



اسس الكيمياء التحليلية

تأليف

دونالد م. ويست
جامعة ولاية سان هوزيه

دو غلاس أ. سكوج
جامعة ستانفورد

ترجمة

الدكتور ادمون ميخائيل حنا
استاذ مساعد

الدكتور زهير متي قصير
استاذ مشارك

الدكتور عبد اللطيف عبد الرزاق عبد الحلیم
مدرس

قسم الكيمياء — كلية العلوم — جامعة البصرة

الجزء الأول

طبع على نفقة جامعة البصرة

١٩٨٦

تم تحويل هذا الكتاب

من ورقي الى PDF

ساجد السويدي / جامعة سامراء

هذه ترجمة لكتاب

Fundamentals of Analytical Chemistry

للمؤلفين

Douglas A. Skoog
Stanford University

Donald M. West
San Jose State University

3rd Edition, 1976

لناشر

Holt, Rinehart and Winston (Holt - Saunders International Edition)

الطبعة الاولى 1963

الطبعة الثانية — منقحة 1969

الطبعة الثالثة — منقحة 1976

المحتويات

٣	تقديم
	1 - المقدمة
١٣	تطبيقات التحليل الكمي
١٥	انجاز التحليل الكمي
١٨	اختيار طرق التحليل
	2 - عرض لبعض المفاهيم الاولية
١٩	التركيب الكيميائي للمحاليل
٢٤	الوحدات الكيميائية للوزن والتركيز
٣٢	علاقات التناسب
	3 - عرض بسيط لحسابات ثابت التوازن
٤٥	حالة التوازن
٤٦	تعبيرات ثابت التوازن
٤٧	انواع التعابير الشائعة لثابت التوازن
٥٠	
٧٥	4 - تقدير معولية او توقيتية النتائج التحليلية
٧٦	تعريف المصطلحات
٨١	تصنيف الاخطاء
٨٥	تأثير الاخطاء المحددة على نتائج التحليل
٨٨	تأثير الخطأ غير المحدد
١١٦	ازدياد الاخطاء في الحسابات
١٢٥	اصطلاح العدد المعنوي
١٤٣	5 - ذوبانية الرواسب
١٤٤	تأثير الاتزان المتنافسة على ذوبانية الرواسب

١٤٧	تأثير الدالة الحامضية على الذوبانية
	6 - التحليل الوزني
١٨٩	حساب النتائج من البيانات الوزنية
١٩٥	خواص الرواسب والكواشف المرسبة
٢١٠	نقد الطريقة الوزنية
٢١٢	تطبيقات الطرق الوزنية
	7 - مقدمة لطرق التحليل الحجمي
٢٣١	تعريف بعض المصطلحات
٢٣٣	التفاعلات والكواشف المستعملة في التحليل الحجمي
٢٣٥	نقاط النهاية في الطرق الحجمية
٢٣٨	الحسابات المتعلقة بطرق المعايرة
	8 - معايير الترسيب
٢٦٣	منحنيات المعايرة لتفاعلات الترسيب
٢٠٠	تطبيقات معايير الترسيب
٢٨٥	9 - نظرية معايير التعادل للانظمة البسيطة
	الكواشف القياسية لمعايير التعادل
٢٨٦	الدلائل لمعايير الحامض - القاعدة
٢٩٣	منحنيات معايير الحوامض القوية او القواعد القوية
٢٩٧	منحنيات معايير الحوامض الضعيفة او القواعد الضعيفة
٣٢٥	10 - منحنيات المعايرة لانظمة الحامض - القاعدة المعقدة
	منحنيات المعايرة لمزيج من الحامض الضعيف والحامض القوي او لمزيج من القاعدة
٣٢٦	الضعيفة والقاعدة القوية
٣٢٩	حسابات الاتزان للحوامض متعددة القاعدة او القواعد متعددة الحامضية
٣٤٠	اشتقاق منحنيات المعايرة للحوامض متعددة القاعدة
٣٤٥	منحنيات المعايرة للقواعد متعددة الحامضية
٣٤٦	منحنيات المعايرة للفصائل الامفوتيرية
٣٤٩	مكونات محاليل الحامض متعدد القاعدة بدلالة pH

تقديم

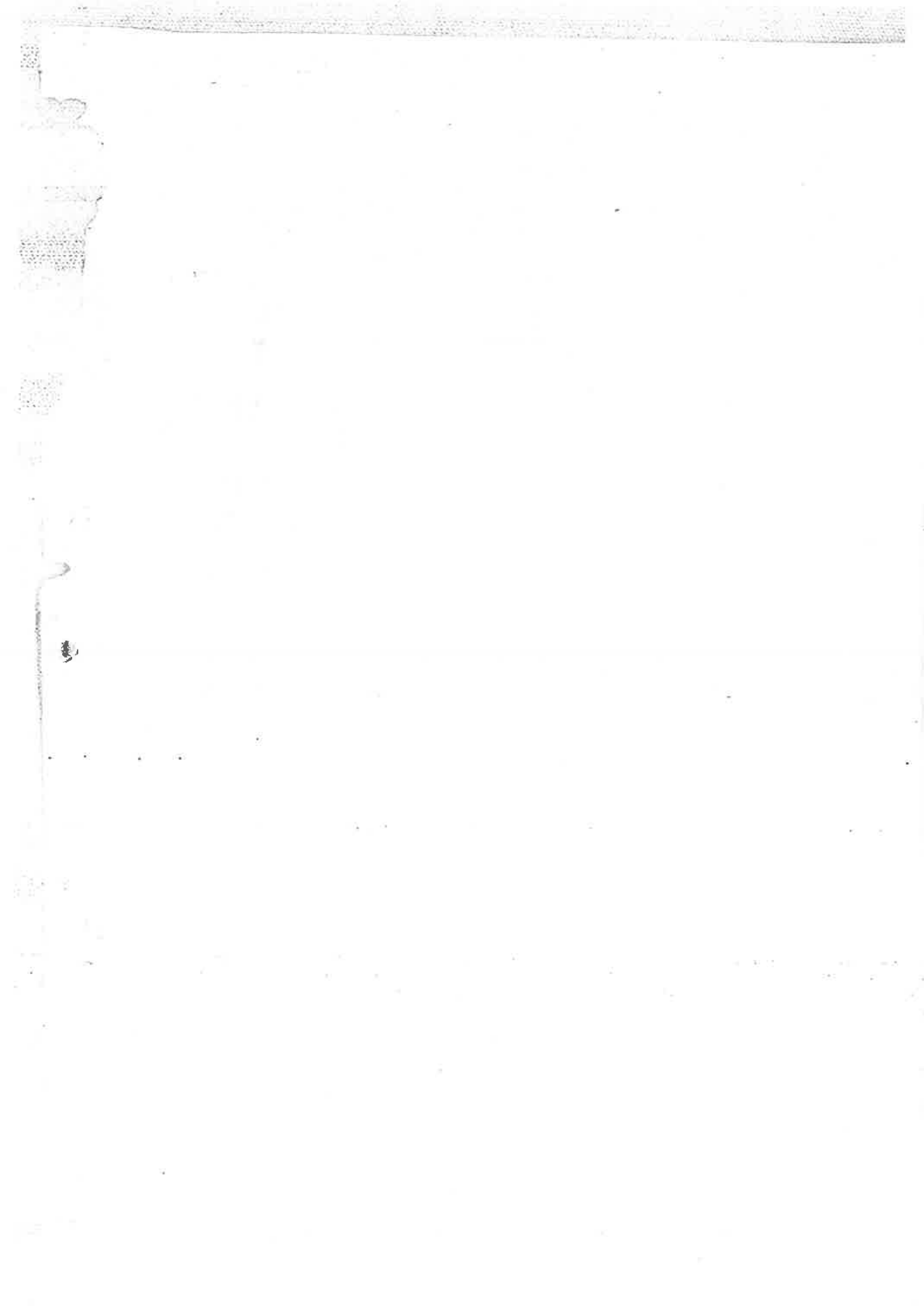
لاحظنا خلال تدريسنا موضوع الكيمياء التحليلية نقصاً في المصادر العربية المتوفرة التي يعتمد الطالب عليها. ونظراً لكون كتاب « اسس الكيمياء التحليلية » المؤلف من قبل دوغلاس أ. سكوج ودونالد م. ويست من الكتب القيمة في مجال الكيمياء التحليلية والذي استعمل ولا يزال يستعمل ككتاب مقرر في الجامعات العراقية فقد قمنا بترجمته كاملاً نظراً لاحتوائه على المادة العلمية المطلوبة في مقررات الكيمياء التحليلية لطلبة الكيمياء والتخصصات الأخرى.

ولضمان الكتاب المترجم ولتسهيل تداوله بين اعزائنا الطلبة فقد تم طبع الترجمة بثلاثة اجزاء، يحتوي الجزء الأول على مواضيع الكيمياء الكمية (الفصول 1-16) والجزء الثاني على مواضيع الكيمياء الآلية (الفصول 17-30) والجزء الثالث على التجارب العملية فقط (الفصل 31).

تعد ترجمة هذا الكتاب مساهمة متواضعة في حملة التعريب التي تبناها حكومة الثورة في قطرنا العزيز، آمليين ان نكون قد وفقنا في هذا العمل.

نقدم شكرنا الى جامعة البصرة لتبنيها ترجمة وطبع الكتاب وعمادة كلية العلوم وقسم الكيمياء للتشجيع والمساعدة كما نقدم شكرنا الى الدكتور مهدي ناجي الزكوم لقيامه بمراجعة مسودات الترجمة.

المرجعون



٣٥٥	11 - تطبيقات معاير التبادل
٣٥٦	الكواشف لتفاعلات التبادل
٣٦٣	تطبيقات نموذجية لمعاير التبادل
٣٨٣	12 - معاير الحامض - القاعدة في الأوساط اللامائية
٣٨٤	المذيبات للمعاير اللامائية
٣٩٣	تطبيقات المعاير اللامائية
٤٠١	13 - معاير تكوين - المعقد
٤٠٤	المعاير مع الكواشف المعقدة اللاعضوية
٤٠٥	المعاير مع الحوامض الامينية متعددة الكاربوكزليك
٤٣١	14 - حالات الاتزان في انظمة التأكسد - الاختزال
٤٣٤	اسس الكيمياء الكهربائية
٤٦٩	15 - نظرية معاير التأكسد - الاختزال
٤٨٣	منحنيات المعايرة
٤٩٣	دلائل التأكسد - الاختزال
٤٩٤	16 - تطبيقات معاير التأكسد - الاختزال
٤٩٨	الكواشف الثانوية
٥٠٧	برمنغنات البوتاسيوم
٥١١	السيروم رباعي التكافؤ
٥١٣	ثنائي كرومات البوتاسيوم
٥١٧	برومات البوتاسيوم
٥١٩	يودات البوتاسيوم
٥٢٣	حامض البيرايودك
٥٣٠	الطرق الايوديمترية
	الطرق الايودومتريية

	17 — الطرق المجهدية
١٣	قياس الجهد
١٨	اقطاب المرجع
٢١	اقطاب الدليل
٢٤	اقطاب الغشاء
٤٥	قياسات الجهد المباشرة
٥٤	التسحيحات المجهدية
	18 — تأثير مرور التيار في الخلايا الكهروكيميائية
٧٣	الجهد الأومي : هبوط IR
٧٤	تأثيرات الاستقطاب
	19 — الطرق الكهرووزنية
٨١	علاقة التيار — الفولتية اثناء التحليل الكهربائي
٨٢	تأثيرات المتغيرات العملية
٩١	الادوات
٩٥	التطبيقات
٩٨	طرق جهد القطب المنظم
٩٩	التحليل الكهربائي الداخلي او الذاتي
١٠٠	
	20 — طرق التحليل الكولوميتريه
١٠٧	قياس كمية الالكترونات
١٠٨	انواع الطرق الكولوميتريه
١١٢	الطرق الكولوميتريه عند جهد قطب ثابت
١١٣	التسحيحات الكولوميتريه
١١٦	
	21 — الفولتاميتريه
١٣٣	البولاروغرافي
١٣٤	تطبيقات البولاروغرافي
١٥٢	

١٦٠	التسجيلات الامبيروميترية
١٦٤	التسجيلات الامبيروميترية بقطبين دقيقين مستقطبين
١٦٨	طرق بولاروغرافية محورة

22 — مقدمة لمطيافية الامتصاص

١٧٢	خواص الاشعة الكهرومغناطيسية
١٧٥	توليد الاشعة الكهرومغناطيسية
١٨٦	امتصاص الاشعة
١٨٩	الجوانب الكمية لقياس الامتصاص

23 — اجهزة وطرق لتحليل الامتصاص

١٩٩	مكونات الاجهزة لقياسات الامتصاصية
٢٠٢	مقاييس الالوان
٢٠٤	مقاييس قوة الاضاءة (الفوتوميترات)

24 — تطبيقات الامتصاصية الجزيئية

٢٢٥	انواع اطيف الامتصاص
٢٣٠	الفصائل الماصة
٢٣٧	تطبيقات مطيافية الامتصاص على التحاليل الوصفية
٢٣٨	التحليل الكمي بواسطة قياسات الامتصاص
٢٥٠	التسجيلات الفوتوميترية
٢٥٢	دراسات طيفية للايونات المعقدة

25 — المطيافية الذرية

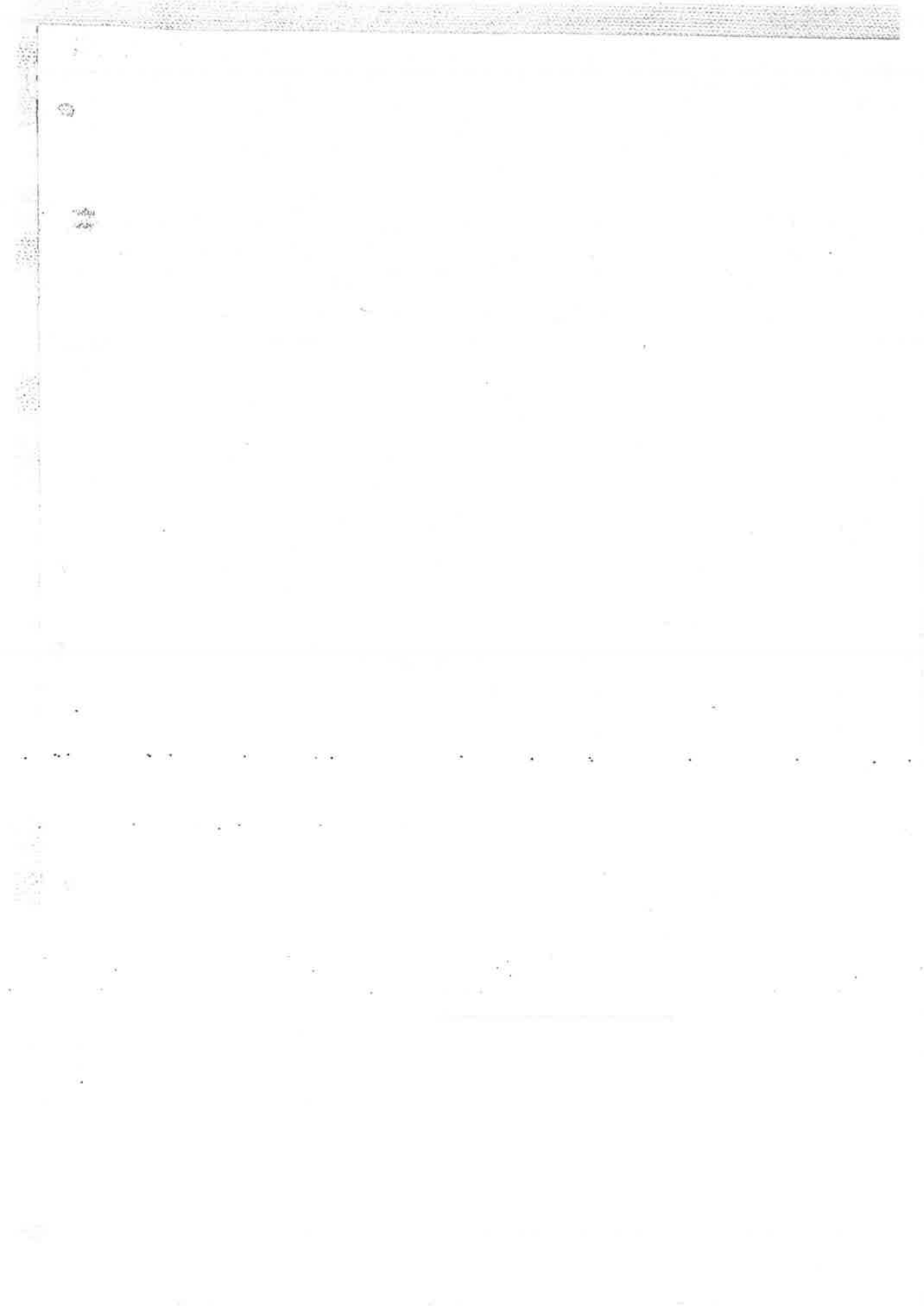
٢٦٧	التصرف الطيفي للذرات في اللهب
٢٦٨	مطيافية الامتصاص الذري
٢٧٢	المطيافية الذرية للقوس والتدح
٢٨٤	

الموضوع	الصفحة
25 - تحليل المواد الحقيقية	٢٨٩
اختيار الطريقة لتحليل المواد المعقدة	٢٩٢
الدقة التي يحصل عليها في تحليل المواد المعقدة	٢٩٩
27 خطوات اولية نحو التحليل	٣٠٣
اختيار النموذج	٣٠٩
الرطوبة في النماذج	٣١٨
تعيين الماء	
28 تفكك واذابة النموذج	٣٢٧
بعض الاعتبارات العامة	٣٢٨
الكواشف السائلة لاذابة او تفكك النماذج	٣٢٩
تفكيك النماذج بواسطة الصهور	٣٣١
تفكيك المركبات العضوية	٣٣٦
29 طرق الفصل التحليلية	٣٤٥
طبيعة عملية الفصل	٣٤٦
الفصل بواسطة الترسيب	٣٤٩
طرق الاستخلاص	٣٥٥
تطبيقات طرق الاستخلاص	٣٦١
الفصل بواسطة التقطير	٣٦٤
الفصل بواسطة الكروماتوغرافيا	٣٦٦
نظريات كروماتوغرافيا النزول	٣٧٠
بعض الانواع الشائعة من الكروماتوغرافيا	٣٨٤
30 الكيمياء والاجهزة ووحدة العمليات للكيمياء التحليلية	٤١٣
الاختيار والتعامل مع الكيمياء والكواشف	٤١٦
تنظيف وتأشير الزجاجيات المختبرية	

٤١٨	تبخر السوائل
٤٢٠	قياس الكتلة
٤٣٨	الادوات والاعمال المراقبة للوزن
٤٤٤	الادوات والاعمال اليدوية لعملية الترشيح والحرق
٤٥٦	قياس الحجم
٤٧٣	دفتر المختبر

31 - طرق مختارة في التحليل

٢٧	طرق التحليل الوزني
٣٣	التحليل الترسيبي الحجمي مع ايون الفضة
٣٧	معايير التعادل في الهاليل المائية
٤٤	تطبيقات معايير التعادل
٤٦	معايير التعادل في حامض الخليك الثلجي
٥٠	المعايير المستندة على تكوين الكلوريدات
٦٣	المعايير المستندة على تفاعلات التأكسد - الاختزال
٧٢	طرق التحليل الايوديمترية
٧٧	الطرق المجهادية
٨٠	التحليل الكمي الكهربائي
٨١	التحليل الكولوميتري
٨٤	الفولتامترية
٨٩	طرق معتمدة على امتصاص الاشعة
٥٥١	قياس ضوئية اللهب
٥٦١	اجوبة ومسائل
٥٧٩	المصطلحات
	الملاحق



الفصل

1

المقدمة

تهتم الكيمياء التحليلية بطرق تشخيص مكون واحد أو أكثر من مكونات عينة مادة معينة وكذلك تعيين كمياتها النسبية. تسمى عملية تشخيص المركبات بالتحليل الوصفي qualitative analysis بينما تسمى عملية تعيين كمياتها بالتحليل الكمي quantitative analysis. نناقش في هذا الكتاب التحليل الكمي في معظم الأحيان.

يمكن التعبير عن نتائج التحليل الكمي بمصطلحات نسبية مثل النسبة المئوية للانالييت (المادة المراد تعيينها) في العينة، أو أجزاء الانالييت في الألف أو المليون أو البليون جزء من العينة، أو عدد الغرامات أو मिलيلترات الانالييت في لتر من العينة، أو باوند من الانالييت في طن من العينة، أو الكسر المولي للانالييت في العينة.

تطبيقات التحليل الكمي

لنتائج التحليل الكيميائي تطبيقات عملية واسعة. فيما يلي بعض الأمثلة التي تبين طريقة تأثير البيانات الكمية على حياة الإنسان الحديث. تستعمل المعلومات مثل

اجزاء في المليون من الهيدروكاربونات واكاسيد النيتروجين واول اوكسيد الكربون كوسيلة لتعريف نوعية الاجهزة المستعملة للسيطرة على الدخان الخارج من السيارة . يعد تعيين تركيز ايون الكالسيوم المتأين في مصل الدم طريقة مهمة لتشخيص الحمى الشديدة hyperparathyroidism في المرضى . لبيانات النيتروجين الكمية في وجبة الافطار علاقة مباشرة بنوعية التغذية . التحليل الكمي الدوري خلال عملية انتاج الفولاذ تسمح بانتاج فولاذ قوي وصلب ومقاوم للتآكل حسب الطلب . التحليل المستمر الى ميركابتن mercaptans عند تجهيز الغاز الى اللور السكنية يؤكد وجود رائحة خاصة تنذر بوجود خطر نتيجة خلل ما في نظام توزيع الغاز . تحليل التربة بالنسبة الى الفوسفات والنيتروجين والكبريت والرطوبة خلال موسم النمو يمكن الفلاح من السيطرة على كمية المواد المخصصة اللازمة ومواعيد الري لمواجهة متطلبات النبات بكفاءة عالية وتقليل تكاليف المواد المخصصة والماء فضلا عن زيادة الانتاج .

علاوة على التطبيقات العملية المذكورة اعلاه ، تعد بيانات التحليل الكمي قلب فعالية البحث في الكيمياء والكيمياء الحياتية والبايولوجي والجيولوجي والعلوم الاخرى . لغرض اسناد هذه الحقيقة ، نورد الامثلة القليلة التالية . ان مصدر الكثير مما يعرفه الكيميائي حول ميكانيكية حدوث التفاعل هو من دراسة سرعة التفاعلات بتتبع معدل سرعة اختفاء المواد المتفاعلة او معدل سرعة ظهور المواد الناتجة وذلك بواسطة التحليل الكمي للمواد المتفاعلة أو الناتجة . التحقق من ان توصيل الاشارات العصبية في الحيوانات وتقليص أو ارتخاء العضلات يتضمن انتقال ايونات الصوديوم والبوتاسيوم عبر الاغلفة وقد اصبح ممكنا من القياسات . الكمية هذين الفصيلين على طرفي هذه الاغلفة . تتطلب دراسة ميكانيكية انتقال الاوكسجين وثاني اوكسيد الكربون في الدم طرق سيطرة مستمرة على هذين التركيزين وتراكيز المواد الاخرى داخل الاعضاء الحية . تطلب فهم تصرفات اجهزة شبه الموصلات تطوير طرق قياسات كمية للشوائب في السليكا النقية والجيرمانيوم بمدى 10×10^{-6} الى 10×10^{-10} % . معرفة تشخيص وتعيين مصادر كميات مختلف العناصر الثانوية المكونة لثمادج الحجر الزجاجي الاسود obsidian . مكنت عالم الاثار من متابعة طرق التجارة منذ ما قبل التاريخ للعدد والاسلحة المصنوعة من هذه المواد . في بعض الاحيان ، بيانات تحليل مكونات تربة سطح الارض مكنت الجيولوجيين من اكتشاف وجود خامات رئيسية على عمق معين . زود التحليل الكمي لعينات صغيرة جداً من اعمال النحت المؤرخين بمعلومات مهمة عن نوعية المواد والتكنولوجيا المستخدمة من قبل النحات في الماضي وقد مكنتهم اضافة الى ذلك من الكشف عن الخدع الفنية .

بالنسبة للباحث التمثولي في الكيمياء والكيمياء الحياتية وبعض العلوم البيولوجية، تمثل المعلومات الكمية الجزء المعنوي من الجهد المختبري. فعلى تعد طرق العمل التحليلية من ضمن العدد المهمة المستخدمة من قبل مثل هذا العالم لتوضيح اهداف بحثه. ان تطور فهم اسس العملية التحليلية الكمية والثقة في انجاز التحليل تعد لذلك من مميزات البحث في معظم هذه العلوم. ان دور الكيمياء التحليلية في تعليم الكيمياء او الكيمياء الحياتي مماثل لدور النفاضل والتكامل والمصفوفات الجبرية matrix algebra في تعليم الذين يتخصصون في الفيزياء النظرية، ولدور اللغة اليونانية او اللغات القديمة في ثقافة المدرس التقليدي.

انجاز التحليل الكمي

تستند نتائج التحليل الكمي التمثولي على نوعين من القياسات (وفي بعض الاحيان على سلسلتين من القياسات) : اولهما ذات علاقة بكمية العينة المأخوذة وثانيهما ذات علاقة بكمية الاناليت في العينة. تتضمن الامثلة على الكميات المقيسة : الوزن والحجم وشدة الاضاءة وامتصاص الاشعاعات وشدة الفلورسين وكمية الكهربية. يجب ان تفهم على اية حال بان هذه القياسات هي جزء من التحليل الكمي التمثولي فقط. في الحقيقة، تكون بعض الخطوات الاولى بنفس الدرجة من الهمية وغالباً ماتكون اصعب وتستغرق وقتاً أطول من القياسات نفسها.

خصص الجزء الاكبر من الفصول الاولى من هذا الكتاب لخطوات القياس النهائية ولاتناقش حقائق التحليل الاخرى بالتفصيل الى ان تصل الى نهاية الكتاب. وهكذا، لكي تصبح واضحة، من المفيد في البداية تشخيص خطوات العملية التحليلية المعقدة والدلالة على اهميتها.

طريقة اختيار العينة

للحصول على نتائج ذات معنى يجب ان يجرى التحليل على عينة يعكس تركيبها بامانة مكونات المادة المأخوذة منها. اذا كانت المادة كبيرة وغير متجانسة، فيتطلب جهداً كبيراً للحصول على عينة ممثلة للمادة باكملها. تصور على سبيل المثال،

سيارة محملة بـ 25 طناً من خام الفضة يجب على البائع والمشتري ان يتفقا على قيمة البضاعة استناداً على محتواها من الفضة. يكون الخام غير متجانس ويحوي كتلاً مختلفة الحجم ومختلفة المحتوى من الفضة. نتائج التحليل الواقعية لهذه البضاعة يجب ان تتم على عينة قد تزن 1 غم ومكوناتها يجب ان تمثل الـ 25 طن (او تقريباً 22,700,000 غم) من خام البضاعة. من الواضح بان انتقاء عينات صغيرة لهذا التحليل عملية غير بسيطة اطلاقاً. باختصار، يكون من الضروري اجراء فحص نظامي اوني للمادة قبل امكانية انتقاء 1 غم بثقة ليمثل المكونات التمثيلية الى 23,000,000 غم تقريباً من المادة المأخوذة منها.

غالباً ماتكون مشكلة انتقاء العينة غير مخيفة للدرجة المذكورة انفاً. الا انه لا يمكن للكميائي ان يبدأ التحليل مالم يكن مقتنعاً بان جزء المادة الذي ينوي تحليله يمثل حقاً الكمية الكلية.

تحضير العينة المختبرية للتحليل

غالباً ما يتطلب طحن المواد الصلبة لتقليل حجمها ومن ثم مزجها للتأكد من تجانسها. فضلاً عن ذلك، غالباً ما يتطلب تجفيف العينات الصلبة من الرطوبة المتصصة. امتصاص الرطوبة او التجفيف يسبب في اعتماد نسبة المكونات المثوية للمادة على رطوبة المحيط في وقت التحليل. لتجنب المشكلة الناتجة من مثل هذه التغييرات، فان الممارسة الشائعة تستند على تحليل العينة الجافة.

تجانس العينة

يكون النتائج الكمية التحليلية اعتيادياً بمصطلحات نسبية. اي انه في بعض الحالات، يعبر عن كمية المكون المطلوب والموجود في وحدة الوزن او وحدة الحجم. لذلك، من الضروري معرفة وزن أو حجم العينة الذي يستند التحليل عليها.

تجانس العينة

إن معظم، ولكن بالتأكيد ليس جميع، التحليلات تتم باذابة العينة. من الناحية

المثالية، يجب ان يقوم المذيب باذابة العينة بكاملها (وليس فقط الاناليت) بسرعة وتحت ظروف رطبة كفاية لمنع حدوث فقدان الاناليت. لسوء الحظ، مثل هذه المذيبات غير موجودة للعديد او ربما لمعظم المواد التي تهم العالم الكيميائي. بصورة عامة يتعامل الكيميائي مع مواد كيميائية صعبة مثل عينة الحام او بوليمر عالي الوزن الجزيئي او قطعة نسيج حيواني. غالباً ما يكون تحويل الاناليت في مثل هذه المواد الى الحالة الذائبة صعباً ويحتاج الى وقت.

