؤكسد غيرها (تختزل هي) أي تكسب إلكترونات (تعاني إختزال) كما في ايون السيريوم Ce^{+4} .
 العامل المختزل :- هو المركب أو المادة التي تختزل غيرها (تتأكسد هي) أي تفقد إلكترونات (تعاني تأكسد) كما في ايون الحديدوز Fe^{+2} .



جهد التكافؤ (جهد نقطة التكافؤ) :-

يعد جهد نظام التأكسد – الإختزال مهماً في نقطة التكافؤ خاصة من ناحية إختيار الدليل كما إن حساب جهد التكافؤ هو أيضاً فريد من نوعه لعدم وجود معلومات نسبية كافية لاستعمالها مباشرة من معادلة نيرنست لاي من عمليتي الخليتين النصفيتين Half Cell على سبيل المثال في معايرة الحديد (II) السيريوم (III) يمكن حساب التركيز الفورمالي F للسيريوم (III) وللحديد (II) في نقطة التكافؤ بسهولة من ناحية أخرى فإن تركيز كل من Fe^{+2} & Ce^{+3} صغير جداً ومتشابه عددياً ويمكن حساب تركيز كل صنف حسب معادلة نيرنست :-

$$E_{eq} = E^0 Ce^{+4} - 0.0591 \log \frac{[Ce^{+3}]}{[Ce^{+4}]}$$

$$E_{eq} = E^0 Fe^{+3} - 0.0591 \log \frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]}$$

وبعد من الخطوات الرياضية تشتق معادلة جهد نقطة التكافؤ :-

$$E_{eq} = \frac{E^0 Ce^{+4} + E^0 Fe^{+3}}{2}$$

وبالنسبة لتفاعل Fe^{+2} مع البرمنجات :-

$$E_{eq} = \frac{E^0 Fe^{+3} + 5E^0 MnO_4}{6} - \frac{0.0591}{6} \log \frac{1}{[H^+]^8}$$

ومعادلة جهد نقطة التكافؤ هي :-

$$A_{\text{oxd.}} + B_{\text{red.}} + nH^+ = C_{\text{oxd.}} + D_{\text{red.}}$$

$$A E^0_{\text{red.}} + B E^0_{\text{oxd.}} - \frac{0.0591}{B + A} \text{Log} \frac{1}{[H^+]^n}$$

$$E_{\text{eq}} = \frac{A E^0_{\text{red.}} + B E^0_{\text{oxd.}}}{B + A} - \frac{0.0591}{B + A} \text{Log} \frac{1}{[H^+]^n}$$

حيث B , C , D , n عدد المولات .

ان الفائدة من ايجاد جهد نقطة التكافؤ هو اختيار الدليل المناسب أو معرفة الجهد الذي يحدث عنده التكافؤ في حال استخدام أجهزة المجهاد أو PH .

مثال // اشتق منحنى معايرة 50 ml من 0.01 M Fe^{+2} مع 0.01 M F Ce^{+4} افرض ان تركيز H_2SO_4 هو 0.1 F ؟

أ. قبل إضافة Ce^{+4} (لا يحتوي ايونات Ce) وإنما يحتوي كمية قليلة من ايونات Fe^{+3} المتأكسدة بفعل الجو بالإضافة الى Fe^{+2} لذلك لا تستطيع حساب الجهد قبل إضافة الكاشف المسح Ce^{+4} .
ب. بعد إضافة 5 ml من Ce^{+4} :-

$$[\text{Ce}^{+3}] = \frac{50 \times 0.1}{50 + 5} = \frac{0.50}{55.0}$$

$$[\text{Fe}^{+3}] = [\text{Ce}^{+3}] = \frac{0.50}{55.0}$$

$$[\text{Fe}^{+2}] = \frac{(50.0 \times 0.05) \text{ Fe}^{+2} - (5.0 \times 0.1)}{50 + 5.0} + [\text{Ce}^{+4}] = \frac{2.00}{55.0}$$

يمكن حساب جهد التكافؤ باستعمال إحدى المعادلتين :-

$$E_{\text{eq}} = E^0_{\text{Ce}^{+4}} - 0.0591 \text{Log} \frac{[\text{Ce}^{+3}]}{[\text{Ce}^{+4}]}$$

$$E_{\text{eq}} = E^0_{\text{Fe}^{+3}} - 0.0591 \text{Log} \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]}$$