فصل المواد المتداخلة

قليل، ان وجدت، من الخصائص الفيزيائية او الكيميائية المهمة في التحليل هي فريدة من نوعها لفصل كيميائي منفرد. وبدلاً من ذلك فان التفاعلات المستعملة والخصائص المقاسة هي ميزات عدد من العناصر او المركبات. يزيد هذا النقص في الخصائص والتفاعلات النوعية الحقيقة المشاكل التي يواجهها الكيميائي في التحليل. وهذا يعني بأنه يجب عليه ان يصمم نظام لعزل الفصل المهم عن بقية الفصائل الموجودة في المادة الاصلية والتي تؤثر على القياسات النهائية. تسمى المركبات او العناصر التي تمنع القياسات المباشرة للفصل المراد تعينه بالمواد المتداخلة. تعد خطوة فصلها قبل القياسات النهائية خطوة مهمة في معظم التحاليل. لا يمكن ذكر قواعد صلبة وسريعة للتخلص من هذه المواد المتداخلة. غالباً ما تمثل هذه المشكلة اكثر متطلبات واقع التحليل.

اكتمال التحليل

تجرى الخطوات الاولية في التحليل لجعل القياسات النهائية مقياساً حقيقياً لكمية الفصل المراد تعينه.

تحتوي الفصول التالية وصف انواع عديدة من القياسات النهائية مع مناقشة المبادئ الكيميائية التي تستند عليها مثل هذه القياسات.

اختيار طرق التحليل

يجد الكيميائي او العالم الذي يحتاج الى بيانات تحليلية نفسه اعتيادياً محتاراً بين العديد من الطرق الممكن استعمالها للحصول على المعلومات المطلوبة . واختياره طريقة منها يستند على اعتبارات معينة منها السرعة والملاءمة والدقة وتوفر الاجهزة وعدد التحليلات وكمية العينة التي يمكن ان يضحى بها ومدى تركيز الاناليت . ان نجاح او فشل هذا التحليل غالباً ما يعتمد بصورة جدية على اختيار الطريقة المناسبة . ولسوء الحظ لاتوجد قواعد عامة قابلة للتطبيق . هكذا فان اختيار الطريقة هي مسألة اتخاذ القرار وهذه المسألة صعبة والقابلية على الاختيار ممكنة فقط بالحجة والمران .

بعرض هذا الكتاب معظم الطرق الشائعة الاستعمال والتي تخص التحليلات الكيميائية وتشتمل على طرق مختلفة للقياسات النهائية للاناليت . تجد عرضاً للتفاصيل النظرية والعملية . أن تفهم هذه المواد يسمح للطلاب بانجاز تحليلات عديدة مهمة ومفيدة وتزوده بمعلومات مرجعية يمكنه الاعتماد عليها في اتخاذ القرار اللازم في اختيار طريقة التحليل المناسبة .

الفصل

2

عرض لبعض المفاهيم الاولية

تجري معظم القياسات التحليلية الكمية على محاليل من العينة. لذلك فإن دراسة الكيمياء التحليلية استخدمت مفاهيم المحلول والتي يجب على الطالب ان يكون ذا معرفة جيدة بها. ان الغرض من هذا الفصل والفصل الذي يليه هو استعراض بعض المفاهيم الاكثر اهمية.

التركيب الكيميائي للمحاليل

ان كلا المذيبات المائية والعضوية وجدت استعمالاً واسعاً في التحليل الكيميائي. والمذيبات غير القطبية مثل الهيدروكربونات والهيدروكربونات المهلجنة تستخدم عندما تكون الاناليت مادة غير قطبية. اما المذيبات العضوية مثل الكحولات، الكيتونات والايثرات التي هي وسطاً بين المحاليل القطبية وغير القطبية التي تكون اواصر

هيدروجينية مع المذابات تكون اكثر فائدة من جزئها الاقل قطبية لانها تذيب فضائل متعددة عضوية ولا عضوية. ان المذيبات المائية المتضمنة محاليل الخوامض والقواعد اللاعضوية الشائعة هي ربما الاوسع استخداماً من غيرها للاغراض التحليلية. ولذلك سوف نتطرق في دراستنا هذه الى سلوك المواد المذابة في الماء، والتفاعلات في الاوساط القطبية غير المائية بشيء من التفصيل.

الالكتروليتات

الالكتروليتات عبارة عن مذابات تتأين في المذيب لتنتج وسطاً موصلًا للكهربائية. ان الكتروليتات القوية تتأين كلياً بينما يكون تفكك الكتروليتات الضعيفة جزئياً في المذيب. يلخص الجدول 1-2 الكتروليتات القوية والضعيفة في الاوساط المائية.

الجدول 1-2 تصنيف الكتروليتات

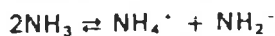
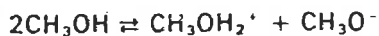
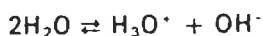
الكتروليتات القوية	الكتروليتات الضعيفة
1- الخوامض اللاعضوية، HClO_4 , HNO_3	1- العديد من الخوامض اللاعضوية مثل H_2CO_3
HBrO_3 , HClO_3 , HBr , HCl , $\text{H}_2\text{SO}_4^{(a)}$	H_2SO_3 , H_2S , H_3PO_4 , H_3BO_3
1- القلويات وهيدروكسيدات الانزبة القلوية	2- معظم الخوامض العضوية
3- معظم الاملاح	3 - الامونيا ومظم القواعد العضوية
	4- الغاليدات، والسيانيدات

(a) ان H_2SO_4 يتفكك كلياً الى ايونات HSO_4^- و H_3O^+ وهذا السبب يصنف كألكتروليت قوي. وعلى اي حال فمن الجدير ان يلاحظ بأن ايون HSO_4^- هو الكتروليت ضعيف يتفكك جزئياً.

التفكك الذاتي للمذيبات

كثير من المذيبات الشائعة هي الكتروليتات ضعيفة تتفاعل بعضها مع البعض لتكون ايونات (تدعى هذه العملية اطلاق البروتون ذاتياً).

وفيما يلي بعض الأمثلة:—



ان الايون الموجب الذي يتكون بواسطة عملية اطلاق البروتون ذاتياً المائي يدعى بأيون الهيدرونيوم، وهو البروتون المتأصر مع جزيئة الام من خلال اصرة تساهمية تناسقيه بأستخدام احد زوجي الالكترونات الحرة للاوكسجين. توجد كذلك الهيدرات العالية مثل H_7O_3^+ و H_5O_2^+ غير ان ثباتها يكون اقل من H_3O^+ . وليس هناك اي وجود للايونات غير المحاليل المائية. وبما يؤكد الثبات العالي للبروتون الاحادي التسمى هو أن العديد من الكيميائيين يستخدمون H_3O^+ في كتابة معادلات التفاعل التي يكون فيها البرتون مشاركاً. ومن ناحية السهولة فإن بعض الكيميائيين يستمدون H^+ للرمز عن البرتون، مهما تكن درجة التميؤ فإن استخدام H^+ كرمز للبروتون ذو فائدة في تبسيط كتابة المعادلات اثناء عملية الموازنة.

الحوامض والقواعد في مذيبات مختلفة

ان تصنيف المواد، من الناحية التاريخية، كحوامض او كقواعد يستند على صفات وخصائص متعددة تمنحها هذه المركبات الى المحلول المائي. تتضمن هذه الخصائص النموذجية اللونين الاحمر والازرق الذين يرافقان تفاعل الحوامض والقواعد ويستدل عليها بواسطة ورقة عباد الشمس، والطعم الحاد لمحلول الحامض المخفف، والطعم المر والشعور الترحلقي لمحلول القاعدة، وتكوين الملح بسبب التأثير المتبادل بين الحامض والقاعدة.

في نهاية القرن التاسع عشر افترض ارنيس تصنيفاً للحوامض والقواعد وهو اكثر تعقيداً حيث عرف الحوامض بأنها عبارة عن المواد تحتوي على الهيدروجين والتي تفكك لتعطي ايونات الهيدروجين والايونات السالبة عند ذوبانها في الماء، وعرف القواعد بأنها عبارة عن مركبات تحتوي على مجاميع الهيدروكسيل والتي تعطي ايونات الهيدروكسيل والايونات الموجبة عندما تعامل بالمثل. ان هذا الافتراض ادى الى

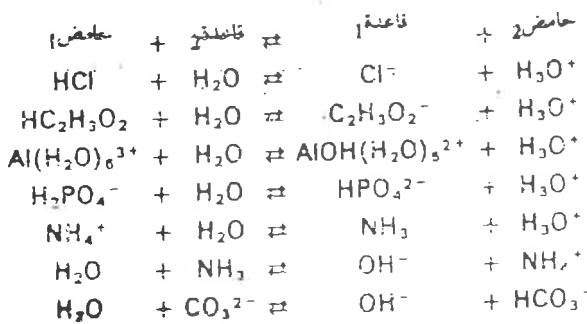
المعالجة الكمية لفكرة الحامضية والقاعدية. فعليه أن القوي النسبية للحوامض والقواعد يمكن مقارنتها بواسطة قياس درجة التفكك في المحلول المائي. بالإضافة لذلك فإن النظرية قد وفرت قاعدة رياضية للتوازنات التي تحدث عندما تتفاعل الحوامض والقواعد مع بعضها والقصور الحاد لنظرية أرينيس هو فشلها في ادراك الدور الذي يلعبه المذيب في عملية التفكك. حيث بقيت لحين ظهور الافتراض من قبل برونشتد ولوري في عام 1923 وهو مفهوم أكثر تعميماً للحوامض والقواعد. فمن وجهة نظر برونشتد — لوري يعد الحامض اية مادة لها القابلية على إعطاء البروتون، والقاعدة هي اية مادة لها القابلية على تقبل البروتون. ان فقدان البروتون من قبل الحامض يعطي مادة لها جهد لتقبل البروتون ويطلق عليها بالقاعدة المقابلة للحامض الاصيل. ان التفاعل بين اي حامض والماء كمثال نموذجي.



ومن المهم ان ندرك بأن خاصية المادة يمكن ملاحظتها فقط في حالة وجود مادة لها القابلية على تقبل البروتون، وبالمثل فإن سلوك القاعدة يتطلب وجود مادة واهبة للبروتونات. ويمكن التعبير عن عملية التعادل من وجهة نظر برونشتد — لوري كما يلي:

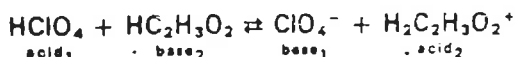


ان هذه العملية سوف تحدث تلقائياً بالاتجاه الذي يؤدي الى تكوين الحامض الاضعف والقاعدة الاضعف. ان اذابة عدد من المذابات يمكن ان يعتبر كعملية تعادل مع ان المذيب يعمل كواهب او متقبل للبروتونات فعليه.



لاحظ بأن الحوامض يمكن ان تكون انيونات، كاتايونات، او متعادلة الشحنة. ويلاحظ كذلك بأن الماء له القابلية على تقبل البروتون (كقاعدة) بالنسبة للمذابات الخمسة الأولى وكواهب للبروتون او كحامض بالنسبة للتفاعلين الآخرين، ان المذبات التي تمتلك كلا الخصائص الحامضية والقاعدية تدعى بالمذبات الامفوتيرية. تتفاوت الحوامض (والقواعد) في حدة تفاعلها مع المذبات ولتوضيح ذلك، فأن التفاعل بين حامض الهيدروكلوريك والماء يكون في الاساس تفاعلاً كلياً، ان هذا المذاب يصنف كحامض قوى في الماء كـمذيب. يعتبر حامض الخليك وايون الامونيوم حوامض ضعيفة وذلك لأن تفاعلها مع الماء يحصل بدرجة واطقة جداً.

ان مدى التفاعل بين الحامض المذاب (او القاعدة) والمذيب يعتمد ايضاً على قابلية المذيب على وهب او تقبل البروتونات. ومثال ذلك حوامض البركلوريك والهيدروكلوريك والهيدروبروميك فهي تصنف جميعاً كحوامض قوية في الماء. فعندما يستخدم حامض الخليك الجليدي⁽¹⁾، كـمذيب، وهو حامض اضعف قابلية على تقبل البروتون، فأن حامض البروكلوريك هو الحامض الوحيد الذي يعاني تفككاً كلياً ويبقى كحامض قوى، ويمكن التعبير عن هذه العملية بالمعادلة التالية:



وبسبب تفككها الجزئي يعد حامض الهيدروكلوريك والهيدروبروميك حامضين ضعيفين عند اذابتهما في حامض الخليك الثلجي.

ومن نتائج نظرية برونشند هو ان المادة التي تهب البروتون افعال (وهذه هي الحوامض القوية) تعطي عند فقدانها للبروتونات مادة اقل قابلية على تقبل البروتون (وهي القواعد المقابلة الضعيفة). وبالرجوع ثانية للتفاعل بين الماء وكل من حامض الهيدروكلوريك، حامض الخليك، وايون الامونيوم، فيعتبر ايون الكلوريد كقاعدة ضعيفة، ويهب ايون الخلات، وتكون الامونيا هي القاعدة الاقوى. وبمفهوم برونشند — لوري فأن النظرية العامة للمذيب لن تتضمن فقط الفصائل التي تحدد

¹ ان حامض الخليك النقي او 100% حامض خليك يدعى بحامض الخليك الجليدي لانه يكون بلورات تشبه

الثلج عند 16.7° م، كميات قليلة من الماء تخفض نقطة الانجماد بشدة.

كحوامض او قواعد ولكن تمتد لتشمل سلوك الحامض — القاعدة بالنسبة للمذيبات التي ليس من الضروري ان تحتوي على البروتونات . ان هذه النظرية مفيدة وعلى وجه الخصوص بالنسبة للانظمة الاخيرة وهكذا فان الحامض هو اية مادة اما ان تحتوي او تتفاعل مع المذيب لتعطي الكاتيون الصفة المميزة للمذيب ، وبالمثل فان القاعدة هي اية مادة تعطي بصورة مباشرة او غير مباشرة الانيون المميز للمذيب . ومازالت هناك وجهة نظر عامة اقترضت من قبل لويس بخصوص الحوامض والقواعد الذي عرف الحامض بأنه المادة التي يمكن ان تتقبل زوجاً من الالكترونات والقاعدة هي المادة التي تهب زوجاً من الالكترونات .

ان مفاهيم لويس امتدت نحو تخليص سلوك ارتباط الحامض — القاعدة من خلال الشمول بالبروتونات وبالتالي الزيادة الكبيرة في تعدد العمليات التي يمكن التعبير عنها كتفاعلات بين الحامض والقاعدة . ان افكار لويس مقيدة في تفسير ميكانيكية التفاعلات العضوية ايضاً غير انها واسعة جداً بالنسبة لتطبيقات الكيمياء التحليلية . وسنستخدم وجهة نظر برونشتد حيثما نتعامل مع عمليات توازن الحامض — القاعدة معتمدين الرمز H_3O^+ في هذا المجال . ومن جهة اخرى سوف يتم استخدام الرمز الاكثر ملائمة H^+ ليمثل البروتون اثناء موازنة المعادلات .

الوحدات الكيميائية للوزن والتركيب

تقدر كتلة المادة من الناحية المحتمبة اعتيادياً بالوحدات الشرية مثل الكيلو غرام (kg) ، الغرام (g) ، الميليغرام (mg) ، المايكروغرام (μg) ، النانو غرام (ng) او البيكو غرام (pg) ² غير اننا لاغرض الحسابات الكيميائية نفضل استخدام الوحدات التي تعبر عن العلاقات الوزنية او نسب الاتحاد الكيميائية بين المواد المتفاعلة بدلالة اعداد صحيحة صغيرة . لهذا السبب يستخدم وزن الصيغة الغرامية

2 العلاقة بين هذه الوحدات هي غم = 10^3 ملغم = 10^6 مايكروغرام = 10^9 نانوغرام
= 10^{12} بيكوغرام = 10^{-3} كغم

والوزن الجزيئي الغرامي والوزن المكافئ الغرامي للاغراض التحليلية. ان هذه المصطلحات تختصر الى وزن الصيغة والوزن الجزيئي والوزن المكافئ.

الصيغ الكيميائية والصيغة الوزنية والاوزان الجزيئية

ان الصيغة الوضعية تعبر عن ابسط الاتحاد بين الذرات في المادة. وكذلك تستخدم كصيغة كيميائية مالم توجد ادلة مختبرية لتبين بأن التكتل الجوهري هو في الحقيقة بعض مضاعفات الصيغة الوضعية. ومثال ذلك ان الصيغة الكيميائية للهيدروجين هي H_2 بسبب وجود الغاز كجزيئات ثنائية الذرة تحت الظروف الاعتيادية. على نقيص ذلك فان Ne يخدم على نحو ملائم ليصف تكوين النيون والذي يلاحظ بأنه احادي الذرة. ان الكمية التي يعبر عنها بواسطة الصيغة الكيميائية ربما يكون لها وجود حقيقي او لا يكون. ومثال ذلك لا يوجد دليل يشير الى وجود

جزيئات كلوريد الصوديوم سواء في الحالة الصلبة او في المحلول المائي. ان هذه المادة تتألف من ايونات الصوديوم وايونات الكلور، ولم يظهر اي من هذه الايونات بحالة اتحاد بسيط مع ايون مفرد آخر وبالرغم من ذلك فان صيغة NaCl هي اكثر سهولة لحسابات التناسب التي تستخدم. ومن الضروري ان يلاحظ كذلك بأن الصيغة الكيميائية تمثل الفصائل الاساسية فقط. ومثال ذلك فان الماء في الحالة السائلة يحتوي على كميونات H_3O^+ ، OH^- ، H_4O_2 (ويدون شك على كميونات اخرى)، بالإضافة الى الماء. وهنا فان الصيغة الكيميائية الى H_2O هي للفصائل السائلة تكون مقننة للحسابات الكيميائية، وعلى اية حال فان التقريب يكون فقط الى الكميونات الحقيقية للمادة.

ان الصيغة الوزنية الغرامية (gfw) هي مجموع الاوزان الذرية، بالگرامات، لجميع الذرات الموجودة في الصيغة الكيميائية للمادة. فعليه ان الصيغة الوزنية الغرامية الى H_2 هي $2.016 (1.008 \times 2)$ غم والى NaCl هي $58.44 (22.99 + 35.45)$ غم. لا يعمل تعريف الصيغة الوزنية الغرامية اي استنتاج يتعلق بوجود او عدم وجود المادة التي تم حسابها. وسوف يتم استخدام مصطلح الوزن الجزيئي الغرامي (gmw) بدلاً من الصيغة الوزنية الغرامية عند التعامل مع الفصائل الكيميائية الحقيقية وعليه فان الوزن الجزيئي الغرامي الى H_2 هو وزن الصيغة الغرامية 2.016 غم وعندما تعامل مع المادة NaCl في الماء فنن يشار لها كوزن جزيئي — غرامي لأن هذه الفصائل لن

تتواجد في الأوساط المائية. ومن المناسب ان يشار للأوزان الجزيئية الغرامية الى Na^+ (22.99 غم) و Cl^- (35.45 غم) لأن هذه هي الكينونات الكيميائية الحقيقية (وبدون جدل فأن هذه يجب ان تدعى بالأوزان الأيونية الغرامية بدلاً من الأوزان الجزيئية الغرامية، بالرغم من ان هذا المصطلح الفني يندر مصادفته).

ان الوزن الجزيئي الواحد للفصائل يحتوي على 6.02×10^{23} من الدقائق من تلك الفصائل، وان هذه الكمية غالباً ما يشار لها بالمول. وبنفس الطريقة فأن وزن الصيغة يمثل 6.02×10^{23} من وحدات المادة، فيما لو كانت ام لم تكن حقيقة تمثل بواسطة الصيغة الكيميائية.

$$\frac{25.0 \text{ g}}{2.016 \text{ g/mole}} = 12.4 \text{ moles of H}_2 \quad \text{مثال. 25 غم نموذج من H}_2 \text{ يحتوي}$$

$$12.4 \text{ moles} \times \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ molecules}}{\text{mole}} = 7.47 \times 10^{24} \text{ molecules H}_2$$

يحتوي نفس الوزن من NaCl

$$\frac{25.0 \text{ g}}{58.44 \text{ g/fw}} = 0.428 \text{ fw NaCl}$$

والتي تقابل 0.428 مول Na^+ و 0.428 مول Cl^-

دعنا نميز أكثر بين وزن الصيغة والوزن الجزيئي وذلك بتصورنا تماماً وزن صيغة واحدة للماء التي تزن 18.015 غم. ان مثل هذه الكمية تحوي أقل بقليل من مول واحد من H_2O بسبب وجود كل من H_3O^+ , OH^- , H_2O_2 وفضائل اخرى فعالة يمكن ان تتواجد.

ان الكميات المختبئة غالباً ما يسهل التعبير عنها بدلالة وزن الصيغة الملمفرامي (mfw) او بالملي مولات (mmole) وهذه تمثل على التوالي $\frac{1}{1000}$ من الكميات التي عرفت سابقاً.

تركيز المحاليل

هناك طرق عديدة استخدمت لوصف تراكيز المحاليل.

فورمالي او التركيز الفورمالي. ان الفورمالي F تعطي عدد أوزان الصيغة التي تحتويها المادة في لتر واحد من المحلول. وكذلك يعبر هذا المصطلح عدد ملي اوزان الصيغة الموجودة في ميليتر من المحلول.

مثال . اذيب 4.57 غم من $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (244) في الماء وخفض تماماً الى 250 مل في قنينة حجمية . ماهو التركيز الفورمالي لكل من $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Cl^- .

ان عدد ملي اوزان الصيغة للمركب المأخوذ هو :

$$\text{no. mfw BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \frac{4.57 \text{ g BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{0.244 \text{ g BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{mfw}} = 18.73$$

$$F = \frac{\text{no. mfw BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{ml}} = \frac{18.73 \text{ mfw}}{250 \text{ ml}} = 0.0749 \text{ mfw/ml}$$

$$\text{no. mfw Cl}^- = 2 \times \text{no. mfw BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

Therefore,

$$F_{\text{Cl}^-} = 2 \times F_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 0.0749 = 0.1498 \text{ mfw/ml}$$

المولاري او التركيز المولاري . ان المولاري ، M تعبر عن عدد الاوزان الجزيئية او المولات للمذاب لكل لتر من المحلول او عدد المليمولات لكل مليلتر وكما مبين في الامثلة التالية ، ان التركيز الفورمالي والمولاري للمحلول يكون في بعض الحالات متشابهة وفي محاليل اخرى يختلفان تماماً .

مثال . احسب التراكيز الفورمالية والمولالية للمكونات في (أ) محلول يحتوي على 2.30 غم من (الأيثانول ، $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ، $\text{gfw} = 46.1$) في 3.50 لتر من المحلول المائي ، (ب) محلول يحتوي على 285 ملغم ثالث كاربونيد حامض الخليك ($\text{gfw} = 163$) Cl_3CCOOH في 10.0 مل المحلول من المائي (بفرض ان الحامض يتحلل 73% في الوسط المائي) .

$$F = \frac{2.30 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}}{46.1 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{fw}} \times \frac{1}{3.50 \text{ liters}} = 0.0143 \text{ fw/liter}$$

(أ) في المحلول المائي للايثانول فان فصائل المذاب الموجودة بكميات مهمة هي $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ فقط لذلك .

$$M = \frac{2.30 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}}{46.1 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{mole}} \times \frac{1}{3.50 \text{ liters}} = 0.0143 \text{ mole/liter}$$

(ب) وباستخدام HA كرمز الى Cl_3CCOOH يمكن كتابة

$$F = \frac{285 \text{ mg HA}}{163 \text{ mg HA}/\text{mfw}} \times \frac{1}{10 \text{ ml}} = 0.175 \text{ mfw/ml}$$

وسبب ان جميع Cl_3CCOOH ماعدا 27% تفكك الى H_3O^+ و Cl_3CCOO^- يعطى التركيز المولاري الى Cl_3CCOOH بواسطة .

$$M_{HA} = \frac{(285 \times 0.27) \text{ mg HA}}{163 \text{ mg HA/mole}} \times \frac{1}{10.0 \text{ ml}} = 0.0472 \text{ mmole/ml}$$

ان المولاري الى H_3O^+ وكذلك الى Cl_3CCOO^- مساوية الى التركيز الفورمالي للحامض ناقصاً تركيز الحامض غير المتفكك اي ان .

$$M_{H_3O^+} = M_{A^-} = 0.175 - 0.0472 = 0.128 \text{ mmole/ml}$$

ان من المهم ان نقدر ممارسة تحديد الاصطلاحات « مول » و « المولاري » الى مكوناتها الحقيقية ومعاليلها سوف لن يكون بالامكان متابعتها وعليه يتبع العديد من الكيميائيين الاصطلاحات « تركيز فورمالي » و « تركيز مولاري » بصورة متبادلة ان المحلول الذي هو قيد الاعتبار والذي يوصف بعد ذلك كما لو كان التركيز الكلي للحامض فيه M-0.175 . وعند تخصيص تركيز الحامض غير المتفكك ، تستخدم التعبيرات مثل M-0.047 للحامض غير المتفكك او تركيز الفصائل M-0.047 حامض .

يكشف المثال السابق ان المعلومات الكلية المتعلقة باختفاء المذاب تكون لازمة قبل تحديد التركيز المولاري لمحلول المذاب . وعلى تقيض ذلك يمكن التوصل الى التركيز المولاري من عملية تحديد تحضير المحلول والوزن الصيفي للمذاب .

مثال . صف كيفية تحضير 2. لتر من F-0.100 Na_2CO_3 باستخدام امانة الصلبة النقية .

$$n_{Na_2CO_3} \text{ needed} = 0.100 \frac{\text{fw } Na_2CO_3}{\text{liter}} \times 2.00 \text{ liters} = 0.200$$

$$g \text{ } Na_2CO_3 = 0.200 \text{ fw} \times 106 \frac{g \text{ } Na_2CO_3}{\text{fw}} = 21.2$$

لذلك يذاب 21.2 غم من Na_2CO_3 في الماء ويخفف تماماً الى 2.00 لتر .

مثال . صف عملية تحضير 2.00 لتر من M-0.100 Na^+ من Na_2CO_3 النقي .

$$n_{Na_2CO_3} \text{ needed} = 0.100 \frac{\text{mole } Na^+}{\text{liter}} \times 2.00 \text{ liters} \times \frac{1 \text{ fw } Na_2CO_3}{2 \text{ moles } Na^+} = 0.100$$

$$g \text{ } Na_2CO_3 = 0.100 \text{ fw} \times 106 \frac{g \text{ } Na_2CO_3}{\text{fw}} = 10.6$$

يذاب 10.6 غم من Na_2CO_3 في الماء ومن ثم يخفف الى 2.00 لتر .

العيانة أو التركيز العياري . ان هذه الطريقة الخاصة للتعبير عن التركيز

تعتمد على عدد المكافئات في المذاب الموجودة في لتر من المحلول. النورمالي والوزن المكافئ معرفان في الفصل السابع.

العيار الحجمي. يعرف العيار الحجمي التركيز بمصطلحات الوزن لبعض الفصائل التي تتفاعل مع وحدة حجم معينة من المحلول. ان تطبيقات العيار الحجمي سوف ندرس في الفصل 7.

اجزاء من المليون، اجزاء من البليون. في حالة المحاليل المخففة جداً يكون من السهل التعبير عن التراكيز بمصطلحات اجزاء من المليون.

$$\text{جزء من المليون} = \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن المحلول}} \times 10^6$$

وفي حالة المحاليل الاكثر تخفيفاً يستخدم 10×10^9 بدلاً من 10×10^6 في المعادلة اعلاه، تكون النتائج بأجزاء البليون (PPb). ويستخدم ايضاً مصطلح اجزاء من الف (Ppt). وعندما يكون الماء هو المذيب وان كمية المذاب صغيرة جداً فأن كثافة ذلك المحلول تكون 1.00 غم / مل.

$$\text{جزء من المليون} = \frac{\text{مليغرام المذاب}}{\text{المحلول بالانار}}$$

مثال. ما هي المولاري الى K^+ في محلول يحتوي على 63.3-PPm من $K_4Fe(CN)_6$ ؟ وسوف نفترض بأن كثافة المحلول هي 1.00 غم / مل. لذلك.

$$63.3 \text{ ppm } K_4Fe(CN)_6 \cong 63.3 \text{ mg } K_4Fe(CN)_6/\text{liter}$$

$$M = \frac{63.3 \text{ mg } K_4Fe(CN)_6}{\text{liter}} \times 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{mg}} \times \frac{1}{368 \text{ g } K_4Fe(CN)_6/\text{fw}} \times \frac{4 \text{ moles } K^+}{1 \text{ fw } K_4Fe(CN)_6}$$

$$= 6.88 \times 10^{-4}$$

دالات P. انه من السهل في بعض الظروف التعبير عن التركيز لاي ايون بمصطلحات اللوغاريتمات السالبة لتركيزه المولاري. ومن ابرز دالة P هي:

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

ان المصطلح بين الاقواس هو التركيز المولاري لايون الهيدرونيوم. حيث يوجد في الفصل السابع نموذجاً لحسابات دالات P.

الكثافة والوزن النوعي. ان كثافة المادة تقيس كتلتها الى وحدة الحجم بينما الوزن النوعي لمادة هو النسبة بين كتلة المادة الى نفس الحجم من الماء عند 4 °م. وفي النظام المترى، فإن الكثافة لها وحدات هي كغم / لتر او غم / مل. ومن جهة اخرى فإن الوزن النوعي هو خال من الوحدة وهو لا يرتبط بأي نظام خاص للوحدات، ولهذا السبب فلقد استخدم وبنطاق واسع لوصف المصطلحات. وبسبب ان الماء عند 4 °م له كثافة مقدارها 1.00 غم / مل تماماً وبسبب اننا سوف نستخدم النظام المترى خلال الكتاب، الكثافة والوزن النوعي من وجهة النظر العملية تستخدم الواحدة بدلاً الاخرى.