المعادلة الثانية ملائمة أكثر لهذه الحسابات لأن التركيزين الواردين فيها معلومان بدقة مقبولة ، لذلك ولتعويض تركيز الحديد (III) والحديد (II) نحصل على :-

$$E = + 0.68 - 0.0591 \text{Log} \frac{200}{\frac{55.0}{0.500}} = + 0.64 \text{ V}$$

ج. جهد نقطة التكافؤ :-

$$E_{eq} = \frac{E^0 \text{Ce}^{+4} + E^0 \text{Fe}^{+3}}{2} = \frac{+1.44 + 0.68}{2} = +1.06 \text{ V}$$

د. بعد نقطة التكافؤ (بعد إضافة 25.10 ml من الكاشف) :-

$$[\text{Fe}^{+3}] = \frac{25.0 \times 0.10}{25.10 + 50} - [\text{Fe}^{+2}] = \frac{2.50}{75.10} = [\text{Ce}^{+3}]$$

$$[\text{Ce}^{+4}] = \frac{(25.10 \times 0.10)\text{Ce}^{+4} - (50.0 \times 0.05)\text{Fe}^{+2}}{25.10 + 50.00} + [\text{Fe}^{+2}] = \frac{0.010}{75.10}$$

$$E = E \text{Ce}^{+4} - 0.0591 \text{ Log} \frac{[\text{Ce}^{+3}]}{[\text{Ce}^{+4}]}$$

$$E = +1.444 - 0.0591 \text{ Log} \frac{2.50}{\frac{0.010}{75.10}} = +1.30 \text{ V}$$

دلائل التأكسد والاختزال Oxidation – Reduction Indicators :-

هناك ثلاث أنواع من الدلائل هي :-

1. الدلائل النوعية Specific Indicators :-

وتتفاعل مع أحد مكونات المعايرة وأهمها النشا حيث يتكون معقد أزرق غامق اللون مع أيون ثلاثي اليوديد (I_3^-) يستخدم هذا المعقد كمؤشر لنقطة النهاية في المعايرات التي يستخدم فيها اليود مادة ناتجة أو مستهلكة. ومن الدلائل النوعية الأخرى ثايوسيانات البوتاسيوم الذي يمكن استخدامه في معايرة الحديد (III) مع محاليل كبريتات التيتانيوم (III) حيث في نقطة التكافؤ يختفي معقد ثايوسيانات الحديد (III) مما يسبب نقصاً ملحوظاً في تركيز Fe^{+3} عند نقطة التكافؤ وهناك دليل ذاتي Self Indicator مثل KMnO_4 حيث عودة لونها الأصلي دلالة على إنتهاء التفاعل.

2. دلائل التأكسد – الإختزال الحقيقية :-

وتستجيب لجهد النظام بدلاً من ظهور أو اختفاء فصيل معين خلال المعايرة .
يمكن إيجاد شرط تغير اللون النهائي النموذجي من معادلة نيرنست :-

$$E = E^0 \pm \frac{0.0591}{n}$$

تقترح المعادلة أعلاه بأنه يمكن كشف تغير لون الدليل النموذجي عندما يسبب المسحح تغيراً في جهد النظام مقداره ($0.118 / n$) فولت تقريباً ولمعظم الدلائل $n = 2$ فإن 0.059 فولت كافياً لملاحظة تغير اللون عند نقطة التكافؤ ومن هذه المعقدات اورثوفينانثرولينات الحديد (يسمى فيروين أيضاً Ferroin) ثنائي فينيل أمين ومشتقاته للحديد أيضاً وأزرق الميثيلين .

3. الطرق الجهازية (دلائل آلية) :-

مثل جهاز PH أو المجهاد حيث يتم جعل الأناليت جزءاً من الخلية :- قطب بلاتين والمحلول المجهول والقطب المرجع (Reference Electrode □ Analyte □ قطب PH).

تسحيحات الأكسدة – الإختزال المتضمنة اليود :-

الايودومتريّة Iodometry

يعد ايون اليوديد I^- عاملاً مختزلاً معتدل الفعالية ويستعمل بكثرة في تحليل وتقدير العوامل المؤكسدة .



وهي طريقة غير مباشرة حيث يستعمل محلول ثايوكبريتات الصوديوم أو حامض الزرنيخوز القياسي لمعايرة اليود المتحرر عندما تتفاعل المادة المؤكسدة مع زيادة غير مقاسة من يوديد البوتاسيوم .