النسبة المئوية للتركيز. يعبر الكيميائيون دائماً عن التراكيز في مصطلحات النسبة المئوية. ولسوء الحظ فإن هذه الممارسة تصبح مصدرراً للالتباس بسبب تعدد الطرق للنسبة المئوية التي يمكن ان نعبر بواسطتها عن مكونات المحلول. وتتضمن الطرق الشائعة:

$$\begin{aligned} \text{النسبة المئوية الوزنية} &= \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن المحلول}} \times 100 \\ \text{النسبة المئوية الحجمية} &= \frac{\text{حجم المذاب}}{\text{حجم المحلول}} \times 100 \\ \text{النسبة المئوية الوزنية - الحجمية} &= \frac{\text{وزن المذاب، غم}}{\text{حجم المحلول، مل}} \times 100 \end{aligned}$$

وما يجب ملاحظته هو ان المقام في اي من هذه التعابير يشير الى المحلول بدلاً من المذيب. وعلى اية حال فإن اول تعبيرين لا يعتمدان على الوحدات المستخدمة مع الاحتفاظ بالطبع بأنه هناك تناغم بين البسط والمقام، في حيث يجب ان تعرف الوحدات بالنسبة للتعبير الثالث. ومن التعابير الثلاثة فإن النسبة المئوية للوزن فقط لها ميزة بأنها لا تعتمد على درجة الحرارة. بناء على ذلك فإن النسبة المئوية بالنسبة للوزن تستخدم للتعبير عن تركيز الكواشف المائية التجارية، مثل حامض

التريك يباع كمحلول 70% وهذا يعني أن الكاشف يحتوي 70 غم من HNO_3 الى 100 غم من المحلول.

النسبة المئوية بالمعنى بالنسبة للحجم غالباً ماتستخدم لتيان مكونات المحاليل المائية المخففة للكواشف الصلبة، هذا، فإن 5% من نترات الفضة المائية تشير عادة الى المحلول الذي حضر بأذابة 5 غم من نترات الفضة في كمية كافية من الماء ليعطي 100 مل من المحلول.

ولتجنب الشك فإنه لمن الضروري ان يتم تحديد نوع مكونات النسبة المئوية التي استخدمت. فاذا كانت هذه المعلومات غير معروفة فسوف يجبر المستخدم على ان يقرر اي نوع من هذه الانواع المتعددة سوف تستخدم.

مثال . صف كيف يتم تحضير 250 مل من $\text{NH}_3\text{F-6}$ من الكاشف المركز. ان رقعة الورق المثبة على بطل NH_3 التجاري توضح بأن الوزن النوعي هو 0.90 ويحتوي على 27% NH_3 .

عموماً النسب المئوية المستخدمة لوصف الكواشف التجارية هي نسبة وزن الى وزن ولذلك،

$$\text{g NH}_3 \text{ required} = 250 \text{ ml} \times \frac{6.0 \text{ mfw NH}_3}{\text{ml}} \times \frac{0.017 \text{ g}}{\text{mfw NH}_3} = 25.5$$

$$\frac{\text{g NH}_3}{\text{ml concd soln}} = \frac{0.90 \text{ g soln}}{\text{ml soln}} \times \frac{27 \text{ g NH}_3}{100 \text{ g soln}} = 0.243$$

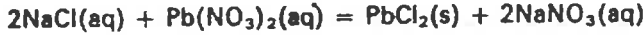
$$\text{ml concd soln} = \frac{25.5 \text{ g NH}_3}{0.243 \text{ g NH}_3/\text{ml.concd soln}} = 105$$

يخفف 105 مل من الكاشف المركز الى حوالي 250 مل.

تخفيف المحلول بالنسب الحجمية. ان تكوين المحلول المخفف يعرف بعض الاحيان بمصطلحات الحجم للكاشف الاكثر تركيزاً والحجم للمذيب الذي يستخدم لتخفيفه. ان حجم المكون يفصل عن الاخير بواسطة نقطتين. هكذا فإن 1:4 محلول HCl يحتوي على اربعة حجوم من الماء لكل حجم واحد من حامض الهيدركلوريك المركز المأخوذة. هذه الطريقة تسبب الالتباس حيث ان تركيز محلول الكاشف الاصلي لا يكون واضحاً للقاريء دائماً، ولذلك يفضل استخدام التراكيز الفورمالية عادة.

علاقات التناسب

ان المعادلة الكيميائية المتوازنة هي تعبير لنسب الاتحاد (بأوزان الصيغة) التي توجد بين المواد الداخلة في التفاعل ونواتجها وعليه فأن المعادلة³



تبين بأن وزنين للصيغة من كلوريد الصوديوم تتحدان في محلول مائي مع وزن واحد من الصيغة من نترات الرصاص لينتج عن ذلك وزن واحد صيفي من كلوريد الرصاص الصلب وإثنان من نترات الصوديوم المائية⁴.

ان القياسات المختبرية لم يتم الحصول عليها مباشرة بمصطلحات وزن الصيغة، ولكن لها وحدات مثل الغرامات، المليغرامات، الألتار، أو मिलيلترات. ان الكيميائي الذي يرغب ان ينسب نتائجه الى وزن مركب آخر، يجب أولاً ان يحول نتائجه الى وحدات اوزان الصيغة الغرامية، اخذاً في حساباته عملية التناسب ومن ثم الحاقها بأعادة التحويلات الى وحدات الوزن المتره الاعتيادية. هذه التحويلات، تكون ذات اهمية جوهرية من ناحية الكيمياء التحليلية، ملحضة في الجدولين 2-2 و 2-2. ان اتحاد اثنين او اكثر من هذه التعاريف سوف يجعل بالامكان حل اي مشكلة تناسب.

مثال . احسب الوزن بالغرامات W لمادة AgNO_3 ($\text{gfw} = 170$) المطلوب لتحويل 2.33 غم من Na_2CO_3 ($\text{gfw} = 106$) الى Ag_2CO_3 ($\text{gfw} = 276$).

$$\text{no. fw AgNO}_3 \text{ required} = 2 \times \text{no. fw Na}_2\text{CO}_3$$

$$\frac{w}{170 \text{ g AgNO}_3/\text{fw}} = \frac{2 \text{ fw AgNO}_3}{\text{fw Na}_2\text{CO}_3} \times \frac{2.33 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3/\text{fw}} \quad \text{من الجدول 2-2 نموض}$$

$$w = \frac{170 \times 2 \times 2.33}{106} = 7.47 \text{ g AgNO}_3$$

³وهنا من المفيد ان يوصف التفاعل بمصطلحات المركبات الكيميائية. فاذا كنا نرغب ان نركز على التفاصيل الفعالة، فأن يفضل تمثيل التفاعل بالصورة الأيونية



⁴غالباً ما يشمل الكيميائي الحالة الفيزيائية للمواد في المعادلات (كما علمنا هنا) . وعليه (g) و (l) و (s) و (aq) تشير الى الحالات الغازية والسائلة والصلبة والمائية على التوالي.

الجدول 2-2 التصير عن الوزن بالوحدات الكيميائية

الوحدة الكيميائية	وزن الوحدة بالوزن	طريقة التحول من الوحدات المثيرة الى الوحدات الكيميائية	وزن الوحدة بالوزن	الوحدة الكيميائية
وزن الصيغة (fw)	وزن الصيغة الغرامى	عدد اوزان الصيغة =	وزن الصيغة الغرامى	وزن الصيغة (fw)
وزن الصيغ المليغرامى (mfw)	وزن الصيغة الغرامى 1000	عدد اوزان الصيغة المليغرامى =	وزن الصيغة الغرامى 1000	وزن الصيغ المليغرامى (mfw)
مول	الوزن الجزيئى الغرامى	عدد المولات =	الوزن الجزيئى الغرامى	مول
مليمول	الوزن الجزيئى الغرامى 1000	عدد المليمولات =	الوزن الجزيئى الغرامى 1000	مليمول
المكافىء (eq)	الوزن المكافىء	عدد الأوزان المكافئة =	الوزن المكافىء	المكافىء (eq)
المليكمكافىء (meq)	الوزن المكافىء 1000	عدد الأوزان المليمكافئة =	الوزن المكافىء 1000	المليكمكافىء (meq)
عدد غرامات المادة	وزن الصيغة الغرامى	عدد غرامات المادة	وزن الصيغة الغرامى	
وزن الصيغة الغرامى	عدد غرامات المادة	وزن الصيغة الغرامى / 1000	عدد غرامات المادة	
عدد غرامات المادة	الوزن الجزيئى الغرامى	عدد غرامات المادة	الوزن الجزيئى الغرامى	
الوزن الجزيئى الغرامى / 1000	عدد غرامات الفصائل	عدد غرامات المادة	عدد غرامات الفصائل	
مليمول	الوزن الجزيئى الغرامى / 1000	عدد غرامات المادة	الوزن الجزيئى الغرامى / 1000	
المكافىء (eq)	الوزن المكافىء	عدد غرامات المادة	الوزن المكافىء	
المليكمكافىء (meq)	الوزن المكافىء 1000	عدد غرامات المادة	الوزن المكافىء 1000	

المطلوب 2-3 الصور من التركيز بالوحدات الكيميائية

طريقة الحساب من الوحدات القوية للوزن	طريقة الحساب من الوحدات الكيميائية للوزن	المصطلح الكيميائي للتركيز
عدد غرامات اللداب	عدد أوزان الصيغة	F - الفورمالي ، F
عدد اثار المحلول × وزن الصيغة النرمالي	عدد اثار المحلول	
عدد غرامات اللداب	عدد أوزان الصيغ المليمولارية	-
عدد مليمولات المحلول × وزن الصيغة النرمالي / 1000	عدد مليمولات المحلول	M - المولاري ، M
عدد غرامات اللداب	عدد اثار المحلول	
عدد غرامات اللداب	عدد المليمولات	-
عدد مليمولات المحلول × الوزن الجزيئي النرمالي / 1000	عدد مليمولات المحلول	
عدد غرامات اللداب	عدد الكافيات	N - النورمالي ، N
عدد اثار المحلول × الوزن الككالي	عدد اثار المحلول	
عدد غرامات اللداب	عدد المليمكافيات	-
عدد مليمولات المحلول × الوزن الككالي / 1000	عدد مليمولات المحلول	

مثال . كم هو عدد المليلترات اللازمة من AgNO_3 F-0.0669 لتحويل 0.348 غم من Na_2CO_3 النقي الى Ag_2CO_3 ؟

بسبب ان الحجم V بالمليلترات فإنه من الملائم ان نستند في حساباتنا على اوزان الميء صيغة بدلاً من اوزان الصيغة هذا .

$$\begin{aligned} \text{no. mfw AgNO}_3 &= \frac{2 \text{ mfw AgNO}_3}{\text{mfw Na}_2\text{CO}_3} \times \text{no. mfw Na}_2\text{CO}_3 \\ \frac{0.0669 \text{ mfw AgNO}_3}{\text{ml AgNO}_3} \times V &= \frac{2 \text{ mfw AgNO}_3}{\text{mfw Na}_2\text{CO}_3} \times \frac{0.348 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{0.106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3/\text{mfw Na}_2\text{CO}_3} \\ V &= 2 \times \frac{0.348 \text{ g}}{0.106 \text{ g/mfw}} \times \frac{1}{0.0669 \text{ mfw/ml}} \\ &= 98.1 \text{ ml AgNO}_3 \end{aligned}$$

مثال . ماهو وزن Ag_2CO_3 الذي يتكون من مزج 25.0 مل من AgNO_3 F-0.200 مع 50.0 مل من Na_2CO_3 F-0.800 ؟

يجب علينا اولاً تعين المواد المتفاعلة الموجودة بتناسب قليل لان هذه الفصائل سوف تحدد كمية النتائج .

$$\begin{aligned} \text{no. mfw AgNO}_3 &= 25.0 \text{ ml} \times 0.200 \text{ mfw/ml} = 5.00 \\ \text{no. mfw Na}_2\text{CO}_3 &= 50.0 \text{ ml} \times 0.0800 \text{ mfw/ml} = 4.00 \\ \text{no. mfw AgNO}_3 \text{ required} &= 2 \times \text{no. mfw Na}_2\text{CO}_3 \end{aligned}$$

وعليه فإن التفاعل يحدد بواسطة عدد اوزان الميء صيغة الى AgNO_3 ،

$$\begin{aligned} \text{no. mfw Ag}_2\text{CO}_3 &= \frac{5.00}{2} = 2.50 \text{ mfw} \\ w &= 2.50 \text{ mfw} \times \frac{0.276 \text{ g Ag}_2\text{CO}_3}{\text{mfw}} = 0.690 \text{ g} \end{aligned}$$

المسائل

1 - كم هو عدد اوزان الصيغة وكم هو عدد اوزان الملي صيغة الموجودة في .

(أ) 3.7.2 غم من Mn_3O_4 ؟

(ب) 163 g من BF_3 ؟

(ج) 6.92 لتراً من $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ؟

(د) 10.0 مل من $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ؟

(هـ) 10.0 مل من محلول مائي يحتوي على 143 PPM SO_2 ؟

2 - كم هو عدد اوزان الصيغة وكم هو عدد اوزان الملي صيغة الموجودة في .

(أ) 23.4 ملغم من $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ؟

(ب) 100 غم من الثلج الجاف (CO_2) ؟

(ج) 1.001b من NaCl ؟

(د) 7.50 لتراً من F-0.0525 حامض الكربونيك ؟

(هـ) 0.500 مل من F-0.0300 محلول حامض الاسكوريك

(176 = gfw) ؟

3 - كم هو عدد الغرامات الموجودة في .

(أ) 2.00 مولات من CO_2 ؟

(ب) 1.84 mfw من البنزين (78.1 = gfw) ؟

(ج) 40-fw من NaOH ؟

(د) 6.24 مل من F-0.121 سكروز (342.3 = gfw) ؟

(هـ) 3.33 لترات من HCl 12.2-F ؟

4 - كم هو عدد الغرامات الموجودة في :

(أ) 0.842 مول من Br^- ؟

* اجوبة الاسئلة او اجزاء من الاسئلة المعلمة بعلامة . موجودة في نهاية الكتاب .

- (ب) Na_2SO_4 من mfw-7.35 ؟
 (ج) 135 مل من F-0.200 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ؟
 (د) 250 لترات من F-0.600 استيون (gfw = 58.1) الموجود في سايكوهكسين ؟
 (هـ) 1.00 مل من $\text{KCl}-\text{F}^{-}10 \times 2.00$ ؟

5 — حضر محلول من اذابة 2.42 غم من MgCl_2 في الماء ومن ثم خففه الى 2.00 لتر. احسب:

- (أ) التركيز الفورمالي الى MgCl_2 .
 (ب) التركيز المولاري الى Cl^{-} .
 (ج) النسبة المئوية الوزنية — الحجمية الى MgCl_2 .
 (د) النسبة المئوية الوزنية الى MgCl_2 اذا علمت ان كثافة المحلول هي 1.01 غم / مل.
 (هـ) عدد المليمولات الى Mg^{+2} في 25.0 مل من المحلول.

6 — حضر محلول من اذابة 1.68 غم من $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ في الماء ومن ثم خففه تماماً الى 500 مل احسب:

- (أ) التركيز الفورمالي الى $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.
 (ب) التركيز المولاري الى K^{+} بفرض ان التأين يكون كلياً.
 (ج) النسبة المئوية الوزنية — الحجمية الى $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.
 (د) النسبة المئوية الوزنية — الوزنية الى $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ اذا علمت ان كثافة المحلول هي 1.008 غم / مل.
 (هـ) عدد المولات الى $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ في 16.0 مل من المحلول.

7 — ان معدل مكونات ماء البحر من العناصر هي كاليلي:

العنصر	التركيز Ppm	العنصر	التركيز Ppm
Cl	1.90×10^4	Ca	4.00×10^2
Na	1.06×10^4	K	3.80×10^2
Mg	1.27×10^3	Br	6.51×10^1
S	8.84×10^2	C. (inorganic)	2.80×10^1
		Sr	1.30×10^1

احسب التركيز الفورمالي لكل عنصر اذا كان معدل الكثافة لماء البحر هي 1.024 غم / مل .

8 — ان معدل التراكيز للايونات المشتركة في مصلى دم الانسان هي كما يلي .

الايون	التركيز ملغم/100 مل	الايون	التركيز ملغم/100 مل
Na ⁺	335	HCO ₃ ⁻	164
K ⁺	19	Cl ⁻	370
Ca ²⁺	10	PO ₄ ³⁻	10
Mg ²⁺	2.7	SO ₄ ²⁻	19

احسب التركيز المولاري لكل من هذه المكونات

9 — احسب التركيز الفورمالي لمحلول الذي يكون 25.0% من حامض H₂SO₄ وله كثافة نوعية مقدارها 1.19 .

10 — احسب التركيز الفورمالي لمحلول فيه 12.0% (W/W) من CuSO₄ والذي له وزن نوعي مقداره 1.13 .

11 * — ان معدل تركيز السليكا (SiO₂) في انهار العالم هي 15-Ppm . ماهو التركيز الفورمالي المقابل لها، بفرض ان كثافة الماء تساوي 1.00 غم / مل ؟

12 — ان معدل تركيز Ca²⁺ في انهار العالم هو 55-Ppm . ماهو التركيز المولاري المقابل لهذه القيمة، بفرض ان كثافة الماء هي 1.00 غم / مل ؟

13 * — صف كيف يتم تحضير كل :

- (أ) 200 مل من 10% (W/V) من محلول الكليكويز المائي .
 (ب) 200 غم من 10% (W/W) من محلول الكليكويز المائي .
 (ج) 200 مل من 1.0% (V/V) من محلول الايثانول المائي .

14 - صف كيف يتم تحضير كل :

- (أ) 500 مل من محلول 1.0% (W/V) من I_2 في الايثانول .
 (ب) 500 غم من محلول 1.0% (W/W) من I_2 في الايثانول .
 (ج) 500 مل من 1.0% (W/W) من محلول الايثانول المائي .

15 * - صف كيف يتم تحضير كل .

- (أ) 525 مل من $BaCl_2 - F-0.400$ باستخدام $BaCl_2 - 2H_2O$ الصلب .
 (ب) 2.30 لترات من $K^+ - M-0.200$ باستخدام K_2SO_4 الصلب .
 (ج) 100 مل من $AgNO_3 - F-0.100$ باستخدام محلول فيه تركيز الملح
 F-0.441 .
 (د) 500 مل من 1.00% (w/v) محلول من $KMnO_4$ باستخدام محلول
 F-1.21 من $KMnO_4$.

16 - صف كيف يتم تحضير كل

- (أ) 500 مل من محلول $1.00 \times 10^{-3} - F-3$ من الايودين في CCl_4
 باستخدام I_2 النقي .
 (ب) 3.00 لترات من $Cl-M-0.150$ باستخدام $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ الصلب .
 (ج) 1500 مل من $H_2SO_4 - F-0.100$ باستخدام $H_2SO_4 - F-6.10$.
 (د) 250 مل من 1.00% (W/V) $AgNO_3$ باستخدام محلول F-0.800
 من $AgNO_3$.
 (هـ) 6.00 لترات من محلول يحتوي 10.0 ppm من NH_3 باستخدام محلول
 F-0.116 من NH_3 .

17 * - صف كيف يتم تحضير كل

- (أ) 750 مل من $K_2Cr_2O_7 - F-0.172$ من الحالة الصلبة .

(ب) 50.0 لتر من محلول يكون فيه تركيز Na_2SO_4 هو F-0.100 باستخدام Na_2SO_4 الصلب .

(ج) 2.00 لترات من محلول يكون فيه تركيز Na^+ هو M-0.015 باستخدام NaCl الصلب .

(د) 20.0 لتر من محلول يكون فيه تركيز Na^+ هو M-0.202 باستخدام محلول تركيزه F-2.42 من Na_2SO_4 .

(هـ) 2.00 لتر من محلول يكون فيه تركيز Na^+ هو M-0.150 باستخدام Na_2SO_4 الصلب .

18 — صف كيف يتم تحضير كل

(أ) 750 مل من محلول بتركيز M-0.0150 من $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ باستخدام $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ الصلب .

(ب) 3.00 لتر محلول يكون فيه تركيز الـ K^+ هو M-0.0150 باستخدام $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ الصلب .

(ج) 300 مل محلول يكون فيه تركيز الـ K^+ هو M-0.0150 باستخدام $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ الصلب .

(د) 5.00 لتر محلول يكون فيه تركيز الـ K^+ هو M-0.0150 باستخدام محلول يكون فيه تركيز K_2SO_4 هو F-0.700 .

(هـ) 16.0 لتر محلول يكون فيه تركيز BaCl_2 هو F-0.0200 باستخدام $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ النقي .

19* — لحامض النتريك المركز وزن نوعي مقداره 1.42 و 69%-(W/W) HNO_3 .

(أ) ماهو عدد غرامات الـ HNO_3 الموجودة في 500 مل من هذا العامل .

(ب) صف كيف يتم تحضير 800 مل محلول له تركيز مقداره F-0.20 تقريباً من HNO_3 باستخدام الحامض المركز .

20 — ان الوزن النوعي لحامض الهيدروكلوريك المركز هو 1.185 و 36.5%-(W/W) .

(أ) ماهو عدد المليلترات لغاز HCl (المقاسة عند S.T.P) التي يحتويها في 1.00 لتر من الكاشف .

(ب) صف كيف يمكنك تحضير 1.50 لتر من الحامض ذو تركيز مقداره F-0.30 تقريباً باستخدام الكاشف المركز .

* 21 — صف طريقة تحضير 400 مل محلول ذو تركيز H_3PO_4 -F-6.0 باستخدام الكاشف التجاري الذي يكون 85% - H_3PO_4 (W/W) ووزن نوعي مقداره 1.69

* 22 — صف طريقة تحضير 200 مل محلول ذو تركيز H_2SO_4 -F-3.0 باستخدام الكاشف المركز ذو الوزن النوعي 1.84 و 95% - H_2SO_4 (W/W) .

* 23 — يتفاعل ايون اللانثوم مع ايون ايوديت ليكون راسب طفيف الذوبان صيغته هي $La(IO_3)_3$ ووزن غرامي مقداره 664 .

(أ) ماهو عدد غرامات KIO_3 اللازمة ان تتفاعل كلياً مع 2.15 غم من $La(NO_3)_3$ (325 = gfw) .

(ب) ماهو وزن KIO_3 التي تتفاعل مع 2.00 gm من $La(NO_3)_3$ ؟

(ج) ماهو عدد غرامات $La(NO_3)_2$ اللازمة كي تتفاعل كلياً مع 2.15 غم من KIO_3 ؟

(د) ماهو عدد غرامات $La(IO_3)_3$ التي تتكون عندما يخلط 2.00 غم من $La(NO_3)_3$ مع 3.00 غم من KIO_3 ؟

(هـ) ماهو عدد غرامات $La(IO_3)_3$ التي تتكون عندما يخلط 20.0 مل من $NaIO_3$ -F-0.100 مع 12.0 مل من $La(NO_3)_3$ -F-0.0200 ؟

* 24 — يتفاعل ايون الفضة مع ايون الارسنت ليحطي Ag_3AsO_4 الشحيح الذوبان (463 = gfw) .

(أ) ماهو وزن $AgNO_3$ الذي سوف يتفاعل مع 6.00 gm من Na_3AsO_4 (208 = gfw) ؟

(ب) ماهو وزن Ag_3AsO_4 الذي يمكن ان يتكون من 2-gm من Na_3AsO_4 .

(ج) - ماهو وزن Ag_3AsO_4 الذي سوف يتكون عندما يخلط 2.15 غم من

$AgNO_3$ مع 6.50 من Na_3AsO_4 ؟

(د) ماهو وزن Ag_3AsO_4 الذي يتكون عندما يخلط 2.00 لتر من

$AgNO_3$ -F-0.303 مع 1.50 لتر من Na_3AsO_4 -F-0.212 ؟

(هـ) ماهو حجم $AgNO_3$ ذو تركيز F-0.600 اللازم كي يتفاعل كلياً مع

5.64 غم من Na_3AsO_4 ؟

25 ° - كم من المادة الموجودة في العمود الثاني تلزم لكي تتفاعل كلياً مع الكمية

المبينة من المادة في العمود الاول ؟

(a) 18.0 mfw H_2SO_4

(b) 5.00 mfw H_2SO_4

(c) 6.00 g $Ba(OH)_2$

(d) 23.0 ml of 0.292-F $BaCl_2$

(e) 10 ml HCl, sp gr = 1.12,

% HCl (w/w) = 24.0

(a) g KOH

(b) ml of 0.150-F KOH

(c) ml of 0.200-F HCl

(d) ml of 0.100-F $AgNO_3$

(e) ml of 0.0666-F $Ba(OH)_2$

26 - كم من المادة الموجودة في العمود الثاني تلزم كي تتفاعل كلياً مع الكمية

المبينة من المادة في العمود الاول ؟

(a) 11.2 mfw $Ba(OH)_2$

(b) 11.2 mfw $Ba(OH)_2$

(c) 1.41 g $Pb(NO_3)_2$

(a) g HCl

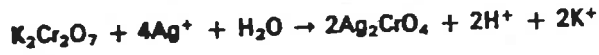
(b) ml 0.200-F HCl

(c) g KCl

27 - ماهو عدد غرامات $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ تلزم لترسيب جميع SO_4^{2-} على هيئة

$BaSO_4$ في 2.00 لتر من H_2SO_4 ذو تركيز F-0.160 ؟

28 — ماهو عدد غرامات نترات الفضة اللازمة لترسيب جميع الكروميوم من 200 مل محلول ذو تركيز F-0.0800 من $K_2Cr_2O_7$.



29* — يحدث التفاعل التالي عندما تحرق اوكزالات الكالسيوم عند $500^\circ C$.



(أ) ماهو وزن $CaCO_3$ الذي يتكون عند حرق 1.22 غم من CaC_2O_4 ؟

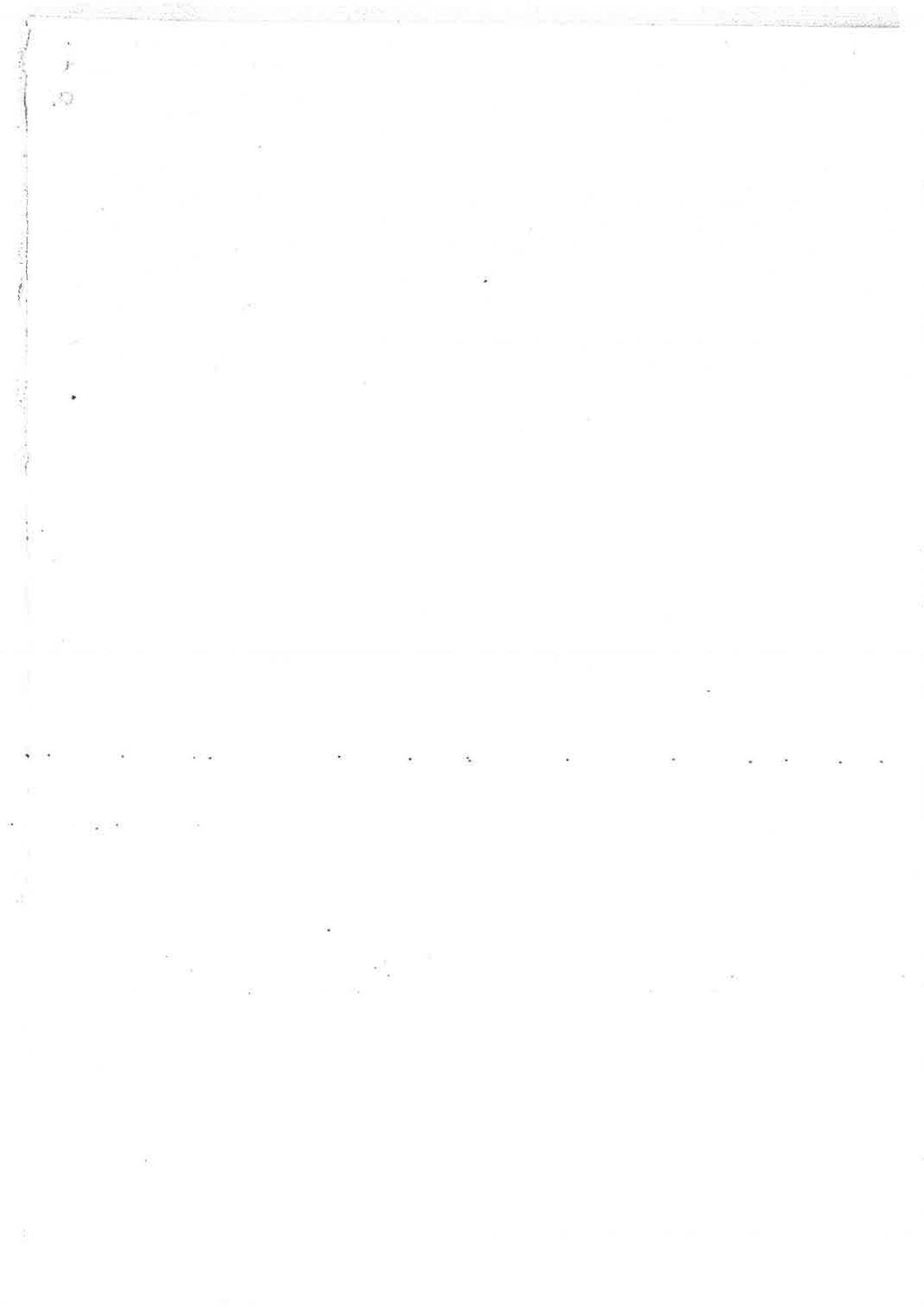
(ب) ماهو الفقدان في الوزن عند حرق 20.2 غم من CaC_2O_4 ؟

30 — عند حرق $Ca(HCO_3)_2$ يحدث التفاعل التالي .