الايوديمتري Iodimetry :-

تستند العديد من التحليلات الحجمية على التفاعل النصفى



طريقة مباشرة حيث يستعمل محلول اليود القياسي لمعايرة المواد المتأكسدة بسهولة وله تطبيقات محدودة لأن اليود المتحرر عامل مؤكسد ضعيف نسبياً حيث يستخدم محلول قياسي لليود يحضر بإذابة وزن معين من اليود النقي (قليل الذوبان في الماء) في حجم معلوم من محلول مائي ليوديد البوتاسيوم أو الصوديوم .

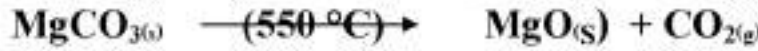
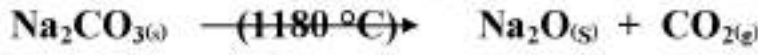


2. التحليل الوزني Gravimetric Analysis :-

يعتمد التحليل الوزني على قياس وزن المادة المعلومة التركيب التي يمكن ربطها كيميائياً بالانالايت (المادة المراد تقديرها) بمعادلة كيميائية ومعامل حسابي .
وهناك صنفين من التحليل الوزني :-

أ. طرق التطاير Volatile Methods :-

وتفصل المادة المراد تقديرها على هيئة غاز عن بقية مكونات النموذج وهنا يعتمد التحليل على وزن المادة المتطايرة أو على وزن المادة غير المتطايرة .



ب. طرق الترسيب Precipitation Methods :-

وهنا فإن الفصائل المراد تعيينها (تقديرها) تتفاعل كيميائياً مع كاشف (عامل مرسب) لتعطي ناتجاً ذا ذوبانية محدودة وبعد عملية الترشيح والغسل والتجفيف أو الحرق وحسابات العامل الوزني يتم تقدير النسبة المئوية للانالايت (النموذج) .

الصفات التي يجب توفرها في الرواسب المستعملة في التحليل الوزني :-

1. تركيب كيميائي ثابت ومعروف .
2. قليل الذوبانية جداً .
3. التركيب البلوري : له بلورات كبيرة يسهل ترشيحها .
4. نقاوة عالية خالي من الشوائب .
5. الثابت الفيزيائي العالي (ثابت في حرارة التجفيف) وغير ماص للرطوبة و CO_2 وغير متأثر بـ O_2 .

الكواشف المرسبة Precipitation Agents :-

وهي نوعان :-

أ. المرسبات اللاعضوية :-

ومعظمها تكون أملاحاً لحوامض ضعيفة مثل الكبريتيدات و الكربونات و الكرومات و الكبريتات و هيدروكسيدات الفلزات وهذا النوع من المرسبات في أغلبها غير متخصصة أي احتمالية التداخل Interference ومن أهم هذه المرسبات الأمونيا لترسيب الحديد والألمنيوم والكروميوم وكبريتيد الهيدروجين لترسيب ايونات النحاس والزنك والزرنيخ والجرمانيوم والقصدير والمولبدنيوم والانتيمون والبزموت وكبريتيد الأمونيوم لترسيب ايونات الزنق والكوبلت .

ب. المرسبات العضوية :-

يمكن استعمال بعض المركبات العضوية كمرسبات لبعض الايونات الفلزية وذلك أما بتكوين مركبات معقدة تعاضدية حلقيه (مخلبية) ضئيلة الذوبان أو بتكوين أملاح ضعيفة الذوبان جداً ومن أمثلتها الكوينولين لترسيب الألمنيوم والمغنيسيوم وكذلك ثنائي مثيل كلايوكسيم لترسيب النيكل في محيط قاعدي ومن المرسبات التي تنتج رواسب ضئيلة الذوبان شبيهة بالأملاح مركب رباعي فنيل البورون الصوديومي $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-\text{Na}^+$ في وسط حامضي معدني بارد وهناك البنزيدين الذي يرسب الكبريتات في وسط حامضي خفيف وهناك الحوامض الارسونية المعوضة لترسيب الثوريوم والزركونيوم والتيتانيوم والقصدير .