(أ) ماهو عدد غرامات CO_2 التي تتكون من حرق 1.00 غم من $Ca(HCO_3)_2$ ؟

(ب) ماهو الفقدان في الوزن الذي يوافق حرق 2.24 غم من $Ca(HCO_3)_2$ ؟



الفصل

3

عرض مبسط لحسابات ثابت التوازن

تتجه معظم التفاعلات الضرورية للتحليل الكيميائي بسرعة الى حالة التوازن الكيميائي التي عندها تصبح المواد الداخلة في التفاعل والمواد الناتجة ثابتة وينسب متوقعة .

ان معرفة هذه النسب تحت شروط عملية مختلفة من التفاعل غالباً ماتجعل الكيميائي من ان يقرر فيما اذا كان او لم يكن التفاعل مناسباً لاغراض التحليل واختيار الظروف التي سوف تعمل على خفض الاخطاء التي تصاحب عملية التحليل .

تعايير ثابت التوازن . هي معادلات جبرية تربط تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة في تفاعل كيميائي الواحدة بالآخرى بواسطة كمية عدديه تدعى ثابت التوازن . ويجب ان يعرف الكيميائي كيفية استنباط المعلومات من ثوابت التوازن . الغرض من هذا الفصل هو لعرض الحسابات التي تطبق للانظمة التي يسود فيها توازن احادي فقط . ان طرق معاملة الانظمة المعقدة التي تتضمن العديد من التوازنات سوف يتم التطرق لها في الفصول القادمة .

حالة التوازن

لاغراض الدراسة نفترض التوازن التالي



ان معدل هذا التفاعل والمدى الذي يصل اليه نحو اليمين يمكن ان يستدل عليه من ملاحظة اللون البرتقالي — الاحمر الذي ينشأ في المحلول بسبب ايون الايودايد الثلاثي (فعندما يكون تركيزه واطاً فان الايونات الاخرى الموجودة في التفاعل تكون عديمة اللون اساساً). فعلى سبيل المثال لو اضيف fw من الحديد (II) الى لتر من محلول يحتوي mfw-3 من يوديد البوتاسيوم فان اللون يظهر آناً وبعد ثانية او اقل فان شدة اللون تصبح ثابتة مع الزمن حيث تبين بان تركيز ايون الايودايد الثلاثي يصبح ثابتاً .

ان المحلول المماثل في شدة اللون (وكذلك في تركيز ثلاثي الايودايد) يمكن ان ينتج بواسطة اضافة fw-2 من الحديد (II) يحتوي mfw-1 من أيون ثلاثي الايودايد وهنا يظهر على الحال نقصان في شدة اللون كنتيجة للتفاعل



وهناك اتحادات اخرى عديدة لأربع مواد تدخل في التفاعل يمكن أن تستخدم لتعطي محاليل لايمكن تمييزها من التفاعلين الذين تم وصفهما . ان الشرط الوحيد هو أن لكل لتر من المحلول فان الكميات المضافة من الفصائل تظهر العلاقات التالية الواحدة مع الاخرى

عدد اوزان الصيغ المليغرامى من $\text{Fe}^{2+} = 2 \times$ عدد اوزان الصيغ المليغرامى الى I_3^{-}

عدد اوزان الصيغ المليغرامى الى $\text{Fe}^{3+} = 2/3 \times$ عدد اوزان الصيغ المليغرامى من I^{-}

عدد اوزان الصيغ المليغرامى من $\text{Fe}^{3+} +$ عدد اوزان الصيغ المليغرامى من $\text{Fe}^{2+} = 2.00$

مثال ذلك ، ان المحلول المماثل للمحاليل التي تم دراستها يمكن ان يحضر من اضافة

0.8 mfw - من الحديد (II) , 1.2 mfw - من الحديد (III) 0.4 mfw - من
ايون الايوديد الثلاثي 1.8 mfw - من ايوديد اليوتاسيوم الى لتر من المحلول .

ان الامثلة السابقة توضح علاقات التركيز عند التوازن الكيميائي (اي
موقع التوازن) لاتعتمد على الطريقة التي بواسطتها يصل التفاعل الى حالة التوازن .
ومن جهة اخرى وجد بان هذه العلاقات تتغير بواسطة تسليط اجهاد على النظام .
ومثال ذلك تتغير الحرارة والضغط (اذا كان احد المواد المتفاعلة او النواتج هي
غازات) او بتغير التركيز الكلي لاحد المواد المتفاعلة . ان هذه التأثيرات يمكن
استنباطها نوعياً من قاعدة لي شاتليه التي تتضمن بان موقع التوازن الكيميائي
ينحرف دائماً نحو الاتجاه الذي يؤدي الى ازالة تاثير ذلك الاجهاد . وعليه فان زيادة
درجة الحرارة يغير علاقات التركيز بالاتجاه الذي يؤدي الى امتصاص الحرارة ، وان
الزيادة في الضغط تجعل مكونات التفاعل من اشغال حجم كلي اصغر . ان الشيء
المخصوصي والمهم لتحليل ما ، هو تاثير ادخال كمية اضافية لاحد الفصائل الى مزيج
التفاعل ، وهنا يمكن التخلص من الاجهاد عن طريق انحراف التوازن الى الاتجاه الذي
يؤدي الى استهلاك جزئي للمادة المضافة . وعليه للتوازن الذي هو في قيد الدراسة فان
اضافة الحديد (III) سوف تسبب زيادة شدة اللون كلما تكون ايون ثلاثي الايوديد
والحديد (II) ، ومن جهة اخرى فان اضافة الحديد (II) يكون له تأثير عكسي . ان
اي انحراف في التوازن يتسبب بواسطة تغير كمية احد المواد المشاركة في التفاعل
يدعى بتاثير فعل الكتلة .

واذا كان بالامكان فحص نظام عند المستوى الجزيئي فسوف نجد ان
التاثير المتبادل بين الفصائل الموجودة يستمر بدون توقف حتى بعد حالة التوازن . ان
ثبوت علاقة التركيز الملحوظة ، هي نتيجة لتساوي معدل التفاعلين الطردني
والعكسي . وهذه هي الحالة الديناميكية للتوازن الكيميائي .

تعبيرات ثابت التوازن

من السهل أن يوصف تأثير التركيز (او الضغط اذا كانت الفصائل غازية) على
موقع التوازن الكيميائي بواسطة مصطلحات كمية تعرف بتعبير ثابت التوازن . وهذه

التعابير. قد اشتقت من نظرية الديناميك الحراري، وانها ذات اهمية عظيمة من الناحية العملية لانها تساعد الكيميائي التنبؤ باتجاه واكتمال التفاعل الكيميائي. وعلى اية حال من الضروري ملاحظة ان تعابير ثابت التوازن لا تعطي معلومات تتعلق بمعدل التفاعل.

صيغ ثابت التوازن

أن تعبير ثابت التوازن لتفاعل معين يمكن ان يأخذ احد الصيغتين. الصيغة المضبوطة (تدعى تعبير الديناميك الحراري) او الصيغة التقريبية التي يمكن تطبيقها تماماً تحت شروط محدودة. تستخدم الصيغة التقريبية غالباً بسبب سهولتها بالرغم من وجود بعض الاخطاء.

الفرضيات الملازمة في اشتقاق ثابت التوازن النظرية. في التعبير التقريبي لثابت التوازن يفترض بأن التركيز هو العامل الرئيسي الذي يحدد تأثير اي ايون (او جزيئة) على شرط التوازن. هذا فان اي من الفصائل تسلك دون الاعتماد على الفصائل المجاورة لها. فان التفاعل الذي يرمز له بالمعادلة 1-3 (على سبيل المثال) فان تأثير كل ايون الحديد (III) على حالة التوازن نفترض بانها تكون مشابهة الى المحاليل المخففة جداً (الذي يكون فيها الايون محاط بجزيئات الماء المتعادلة) كما هي في المحاليل المركزة (التي تكون فيها شحنات الفصائل الاخرى بجوار مقارب). أن المحلول (او الغاز) الذي تسلك فيه الايونات او الجزيئات دون الاعتماد الواحد على الاخرى يطلق عليه المحلول المثالي او المطلق. ان المحاليل المثالية الحقيقية والسلوك المثالي الحقيقي نادراً ما يواجه بها المحلل الكيميائي في المختبر.

التعابير النظرية لثابت التوازن. لنفرض المعادلة العامة للتوازن الكيميائي



حيث تمثل الحروف الكبيرة صيغ الفصائل الكيميائية المشاركة والحروف المائلة هي اعداد صحيحة صغيرة لازمة لموازنة المعادلة فعلية فان حالات المعادلة هي m مولات

من M تتفاعل مع n مولات من N لتكون p مولات من q, p مولات من Q وان تعبير ثابت التوازن لهذا التفاعل هو

$$K = \frac{[P]^q [Q]^q}{[M]^m [N]^n} \quad (4-3)$$

حيث ان الحروف بين الاقواس تمثل التراكيز المولانية للمواد الذائبة او الضغوط الجزئية (بالضغط الجوي) اذا كانت المواد المتفاعلة هي غازات . ان الحرف k في المعادلة (4-3) يعتمد على درجة الحرارة وهو ثابت عددي يدعى ثابت التوازن . وكعادة متبعة فان تراكيز المواد الناتجة كما كتبت توضع عادة في البسط وتراكيز المواد الداخلة في التفاعل في المقام . لاحظ كذلك بان كل تركيز يرفع الى قوة تكون مماثلة الى العدد الصحيح الذي يوافق الصيغة لتلك الفصائل في معادلة التوازن التي تصف التوازن¹ .

يمكن اشتقاق المعادلة 4-3 من مفهوم الترموديناميكس على فرض ان المواد المشاركة في التفاعل تظهر سلوكاً مثالياً .

التعابير الترموديناميكية لثابت التوازن . ان المعادلة 4-3 تكون مفيدة لتعيين المكونات التقريبية للتوازن في المحلول المخفف . وللحصول على نتائج اكثر دقة تتطلب العملية استخدام التعابير الترموديناميكية لثابت التوازن ، والتي سوف تدرس في الفصل 5 . ان الصيغة التقريبية هي الاسهل استخداماً وتفي بالفرض وتوفر للكيميائي المعلومات الوافية للكثير من الاغراض .

¹ ان اشتقاق تعابير ثابت التوازن من النظرية يظهر بأن مصطلحات الاقواس هي في الحقيقة نسب التراكيز بدلاً من التراكيز المطلقة . ان المقام في كل من هذه النسب هو تركيز الفصائل في حالتها القياسية . والحالة القياسية هي محلول واحد مولاري للمذاب . وللمنصر او المركبات النقية هي حالتها (الصلبة او السائلة او الغازية) عند 25° م وضغط جوي واحد وعلبه فاذا كانت p في المعادلة 3-4 هي المذاب

$$[P] = \frac{\text{concn of P, mole/liter}}{1.00 \text{ mole/liter}}$$

حيث المقام هو تركيز المذاب في حالته القياسية . نتيجة مهمة للنسبة الطبيعية الى (P) هو ان هذه الكمية وكذلك ثابت التوازن هي خالية من الوحدات . وبدون جدل فان (P) يجب ان تعرب في 1.00 مول / لتر للحصول اهمية وان (P) تعامل كتركيز مطلق .

² L. K. Nash, *Elements of Classical and Statistical Thermodynamics*, Book 1, pp. 124-130. Reading, Mass.: Addison-Wesley Publishing Company, 1970.

انواع التعابير الشائعة لثابت التوازن

سوف يتم في هذا الجزء دراسة الانواع الشائعة للتوازنات التي تواجهنا في التحاليل ووصف بعض الخصائص لتعابير ثابت التوازن المقابلة .

تفكك الماء

تحتوي المحاليل المائية دائماً على كميات قليلة من ايونات الهيدرونيوم والهيدروكسيل كنتيجة لتفاعل التفكك



ان ثابت التوازن لهذا التفاعل يمكن ان يستنبط كما مبين في المعادلة 4-3

وهو

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

وفي المحاليل المائية المخففة، فإن تركيز الماء يكون كبيراً مقارنة مع تركيز الذائبات ويمكن ان يعتبر غير متغير. وعلى سبيل المثال اذا مرر 0.1 مول من غاز كلوريد الهيدروجين في لتر واحد من الماء [1000 غم / (g/ f_w - 18.0) = (H₂O - f_w - 55.6)] فإن التوازن المبين بالمعادلة 5-3 سوف يتغير تجاهه الى اليسار، وان عدد اوزان الصيغة للماء سوف يزداد من 55.6 الى 55.7، وعليه مالم تكن كمية حامض الهيدروكلوريك هي عادة كبيرة، فان تركيز الماء سوف لن يتغير بكمية ملحوظة. هذا فان (H₂O) في المعادلة 5-3 يعتبر كمية ثابتة ولهذا يمكن ان تكتب

$$K[\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (6-3)$$

حيث ان الثابت الجديد K_w اعطي له اسم خاص وهو الحاصل الايوني للماء. وفي درجة حرارته 25° م فان الحاصل الايوني للماء له قيمة عددية مقدارها 1.01 × 10⁻¹⁴ وللتبسيط استخدمت القيمة التقريبية ومقدارها 1 × 10⁻¹⁴

التعابير الترموديناميكية ثابت التوازن. ان المعادلة 3-4 تكون مفيدة لتحديد المكونات التقريبية للتوازن في المحلول المخفف. وللحصول على نتائج اكثر دقة تتطلب العملية استخدام التعابير الترموديناميكية لثابت التوازن، والتي سوف تدرس في الفصل 5. ان الصيغة التقريبية هي الاسهل استخداماً وتفي بالغرض وتوفر للكيميائي المعلومات الوافية للكثير من الاغراض.

جدول 3-3 يبين تغير K_w مع درجة الحرارة

درجة الحرارة T	K_w
0	0.114×10^{-14}
25	1.01×10^{-14}
50	5.47×10^{-14}
100	49×10^{-14}

من الحاصل الايوني للماء يمكن حساب تركيز ايون الهيدرونيوم او الهيدروكسيل للمحاليل المائية

مثالي. احسب تركيز ايون الهيدرونيوم والهيدروكسيل للماء النقي في درجتى حرارة 25° م و 100° م

بمسبب تكون OH^- و H_3O^+ من تفكك الماء فقط فان تركيزهما يجب ان يكونا متساويين.

اي ان

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

وبالتعويض بالمعادلة 3-6 نحصل

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2 = K_w$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w}$$

وعند 25° م

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{1.00 \times 10^{-14}} = 1.00 \times 10^{-7}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{49 \times 10^{-14}} = 7.0 \times 10^{-7} \quad \text{عند } 100^\circ \text{ م}$$

مثال . احسب تراكيز ايون الهيدرونيوم والهيدروكسيل في 0.200-F NaOH المائي

ان هيدروكسيد الصوديوم هو الكتروليت قوي فهو يرسب ايون الهيدروكسيل بتركيز مقداره 0.200 مول لكل لتر . وتتكون ايونات الهيدروكسيل وايونات الصوديوم بكميات متساوية من تفكك الماء . ولذلك فيمكن كتابة

$$[\text{OH}^-] = 0.200 + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

حيث ان $[\text{H}_3\text{O}^+]$ تعبر عن ايونات الهيدروكسيل المتأتية من المذيب ان تركيز OH^- من الماء يكون قليل عندما يقارن مع 0.200 لذلك

$$[\text{OH}^-] \cong 0.200$$

يمكننا استخدام المعادلة 6-3 لحساب تركيز ايون الهيدرونيوم

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{0.200} = 5.00 \times 10^{-14}$$

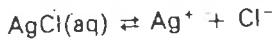
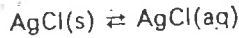
حيث يلاحظ التقريب

$$[\text{OH}^-] = 0.200 + 5.00 \times 10^{-14} \cong 0.200$$

سوف لن يسبب خطأ مهماً .

التوازن الذي يتضمن ايونات المواد الصلبة قليلة الذوبان

عندما يشبع محلول مائي بملح شحيح الذوبان ، فسوف ينشأ واحد او اكثر من التوازنات . وعلى سبيل المثال فان كلوريد الفضة يكون



حيث ان $\text{AgCl}_{(aq)}$ يمثل المذاب غير المتحلل . ان ثابت التوازن للتفاعل الاول يمكن كتابته كما يلي

$$K = \frac{[\text{AgCl}]_{aq}}{[\text{AgCl}]_s} \quad (7-3)$$

ان المصطلح $[AgCl]_s$ والذي هو عبارة عن تركيز $AgCl$ في الطور الصلب يكون ثابت بسبب ان تركيز المركب في الحالة الصلبة النقيه يكون ثابت. (من الهامش 1، ص، 49 فان قيمة هذا الثابت هو 1.00) وعليه فان المعادلة 7-3 تصبح

$$K[AgCl]_s = K_1 = [AgCl]_{aq} \quad (8-3)$$

نشاهد من المعادلة 8-3 بان تركيز $AgCl$ في المحلول المشبع هو ثابت في اي درجة حرارة معلومة.

ان ثابت التوازن للتفاعل الثاني يعطي بواسطة

$$K_2 = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]_{aq}} \quad (9-3)$$

انه من السهل ضرب المعادلة 8-3 بالمعادلة 9-3 وبهذا يمكن ازالة $[AgCl]_{aq}$

$$K_1 K_2 = K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] \quad (10-3)$$

يدعى الثابت K_{sp} الناتج من حاصل ضرب هذين الثابتين. بثابت حاصل الاذابة. ان ثابت حاصل الاذابة هو ثابت التوازن لحصيلة التفاعل



ومن المهم ان نتذكر بان المعادلتين 8-3, 10-3 تطبقان على المحاليل المشبعة والتي تكون بنحاس مع زيادة من المادة الصلبة غير الذائبة. ان معظم الاملاح اللاعضوية الشحيحة الذوبان تكون في الاساس تامة التفكك في المحاليل المائية، اي ان تركيز المذاب غير المتفكك يكون قريباً من الصفر بالنسبة الى تركيز الايونات. وتحت هذه الظروف فان حصيلة التفاعل تصف حل التوازن، وعليه فيمكن ايجاد حاصل الاذابة فقط في الادبيات لمعظم الاملاح اللاعضوية (انظر الملحق 3). مثال ذلك لا توجد ادلة كمي تقترح بان المحاليل المشبعة من ايونات الباريوم تحتوي على $Ba(IO_3)_2$ غير المتحلل او $BaIO_3^-$. ولذلك فان التوازن الوحيد هو



وان الثابت الذي يرافق هذا التوازن هو الثابت الوحيد الذي يحتاج الى دراسة اي ان

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = K_{sp}$$

ان الامثلة التالية تبين بعض الاستعمالات النموذجية لتعابير حاصل الازابة . التطبيقات الاخرى سوف تدرس في الفصلين 8,5

مثال . كم هو عدد غرامات ايوديت الباريوم التي يمكن اذابتها في 500 مل من الماء عند 25 °م ؟

ان ثابت حاصل الازابة الى $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ هو 1.57×10^{-9} (الملاحق 3)



$$[\text{Ba}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = 1.57 \times 10^{-9} = K_{sp}$$

تبين من المعادلة التي تصف التوازن بأن مول واحد من Ba^{2+} يتكون مقابل اذابة وزن صغرى من $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ فعليه

$$\text{formal solubility of } \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = [\text{Ba}^{2+}]$$

النهائية الفورمالية

كذلك نرى من المعادلة بان تركيز الايوديت هو ضعف ايون الباريوم اي ان

$$[\text{IO}_3^-] = 2[\text{Ba}^{2+}]$$

وتعويض الاخير في تعبير ثابت التوازن نحصل

$$[\text{Ba}^{2+}](2[\text{Ba}^{2+}])^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \left(\frac{1.57 \times 10^{-9}}{4} \right)^{1/3} = 7.3 \times 10^{-4}$$

او

$$\text{solubility} = 7.3 \times 10^{-4} \text{ F}$$

النهائية

وللحصول على النهائية الى $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ بالقرام لكل 500 مل يمكن ان تكب

$$\text{solubility} = 7.3 \times 10^{-4} \frac{\text{mfw Ba(IO}_3)_2}{\text{ml}} \times 500 \text{ ml} \times 0.487 \frac{\text{g}}{\text{mfw Ba(IO}_3)_2}$$

$$= \frac{0.178 \text{ g}}{500 \text{ ml}}$$

حيث ان 0.487 هي وزن ملي الصيغة الى $\text{Ba(IO}_3)_2$

ان تأثير الايون المشترك الناشيء من قاعدته لي شاتليه يوضح الامثلة التالية

مثال . احسب الاذابة الفورمالية الى $\text{Ba(IO}_3)_2$ في محلول F-0.200 في $\text{Ba(NO}_3)_2$.

في هذا المثال ان الاذابة لا يمكن ان تعزى مباشرة الى $[\text{Ba}^{2+}]$ ولكي يمكن ان توصف بمصطلح $[\text{IO}_3^-]$ وهذا فان

$$\text{solubility of Ba(IO}_3)_2 = \frac{1}{2}[\text{IO}_3^-]$$

الذوانية

وهنا فان ايونات الباريوم لها مصدران هما $\text{Ba(NO}_3)_2$ و $\text{Ba(IO}_3)_2$

ان ايون الباريوم الناتج من تترات الباريوم هو $M=0.0200$ بينما الناتج من الاخير مساوي الى الاذابة الفورمالية او $1/2[\text{IO}_3^-]$ وعليه

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0.0200 + \frac{1}{2}[\text{IO}_3^-]$$

وتعويض هذه الكميات بتعبير حاصل الاذابة ينتج

$$(0.0200 + \frac{1}{2}[\text{IO}_3^-])[\text{IO}_3^-]^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

بسبب ان الحل الدقيق الى $[\text{IO}_3^-]$ يتضمن معادلة تكعيبية، فانه لمن المفضل البحث عن التقريب الذي يبسط الحل الرياضي. ان القيمة المددبة الصغيرة لحاصل الاذابة تقترح بان الاذابة الى $\text{Ba(IO}_3)_2$ هي ليست كبيرة، لذلك فانه من المعقول ان نفرض بان تركيز ايون الباريوم المشتق من اذابة $\text{Ba(IO}_3)_2$ هو قليلاً بالنسبة الى التركيز المشتق من $\text{Ba(NO}_3)_2$. اي ان $1/2 [\text{IO}_3^-]$ و 0.0200

$$0.0200 + \frac{1}{2}[\text{IO}_3^-] \cong 0.0200$$

ان المعادلة الاصلية يمكن ان تبسط الى

$$0.0200[\text{IO}_3^-]^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$[\text{IO}_3^-] = 2.80 \times 10^{-4}$$

$$(0.0200 + \frac{1}{2} \times 2.80 \times 10^{-4}) \cong 0.0200 \quad \text{ان الافتراض}$$

لن يسبب خطأ كبيراً بسبب ان المصطلح الثاني يكون 0.7% من 0.0200 ومن الاعتيادي سوف نعتبر ان الافتراض من هذا النوع هو مقنع اذا كان التعارض هو اقل من 5 الى 10%.

لذلك

$$\text{solubility of Ba(IO}_3)_2 = \frac{1}{2}[\text{IO}_3^-] = \frac{1}{2} \times 2.80 \times 10^{-4} = 1.40 \times 10^{-4} F$$

النوبانية

واذا قارنا هذه النتيجة مع اذابة ايوديت الباريوم في الماء النقي ، فسوف نرى وجود تركيز قليل من الايون المشترك سوف يخفض الاذابة الفورمالية الى $\text{Ba(IO}_3)_2$ بعامل مقداره 5.

مثال . احسب قابلية اذابة $\text{Ba(IO}_3)_2$ في محلول ناتج من خلط 200 مل من $\text{Ba(NO}_3)_2$ F-0.0100 مع 100 مل من NaIO_3 - F-0.100 وهنا يجب علينا اولاً ان نعين فيما لو كان كل من احد المواد الداخلة في التفاعل موجود بزيادة .

$$\text{no. mfw Ba}^{2+} = 200 \text{ ml} \times 0.0100 \text{ mfw/ml} = 2.00$$

$$\text{no. mfw IO}_3^- = 100 \text{ ml} \times 0.100 \text{ mfw/ml} = 10.00$$

فاذا كان تكون $\text{Ba(IO}_3)_2$ كلياً

$$\text{excess IO}_3^- = 10.0 - 2(2.00) = 6.00 \text{ mfw.}$$

وعليه

$$F_{\text{IO}_3^-} = \frac{6.00 \text{ mfw}}{300 \text{ ml}} = 0.0200$$

$$\text{formal solubility of Ba(IO}_3)_2 = [\text{Ba}^{2+}]$$

كما في المثال الاول

$$[\text{IO}_3^-] = 0.0200 + 2[\text{Ba}^{2+}]$$

وهنا على اي حال

حيث ان الكمية $2[\text{Ba}^{2+}]$ تمثل اسهام ذاتية الراسب الى تركيز ايون الايودات .

وتستطيع الحصول على جواب تقليدي بعد ان نفترض

$$[\text{IO}_3^-] \cong 0.0200$$

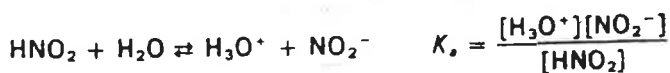
لذلك فان

$$\text{solubility of Ba(IO}_3)_2 = [\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[\text{IO}_3^-]^2} = \frac{1.57 \times 10^{-9}}{(0.0200)^2} = 3.9 \times 10^{-6}$$

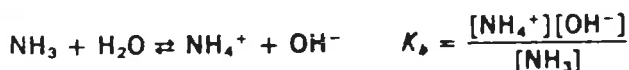
يبدو ان هذا التقريب المستعمل في هذه الحسابات مقبول. لاحظ من نتائج المثالين الاخرين ان وجود زيادة من الايودايت هي اكثر تأثيراً في تقليل اذابة الـ $Ba(IO_3)_2$ من وجود نفس الزيادة من ايونات الباريوم

تفكك الحوامض والقواعد الضعيفة

عند اذابة حامض او قاعدة ضعيفة في الماء، يحدث تفكك جزئي. فعلى لحامض الترووز يمكن كتابة:



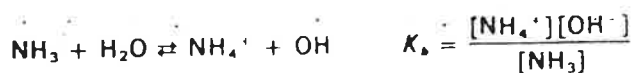
حيث ان K_a ثابت تفكك الحامض الحامض الترووز. وبطريقة مشابه فان ثابت تفكك القاعدة للامونيا يمكن ان يمثل



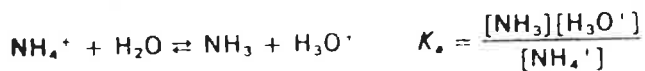
لاحظ من ان تركيز الماء ($[H_2O]$) لا يظهر في اي من المعادلات. وكما في ثابت الحاصل الايوني للماء فان تركيز المذيب يفترض بانه كبير وثابت ولذا فهو يدمج مع ثوابت التوازن K_a و K_b .

العلاقة بين ثوابت التفكك لزوجي الحامض - والقاعدة المقابلة. لندرس تعبير

ثابت التفكك للامونيا والحامض المقابل، ايون الامونيوم. وهنا يمكن كتابة



and



وبضرب معادلتني التعبير عن ثابت التوازن الواحدة بالاخري نحصل

$$K_a K_b = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \times \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = [H_3O^+][OH^-]$$

لذلك

$$K_a K_b = K_w$$

(11-3)

ان هذه العلاقة هي عامة لجميع ازواج الحامض - والقاعدة المقابلة. ان جميع الجداول لثوابت التفكك لا تشمل على كلا الثوابت تفكك الحامض والقاعدة للزوجين المقابلين. لان من السهل حساب احدهما من المعادلة (11-3)



عند فحص الملحق 5 (ثوابت التفكك للقواعد) فلم نجد اي قيمة الى CN^- وعلى اي حال ففي الملحق 4 فان قيمة K_b الى HCN تكون 2.1×10^{-9} وعليه

$$K_b = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_w}{K_{\text{HCN}}}$$

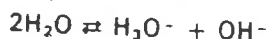
$$K_b = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{2.1 \times 10^{-9}} = 4.8 \times 10^{-6}$$

تطبيقات ثوابت تفكك الحامض. ان ثوابت التفكك لعدد من الحوامض الضعيفة الشائعة مجدولة في الملحق 4. هذه الثوابت وجد بأن لها تطبيق لحساب تراكيز محاليل الحوامض او القواعد الضعيفة للهيدرونيوم او ايون الهيدروكسيل.

وعلى سبيل المثال ان التفاعل القائم عند اذابة حامض ضعيف HA في الماء يمكن كتابته



بالاضافة الى ايونات الهيدرونيوم الحاصلة من التوازن



ومن الاعتيادي فان ايونات الهيدرونيوم الناتجة من التفاعل الاول سوف تخمد تفكك الماء لحد يمكن اهمال تركيز الهيدرونيوم وايونات الهيدروكسيل من هذا المصدر وتحت هذه الظروف نستطيع ان نرى من توازن تفكك الحامض بانته ينتج ايون واحد من A^- لكل ايون H_3O^+

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cong [\text{A}^-] \quad (12-3)$$

والابعد من ذلك فان مجموع التراكيز المولارية للحامض الضعيف وقاعدته المقابلة

يجب ان يساوي التركيز الفورمالي للحامض بسبب ان المحلول لا يحتوي على فصائل اخرى التي تساهم A^-

$$F_{HA} = [A^-] + [HA] \quad (13-3)$$

وتعويض المعادلة 12-3 في المعادلة 13-3 وترتيبها ينتج

$$[HA] = F_{HA} - [H_3O^+] \quad (14-3)$$

وعند التعويض عن قيم A^- و (HA) بالمعادلتين 12-3 و 14-3 فان تعبير تفكك الحامض يصبح

$$\frac{[H_3O^+]^2}{F_{HA} - [H_3O^+]} = K_a \quad (15-3)$$

ويمكن اعادة ترتيب المعادلة 15-3 لتصبح بالشكل

$$[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_a F_{HA} = 0$$

ان حل هذه المعادلة التربيعية يكون

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{(K_a)^2 + 4K_a F_{HA}}}{2} \quad (16-3)$$

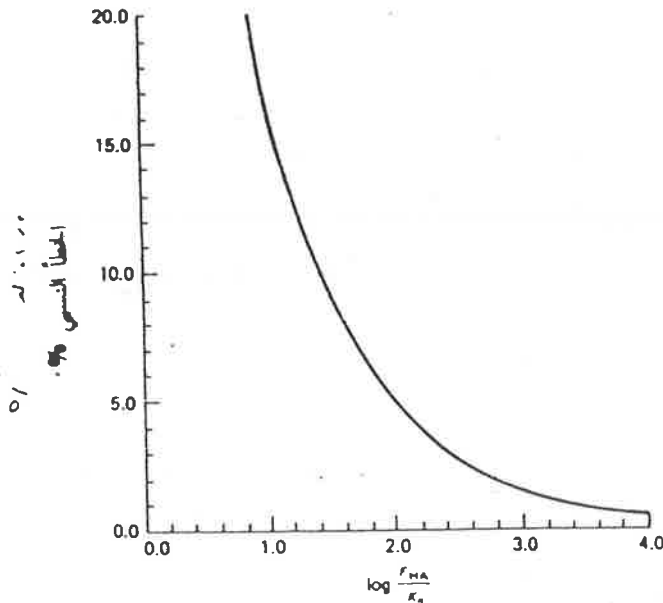
ومن الممكن تبسيط المعادلة 15-3 وذلك بفرض ان $[H_3O^+]$ هو اقل بكثير من F_{HA} . فعندما يكون $[H_3O^+] < F_{HA}$ فيمكن ترتيب المعادلة لتعطي

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a F_{HA}} \quad (17-3)$$

ان كدية الخطأ المتسبب من هذه الفرضية سوف يزداد كلما اصبح تركيز الحامض قليلاً وثابت التفكك للحامض يصبح اكبر. ويدعم ذلك البيانات المبينة في الجدول 2-3. لاحظ ان الخطأ الناجم من هذا الافتراض يعادل حوالي 0.5% عندما تكون نسبة F_{HA}/K_a هي 10^4 .

ويزداد الخطأ الى حوالي 1.6% عندما تصبح النسبة 10^3 ، والى حوالي

5% عندما تكون 10^2 والى حوالي 17% عندما تكون 10. يبين الشكل 1-3 هنا التأثير بصورة تخطيطية. ومن الجدير بالملاحظة عندما تكون النسب واحد أو اقل، فإن تركيز ايون الهيدرونيوم من المحلول المقرب تصبح مساوية أو اكبر من الفورماتي للحامض نفسه. ومن الجلي ان هذا التقريب يؤدي الى نتائج عديدة المعنى تحت هذه الظروف. وبصورة عامة انها لممارسة جيدة ان يجري تقريباً مبسطاً ونحصل على قيمة تجريبية للتركيز $[H_3O^+]$ التي يمكن مقارنتها مع F_{HA} في المعادلة 3-15. فاذا كانت القيمة التجريبية تغير تركيز $[HA]$ بكمية اقل من الخطأ المسموح به في الحسابات (5-10% اغلب الاحوال)، ويمكن اعتبار الحل مقبولاً وخلاف ذلك يجب حل المعادلة من الدرجة الثانية للحصول على قيمة اكثر دقة للتركيز $[H_3O^+]$.

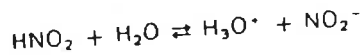


الشكل 1-3 الخطأ النسبي الناتج من الافتراض بأن $[H_3O^+] = F_{HA} - [H_3O^+]$ في المعادلة 3-15

الجدول 2-3 الاخطاء من الافتراض بأن التركيز H_3O^+ صغير بالنسبة الى F_{HA} في المعادلة
15-3

قيمة K_a	قيمة F_{HA}	قيمة $[H_3O^+]$ باستخدام الفرضية	قيمة $[H_3O^+]$ من المعادلة الدقيقة	النسبة المئوية للخطأ
1.00×10^{-2}	1.00×10^{-3}	3.16×10^{-3}	0.92×10^{-3}	244
	1.00×10^{-2}	1.00×10^{-2}	0.62×10^{-2}	61
	1.00×10^{-1}	3.16×10^{-2}	2.70×10^{-2}	17
1.00×10^{-4}	1.00×10^{-4}	1.00×10^{-4}	0.62×10^{-4}	61
	1.00×10^{-3}	3.16×10^{-4}	2.70×10^{-4}	17
	1.00×10^{-2}	1.00×10^{-3}	0.95×10^{-3}	5.3
	1.00×10^{-1}	3.16×10^{-3}	3.11×10^{-3}	1.6
1.00×10^{-6}	1.00×10^{-6}	3.16×10^{-6}	2.70×10^{-6}	17
	1.00×10^{-4}	1.00×10^{-5}	0.95×10^{-5}	5.3
	1.00×10^{-3}	3.16×10^{-5}	3.11×10^{-5}	1.6
	1.00×10^{-2}	1.00×10^{-4}	9.95×10^{-5}	0.5
	1.00×10^{-1}	3.16×10^{-4}	3.16×10^{-4}	0.0

مثال . احسب تركيز ايون الهيدرونيوم لمحللول F-0.120 حامض النتروز ان التوازن الاساسي في هذا المحلول هو



$$K_a = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = 5.1 \times 10^{-4}$$

في الملحق 4 نجد

$$\begin{aligned} [H_3O^+] &= [NO_2^-] \\ [HNO_2] &= 0.120 - [H_3O^+] \end{aligned}$$

لذا

$$\frac{[H_3O^+]^2}{0.120 - [H_3O^+]} = 5.1 \times 10^{-4}$$

و

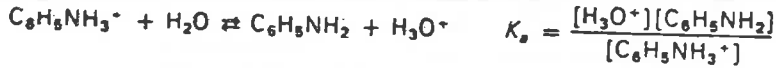
$$[H_3O^+] = \sqrt{0.120 \times 5.1 \times 10^{-4}} = 7.8 \times 10^{-3}$$

فاذا فرضنا الان

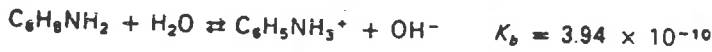
يجب الان ان نختبر فرضيتنا وهو ان $(0.0078-0.120) \approx 0.012$ وهذا يتضمن فرق مقداره 7% تقريباً . ان الخطأ النسبي في $[H_3O^+]$ سوف يكون اقل من هذا الرقم، وعلى اي حال فكما يشاهد من حساب $\log F_{HA}/K_a = 2.4$ وبالرجوع الى الشكل 1-3 نرى هناك

خطأ مقداره 3%. فاذا لزم الحصول على نتيجة أكثر دقة، فإن حل المعادلة التربيعية سوف تعطي قيمة مقدارها $7.5 \times 10^{-3} M$.

مثال . احسب تركيز ايون الهيدرونيوم لمحلول ذو تركيز $2 \times 10^{-4} M$ من هيدروكلوريد الاثيلين $C_6H_5NH_2$ في المحلول المائي، ان الحمض الضعيف $C_6H_5NH_3^+$ يتفكك كما يلي



يؤدي التفكك في الملحق 4 بأنه لا يوجد قيد الى $C_6H_5NH_3^+$ ولكن الملحق 5 يعطي ثابت التفكك القاعدي للأثيلين $C_6H_5NH_2$ الذي هو



نستخدم المعادلة 11-3 للحصول على K_a

$$K_a = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{3.94 \times 10^{-10}} = 2.54 \times 10^{-5}$$

وبالتدرج كما في المثال السابق

$$\begin{aligned} [H_3O^+] &= [C_6H_5NH_2] \\ [C_6H_5NH_3^+] &= 2.0 \times 10^{-4} - [H_3O^+] \end{aligned}$$

وعند الافتراض بأن $[H_3O^+] \gg 2.0 \times 10^{-4}$ وتعويض القيمة المبسطة الى $[C_6H_5NH_3^+]$ بتعبير ثابت التفكك

$$\frac{[H_3O^+]^2}{2.0 \times 10^{-4}} = 2.54 \times 10^{-5}$$

$$[H_3O^+] = 7.1 \times 10^{-5} \text{ mole/liter}$$

بمقارنة 7.1×10^{-5} مع 2.0×10^{-4} فإن ذلك يوحي بوجود خطأ مهم في قيمة $[H_3O^+]$ (استخدام الشكل 1-3 سوف نهد بان الخطأ هو أكبر من 20%. ومن الضروري استخدام التعبير الأكثر دقة مالم يكن التعبير التقريبي وافياً للفرض

$$\frac{[H_3O^+]^2}{2.0 \times 10^{-4} - [H_3O^+]} = 2.54 \times 10^{-5}$$

والتي يمكن إعادة ترتيبها الى

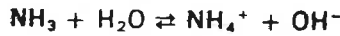
$$[H_3O^+]^2 + 2.54 \times 10^{-5}[H_3O^+] - 5.08 \times 10^{-9} = 0$$

،

$$[H_3O^+] = \frac{-2.54 \times 10^{-5} + \sqrt{(2.54 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 5.08 \times 10^{-9}}}{2}$$

$$[H_3O^+] = 6.0 \times 10^{-5}$$

تطبيقات ثوابت التفكك للقواعد الضعيفة. يمكن استعمال التقنيات التي درست سابقاً لإيجاد تركيز ايون الهيدروكسيد في محاليل القواعد الضعيفة. إن المحلول المائي للامونيا يكون قاعدياً وذلك لخاصية التفاعل.



ومن الواضح ان الفصائل السائدة هنا هي NH_3 . ومع ان مثل هذه المحاليل تدعى احياناً بمحاليل هيدروكسيد الامونيوم، وان هذا المصطلح هو اثرى عندما تكون المادة على هيئة NH_4OH بدلاً من NH_3 ويعتقد بان القاعدة هي في الحالة غير المتفككة.

ويتطبيق قانون فعل الكتلة لهذا التوازن فإنه يعطي التعبير الجبري

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

ان قيمة هذا الثابت لا تعتمد على الصيغة المستخدمة في المقام، سواء كان NH_3 هو الاكثر صحة او تاريخياً NH_4OH .

مثال. احسب تركيز ايون الهيدرونيوم لمحلول NH_3 0.075 F. ان التوازن السائد لهذا المحلول هو



ومن جدول ثوابت التفكك للقواعد (الملحق 5)

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.76 \times 10^{-5} = K_b$$

وتبين معادلة الاتزان بأن

$$[NH_4^+] = [OH^-]$$

$$[NH_4^+] + [NH_3] = F_{NH_3} = 0.075$$

وعندما نعوض $[OH^-]$ بدلاً من $[NH_4^+]$ واعادة ترتيب المعادلة الثانية نجد بأن

$$[\text{NH}_3] = 0.075 - [\text{OH}^-]$$

وتعويض هذه الكميات في تعبير ثابت التفكك نحصل

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{7.5 \times 10^{-2} - [\text{OH}^-]} = 1.78 \times 10^{-6}$$

$$[\text{OH}^-] \ll 2 \times 10^{-2} \times 7.5$$

$$[\text{OH}^-]^2 \cong 7.5 \times 10^{-2} \times 1.78 \times 10^{-6}$$

فنبسط المعادلة الى

$$[\text{OH}^-] = 1.15 \times 10^{-3}$$

وعندما نقارن $[\text{OH}^-]$ مع $2 \times 10^{-2} \times 7.5$ سوف نرى بأن الخطأ في $[\text{OH}^-]$ هو اقل من 2%. حيث يمكن الحصول على قيمة افضل وذلك بحل المعادلة من الدرجة الثانية. وللحصول على تركيز $[\text{H}_3\text{O}^+]$ فيمكن كتابة

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.15 \times 10^{-3}} = 8.7 \times 10^{-12}$$

مثال . احسب تركيز ايون الهيدروكسيل لمحلول F-0.010 هايپوكلوريت الصوديوم .

ان التوازن بين OCl^- والماء يكون



والذي بالامكان كتابته

$$K_b = \frac{[\text{HOCl}][\text{OH}^-]}{[\text{OCl}^-]}$$

لايحتوي الملح 5 على قيمة K_b وعلى اية حال عند التمعن في الملحق 4 بين بأن ثابت

تفكك الحامض HOCl له قيمة مقدارها 3.0×10^{-8} .

لذلك باستخدام المعادلة 11-3 يمكن كتابة

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{3.0 \times 10^{-8}} = 3.3 \times 10^{-7}$$

وبالسير كما في المثال السابق

$$[\text{OH}^-] = [\text{HOCl}]$$

$$[\text{OCl}^-] + [\text{HOCl}] = 0.010$$

$$[\text{OCl}^-] = 0.010 - [\text{OH}^-] \cong 0.010$$

او

لذا نفترض بأن تركيز $[OH^-] \approx 0.010$ وبالتحديد في تعبير ثابت التوازن

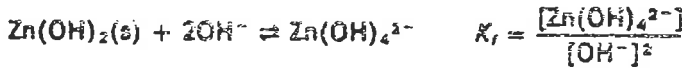
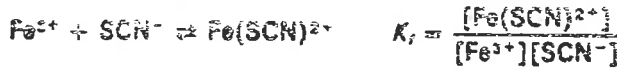
$$\frac{[OH^-]^2}{0.010} \approx 3.3 \times 10^{-7} \quad \text{محصّل}$$

$$[OH^-] \approx 5.7 \times 10^{-6}$$

وواضح ان الخطأ الناتج من التقريب يكون صغيراً.

تكوين المعقد

هناك اصناف من التفاعلات التحليلية المهمة تتضمن تكوين ايونات معقدة ذاتية. مثالين على ذلك هما



حيث ان هناك تدعى بثابت تكوين المعقد³. لاحظ بأن الثابت التالي يطبق فقط للمحاليل التي تبقى مشبعة وذلك بواسطة وجود زيادة عن هيدروكسيد الحارصين المشحوج. النوبان. لاحظ كذلك لا يوجد مصطلح تركيز هيدروكسيد الحارصين في تعبير ثابت التكوين وذلك لان تركيز هيدروكسيد الحارصين بشكله الصلب يكون ثابتاً ويكون ضمن الثابت هناك. وعلى علنا الاساس فان المعادلة تكون مماثلة لما وصفت لتعايير ثابت الاذابة.

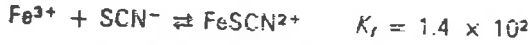
يظهر في الملحق 6 ثوابت التكوين لعدد من ايونات المعقد الشائعة.

مثال. ان الشخص الاعتيادي يتمكن من رؤية اللون الاحمر المتولد بسبب $FeSCN^{2+}$ في المحلول المائي اذا كان تركيز المعقد هو 6×10^{-6} او اكثر. ما هو التركيز الادنى اللازم من $KSCN$ لجعل من المناسب ان يتم كشف 1-ppm من الحديد (III) من نموذج من الماء الطبيعي؟ يحتوي الملحق 6 على تامل

3 توازنات آخر شريطة تتضمن ايونات معقدة توصف بمصطلحات تفاعلات التلكك وثوابت عدم الثبات، ان

الاحيرة هي مقلوب ثوابت التكوين. مثال ذلك





$$\frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = 1.4 \times 10^2 \quad \text{أو}$$

ولاجل تحويل اذنى تركيز يمكن كشفه من الحديد (III) الى التركيز الفورمالي، فسوف نعيد الى (ص - 29) وهو ان 1 ppm يقابل 1 ملغم/لتر. وعليه

$$F_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{1 \text{ mg}}{\text{liter}} \times \frac{1}{1000 \text{ mg/g}} \times \frac{1}{55.8 \text{ g/fw}} \\ = 1.8 \times 10^{-5} \text{ fw/liter}$$

ان حد الكشف للمعقد يكون

$$[\text{FeSCN}^{2+}] = 6 \times 10^{-6}$$

وعند التوازن فإن الحديد (III) سوف يكون يتشكلين، Fe^{3+} و FeSCN^{2+} . فعليه

$$F_{\text{Fe}^{3+}} = 1.8 \times 10^{-5} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeSCN}^{2+}] \\ [\text{Fe}^{3+}] = 1.8 \times 10^{-5} - [\text{FeSCN}^{2+}] = 1.8 \times 10^{-5} - 6 \times 10^{-6} \\ = 1.2 \times 10^{-5}$$

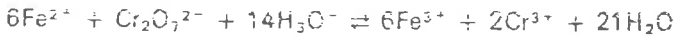
والآن نعوض هذه التراكيز بتعبير ثابت التكوين وذلك لكي نحدد تركيز SCN^-

$$\frac{6 \times 10^{-6}}{1.2 \times 10^{-5} [\text{SCN}^-]} = 1.4 \times 10^2 \quad \text{اللازم. اي ان} \\ [\text{SCN}^-] = 0.0036$$

وعليه، فإذا جعل المحلول المختبر ذا تركيز $F=0.0036$ او اكبر في KSCN ، فسوف يتكون كمية يمكن كشفها من FeSCN^{2+} بالاحتفاظ بأن يكون تركيز الحديد (III) الكلي 1 ppm او اكبر.

الأكسدة والاختزال

ان ثوابت التوازن لتفاعلات الأكسدة والاختزال يمكن ان تصاغ بصورة اعتيادية. مثال ذلك



$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6 [\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^6 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]^{14}}$$

لاحظ بأنه كما في الأمثلة السابقة، لا لزوم لمصطلح تركيز الماء. لن تتوفر عموماً

جداول ثوابت التوازن لتفاعلات الأكسدة - الاختزال بسبب ان هذه الثوابت هي مشتقة من ثوابت اخرى اساسية تدعى جهد القطب القياسي. ان الاشتقاق من هذا النوع يعامل بالتفصيل في الفصل 14

توزيع المذاب بين سائلين غير مختزجين

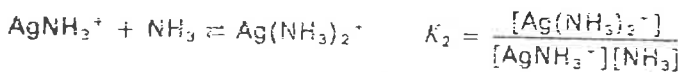
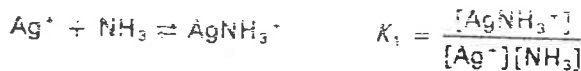
وئمة نوع اخر لتعبير ثابت التوازن يتضمن توزيع المذاب بين طورين سائلين. مثال ذلك اذا رج محلول عالي للايونات مع مذيب عضوي غير مختزج مثل الهكسين او الكلورفورم، فان جزءاً من المذاب سوف يستخلص مع الطبقة العضوية. واهجراً فان توازناً يحدث بين طورين يمكن وصفهما بواسطة

$$I_2(aq) \rightleftharpoons I_2(org) \quad K = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{aq}}$$

ان ثابت التوازن لهذا التفاعل k غالباً ما يدعى معامل التوزيع او المعامل الفاصل. كما يرى في الفصل 29، بان توازنات التوزيع هي ذات اهمية جوهريه لتفهم طرق متعددة للفصل

التوازنات المتعددة المراحل

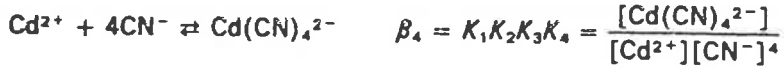
ان العديد من الاكتروليتات تتحد او تتفكك بطريقة متعددة المراحل، ويمكن كتابة ثوابت التوازن لكل مرحلة. مثال ذلك عندما تضاف الامونيا الى محلول يحتوي على ايونات الفضة، فيحدث على الاقل توازنان يتضمن هذه الفصائل



وهنا فان k_1 و k_2 هي ثوابت التكوين المتعددة المراحل للمعقدتين. ان هذين الثابتين يمكن ان يضرب الواحد بالآخر لتحصل على ثابت التكوين النهائي لهذا التفاعل.

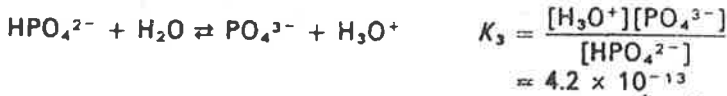
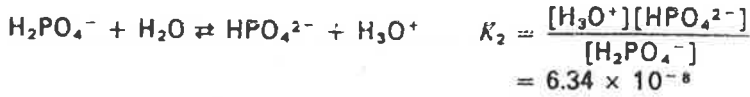
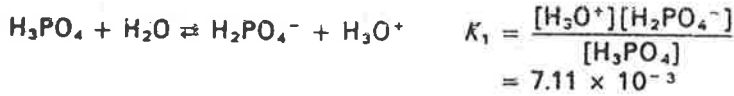


ان ثوابت التكوين الكلية لهذا النوع هي غالباً مايرمز لها B_n حيث ان n تقابل عدد المولات للفضائل المعقدة التي تتحد مع مول واحد من الكاتيون. وعليه مثال ذلك



حيث ان k_1 و k_2 و k_3 و k_4 هي الثوابت المتعددة المراحل المقابلة.

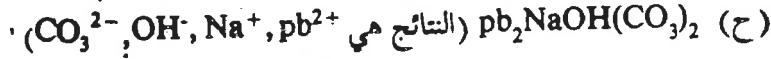
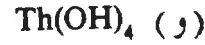
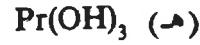
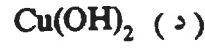
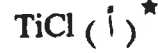
ان العديد من الحوامض والقواعد الشائعة تتفكك بطريقة متعددة المراحل. مثال ذلك، التوازنات التالية تكون موجودة في محلول مائي لحمض الفسفوريك :



وكما هو مبين بواسطة H_3PO_4 ، فان القيم العددية الى K_n للحامض او القاعدة تصبح اصغر مع كل خطوة تفكك. ان التوازنات من هذا النوع سوف تدرس في الفصل 10.

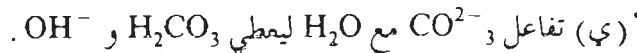
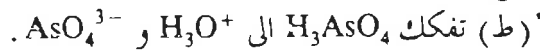
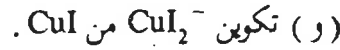
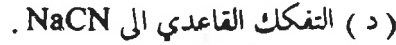
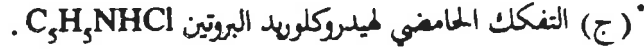
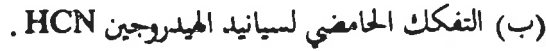
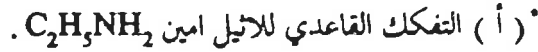
المسائل

1 - استخراج تعابير حاصل الاذابة الى

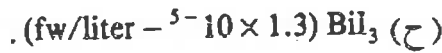
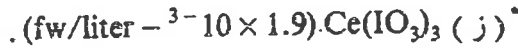
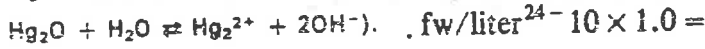
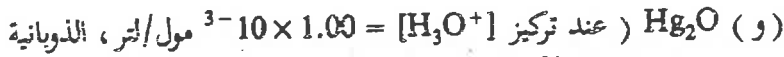
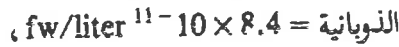
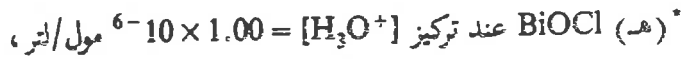
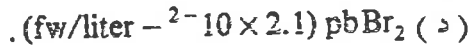
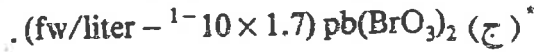
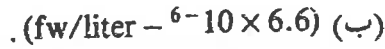


2 - لكل من المركبات في السؤال الاول، اكتب معادلة تعزى الذوبانية الفورمالية للمركب S مع ثابت حاصل الاذابة K_{sp} .

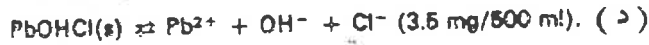
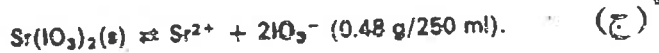
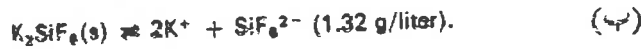
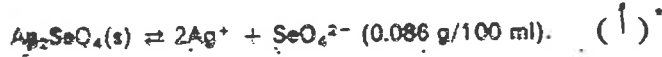
3 - اكتب تعابير ثابت التوازن واعطي القيم العددية لكل من التفاعلات التالية.



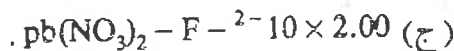
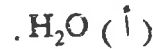
4 — احسب ثابت حاصل الاذابة لكل من المواد التالية حيث ان التراكيز الفورمالية لمحالها المشبعة هي كما مبينة



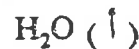
5 — استخدم الذوبانية التي هي بين الاقواس لحساب حاصل الاذابة الى



6 — احسب الوزن بالفرامات الى PbI_2 الذي يذوب في 100 مل في



7 — احسب وزن $La(IO_3)_3$ الذي يذوب في 100 مل من



(ب) $\text{NaIO}_3 - F^{-2-10} \times 2.00$

(ج) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 - F^{-2-10} \times 2.00$

8* — ان حاصل الاذابة الى Ti_2CrO_4 هو $10^{-13} \times 9.8$. ماهو تركيز CrO_4^{2-} اللازم الى

(أ) بدء الترسيب الى Ti_2CrO_4 من محلول ذو تركيز $10^{-3} \times 2.12$ في Ti^+ ؟

(ب) لتقليل تركيز Ti^+ في المحلول الى $10^{-6} \times 1.00$.

9 — ماهو تركيز الهيدروكسيد اللازم الى

(أ) بدء ترسيب Fe^{3+} من $10^{-3} \times 1.00$ من محلول $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ؟

(ب) تقليل تركيز Fe^{3+} في المحلول السابق الى $10^{-9} \times 1.00$.

10 — ماهو تركيز ايون الهيدروكسيد لمحلول مشبع من

(أ) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ؟

(ب) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ؟

11* — أن ثابت حاصل الاذابة الى $\text{Ce}(\text{IO})_2$ له قيمة مقدارها $10^{-10} \times 3.2$.

ماهو تركيز Ce^{3+} في محلول يخضر من خلط 50.0 مل من Ce^{3+} ذو تركيز F-0.0500 مع

(أ) 50.0 مل من الماء ؟

(ب) 50.0 مل من IO_3^- ذو تركيز F-0.150 ؟

(ج) 50.0 مل من IO_3^- ذو تركيز F-0.300 ؟

(د) 50.0 مل من IO_3^- ذو تركيز F-0.050 ؟

12 — ان ثابت حاصل الاذابة الى K_2PtCl_6 هو $10^{-5} \times 1.1$

$(\text{K}_2\text{PtCl}_6 \rightleftharpoons 2\text{K}^+ + \text{PtCl}_6^{2-})$ ماهو تركيز K^+ لمحلول يخضر من

خلط 50.0 مل من F-0.400 مع KCl

(أ) 50.0 مل من PtCl_6^{2-} ذو تركيز M-0.100 ؟

(ب) 50.0 مل من PtCl_6^{2-} ذو تركيز M-0.200 ؟

(ج) 50.0 مل من $ptCl_6^{2-}$ ذو تركيز M-0.400 ؟

13 — عند 25° م ماهي التراكيز المولارية الى H_3O^+ و OH^- الى

(أ) $F-0.0200$ — $HOCl$ ؟

(ب) $F-0.0800$ ، حامض البرويانوك ؟

(ج) $F-0.0800$ ، مثيل الامين ؟

(د) $F-0.100$ ، ثلاثي اثيل الامين ؟

(هـ) $F-0.120$ ، $NaOCl$ ؟

(و) $F-0.0860$ ، CH_3COONa ؟

(ز) $F-0.100$ هيدروكسيد امين هيدروكلوريد ؟

(ح) $F-0.0500$ ايثانول امين هيدروكلوريد ؟

14 — ماهو تركيز ايون الهيدرونيوم للماء عند 0° م ؟

15 — ماهو تركيز ايون الهيدرونيوم عند 25° م الى

(أ) $F-0.100$ كلوريد حامض الخليك ؟

(ب) $F-0.0100$ كلورو خلات الصوديوم ؟

(ج) $F-0.0100$ مثيل امين ؟

(د) $F-0.0100$ مثيل امين هيدروكلوريد ؟

(هـ) $F-3^{-} 1.00 \times 10$ هيدروكلوريد الاثيلين ؟

(و) $F-0.200$ ، HIO_3 ؟

16 — احسب تركيز ايون الهيدرونيوم الى

(أ) $F-0.0100$ محلول من NH_4NO_3

(ب) $F-0.0100$ محلول من $NaNO_2$

17* — يكون الزئبق (II) معقد ذائب متعاذل مع SCN^- له صيغة هي

$Hg(SCN)_2$. ان ثابت التكوين للمعقد له قيمة مقدارها 1.8×10^{17} .