ميكانيكية تكوين الراسب:-

إن تأثير فوق الإشباع $Q-S/S$ ، حيث Q هو تركيز المذاب الانسي ، S هي الإذابة عند حالة الاتزان (خلال تكوين الراسب) على حجم الدقيقة يمكن أن يبرز بافتراض طريقتين للترسيب :

أ. تكوين النوية Nucleation :-

هي عملية الإتحاد الأدنى للأيونات أو الجزيئات (أربعة أو خمسة) لتكون طور ثاني ثابت ويمكن أن يظهر ترسيباً إضافياً أو بواسطة تكوين نوية إضافية أي تكون عملية تكوين النويات أسرع من عملية نمو البلورات . وهنا سيحتوي الراسب على عدد كبير من النويات الصغيرة الحجم (دقائق صغيرة الحجم) أي راسب غروي أو عالق .

$$\text{Rate of Nucleation} = K_1 \left(\frac{Q - S}{S} \right)^n$$

غالباً ما تكون $n = 4$.

ب. نمو الدقيقة Particle Growth :- وهنا تترسب المادة الصلبة على النوية الأصلية (الأولية) بشكل أسرع من تكوين النوية وهنا سيكون الراسب عبارة عن دقائق كبيرة الحجم (بلورات كبيرة الحجم) أي راسب بلوري Crystalline Precipitation .

$$\text{Rate of Growth} = K_2 \left(\frac{Q - S}{S} \right)$$

خطوات عملية الترسيب :-

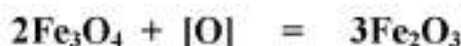
1. تحضير وتهينة النماذج :-
وتتضمن وزن العامل المرسلب وتحضير محلول منه بإذابة المادة المراد ترسيبها وتحضير المحلول المنظم ومحاليل الغسل والحوامض والقواعد .
2. الترسيب :-
وهنا يجب إضافة محلول مخفف للعامل المرسلب ببطء الى محلول ساخن من المادة المراد ترسيبها مع التحريك المستمر .
3. الهضم والتعمير :-
وتتضمن العملية إعادة إذابة الراسب من جديد من خلال تسخين الراسب حتى الذوبان وتركه ليبرد من جديد وببطء وتعاد العملية أكثر من مرة للتخلص من تلوث الراسب بالاحتباس .
4. الترشيح :-
حيث يستعمل ورق ترشيح بأقطار ومسامات مختلفة حسب حجم دقائق الراسب وحسب الخطوة التالية هل هي حرق فيستخدم ورق عديم الرماد Ash Less وإذا كان تجفيف فيستخدم ورق ترشيح عادي ويمكن استعمال الترشيح في قمع بخنر لزيادة سرعة عملية الفصل أو الترشيح .
5. غسل الراسب :- يغسل الراسب في محاليل كيميائية الكتروليتية غالباً لتخليص الراسب من الملوثات التي معه .
6. التجفيف Dry أو الحرق Ignition :-
التجفيف بدرجة $115 - 120$ °C لتخليص الرواسب من الرطوبة (الماء) في اوفن Oven أو الحرق الى درجات حرارة تصل الى 1600 °C في Furnace أي تحويلها الى صيغة كيميائية أو مركب آخر .

7. الحسابات الكيميائية :- هنا يجب ربط المادة الكيميائية المراد تقديرها بالراسب الأخير من خلال علاقة رياضية حسابية تسمى بالعامل الوزني .

$$\text{Gravimetric Factor} = \frac{a \times \text{g fw of The Substance Sought}}{b \times \text{g fw of The Substance Weighed}}$$

$$A \% = \frac{\text{wt ppt} \times \left(\frac{a \times \text{g fw A}}{b \times \text{g fw ppt}} \right)}{\text{Wt Sample}} * 100$$

مثال// يتحول Fe_2O_3 الى Fe_3O_4 ما هو العامل الوزني ؟



$$\text{Gravimetric Factor} = \frac{3 \times \text{g fw Fe}_2\text{O}_3}{2 \times \text{g fw Fe}_3\text{O}_4} = 1.035$$

الترسيب اللاحق Post Precipitation :-

ويقصد به ترسيب ايوناً أو جذراً أو مركباً آخر موجود ضمن النموذج بعد ترسب الراسب الأصلي المراد ترسيبه وهنا ينصح بإجراء عملية الترشيح بأسرع وقت .

الترسيب من محلول متجانس Homogeneous Precipitation :-

وهنا يتم تحرير العامل المرسب أنياً في المحلول (دون إضافته الى المادة أو المحلول المراد ترسيبه) حيث يقلل هنا تأثير التلوث بالاحتباس أو القفص وكذلك التلوث وكذلك لضمان الحصول على راسب بلوري ذو بلورات كبيرة الحجم ومثال ذلك تحرر S^{2-} من تسخين محلول الثايواسيتاميد في وسط حامضي لترسيب ايونات الطانفة الثانية الموجبة وكذلك تسخن اليوريا لتحرير ايون OH^- لترسيب Fe^{+3} , Al^{+3} .