احسب تراكيز Hg^{2+} و SCN^- في محلول يمتزج من خلط 10 مل من

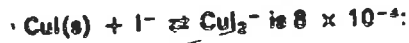
Hg^{2+} ذو تركيز $F-0.0200$ مع

(أ) 10 مل من SCN^- ذو تركيز F-0.0200 ؟

(ب) 10 مل من SCN^- ذو تركيز F-0.0400 ؟

(ج) 10 مل من SCN^- ذو تركيز F-0.0600 ؟

18 - احسب التركيز المولاري الى CuI_2^- في محلول مشبع مع CuI وله التركيز الفورمالي الى KI التالي ، حيث ان ثابت التكوين للتفاعل

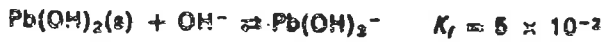


(أ) 0.00100

(ب) 0.0100

(ج) 0.100

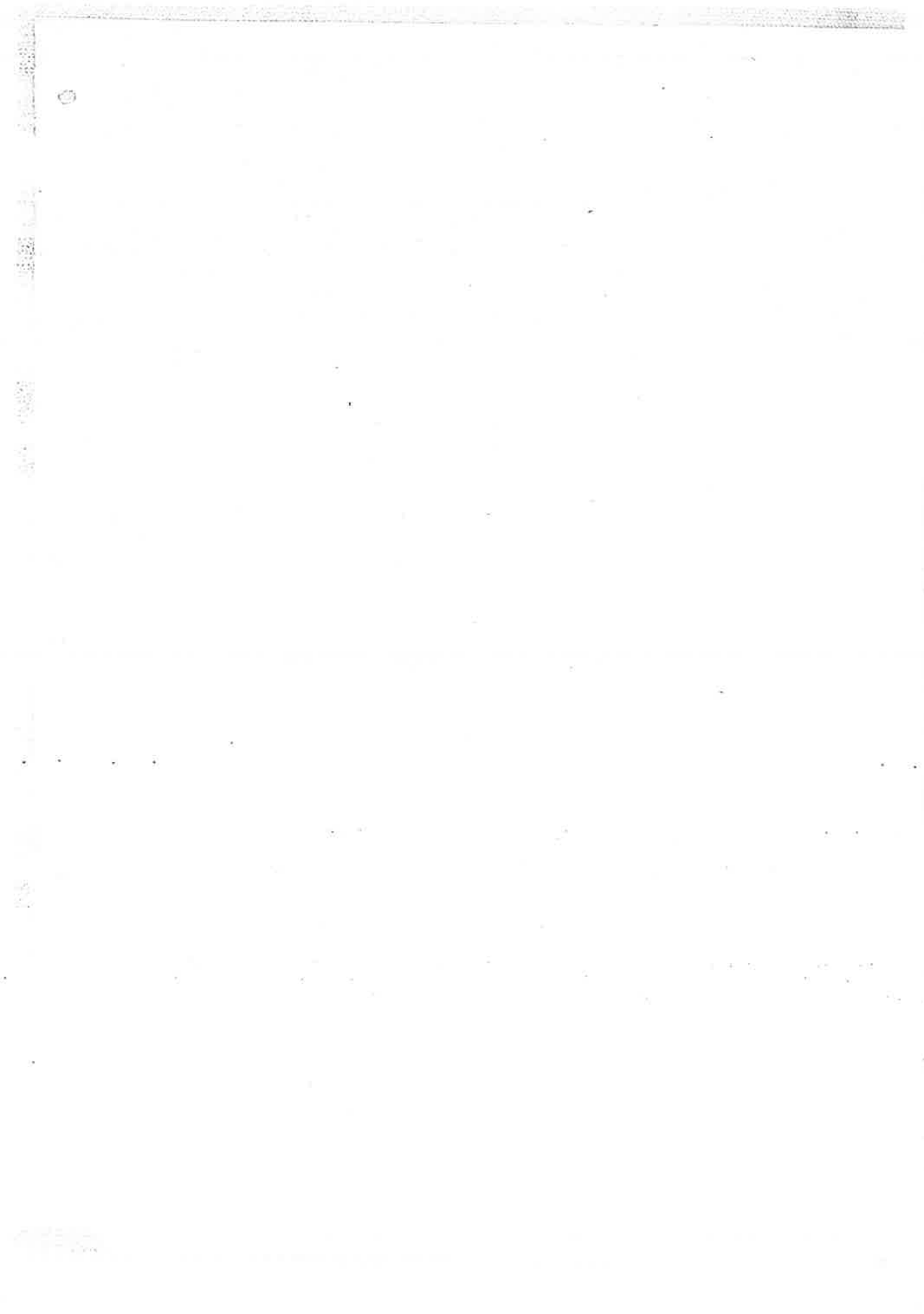
19 - ان ثابت التكوين الى Pb(OH)_3^- هو



احسب تركيز Pb(OH)_3^- في محلول مشبع من Pb(OH)_2 والذي هو

(أ) NaOH F-0.00100

(ب) NaOH F-0.100



الفصل

4

تقدير معولية او توقيتيه النتائج التحليلية

The evaluation of the reliability of analytical data

ان اي قياس فيزيائي يكون عرضه لدرجة في اللادقة وعند افضل الحالات تقل الى الحد المسموح. وغالباً ما يكون تعين قيمة هذه اللادقة عملاً شاقاً يتطلب جهداً اضافياً كالبراعة والحكم الجيد من جهة العالم. ومع ذلك فانه واجب لا يمكن اهماله بسبب ان التحليل ذا المعولية غير المعروفة كلياً يعد عديم الجدوى بالنسبة للعالم. ومن جهة اخرى فان النتائج التي ليست من الضروري بان تكون ذا دقة عالية يمكن ان تكون علاقة مهمة شريطة بان حدود الخطأ المحتمل والمؤثر يمكن ان يكون بدرجة عالية من اليقين. ولسوء الحظ لم يوجد تطبيق عام بسيط ذو معنى التي يمكن بواسطته تخمين نوعية نتائج التجربة مع يقين مطلق. وبناءً على ذلك فانه ليس من غير المؤلف للعالم من ان يصرف جهداً كبيراً لتقدير نتائجها كما يفعل للاحراز عليها. ان هذا الجهد يتضمن دراسة الادبيات للانتفاع من خبرات الآخرين، وموازنة

الجهاز، وتجارب إضافية خاصة التصميم لتجهز بمعلومات موثوقة بها للأخطاء المحتملة، والتحليل الاحصائي للنتائج. وعلى اية حال يجب ان يدرك بان لاختطاً في احد هذه القياسات. واخيراً يستطيع العالم فقط ان يعطي حكماً الى الدقة المحتملة، ومع الخبرة فان الحكم من هذا النوع يصبح غير شائع واقل تفاعلاً.

توجد علاقة مباشرة بين دقة القياسات التحليلية والوقت والجهد المستهلك في احراز النتائج. وربما تتطلب الزيادة في التوقيتية لعشرة ساعات، أو ايام، او ربما اسابيع من العمل، وكخطوة اولى فان خبرة العالم المتمرس تبين كيف يجب ان توقت النتائج لتحليل ما لان هذا التفكير يبين الوقت والجهد الذي يجب ان يصرف في التحليل. ان التفكير باعتناء في بذنية البحث غالباً ما يوفر لنا الوقت والجهد. لايمكن التأكيد بأن العالم لايمكن من صرف وقت غير ملاحظ لتابعة الدقة النهائية عندما لاتكون هناك حاجة لها.

وفي هذا الفصل ندرس انواع الاخطاء التي تصادفنا أثناء التحليل، كما ندرس الطرق المختلفة لغرض اعطاء توصية بشأنها، وكذلك تقنيات تقديرها وتسجيل مقاديرها.

تعريف المصطلحات Definition of terms

عندما ان المحلل الكيميائي يعيد التحليل للنموذج مرتين الى خمس مرات. ان النتائج الانفرادية للقياسات المكررة نادراً ما تكون تماماً نفسها، ولذا فمن الضروري ان يتم اختيار قيمة وسطية « الافضل » « best » لهذه المجموعة. ومن البديهي فان الجهد المضاف لعملية التكرار يمكن ان تبرر بطريقتين. اولاً من المعقول بان القيمة المركزية للمجموعة يجب ان تكون أكثر توقيتية من اي من النتائج الانفرادية. ثانياً ان التغيرات فيما بين النتائج يجب ان توفر حداً من التوقيتية في القيمة « الافضل » التي تم اختيارها.

ان كلتا الكميتين، الوسط (mean) والعدد المتوسط (median) في سلسلة عددية ربما تستعمل كقيمة مركزية لسلسلة من القياسات

الوسط والمتوسط

ان الوسط، المتوسط الحسابي (arithmetic mean) والمعدل (x). هما مصطلحان مترادفان الى القيمة العددية الناتجة من قسمة مجموع السلسلة للقياسات المكررة على عدد النتائج الانفرادية في السلسلة.

ومتوسط النتائج هي تلك النتيجة التي تتوزع حولها جميع النتائج الاخرى بالتساوي. ونصف هذه النتائج يكون اكبر عددياً والنصف الاخر اصغر عددياً. فاذا احتوت السلسلة على عدد فردي من القياسات، فان اختيار المتوسط ربما يحصل مباشرة. وللسلسلة تتألف من عدد زوجي من القياسات يؤخذ معدل الزوج الوسطي.

مثال . احسب الوسط والعدد المتوسط للاعداد 10.06, 10.10, 10.08, 10.20

$$\text{الوسط mean} = \bar{x} = \frac{10.06 + 10.20 + 10.08 + 10.10}{4} = 10.11$$

وسبب احتواء السلسلة العددية على عدد زوجي من القياسات، فإن العدد المتوسط هو معدل الزوج الوسطي

$$\text{المتوسط median} = \frac{10.08 + 10.10}{2} = 10.09$$

ومثالياً فان الوسط والعدد المتوسط يجب ان يكونا متشابهين عددياً، وغالباً وعلى اية حال فان هذا الشرط لا يدرك خصوصاً عندما يكون عدد القياسات في السلسلة قليلاً.

Precision التوافق

يستخدم مصطلح التوافق لوصف تطابقية النتائج. ويمكن تعريفه بمثابة التقارب بين القيم العددية لقياسين او اكثر التي سجلت بنمط متماثل. وتوجد طرق عديدة للتعبير عن توافق النتائج.

الطرق المطلقة للتعبير عن التوافق. ان الانحراف عن الوسط ($x_i - \bar{x}$) هو طريقة شائعة لوصف التوافق ويسط الفرق العددي وبدون الرجوع الى الاشارة بين

القيمة العملية والمتوسط لسلسلة النتائج التي تتضمن هذه القيمة. وللتوضيح،
نفترض بأن تحليل الكلوريد يعطي النتائج التالية:

النموذج	النسبة المئوية للكلوريد	الانحراف عن الوسط $ x_i - \bar{x} $	الانحراف عن المتوسط
x_1	24.39	0.077	0.03
x_2	24.19	0.123	0.17
x_3	24.36	0.047	0.00
	3 72.94	3 0.247	3 0.20
$\bar{x} = 24.313 \approx 24.31$ Avg = 0.082 = 0.08 Avg = 0.067 = 0.07 $W = x_{max} - x_{min} = 24.39 - 24.19 = 0.20$			

ان متوسط القيمة للنتائج هو 24.31% وان الانحراف للنتيجة الثانية عن المتوسط هي 0.12%. ان معدل الانحراف عن المتوسط هو 0.08%. لاحظ هنا قد تعاملنا مع ثلاثة ارقام بعد الفارزة في حسابات معدل الانحراف بالرغم من أن النتائج الانفرادية هي لحد مرتبتين بعد الفارزة. ان المتوسط ومعدل الانحراف عن المتوسط تقرب الى العدد المناسب من الأرقام بعد اكمال عملية الحساب. وعموماً فإن هذه المزاولة تستوجب الاهتمام لانها تعمل على تقليل الأخطاء بسبب التقريب.

أن التوافق يمكن ان يقرر بمصطلحات الانحراف عن العدد المتوسط ففي المثال الجاري فان الانحرافات عن 24.36 سوف تسجل كما مبين في العمود الأخير من الجدول.

الانتشار او المدى (The Spread or Range) (W) . ان الامتداد او المدى (W) لسلسلة من النتائج هو الفرق العددي بين اعلى واوطاً نتيجة وهي كذلك قياس للتوافق، ففي المثال السابق فان المدى يكون 0.20% كلورايد

وهناك قياسان أخران للتوافق هما الانحراف القياسي (Standard deviation) والتباين (Variance). ان هذه المصطلحات سوف تعرف في الجزء القادم من هذا الفصل.

التوافق النسبي Relative Precision. توجد نظرة بعيدة للتعبير عن التوافق بمصطلحات مطلقة وعلى اية حال فغالباً ما يكون ملائماً ان يشار الى التوافق بالنسبة الى المتوسط (او الوسط العددي) بمصطلحات النسبة المئوية او كجزء بالالف. مثال ذلك لنموذج X_1

$$\text{relative deviation from mean} = \frac{0.077 \times 100}{24.31} = 0.32 \cong 0.3\%$$

وبالمثل فإن معدل الانحراف لسلسلة عددية من الوسط العددي يمكن التعبير عنها

$$\text{relative average deviation from median} = \frac{0.067 \times 1000}{24.36} \cong 3 \text{ ppt}$$

معدل الانحراف النسبي عن المتوسط

الدقة Accuracy

يشير مصطلح الدقة الى مدى تقارب القياس مع القيمة المقبولة ويمكن التعبير عنها بمصطلحات الخطأ. لاحظ الفرق الاساسي بين هذا المصطلح ومصطلح التوافق. فالدقة تتضمن المقارنة بالنسبة الى القيمة الحقيقية او القيمة المقبولة. وبالمقابل فالتوافق هو مقارنة النتيجة مع القياسات الاخرى باستخدام نفس طريقة العمل.

وغالباً ما تمثل دقة القياس بمصطلحات الخطأ المطلق والذي يمكن تعريفه

كما يلي:

$$\bar{E} = x_i - x_r \quad (4-1)$$

ان الخطأ المطلق E هو الفرق بين القيمة الملحوظة X_i والقيمة المقبولة X_r . وربما ان القيمة المقبولة نفسها عرضة الى اللادقة. ونتيجة لذلك فانه في غاية الصعوبة الحصول على قيمة حساسية حقيقية لخطأ القياس.

وبالرجوع للمثال السابق، لنفترض ان القيمة المقبولة للنسبة المتوقعة للكلورايد في النموذج هي 24.36%. ان الخطأ المطلق للمتوسط هو $24.36 - 24.31 = -0.05\%$ كلورايد، وهنا فمن الاعتيادي اعزاء اشارة الخطأ وذلك لبيان فيما اذا كانت النتيجة عالية ام واطفة.

وغالباً فان الكمية الاكثر فائدة من الخطأ المطلق هو الخطأ النسبي والذي يعبر عنه كنسبة مئوية او الجزء بالالف من القيمة المقبولة، هذا فبالنسبة لتحليل الكلورايد فنعين نحبر:

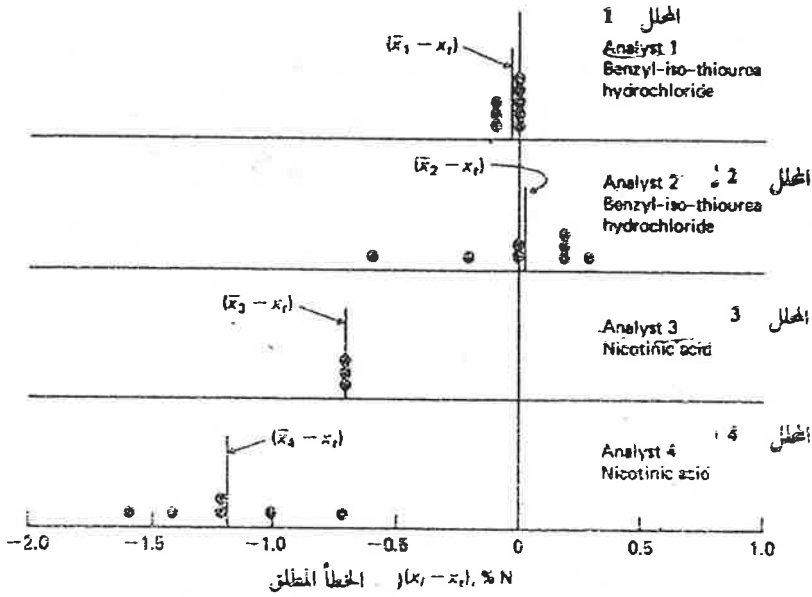
$$\text{الخطأ النسبي} = -\frac{0.05 \times 100}{24.36} = -0.21 = -0.2\%$$

$$\text{الخطأ النسبي} = -\frac{0.05 \times 1000}{24.36} = -2.1 = -2 \text{ ppm}$$

توافق ودقة النتائج العملية

ان توافق القياس يمكن تحديدها بسهولة بواسطة تكرار التجارب تحت نفس الظروف. ولسوء الحظ فان حساب الدقة لا يمكن ان يتوفر بالمثل بسبب ان هذه الكمية تتطلب معرفة اكبدة للمعلومات المراد معرفتها، وتسمى القيمة الحقيقية. أنها محاولة يتم فيها اعزاء علاقة مباشرة بين التوافق والدقة. وان الخطر من هذه الطريقة، موضح في الشكل 1-4 الذي يلخص تحليل التروحين في مركبين نقيين بواسطة اربعة محللين. ان النقاط تعطي الانحطاط النسبية للقياسات المكررة ولكل نموذج ولكل محلل. لاحظ بان المحلل 1 حصل نسبياً على توافق عال ودقة عالية. ومن جهة اخرى فان المحلل 2 حصل على توافق ضعيف ولكن دقة جيدة. والنتائج من المحلل 3 هي من نوع غير مألوف وهنا فان التوافق يكون جيداً ولكن يوجد خطأ معنوي في المتدلي المددي للنتائج. ان العالم يواجه حالة مشابهة الى الحالة المسجلة من قبل المحلل 4 والتي يكون فيها كلا التوافق والدقة ضعيفة.

يمكن ان يبرر السلوك الموضح بالشكل 1-4 وذلك بافتراض ان القياسات العملية تتأثر بنوعين عامين من اللادقة وان تأثير أحد هذين النوعين لا يظهر بواسطة توافق القياسات.



الشكل 1-4 الأخطاء المطلقة في تحليل النتروجين بطريقة Micro Kjeldahl .

كل نخط عمودي معلم $x_i - \bar{x}_i$ هو انحراف مطلق لوسط السلسلة في القيمة الحقيقية
البيانات مأخوذة من

C.O. willits and C.L. Ogg, J. Ass. offic. Anal. chem., 32, 561 (1949).

تصنيف الأخطاء

ان اللادقة المتواجدة في التحليل الكيميائي والتي تكون مسؤولة عن السلوك الموضح في الشكل 1-4 ربما تقسم الى صنفين اعتماداً على اصلها. الأخطاء المحددة (Determinate errors) وهي الأخطاء التي لها قيمة محددة والتي يمكن (في الأساس، اذا لم تكن بالممارسة) قياسها وحسابها. الأخطاء غير المحددة الناتجة من احوالة قياسية النظام الى اطول ما يمكن. أن هذه الأخطاء لايمكن ان تعين ايجابياً وليس لها قيمة قياسية محددة وعوضاً فانها متقلبة بطريقة عشوائية. ان النتائج الانفرادية المباشرة حول القيم المتوسطة المبينة في الشكل 1-4 هي نتائج مباشرة للأخطاء من النوع غير المحددة. ان الفرق بين المتوسط الحسابي والقيم الحقيقية

والمسجلة من قبل المحللين 4,3 (4,3 ~ 4,3)، ومن جهة أخرى هي النتيجة خطأ واحد او اكثر من الأخطاء المحددة.

انواع الأخطاء المحددة

ليس من الممكن ان تدون جميع مصادر الأخطاء المحددة التي يمكن تصورها، وعلى اية حال يمكننا ان نعرف الأخطاء التي يكون منشأها من الأخطاء الشخصية (Personal Errors) للأجهزة المستخدمة في القياس، والأخطاء المستكنة في الطريقة المستخدمة في التحليل، او اي اتحاد لهذه الأخطاء.

الأخطاء الشخصية. ان هذه الأخطاء هي نتيجة الإهمال، وعدم العناية، والتحيزات، او التحديدات الفيزيائية للباحث. مثال ذلك ربما تأتي هذه الأخطاء من الاستخدام الخاطيء للتقنية في نقل النموذج، ومن الإهمال في تصحيح درجة حرارة الجهاز المستخدم للقياس، ومن الزيادة او القلة في غسل الراسب، او من نقل الأعداد عند تسجيل قياسات التجربة.

ان من اشهر الخطأ الشخصي بسبب التحديد الفيزيائي وجد في الشخص المصاب بعمى الألوان الجزئي الذي يلاقي صعوبة كبيرة في ملاحظة تغيرات اللون الذي يكون مهماً للتحليل.

هناك مصدر مهم للأخطاء والتي يجب التوقي منها باستمرار هي الإرجحية او التميز الشخصي. وتوجد قدرة طبيعية للباحث لحساب مقياس القراءات بالاتجاه الذي يحسن التوافق في سلسلة من النتائج او التي تجعل النتائج ان تكون قريبة من النتيجة الحقيقية للقياس. ويمكن تجنب هذا النوع من الأخطاء المحددة وذلك بمعرفة العجز الشخصي والاستخدام المستيقض للأشياء عند تدوين الملاحظات.

الأخطاء الجهازية. الأخطاء الجهازية تعزى الى عيوب الأدوات الذي يستخدمها المحلل او الى تأثيرات العوامل الطبيعية على هذه الأدوات. مثال ذلك الأجهزة الحجمية مثل السحاحات، والمصاصات، والقناني الحجمية غالباً ما يكون لها

حجوم تختلف قليلاً من حجمها المدرجة، خصوصاً عندما تستخدم بدرجات حرارة تختلف عن الحرارة التي يتم موازنة تلك الأجهزة فيها. ان الموازنة عند درجة حرارة ملائمة سوف تقلل من هذا النوع من الخطأ المحدد.

الاعطاء الناتجة عن طبيعة طريقة التحليل Method Errors. غالباً ما تكون الاعطاء المحددة من السلوك الكيميائي اللامثالي للكواشف او التفاعلات الذي يعتمد عليها التحليل. ان مثل هذه المصادر اللامثالية والتي تتضمن بطء بعض التفاعلات، وعدم اكتمال بعضها، وعدم ثبوت بعض الفصائل، وعدم إنتقائية بعض الكواشف، واحتمالية وجود تفاعلات أخرى جانبية التي تتداخل مع عملية القياس. مثال ذلك في التحليل الوزني فان المحلل الكيميائي يجابه بمشكلة فصل العنصر المراد تعيينه كإداة صلبة ونقية. فاذا فشل من غسل الراسب تماماً فان الراسب سوف يتلوث مع مواد غريبة وسوف يصبح ذو وزناً عالياً مزيفاً ومن ناحية أخرى فان زيادة عملية الغسل لازالة هذه التلوثات سوف تسبب نقصاناً في الوزن بسبب ذوبانية الراسب وهنا سوف ينتج خطأ محدد سالب. في اي من الحالتين فان دقة الطريقة تكون محددة بواسطة اعطاء طريقة التحليل التي ترافق ذلك التحليل. ان الخطأ الناتج عن طبيعة طريقة التحليل غالباً ما يبرز في التحليل الحجمي، بسبب حجم الكاشف، والزيادة النظرية، التي تستهلك من قبل الدليل لكي تسبب التغيير في اللون الذي يشير الى اكتمال التفاعل. وبناءً على ذلك فان الدقة النهائية للتحليل تكون محددة بالظاهرة التي تجعل بالامكان اجراء التعيين.

نوع آخر من الاعطاء الناتجة عن طبيعة طريقة التحليل موضح في الشكل 1-4 لتحليل التروجين بطريقة كيلدال Kjeldahl analysis في المركبات العضوية يعتمد على اكسدة النموذج مع حامض الكبريتيك المركز، واعتبارياً يتحول التروجين الى كبريتات الامونيوم. ان المركبات التي تحتوي على حلقة البيردين، مثل حامض النيكوتينك (nicotinic acid) ربما لايتحطم كلياً تحت شروط هذه التحاليل. ان الخطأ السالب في النتائج من قبل المحللين 3,4 هو بسبب احتمالية المقاومة لهذه الاكسدة. ان الاعطاء الملازمة لطريقة العمل هي من الاعطاء المحددة الاكثر خطورة لان هذه الاعطاء لايمكن كشفها.

تأثير الأخطاء المحددة على نتائج التحليل

تقع الأخطاء المحددة في أحد الصنفين، الثابتة أو المتناسبة. أن قيمة الخطأ الثابت لا تعتمد على حجم الكمية المقيسة. ومن ناحية أخرى تعتمد الأخطاء النسبية في قيمتها المطلقة، زيادة أو نقصاناً على حجم النموذج المأخوذ للتحليل.

الأخطاء الثابتة *Constant Errors*. لاي تحليلاً ما فإن الأخطاء الثابتة تصبح أكثر خطورة كلما قل حجم الكمية المقيسة. ويمكن توضيح هذه المسألة عن طريق الحسارة بسبب الأذابة الحاصلة عند غسل الراسب.

مثالي. لنفرض ان راسياً ما غسل مع 200 مل من الماء وان خسارة مقدارها 0.5 ملغم توافق هذا الحجم من مائل الفسيل. فاذا كان الراسب المستخدم هو 500 ملغم، فإن الخطأ النسبي بسبب الذوبانية سوف يكون $0.1\% = - (0.50 \times 100 / 500)$. خسارة لها نفس المقدار من 50 ملغم راسب سوف تعطي خطأ نسبياً مقداره 1.0% .

ان كمية الكاشف اللازمة لتغير لون الدليل في التحليل الحجمي هي مثال آخر على الخطأ الثابت. ان هذا الحجم عادة يكون صغيراً، ويبقى نفس الشيء بغض النظر عن الحجم الكلي اللازم من الكاشف. ومرة ثانية، فان الخطأ النسبي سوف يكون أكثر خطورة كلما قل الحجم الكلي، ومن الواضح فهناك طريقة واحدة لتقليل من تأثير الخطأ الثابت وذلك باستخدام كمية كبيرة من النموذج والتي تتناغم مع الطريقة اليدوية.

الأخطاء النسبية *Proportional Errors*. اذا لم يتم تقليل تداخل التلوثات مع النموذج بطريقة ما فسوف تسبب أخطاء ذو تناسب متباين. مثال ذلك ان الطريقة الواسعة الاستخدام لتحليل النحاس تتضمن تفاعل ايون النحاس (II) مع ايوديد البوتاسيوم، وتقاس كمية الايودين الناتجة من التفاعل. فاذا وجد الحديد (III) فهو كذلك يجرز الايودين من ايوديد البوتاسيوم ومالم تتخذ خطوات لمنع هذا التداخل فان التحليل سوف يعطي نتائج ذات أخطاء عالية للنسبة المئوية للنحاس لان

الايودين الناتج سوف يكون المقياس الكلي للشماس والحدود في النموذج. ان قيمة هذا الخطأ تثبت بواسطة الجزء الملون بالحديد وسوف ينتج نفس التأثير النسبي بنقض النظر عن حجم النموذج المأخوذ للتحليل. وعلى سبيل المثال فبند مضاعفة حجم النموذج، فان كمية الايودين المتحررة من قبل كلال النحاس والحديد الملون سوف تتضاعف. بينما سوف يعاني الخطأ المطلق زيادة مقدارها مرتين اما الخطأ النسبي فلن يتغير.

تأثيرات الخطأ المحدد

غالباً ما تكون الاخطاء المحددة كبيرة. ومع ذلك فان كشف هذه الاخطاء هو من الصعوبة بسبب عدم وجود طريقة مفردة توفر لنا جميع المعلومات الصحيحة كما في حالة وجود او عدم وجود اللادقة لهذا النوع.

كشف الاخطاء الجهازية والشخصية

Detection of instrumental and personal Errors

غالباً يمكن معرفة الاخطاء الجهازية وتصحيحها وذلك بواسطة طرق الموازنة وفي الحقيقة فمن المرغوب فيه اعادة موازنة الجهاز دائماً وذلك لان سلوك معظم الاجهزة يتغير مع الزمن بسبب الاستخدام، والتآكل او الخطأ في استخدام الجهاز.

ان معظم الاخطاء الشخصية يمكن تجنبها عن طريق الاعتناء وضبط النفس وعليه فان معظم العلماء يظهرون عادة اعادة فحص (rechecking) قراءات الجهاز وكتابة ملاحظات استخدام الجهاز، والحسابات، ان الاخطاء الناتجة من الاعاقات الفيزيائية يمكن عادة تجنبها وذلك عن طريق الاختيار المتلائم للطريقة، ويشترط بالطبع ان تعرف تلك الاعاقة.

كشف الاخطاء الناتجة بسبب طريقة التحليل

ان الاخطاء الناتجة بسبب طريقة التحليل يصعب على وجه الخصوص كشفها،

وبالإضافة الى ذلك فان أخطاء تأثيراتها غالباً ما يكون مرعباً او هائلاً. ان تضمنهن
الاعطاء النظامية (systematic errors) من هذا النوع ربما تأخذ مقرر واحد او
اكثر من المقررات التي سوف يتم وصفها في المقاطع التالية.

تحليل النماذج القياسية. تعتبر الطريقة المخطأ المحدد بواسطة النماذج المحضرة
والتي تكون معلومة التركيب وتكون مقاربة الى المادة المراد تحليلها. ويجب ان تتخذ
عناية عظيمة اثناء تحضير النماذج القياسية وذلك للتأكد من ان تركيز مكونات هذه
النماذج المراد تعيينها تكون معلومة وبدرجة عالية من الدقة. ولسوء الحظ فان تحضير
نموذج ذي تركيب مماثل لعقد المادة الطبيعية غالباً ما يكون في غاية الصعوبة أن لم
يكن مستحيلاً. علاوة على ذلك فان المشكلة محاطة بمتطلبات هو ان التركيز
المضبوط لاحد المكونات الخصوصية يجب ان يكون معلوماً كنتيجة لطريقة
التحضير. وغالباً ما تكون هذه المشاكل مؤثرة وكأنها تمنع استخدام هذه الطريقة.