الترسيب المشترك Co Precipitation :-

ويمثل تلك العمليات التي يتم فيها ترسيب مكونات المحلول أثناء عملية الترسيب والتي تكون ذائبة في الحالة الاعتيادية بسبب تقارب ثابت حاصل الإذابة للمركب المراد ترسيبه وآخر في المحلول لذلك هنا يجب إضافة عامل حجب أو مسك للمادة الثانية ومنعها من الترسيب مع المادة الأصلية .

الأكثناء (الاحتواء) Occlusion والتضمين Inclusion :-

هو عملية إحاطة الراسب للملوثات وترسيبها حولها أي تحتجزها أو تحبسها أو تحتويها لذلك يفضل إضافة العامل المرسب ببطء مع التحريك المستمر الى محلول ساخن وإجراء عملية الهضم والتعمير أو إجراء الترسيب من محلول متجانس .

Ionic Charges Chart

Cations

1+		2+		3+	
ammonium	NH ₄ ⁺	barium	Ba ²⁺	aluminum	Al ³⁺
cesium	Cs ⁺	beryllium	Be ²⁺	chromium(III)	Cr ³⁺
gold(I)	Au ⁺	cadmium	Cd ²⁺	cobalt(III)	Co ³⁺
hydrogen	H ⁺	calcium	Ca ²⁺	gold(III)	Au ³⁺
lead(I)	Pb ⁺	cobalt(II)	Co ²⁺	iron(III)	Fe ³⁺
lithium	Li ⁺	copper(II)	Cu ²⁺	manganese(III)	Mn ³⁺
potassium	K ⁺	iron(II)	Fe ²⁺		
silver	Ag ⁺	lead(II)	Pb ²⁺		
sodium	Na ⁺	magnesium	Mg ²⁺		
copper(I)	Cu ⁺	manganese(II)	Mn ²⁺	4+	
		mercury(I)	Hg ₂ ²⁺	tin(IV)	Sn ⁴⁺
		mercury(II)	Hg ²⁺	nickel(IV)	Ni ⁴⁺
		nickel(II)	Ni ²⁺	lead(IV)	Pb ⁴⁺
		strontium	Sr ²⁺		
		zinc	Zn ²⁺		
		tin(II)	Sn ²⁺		

Roman numeral notation indicates charge of ion when element commonly forms more than one ion. For example, iron(II) has a 2+ charge; iron(III) a 3+ charge.

Anions

1-		2-		3-			
acetate	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	cyanide	CN ⁻	carbonate	CO ₃ ²⁻	arsenate	AsO ₄ ³⁻
amide	NH ₂ ⁻	cyanate	OCN ⁻	chromate	CrO ₄ ²⁻	arsenite	AsO ₃ ³⁻
hydrogen carbonate (bicarbonate)	HCO ₃ ⁻	fluoride	F ⁻	dichromate	Cr ₂ O ₇ ²⁻	citrate	C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻
hydrogen sulfate (bisulfate)	HSO ₄ ⁻	hydride	H ⁻	oxide	O ²⁻	ferricyanide	Fe(CN) ₆ ³⁻
bisulfide	HS ⁻	hydroxide	OH ⁻	oxalate	C ₂ O ₄ ²⁻	nitride	N ³⁻
bisulfite	HSO ₃ ⁻	hypochlorite	ClO ⁻	silicate	SiO ₃ ²⁻	phosphate	PO ₄ ³⁻
bromate	BrO ₃ ⁻	iodate	IO ₃ ⁻	sulfate	SO ₄ ²⁻	phosphite	PO ₃ ³⁻
bromide	Br ⁻	iodide	I ⁻	sulfide	S ²⁻	phosphide	P ³⁻
chlorate	ClO ₃ ⁻	nitrate	NO ₃ ⁻	sulfite	SO ₃ ²⁻		
chlorite	ClO ₂ ⁻	nitrite	NO ₂ ⁻	tartrate	C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻		
chloride	Cl ⁻	perchlorate	ClO ₄ ⁻	tetraborate	B ₄ O ₇ ²⁻		
		permanganate	MnO ₄ ⁻	thiosulfate	S ₂ O ₃ ²⁻		
		thiocyanate	SCN ⁻				