لقد وفر مكتب المقاييس القومي (NBS) لشراء عدد من المواد المعروفة
التي حلت بشكل دقيق لواحد او اكثر من المكونات. وهذه المواد القياسية مخففة
لاختيار الطرق التحليلية بخصوص الدقة.

التحليل المستقل (Independent Analysis). ان التحليل الموازي للنموذج
بواسطة طريقة مثبتة التوقيتية التي تكون غير معتمدة على الطريقة التي هي تحت
البحث تعد ذات قيمة خصوصية عندما لا تكون النماذج ذات النقاوة المعلومة متوفرة.
وعموماً فان الطريقة غير المعتمدة يجب ان لا تشابه الطريقة التي هي تحت الدراسة
وذلك للتقليل من الاحتمالية بان بعض الثوابت المألوفة الموجودة في النموذج سوف يكون
لها تأثير متساوي على كلتا الطريقتين.

تعيينات المحلول الصوري Blank determinations. الاعطاء الخاصة التي تؤثر
على القياسات الفيزيائية يمكن حسابها مع تعيين المحلول الصوري والتي تظهر فيها جميع
تفاعلات التحليل بغياب النموذج. وتستخدم النتيجة هذه كمنسحب الى القياس
الحقيقية. ان تعيينات المحلول الصوري ذات قيمة خاصة لكشف الاعطاء التي تكون

¹ انظر الدائمة الحديثة للمنشور (NBS) 552 لوصف النماذج المتوفرة واسماها.

بسبب دخول الملوثات التي تسبب التداخل من الكواشف والأوعية المستخدمة في التحليل.

التباين في حجم النموذج *Variation in sample Size*. أن وجود الخطأ الثابت يمكن كشفه وذلك باستخدام حجم مختلف من النموذج لغرض تحليل مادة معينة. مثال ذلك النتائج النظرية في الجدول 2-4 تفترض سمجراً مختلفة من النموذج السبيكة تحتوي تماماً على 20.00% من الفضة. في كل من هذه التحاليل خطأ ثابت مقداره 2.0 ملغم بسبب انخفاض في قيم النسبة المئوية للفضة. وبقي تأثير هذا الخطأ كلما ازداد حجم النموذج، وفي الحقيقة تظهر النتائج وهي تقرب من قيمة ثابتة في النماذج الكبيرة الحجم، كما يظهر ذلك في الشكل 2-4.

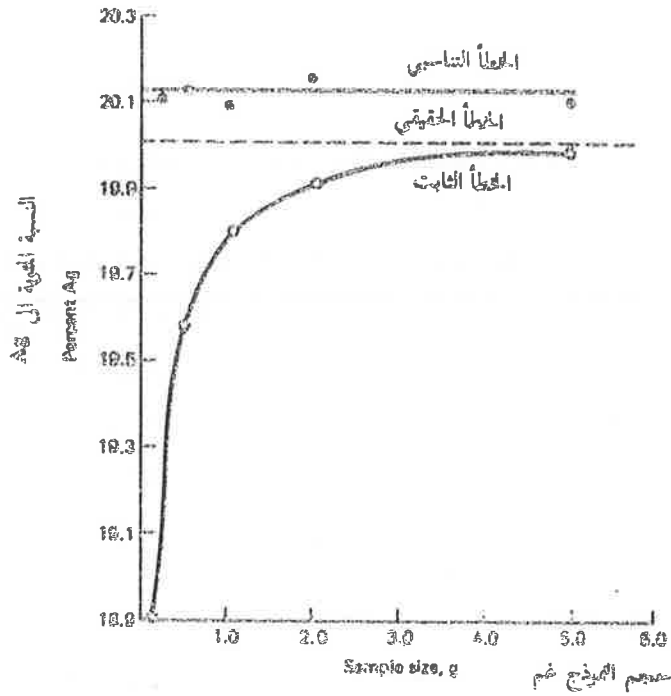
جدول 2-4 تأثير الخطأ الثابت، نتائج 3 ملغم على تحليل سبيكة الفضة

الفضة الموجودة %	وزن الفضة الموجودة، ملغم	وزن النموذج، ملغم
18.90	0.0378	0.2000
19.58	0.0979	0.5000
19.81	0.1981	1.0000
19.91	0.3982	2.0000
19.96	0.9980	5.0000

وعلى نقيض ذلك فإن التباين في حجم النموذج لا يؤثر على كشف الخطأ النسبي. يلخص الشكل 2-4 نتائج التحليل لنماذج مختلفة لنفس السبيكة بواسطة الطريقة التي تحتوي على خطأ تناسبي مقداره 3.00%، تظهر هذه النتائج كذلك في الجدول 2-4. أن الرسم يكون منقطع مستقيم ويكون معرفة النسبة الحقيقية للفضة في السبيكة، فإن وجود مثل هذا الخطأ سوف يكون غير ملحوظاً.

الجدول 2-4 تأثير الأخطاء التناسبي، لـ 3 ملغم بالطلب على تحليل سبيكة الفضة

الفضة الموجودة %	وزن الفضة الموجودة، ملغم	وزن النموذج، ملغم
20.10	0.0402	0.2000
20.12	0.1008	0.5000
20.09	0.2000	1.0000
20.11	0.4021	2.0000
20.10	1.0081	5.0000



الشكل 2-4 تأثير الإحصاء الثابت والتناسبي على نتائج تحليل الفضة
(النظر الجدولين 1-4، و 2-4)

تأثيرات الخطأ غير المحدد Effects of Indeterminate Error

كما يقترح من اسمه، فإن الخطأ غير المحدد ينتج من الدقة في القياس غير المعروف. ولا يمكن السيطرة عليه من قبل العالم. إن تأثير مثل هذه الدقة هو إعطاء نتائج مبعثرة لقياسات متكررة مثل القياسات المبينة في الشكل 1-4 لأربع مجاميع من النتائج.

يبين الجدول 3-4 تأثير الخطأ غير المحدد على العملية التمهيدية المبسطة لموازنة الماصة.

جدول 3-4 القياسات المكررة من معايرة ماصة ذات حجم 10 مل

المحاولة	حجم الماء النازل، مل	المحاولة	حجم الماء النازل، مل	المحاولة	حجم الماء النازل، مل
1	9.990	9	9.988	17	9.978
2	9.986	10	9.976	18	9.980
3	9.973	11	9.980	19	9.976
4	9.983	12	9.973	20	9.986
5	9.980	13	9.970 ^b	21	9.986
6	9.988	14	9.988	22	9.983
7	9.993 ^a	15	9.980	23	9.978
8	9.970 ^b	16	9.986	24	9.988

وسيط الحجم = 9.9816 = 9.982 مل
 معدل الانحراف عن الوسط = 0.0054 مل
 الانتشار = 9.970 - 9.993 = 0.023 مل
 الانحراف القياسي = 0.0065 مل
 a القيمة النظامية
 b القيمة المضطربة

تتضمن الطريقة تعيين وزن الماء (الى اقرب ملغم) المأخوذ بواسطة الماصة ويجب قياس درجة حرارة الماء لكي يمكن معرفة كثافته ومن ثم يمكن تحويل الوزن الى الحجم الذي اخذ بواسطة الماصة.

ان نتائج الجدول 3-4 هي نتائج نموذجية من بين النتائج التي ربما يمكن الحصول عليها بواسطة كفاءة وخبرة المحلل وذلك باستخدام الميزان التحليلي المعايير وحساسية مقدارها 1 ملغم (تقابل تقريباً 0.001 مل)، ومع كل جهد يبذل لمعرفة وتبديل الأخطاء المحددة. وفي نفس اللحظة فان معدل الانحراف من متوسط ال

24 قياس هو ± 0.0054 مل وان انتشاره هو 0.023 مل. ان هذا التشتت بين النتائج هو نتيجة مباشرة للخطأ غير المحدد. ان التباين بين النتائج المكررة مثل النتائج الميئة في الجدول 3-4 يمكن ادراكها وذلك بفرض ان اي قياس يتأثر بالعديد من اللادقة الصغيرة الانفرادية وغير المتحسس بها والمتسببة عن عدم السيطرة على المتغيرات في التجربة. ان التأثير المتزايد لمثل هذه اللادقة سوف يكون مماثلاً للمتغيرة ومن الاعتيادي سوف يهدف احدهم الاخر وتظهر التأثير الاذني. وعلى اية حال، وبين حين وآخر فان هذه الاخطاء يمكن ان تعمل بانسجام لتنتج اخطاء نسبية عالية موجبة او سالبة. ان مصادر اللادقة في موازنة الماصة ربما يتضمن الحكم البصري لمستوى السائل بالنسبة الى العلامة المحفورة على الماصة، ومستوى الزئبق في المحرار، وموقع المؤشر بالنسبة الى التقسيم في الميزان. المصادر الاخرى المتضمنة التباين في الوقت الضائع، وزاوية الماصة عندما ينزل منها المحلول، وتغير درجة الحرارة الناتجة من الطريقة التي تحمل بها الماصة. وبدون اي شك فان العديد من اللادقة توجد بالاضافة الى اللادقة الواردة. وانه من الواضح بان عدداً قليلاً من المتغيرات غير المسيطر عليها تتحد مع بعضها حتى ولو كانت تجربة بسيطة مثل موازنة الماصة. وبالرغم من عدم القدرة لكشف تأثير اي من هذه اللادقة فان تأثيرها المتزايد هو خطأ غير محدد والمسؤول عن تبعثر النتائج حول المعدل.

توزيع النتائج من تكرار القياسات

The Distribution of Data From Replicate measurements

وعلى نقيض الاخطاء المحددة، فان الاخطاء غير المحددة لا يمكن ازالتها من القياسات. وعلاوة على ذلك فان العالم لا يمكن ان يهمل وجودها معتمداً على صغر حجمها. مثال ذلك انه من الاكثر امانة ان يفترض بأن معدل القيمة الى القياسات 24 الموجودة في الجدول 3-4 هي أقرب الى الحجم الحقيقي المأخوذ بواسطة الماصة من اي من النتائج الفردية. وعلى اية حال يفترض بان عملية الموازنة اجريت مرتين فقط، وبطريق الصدفة فان هذه القياسات هي تقابل تجربة 7,1، ان معدل هذين القيمتين 9.992 يختلف بمقدار 0.010 مل من متوسط القياسات الى 24. لاحظ كذلك بان معدل الانحراف لهذين القياسين من متوسطيهما هو فقط ± 0.0015 مل.

وبالاستناد على معدل الانحراف القليل من المتوسط سوف تتواجد فكرة متفائلة اكثر مما ينبغي حول قيمة الخطأ غير المحدد. عواقب خطئية سوف تنتج اذا كان مستخدم الماصة يحتاج الى ان يأخذ حجوماً معروفة ودعنا نقول الى اقرب $0.002 \pm$ مل. وهنا فان فشله في ملاحظة القيمة الحقيقية للخطأ غير المحدد سوف يخلق كلياً شعور خاطئاً بالنسبة الى استخدام الماصة. وفي الحقيقة يتضح بأنه اذا استخدمت الماصة لألف قياس فان 2 الى 3 من المحاليل المأخوذة سوف تكون هناك احتمالية عالية بأنها تختلف من متوسط مقداره 9.982 مل مقدار لايزيد عن 0.02 مل واكثر من 100 قياس يختلف بمقدار 0.01 مل أو اكثر من ذلك، بالرغم من كل التدابير التي تتخذ من قبل المستخدم.

للتمكن من تطوير مفهوم وصفي للطريقة التي تؤثر فيها اللادقة عن ناتج القياسات المتكررة لندرس أولاً حالة خيالية والتي فيها اربعة من اللادقة قد سببت خطأ غير محدد وسوف نخصص بأن كل من هذه اللادقة لها احتمالية متساوية للظهور والتي يمكنها التأثير عن النتيجة النهائية فقط بأحدى الطريقتين، تسمى المسببة خطأ زائداً أو ناقصاً كمية محددة U. والأبعد من ذلك فاننا سوف نشترط بان قيمة U هي نفسها لكل من اللادقة الأربعة.

يوضح الجدول 4-4 جميع الطرق المحتملة التي يمكن للادقة الأربعة من الإلتحاد لتعطي الأخطاء غير المحددة. ونلاحظ فانه يوجد طريقة واحدة فقط التي يظهر فيها الخطأ الموجب اكبر ما يمكن $4U$ ، بالمقارنة مع الإلتحادات الأربعة التي تعطي خطأ موجب مقداره $2U$ ، وستة إلتحادات التي تعطي خطأ مقداره صفر. وتوجد علاقة مماثلة للأخطاء غير المحددة السالبة. هذه النسبة 1:4:6 هي قياس الى احتمالية الخطأ لكل حجم، فاذا اجرينا قياسات كافية فسوف نتوقع توزيع متذبذب للأخطاء مثل الذي مبين في الشكل 3a-4. وبين الشكل 3b-4 التوزيع الى 10 من اللادقة ذات الحجم المتساوية ومرة ثانية يمكن ان ترى الاكثر ظهوراً هو خطأ الصفر (Zero error)، بينما الخطأ الاعظم (maximum error) $10U$ سوف يظهر فقط بين حين وآخر (مرة واحدة كل 500 قياس). فاذا امتدت المحادلات السابقة الى عدد كبير من اللادقة ذات الحجم الاصغر فالاصغر، فيمكن ان يبرهن بان منحنى التوزيع المستمر. (Continuous distribution Curve) المبين في الشكل 3c-4

سوف ينتج. ان الشكل الجرسى للمنحنى يدعى (Gaussian) او منحنى الخطأ الاعتيادي (2) تتضمن خصائصه (1) تذبذب ذو نهاية عظمى عند ظهور خطأ غير محدد مقداره صفر (2) ان التماثل حول هذه القيمة يدل بان الاخطاء السالبة والموجبة تظهر بذبذبة متساوية و (3) النقصان في الدالة التذبذبية كلما ازدادت قيمة الخطأ. وغالباً ما تظهر قيمة صغيرة للخطأ غير المحدد اكثر من ظهورها في قيمة كبيرة.

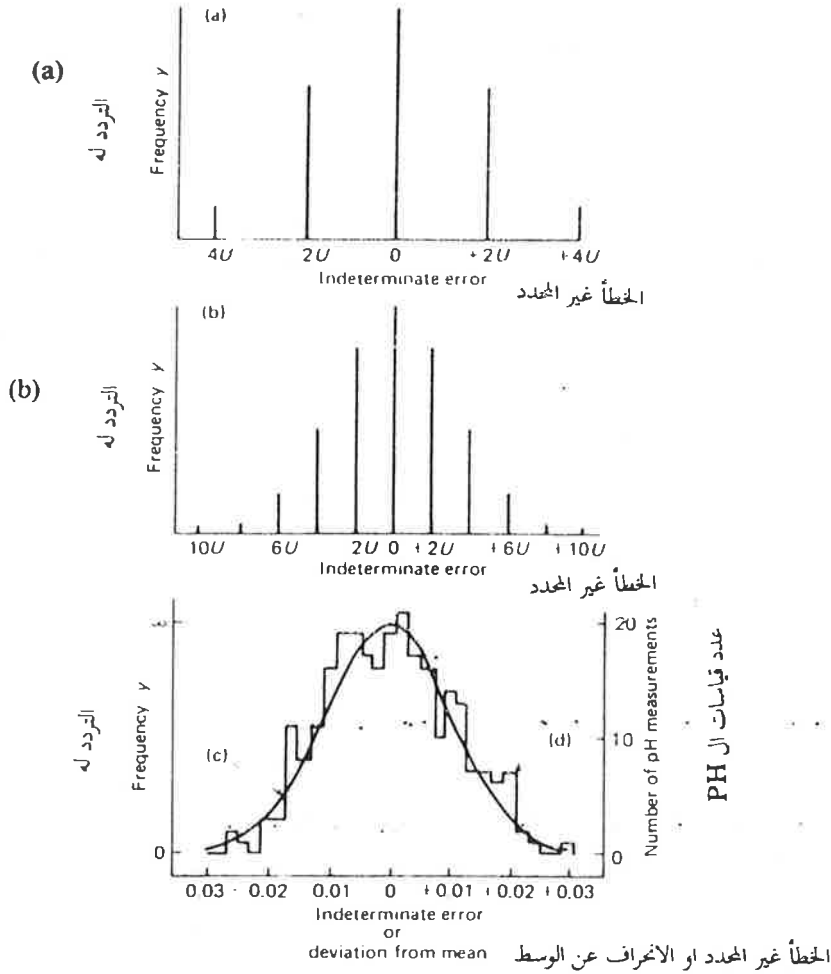
جدول 4-4 الطرق المحتملة لابع من اللادقة المتساوية - الحجم
يمكن الى U_1 ، و U_2 ، و U_3 ، و U_4 ان تجمع

اتحادات اللادقة	قيمة الخطأ غير المحدد	التردد النسبي للخطأ
$+U_1 + U_2 + U_3 + U_4$	$+4U$	1
$-U_1 + U_2 + U_3 + U_4$		
$+U_1 - U_2 + U_3 + U_4$	$+2U$	4
$+U_1 + U_2 - U_3 + U_4$		
$+U_1 + U_2 + U_3 - U_4$		
$-U_1 - U_2 + U_3 + U_4$		
$+U_1 + U_2 - U_3 - U_4$		
$+U_1 - U_2 + U_3 - U_4$	0	6
$-U_1 + U_2 - U_3 + U_4$		
$-U_1 + U_2 + U_3 - U_4$		
$+U_1 - U_2 - U_3 + U_4$		
$+U_1 - U_2 - U_3 - U_4$		
$-U_1 + U_2 - U_3 - U_4$	$-2U$	4
$-U_1 - U_2 + U_3 - U_4$		
$-U_1 - U_2 - U_3 + U_4$		
$-U_1 - U_2 - U_3 - U_4$	$-4U$	1

ويتبين من الملاحظات التجريبية العديدة بان الاخطاء غير المحددة التي تظهر في التحليل الكيمياءى بانها قادرة على ان توزع نفسها بطريقة تقترب من التوزيع الكاوزي (Gaussian distribution). مثال ذلك اذا رسمت الانحرافات من المتوسط الحسابي لمئة اعادة لقياسات الدالة الحامضية لنموذج واحد ضد ظهور

² في حالة اشتقاق منحنى Gaussian. انه ليس من الضروري ان يفترض، كما اجرينا، بان اللادقة الانفرادية لها قيم مماثلة.

التذبذب لكل انحراف، فمن الاعتيادي سوف ينتج منحنى مقارب للذي مبين في الشكل 3d-4.



الشكل 3-4 التوزيع النظري للخطأ غير المحدد المتسبب من (أ) 4 من اللادقة (ب) 10 من اللادقة (ج) عدد كبير من اللادقة. المنحني (ج) يبين الخطأ الاعتيادي او توزيع كاوز. المنحني (د) هو منحنى التوزيع التجريبي والذي يمكن الحصول عليه من رسم الانحرافات من الوسط الى قياسات الـ PH ما يقارب 250 ضد عدد مرات كل انحراف

ان الملاحظات العملية الدائمة لسلوك كاوز (Gaussian behaviour) تزيد ثقة الى الفكرة بان الخطأ غير المحدد الذي يلاحظ في القياسات التحليلية يمكن ان يعزى الى التراكم لعدد كبير من اللادقة الصغيرة غير المعتمدة وغير المسيطر عليها. ويتساوي الاهمية فان توزيع كاوز لمعظم النتائج التحليلية تسمح باستعمال التقنيات الاحصائية لحساب حدود الخطأ غير المحدد من التوافق لمثل هذه النتائج.

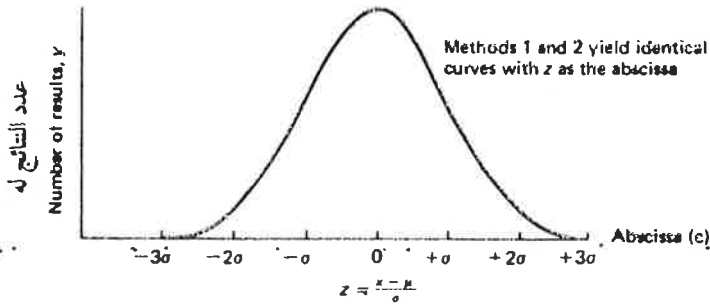
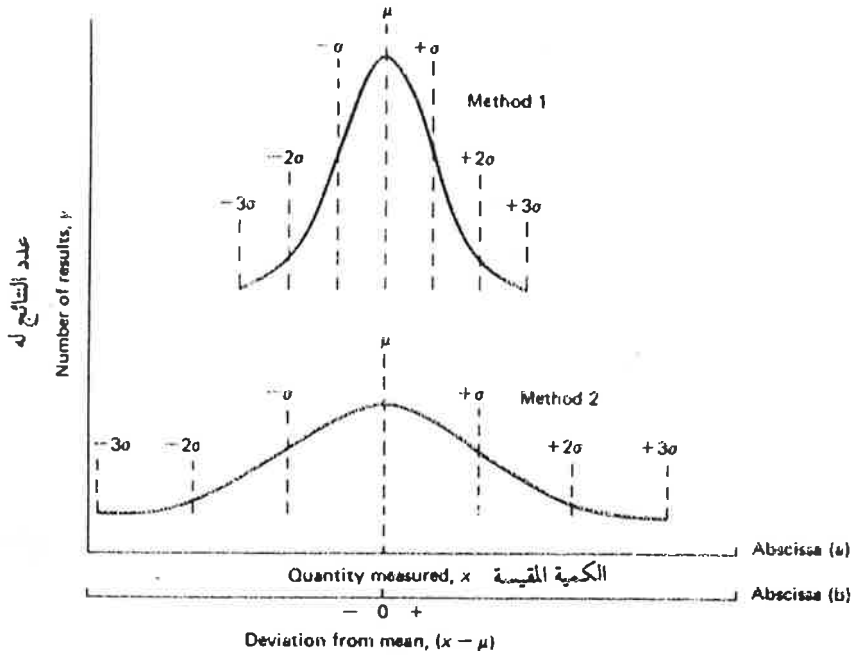
علم الاحصاء الكلاسيكي Classical Statistics

يتيح علم الاحصاء الفرصة للوصف الرياضي للمعطيات العشوائية مثل تأثيرات الخطأ غير المحدد على نتائج التحليل الكيميائي. وعلى اية حاله فإنه لمن المهم ان يدرك بأن التقنيات الاحصائية الكلاسيكية تطبق بالضبط على عدد غير محدد من الملاحظات فقط. وعندما تطبق هذه التقنيات على اثنين الى خمسة من التحاليل المكررة التي يستطيع المحلل الكيميائي ان يصنع استنتاجات الى احتمالية الخطأ غير المحدد فيمكن ان تكون بخطأ كبير ويتفاؤل غير واقع.

وفي مثل هذه الظروف من الضروري تطوير التقنيات الكلاسيكية. وعلى اية حال وقبل البدء بدراسة هذه التطورات العملية فمن الجدير بالاهتمام ان يجري وصف مختصر لبعض العلاقات المهمة للاحصائيات الكلاسيكية.

خصائص منحنى الخطأ الاعتيادي. ان المنحنيين العلويين في الشكل 4-4 هي منحنيات لاختفاء قياسية لطريقتين تحليليتين مختلفتين. ان المنحنى العلوي يمثل النتائج من الطريقة الاكثر دقة من بين الطريقتين التي تكون فيها النتائج موزعة اكثر اقتراباً حول القيمة المركزية.

وكما يتبين من الشكل 4-4 حيث يمكن رسم منحنيات الخطأ القياسي (normal Error Curves) بثلاث طرق مختلفة. ولكل طريقة يكون الاحداثي الرأسي هو ظهور التذبذب لكل قيمة من الاحداثي السيني. ان القيم الملحوظة X للقياس رسمت كاحداثي سيني (أ) وهنا تكون القيمة الوسطية هي المتوسط والتي يرمز لها بواسطة μ . الاحداثي السيني (ب) يتألف من الانحرافات الفردية من



الشكل 4-4 منحنيات الخطأ القياسي. منحنى قياس نفس الكميات بطريقتين. الطريقة 1 أكثر مسوية، وعليه فإن σ صغيرة. لاحظ ثلاثة احداثيات: (أ) قياس الكمية X مع اعظم ما يمكن عند μ_0 (ب) الانحراف عن الوسط مع قيمة عظمى عند $Z(0)$ من المعادلة 4-2. عن الاحداثي (ج) يقلل المنحنيين الى منحنى واحد.

المتوسط $\mu - x$ ، وهنا فإن الانحراف الاكثر احتمالية للظهور له قيمة مقدارها صفر. وسوف نقوم بدراسة النوع الثالث من الرسم والمبين بواسطة الاحداثي السيني (ج) عما قريب.

انه لمن الضروري التأكيد بان المنحنيات التي تمت مناقشتها تعد اشكالا
مثالية لانها تمثل التوزيع النظري للنتائج العملية المتوقعة كلما كان عدد التحاليل
المستخدمة تقترب من المالا نهاية. وللتفهم الفيزيائي لمجموعة من النتائج حيث يبين
الشكل 3d-4 التوزيع غير المستمر وهو الاكثر احتمالية. ان الاحصائيات الكلاسيكية
تعتمد على المنحنيات كالتالي بينها الشكل 4-4 أفضل من الاعتماد على المنحنيات مثل
3d-4.

ان النتائج الموزعة في الشكل 4-4 يمكن ان توصف رياضياً بثلاثة وسائل
كما يتبين من العلاقة

$$y = \frac{e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} = \frac{e^{-t^2/2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (2-4)$$

وفي هذه المعادلة X تمثل قيم القياسات الفردية، و μ المتوسط الحسابي
لعدد من القياسات غير المحددة. ان الكمية $(x-\mu)$ هي الانحراف من المتوسط،
هي التذبذب لظهور كل قيمة الى $(x-\mu)$. والرمز n له معناه الاعتيادي، و e هي
قاعدة اللوغاريتمات النابيره او الطبيعية (Napierian logarithms)، 2.718 ان
الوسيط σ يدعى الانحراف القياسي ويكون ثابتاً وله قيمة مفردة لاية سلسلة او
مجموعة تحتوي على عدد كبير من القياسات، ان الاتساع في منحنى الخطأ الاعتيادي
يمكن ان ينسب مباشرة الى σ .

ان الدالة الاسية في المعادلة 2-4 يمكن ان تبسط وذلك بادخال المتغير

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad (3-4)$$

والتي تعطي الانحرافات من المتوسط في وحدات الانحرافات القياسية. وكما يتبين من
الاحداثي السيني (ج) في الشكل 4-4، بان تعريض z ينتج منحنى واحداً لجميع
قيم σ .

الانحراف القياسي The Standard deviation. تبين المعادلة 2-4 انه يوجد

منحنى التوزيع المفرد لكل قيمة للانحراف القياسي. ويغض النظر عن حجم n

فعلية اية حال يمكن ان يتبين بأن 68.3% من المساحة تحت المنحني الواقع مع انحراف قياسي واحد ($\pm \sigma$) للمتوسط μ ، وعليه فان 68.3% من هذه القيم تقع ضمن هذه الحدود. تقريباً فان 95.5% لجميع القيم سوف تساوي الى أو اقل من $\pm 2\sigma$ ، 99.7% سوف تساوي الى أو اقل من $\pm 3\sigma$. أن قيم $(x - \mu)$ المقابلة الى $\pm 2\sigma$ ، و $\pm 3\sigma$ فهي مبينة بواسطة الخطوط العمودية في المنحني العاوي في الشكل 4-4. ومن المنحني السفلي فان الوحدات الى Z المبينة على الاسدائي السيني هي $\pm \sigma$.

ان هذه الخصائص لمنحني الخطأ الاعتيادي تكون مفيدة لانها تميز تقاريراً حول القيمة المحتملة للخطأ غير المحدد لقياس معين على شرط ان يكون الانحراف القياسي للطريقة معلوماً. وعليه فاذا توفرت σ ، فيستطيع الشخص ان يقول بان الفرصة هي 68.3 من 100 ، وذلك بأن الخطأ غير المحدد الذي يرافق اي قياس فردي فهو اقل من $\pm 2\sigma$ ، وهلم جرا. ومن الواضح بان الانحراف القياسي لطريقة القياس هي وسيطاً مفيد لحساب وتدوين الحجم المحتمل للاخطاء غير المحددة.

ولمجموعة كبيرة من النتائج، فان الانحراف القياسي يعطى بواسطة

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N}} \quad (4.4)$$

وهنا فان المجموع التربيعي لكل من الانحرافات الفردية من المتوسط $(x_i - \mu)$ هو مقسوماً على العدد الكلي للقياسات في السلسلة N. وبعد استخلاص الجذر التربيعي لحاصل القسمة يعطى σ .

مصطلح آخر للتوافق ذو استخدام واسع من قبل الاحصائيات هو المتغير (Variance) الذي يساوي الى σ^2 . ان معظم العلماء يفضلون استخدام σ بدلاً من σ^2 وذلك لأن وحدات الانحراف القياسي هي نفس وحدات الكمية المقاسة

تطبيقات علم الاحصاء لسلسلة متغيرة من النتائج

لقد وجد بان التطبيق المباشر لعلم الاحصاء الكلاسيكي لعدد قليل من القياسات

المكررة (2 الى 20 نتيجة) غالباً ما تؤدي الى استنتاجات زائفة، اخذين بنظر الاعتبار القيمة المحتملة الى الخطأ غير المحدد، ولحسن الحظ فان تكثيف العلاقات اخذ بالتطور بحيث ان البيانات النافذة يمكن عملها حول الخطأ العشوائي الذي يرافق قيمتين او ثلاثة قيم .

المعادلتين 4-4، 2-4 لا يمكن ان تطبق بضرورة مباشرة على عدد قليل من القياسات المكررة بسبب ان σ متوسط القيمة التي لم يحدد من القياسات (والقيمة الحقيقية في حالة غياب الخطأ المحدد) هي دائماً غير معلومة ونحن مجبرين ان نستخدم « متوسط عدد قليل من القياسات » . وغالباً فان σ سوف تختلف بعض الشيء من σ . وبالطبع فان هذا الاختلاف هو نتيجة الخطأ غير المحدد والذي نحاول ان نحدد قيمته الحقيقية . انه لن المهم ان نلاحظ بان اي خطأ في σ يسبب خطأ مقابلاً في σ (المعادلة 4-4) . وعليه فمع عدد قليل من النتائج، ليس فقط المتوسط σ يحصل ان يختلف من σ ، ولكن بالهمية متساوية، فان حساب الانحراف القياسي ربما سيكون غير واقعي . لذلك يوجد لدينا احتمالان في اللادقة للتعامل معهما بتبسيط، احدهما يكمن في المتوسط والاخر في الانحراف القياسي .

اللافتة في تقدير σ : ان القوة في عدد التكرار لسلسلة من النتائج لها تأثيران على الانحراف القياسي . الاول ان عدد القيم العالية جداً والواظمة جداً الى σ سوف يزداد، وهذا معناه ان التطابقية الى σ تصبح اضعف . ثانياً ان الانحراف القياسي كقياس الى التوافقية ينتج تميزاً سلباً . ان هذا التمييز يظهر بواسطة التردد والنقصان الاعظم للقيم الواظمة بدلاً من القيم العليا الى σ والنقصان في معدل قيمة σ كلما أعيد عدد القيم المكررة اقل .

ان التمييز السالب في σ لجموعة قليلة من النتائج يمكن ان تعزى لحقيقة وهو ان كلاً المتوسط والانحراف القياسي يجب ان تستخلص من نفس السلسلة الصغيرة ويمكن ان يتبين بان هذا التمييز يمكن ازالته تماماً وذلك بتعويض عدد درجات الاستقلالية ($N-1$) بدلاً من N في المعادلة 4-4 . وعليه نعرف الانحراف القياسي لعدد قليل من القياسات بواسطة

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (5-4)$$

لاحظ ان المعادلة 5-4 تختلف عن المعادلة 4-4 باعتبار ان الأول هو ان المقام اصبح الآن (N-1). ثانياً \bar{x} المتوسط المقوم لسلسلة صغيرة يعرض عن المتوسط الحقيقي غير المعروف. ولتأكد من أن الانحراف التبايني الناتج هو تقريب للقيمة الحقيقية، وأننا لممارسة مألوقة ان يرمز له بالانحراف σ بدلاً من s .

مثال: احسب الانحراف التبايني S لسلسلة فرعية تتألف من القيم الخمس الأولى في الجدول

3-4

x_i	$ x_i - \bar{x} $	$(x_i - \bar{x})^2$
9.990	7.6×10^{-3}	57.8×10^{-6}
9.986	3.6×10^{-3}	13.0×10^{-6}
9.973	5.4×10^{-3}	29.4×10^{-6}
9.983	0.8×10^{-3}	0.4×10^{-6}
9.980	2.4×10^{-3}	6.8×10^{-6}
$\Sigma 49.912$		
$9.9824 = \bar{x}$		$\Sigma (x_i - \bar{x})^2 = 105.4 \times 10^{-6}$

من المعادلة 4-4

$$s = \sqrt{\frac{105.4 \times 10^{-6}}{5-1}} = 0.4 \times 10^{-3} = \pm 0.0004$$

لاحظ أن البيانات يجب ان لا تقرب الا في النهاية.

يتبع مبرر استخدام العلاقة (N-1) في المعادلة 5-4 كما يأتي عندما تكون غير معلومة، تستخدم مجموعة من النتائج المكررة للحصول على كمييتين، هما، S_x ان الأساس لجعل المتوسط \bar{x} من النتائج هو ازالة درجة واحدة من الاستقلالية اي، اذا بقيت علاقتهما فان الانحرافات الانفرادية عن \bar{x} يجب تساوي صفراً، وعند حصول الانحرافات (N-1) فمن الضروري ان تكون الأخيرة معلومة ايضاً وعليه فان الانحرافات (N-1) لوحدها تجهز قياسات غير مستعدة على التوافق للسلسلة.

تقدير s من w . لعدد قليل من النتائج المكررة (الى حد 15) فانه كذلك من المحتمل ان نحسب S من انتشار w للنتائج من العلاقة

$$s = \frac{w}{d}$$

(6-4) حيث ان d هو ثابت احصائي يعتمد على عدد القياسات (انظر الجدول 5-4). ان المعادلة (6-4) هي اكثر بساطة للاستخدام ولكن تعطي حساباً توافقياً اقل الى S مما تعطيه المعادلة 5-4 .

انه لمن المرغوب فيه ان يلاحظ بان قيم d في الجدول 5-4 تساوي تقريباً الجذر التربيعي الى N ، هذا فان تقريباً مساو ايضاً الى S يعطي بواسطة

$$s \cong \frac{w}{\sqrt{N}}$$

حيث ان N هي عدد القياسات .

الجدول 5-4 الثوابت لحساب الانحراف القياسي S من الانتشار w باستخدام $s = w/d$

d	عدد المماذج، N	d	عدد المماذج، N	d	عدد المماذج، N
2	1.128	7	2.704	12	3.258
3	1.693	8	2.847	13	3.336
4	2.059	9	2.970	14	3.407
5	2.326	10	3.078	15	3.472
6	2.534	11	3.173		

استخدامات علم الاحصاء The uses of statistics

يستخدم الباحثون الحسابات الاحصائية وذلك لدعم احكامهم المتعلقة بتأثير الخطأ المحدد. وتتضمن بعض هذه الاستخدامات:

1 - ان المنطقة حول المتوسط لسلسلة والتي يكون ضمنها المتوسط الحقيقي والذي يتوقع ان يكون ضمن احتمالية محددة

- 2 — ان عدد مرات القياس يجب ان تكرر لكي يكون المتوسط التجريبي ضمن احتمالية محددة ضمن منطقة مسبقة، حول المتوسط الحقيقي.
- 3 — سواء كانت ام لم تكن القيمة المنفصلة او المتطرفة في سلسلة لنتائج مكررة يجب ان تعاد او ترفض في حساب المتوسط لهذه السلسلة.
- 4 — ان الاحتمالية بأن تحليل نموذجين بنفس الطريقة يختلفون في التركيب اختلافاً كبيراً، وهذا سواء كانت ام لم يكن الغرض في النتائج التجريبية هو من المحتمل ان يكون نتيجة الى الخطأ غير المحدد او بسبب الاختلاف الحقيقي للمكونات.
- 5 — احتمالية وجود الاختلاف في التوافق بين طريقتين للتحليل. وفي المقطع التالي، سوف نختبر التطبيقات الاربعة الاولى.

مناطق الثقة Confidence intervals

ان قيمة المتوسط الحقيقي (μ) لقياس تعدد ثابتة ويجب ان تكون دائماً غير معلومة. ومع فكرة النظرية الاحصائية، فعلى أية حال أن تحديدات ربما توضع حول التمييز العملي للمتوسط (\bar{x}) الذي ربما ضمنه نتوقع ان نجد المتوسط الحقيقي بدرجة من الاحتمالية، ان التحديدات التي نحصل عليها بهذه الطريقة تدعى حدود الثقة (Confidence limits). ان المنطقة التي تعرف بهذه التحديدات تدعى بمنطقة الثقة.

ان بعض الخصائص لمنطقة الثقة تستحق الذكر. ولسلسلة من النتائج فإن حجم المنطقة يعتمد جزئياً على التفاوت في التقدير المصحح ومن الواضح فالتأكد من انها صحيحة تماماً يجب ان نختار منطقة كافية الحجم حول المعدل لكي تتضمن جميع القيم الممكنة فيها التي تأخذها X_i . أن مثل هذه المنطقة بالطبع ليس لها قيمة تنبؤيه ومن جهة أخرى فان هذه المنطقة لا تحتاج ان تكون كبيرة اذا كنا نأمل ان نتقبل احتمالية الصحة 99 مرة في كل 100، ويمكن ان تكون اصغر اذا كان التصحيح المقبول 95%. وباختصار فكلما أصبحت احتمالية التنبؤ الصحيح اقل أجبائية، فان المنطقة المتضمنة حدود الثقة تصبح اقل.

أن منطقة الثقة والتي نشأت من الانحراف القياسي S لطريقة القياس، تعتمد في قيمتها على الثقة أو اليقين التي تكون فيها S معلومة. وغالباً ما يكون لدى المحلل الكيميائي سبب أن يعتقد بأن القيمة التجريبية الى S هي تقريب القيم الى σ . وفي حالات أخرى على أية حال فإن شكاً متبراً ربما يوجد في S . وتحت هذه الظروف فإن منطقة الثقة سوف تكون كبيرة بالضرورة

طرق الحصول على تقريب جيد الى σ . ان التقلبات في القيمة المحسوبة الى S تقل كلما كان عدداً قياسات N في المعادلة 5-4 بزيادة، وفي الحقيقة فإن من الأفضل ان يفترض بأن σ و σ متماثلة لجميع الاغراض العملية عندما تكون N اكبر من حوالي 20. أن هذا السابك يجعلها مرئية امام المحلل الكيميائي لكي يحصل على تقريباً جيد الى σ عندما تكون طريقة القياس غير معتمدة على الوقت المستعمل وعندما تتوفر كمية مناسبة من التوزيع. مثال ذلك ففي مقرر المعيش فإن الدالة الحامضية لعدد من المحاليل سوف تقاس، وربما يترهن انه ذو شأن ان تحسب \bar{S} في سلاسل من التجارب الاولى. وهنا فإن القياس يكون بسيطاً، ويتطلب فقط زوج من الاقطاب المفصلة والمحفنة وان يتم غيرها في محلول الاختبار فإن الجهد عبر الاقطاب سوف يكون مقياس للدالة الحامضية. ولتحسين S ، فإن 20 الى 30 قسم من المحلول ذي الدالة الحامضية المشبة يمكن ان تقاس، وتتبع تماماً كل خطوات الطريقة. واعتمادياً فسوف يكون من الاضطرار بأن الخطأ غير المرغوب فيه هذا الاختبار هو نفسه كما في القياسات اللاحقة. وان قيمة σ التي تحسب من المعادلة 5-4 تكون نافذة وذات قياس دقيق للقيمة النظرية الى σ .

بالنسبة للمحاليل التي هي بحاجة لوقت طويل، لاتعد الطريقة السابقة عملية. وهنا فإن توافق النتائج لسلسلة من المحاليل غالباً ما تجمع لكي تجهز قيمة الى S التي تكون مدفوعة بالنسبة الى القيم لسلاسل فرعية منفردة. وصرة ثانية فإن الشخص يجب ان يفترض نفس المصاهر للخطأ غير المرغوب فيه بين المحاليل. ان هذه الفرضية تكون نافذة اعتمادياً بالمحافظة على أن المحاليل هي متشابهة التركيب وان كل نموذج قد حلل بصورة مماثلة. وللمحصل، على تقدير جميع (Pooled Estimate) الى σ فإن الانحرافات من المتوسط لكل سلسلة فرعية تكون مرفوعة للقوة الثانية، ان

التربيع لجميع السلاسل الفرعية سوف يجمع ومن ثم نقسم على عدد درجات الاستقلالية ان حاصلة S يمكن الحصول عليها وذلك من استخلاص الجذر التربيعي لحاصل القسمة . ودرجة واحدة من الاستقلالية فقدت لكل سلسلة فرعية . وعليه فان عدد درجات الاستقلالية للحاصلة S تساوي الى العدد الكلي للقياسات مطروحاً منها عدد السلاسل الفرعية . مثلاً لهذه الحسابات يتبع في ادناه

مثال . لقد تم تعين الزيتي في سبعة نماذج للسلك المأخوذ من بحيرة ايري Lake Erie بواسطة الطريقة التي تعتمد على امتصاص الاشعاع بواسطة عنصر الزيتي . ولقد اعطيت النتائج ادناه . احسب الانحراف القياسي للطريقة المتبعة على حاصلة توافق النتائج .

رقم النموذج	عدد مرات الاعادة	النتائج المعروية \bar{x}_i جزء بالمليون	الوسط \bar{x}	مجموع مربعات الانحرافات في الوسط $\sum (x_i - \bar{x})^2$
1	3	1.80, 1.58, 1.64	1.673	0.0259
2	4	0.96, 0.98, 1.02, 1.10	1.015	0.0115
3	2	3.13, 3.35	3.240	0.0242
4	6	2.06, 1.93, 2.12, 2.16, 1.89, 1.95	2.018	0.0611
5	4	0.57, 0.58, 0.64, 0.49	0.570	0.0114
6	5	2.35, 2.44, 2.70, 2.48, 2.44	2.482	0.0685
7	4	1.11, 1.15, 1.22, 1.04	1.130	0.0170
Number of measurements = 30			Sum of squares =	0.2196

ان القيمة في العمود S للنموذج 1 احسب كما يلي :

(x_i)	$ x_i - \bar{x}_1 $	$(x_i - \bar{x}_1)^2$
1.80	0.127	0.0161
1.58	0.093	0.0087
1.64	0.033	0.0011
$\sum 3$		Sum of squares = 0.0259
$\bar{x}_1 = 1.673$		

ان النتائج الاخرى في العمود الخامس يمكن الحصول عليها بالتالي وبالتالي

$$s = \sqrt{\frac{0.0259 + 0.0115 + 0.0242 + 0.0611 + 0.0114 + 0.0685 + 0.0170}{28 - 7}}$$

$$= 0.10 \text{ ppm Hg}$$

إذا كان عدد درجات الحرية أكبر من 20 فإن حساب S يمكن ان يعتبر تقريباً جيداً

الى σ .

منطقة الثقة عندما تكون S جيدة التقريب σ . وكما تبين سابقاً (ص 96). أن الاتساع لمنحني الخطأ الاعتيادي يحدد بواسطة σ . ويعزى كذلك الى Z في المعادلتين 2-4, 3-4. أن المساحة تحت منحني الخطأ الاعتيادي بالنسبة الى المساحة الكلية يمكن ان تحسب لاي قيمة مرغوبة الى Z بواسطة المعادلة 2-4. ان هذه النسبة (وعادة ما يعبر عنها كنسبة مئوية) تدعى بمستوى الثقة وتقيس الاحتمالية الى الانحراف المطلق ($\bar{x} - u$) وتكون اقل من σ من z . وعليه فان المساحة تحت المنحني تشمل على $Z = \pm 1.966$ وتقابل 95% من المساحة الكلية. وهنا فان مستوى الثقة هو 95% وربما فان الحالة الى عدد كبير من القياسات، المحسوبة (مثلاً: %) سوف تساوي الى أو اقل من ± 1.966 في 95 حالة من اصل 100. يدون الجدول 6-4 مستويات الثقة لقيم مختلفة من Z.

الجدول 6-4 مستويات الثقة لقيم مختلفة من Z

مستوى الثقة	%	Z
50		± 0.67
68		± 1.00
80		± 1.29
90		± 1.64
95		± 1.96
96		± 2.00
99		± 2.58
99.7		± 3.00
99.9		± 3.29

يمكن الحصول على حد الثقة لقياس مفرد بواسطة اعادة ترتيب المعادلة 3-4 وتذكر بان Z يمكن ان تكون اما موجبة او سالبة في القيمة. فعليه

(8-4)

confidence limit for $\mu = x \pm z\sigma$

حد الثقة

بين المثال الاتي كيفية استخدام المعادلة 8-4 .

مثال . احسب 50% و 95% حدود الثقة الى المدخل الاول (Hg-ppm-1.80) في المثال الموجود على صفحة 2. وهنا نحسب $S = 0.10 \text{ ppmHg}$ ولها نتائج كافية لنفترض $\bar{\sigma} \cong s$ ومن الجدول 6-4 نلاحظ بان $Z = \pm 0.67$ و ± 1.96 لأنئين من مستويات الثقة . وعليه فمن المعادلة 4-8

$$50\% \text{ confidence limit for } \mu = 1.80 \pm 0.67 \times 0.10$$

$$\text{حد الثقة} = 1.80 \pm 0.07$$

$$95\% \text{ confidence limit for } \mu = 1.80 \pm 1.96 \times 0.10$$

$$\text{حد الثقة} = 1.80 \pm 0.20$$

ان الاحتماليات هي 50 في كل 100 بان μ المتوسط الحقيقي (وفي حالة غياب الخطأ غير المحدد هو القيمة الحقيقية) سوف يكون في المنطقة بين 1.73 و 1.87 Hg-ppm، ويوجد احتمال 95% بانها سوف تكون في المنطقة بين 1.60 و Hg-ppm-2.00 .

تطبيق المعادلة 4-8 للنتيجة ذو القياس المفرد . ويمكن أن يلاحظ بان منطقة الثقة تقل بواسطة \sqrt{N} الى معدل تكرار قياسات N . وعليه فان الشكل الاكثر تعميمياً للمعادلة 8-4 هو

$$\text{confidence limit for } \mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} \quad (9-4)$$

حد الثقة

مثال . احسب 50% و 95% حدود الثقة لقيمة المتوسط (Hg, ppm-1067) للنموذج 1 في المثال على صفحة 2. ومرة ثانية فان $S = 0.10 = 6$

$$50\% \text{ confidence limit} = 1.67 \pm \frac{0.67 \times 0.10}{\sqrt{3}} = 1.67 \pm 0.04$$

حد الثقة

$$95\% \text{ confidence limit} = 1.67 \pm \frac{1.96 \times 0.10}{\sqrt{3}} = 1.67 \pm 0.11$$

حد الثقة

وعليه فان الاحتمالات تكون 50 في 100 فان المتوسط الحقيقي سوف يقع في المنطقة 1.63 الى Hg-ppm-1.71، 95 في 100 وتقع بين 1.56 و 1.78 ppm-

مثال . احسب عدد القياسات المكررة التي نحتاجها لتقليل 95% منطقة الثقة لوزنة 10 مل ماصة الى 0.005 مل بفرض أن الطريقة هي مشابهة الى الطريقة التي يتم بواسطتها الحصول على النتائج في الجدول 3-4 قد تم اتباعها .

ان الانحراف القياسي للقياس هو 0.0065 مل . ولأن S اعتمد على 24 قيمة فسوف نفرض بان $s \cong \sigma = 0.0065$.

ان منطقة الثقة تعطى بواسطة

$$\text{confidence interval} = \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$$

منطقة الثقة

$$0.005 \text{ ml} = \pm \frac{1.96 \times 0.0065}{\sqrt{N}}$$

$$N = 6.5$$

وعليه فعند استخدام المتوسط لسبعة قياسات فسوف نحصل على افضل من احتمال 95% لمعرفة متوسط الحجم الحقيقي المأخوذ بواسطة الماصة الى ± 0.005 مل .

توضح المعادلة 4-9 أن منطقة الثقة للتحميل يمكن ان تنصف بواسطة استخدام المتوسط لاربعة قياسات . ومن جهة أخرى فإن المجال الكيميائي نادراً ما يوفر الوقت اللازم للزيادات الأخرى في الثقة .

حدود الثقة عندما تكون σ غير معلومة . ان المجال الكيميائي غالباً ما يجب عليه ان يعتاد على استعمال الطرق التحليلية التي ليس له خبرة مسبقه فيها . والابعد من ذلك فان التحديدات بالوقت او كمية النموذج المتوفرة تعيق الحصول على حسابات دقيقة الى σ . وهنا فان القياسات المكررة لسلسلة معرفة يجب ان لا توفر فقط متوسط القيمة ولكن كذلك توفر التوافق في الحساب .

وكما تم الإشارة له مسبقاً فان S التي تحسب من سلسلة نتائج محددة ربما عرضة الى اللادقة وعليه فان حدود الثقة تصبح اعرض تحت مثل هذه الظروف . والحساب التغير في الجهد الى S فقد تم استخدام الوسيط ، t والذي يمكن ان يعرف

$$t = \frac{x - \mu}{s}$$

جدول 7-4 قيم t مستويات ثقة من الاحتمالية

درجات الاستقلالية	الابتساق المطلقة				
	80	90	95	99	99.9
1	3.08	6.31	12.7	63.7	637
2	1.89	2.92	4.30	9.92	31.6
3	1.64	2.35	3.18	5.84	12.9
4	1.53	2.13	2.78	4.60	8.60
5	1.48	2.02	2.57	4.03	6.86
6	1.44	1.94	2.45	3.71	5.96
7	1.42	1.90	2.36	3.50	5.40
8	1.40	1.86	2.31	3.36	5.04
9	1.38	1.83	2.26	3.25	4.78
10	1.37	1.81	2.23	3.17	4.59
11	1.36	1.80	2.20	3.11	4.44
12	1.36	1.78	2.18	3.06	4.32
13	1.35	1.77	2.16	3.01	4.22
14	1.34	1.76	2.14	2.98	4.14
∞	1.29	1.64	1.96	2.58	3.29

على عكس Z في المعادلة 3-4 فان t تعتمد ليس فقط على مستوى الثقة المطلوبة ولكن كذلك تعتمد على عدد درجات الاستقلالية المتوفرة في حساب t .
 يبين الجدول 7-4 قيم t تحت ظروف مختلفة. لاحظ انه كلما أصبح عدد درجات الاستقلالية غير محادثة، فان قيم t تصبح مساوية الى قيم Z وهي مبينة في الجدول 6-4.

يمكن اشتقاق حدود الثقة بواسطة t من المعادلة المشابهة للمعادلة 9-4

حيث ان

$$\text{confidence limit for } \mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad (11-4)$$

حد الثقة

مثال . يحصل المصل الكميائي على النتائج التالية ل نموذج من الدم يحتوي على الكحول . النسبة المئوية للايثانول = 0.079, 0.089, 0.084 . احسب الى 95% حد الثقة الى المتوسط بفرض (1) لا توجد اي معلوما إضافية حول توافق الطريقة (2) وبالاعتماد على التجارب السابقة فان

$$(1) \quad \bar{x} = \frac{(0.084 + 0.089 + 0.079)}{3} = 0.0840 \quad s \approx \sigma = 0.005\%$$

ايثانول

$$s = \sqrt{\frac{(0.00)^2 + (0.0050)^2 + (0.0050)^2}{3 - 1}} = 0.0050$$

يبين الجدول 4-7 بأنه لدرجتين من الاستقلالية و 95% ثقة $\pm 64.30 = 1$ وعاي

$$\begin{aligned} 95\% \text{ confidence limit} &= 0.094 \pm \frac{4.3 \times 0.0050}{\sqrt{3}} \\ \text{حد الثقة} & \\ &= 0.084 \pm 0.012 \end{aligned}$$

(2) وبسبب توفر قيمة جيدة الى σ

$$\begin{aligned} 95\% \text{ confidence limit} &= 0.084 \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} \\ \text{حد الثقة} & \\ &= 0.084 \pm \frac{1.96 \times 0.0050}{\sqrt{3}} \\ &= 0.084 \pm 0.006 \end{aligned}$$

لاحظ بأن المعرفة الاكيدة الى σ تقلل منطقة الثقة الى النصف

Statistical Aids to Hypothesis testing

كثير من المحاولات الهندسية والعلمية تعتمد على اختبار الفرضيات. فعليه يؤخذ مجسم الذي يعتبر كأساس للاختبار التجريبي لتعيين مدى صحتها. فإذا كانت النتائج من هذه التجارب لاتدعم المجسم الافتراضي، فإن هذا المجسم سوف يرفض ويبحث عن مجسم اخر. ومن ناحية اخرى فإذا كان هناك توافق بين النتائج التجريبية والنتائج المتوقعة من خصائص المجسم الافتراضي، فان الفرضية يمكن ان تستخدم كأساس لتجارب أخرى. فعندما تدعم بنتائج تجريبية كافية، فسوف تصبح كنظرية مفيدة حتى يحين الوقت لظهور النتائج التي تفندها. ونادراً ما تتفق النتائج التجريبية بالضبط مع تلك النتائج التي يتم افتراضها بواسطة المخطط النظري. ونتيجة لذلك فغالباً ما يستوجب على العالم والمهندس من ان يقوموا بتقدير قيمة اذا كان الاختلاف العددي هو اختلاف حقيقي ويحتاج الى رفض الفرضية او نتيجة الخطأ غير المحدد المتعذر تجنبه والذي يرافق القياسات. بعض الاختبارات الاحصائية هي مفيدة لتوثيق الاستنتاجات وعند الوصول الى اختبار من هذا النوع، فسوف تستخدم فرضية خامله null hypothesis والتي تفترض بان الكميات العددية التي تم مقارنتها هي في الحقيقة نفسها. ان احتمالية ملاحظة الاختلافات والتي تظهر كنتيجة للخطأ غير

المحدد يمكن حسابها من النظرية الاحصائية . وعادة فاذا كان الفرق الملاحظ هو كبيراً او اكبر من الفرق الذي يظهر 5 مرات في 100 (مستوى الاحتمالية 5%) ، فان الفرضية الحاملة تعتبر موضع الاستفسار وان الفرق سوف يكون ذا قيمة . ان مستويات الاحتمالية الاخرى مثل 1 في 100 او 10 في 100 ربما يتم اختيارها اعتماداً على الدقة المطلوبة لاتخاذ القرار .

ان انواع الاختبار الذي يستخدمه المحلل الكيميائي غالباً ما يتضمن مقارنة المتوسطات الحسابية \bar{x}_1 و \bar{x}_2 من سلسلتين للتحليل المتوسط من تحليلات \bar{x}_1 . والمعتقد به ان يكون القيمة الحقيقية μ ، أو الانحرافات القياسية s_1 و s_2 أو σ_1 و σ_2 من سلسلتين للقياسات ، والانحراف القياسي S لسلسلة قصيرة من النتائج مع الانحراف القياسي σ لسلسلة كبيرة من القياسات . ان الاجزاء التالية تدرس بعض الطرق التي تتعلق مع هذه المقارنات .

مقارنة المتوسط التجريبي مع القيمة الحقيقية . ان الطريقة المألوفة لاختبار الاخطاء غير المحادة هو استخدام طريقة التحليل لنموذج الذي تكون مكوناته معروفة بدقة (انظر ص 86) . وفي جميع الاحتمالات فان المتوسط التجريبي \bar{x} سوف يختلف عن القيمة الحقيقية μ ، ان التقدير يجب ان يكون قيمياً اذا كان هذا الاختلاف ، نتيجة للخطأ غير المحدد للقياس او وجود الخطأ المحدد في الطريقة .

ان المعاملة الاحصائية لهذا النوع من المشكلة يتضمن مقارنة اختلاف $(\bar{x} - \mu)$ مع الاختلاف المتوقع كنتيجة للخطأ غير المحدد . فاذا كان الاختلاف الملاحظ هو اقل من ذلك الذي يحسب الى مستوى الاحتمالية الذي تم اختياره ، وهنا تدعم الفرضية الباطلة بأن X و μ لا تختلف ويمكن الاستنتاج بان التجربة تظهر عدم وجود خطأ محدد مهم . ومن جهة اخرى فاذا كان $(\bar{x} - \mu)$ هو معنوياً اكبر من القيمة المتوقعة او القيمة الحرجة ، وربما يفترض بان الاختلاف هو حقيقي وان الخطأ المحدد متواجد . ان القيمة الحرجة لرفض الفرضية الباطلة يمكن الحصول عليها باعادة كتابة المعادلة 4-11 على هيئة

$$\bar{x} - \mu = \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad (12-4)$$

حيث ان N تمثل عدد القياسات المكررة والمستخدمة في الاختبار . وعندما يتوفر حساباً الى σ فان المعادلة 4-12 يمكن ان تطور بواسطة الاستعاضة عن s مع Z, σ على التوالي

مثال . ان الطريقة الحديثة للتحليل السريع للكبيبات في الكربون اختبرت بواسطة تحليل النموذج والذي يعرف من طريقة تحضيره بأنه يحتوي على 0.123 ± 0.0005 . ان النتائج التي تم الحصول عليها هو $S = 0.112, 0.118, 0.115, 0.119$. هل توضح النتائج وجود خطأ مبالغ بحدد في الطريقة الحديثة .

$$\bar{x} = \frac{0.112 + 0.118 + 0.115 + 0.119}{4} = 0.1160$$

$$\bar{x} - \mu = 0.116 - 0.123 = -0.007$$

$$s = \sqrt{\frac{(0.0040)^2 + (0.0020)^2 + (0.0010)^2 + (0.0030)^2}{4 - 1}} = 0.0032$$

ومن الجدول 4-7 نجد انه عند 95% مستوى الثقة فان t لها قيمة مقدارها 3.18 لثلاثة درجات من الاستقلالية وعليه

$$\frac{ts}{\sqrt{N}} = \frac{3.18 \times 0.0032}{\sqrt{3}} = \pm 0.0059$$

وذلك

$$\bar{x} - \mu = -0.007$$

نحس مرات من 100 فان المتوسط التجريبي يمكن ان يتوقع بان يدور بمقدار ± 0.0059 او اكثر ، فاذا استنتجنا بان -0.007 هو كأختلاف عشوي او مهم فسوف نكون على معدل صحة 95 مرة ومعدل خطأ مقدارها 5 مرات من اصل 100 تقدير .

المقارنة بين اثنين من المتوسط التجريبي . غالباً ما يستخدم المحلل الكيمائي النتائج التحليلية لمحاولة بيان فيما اذا كانت مادتين مختلفه او متماثلة . وهنا يجب ان يكون التقدير فيما اذا كان الاختلاف في النتائج التحليلية هو نتيجة للاخطاء غير المحددة في قياسين او فيما اذا يمثل الاختلاف الحقيقي . وتوضيح ذلك دعنا نفترض بان N_1 هي التحليلات المكررة للمادة $N_2, 1$ هي التحليلات للمادة 2 . وتطبيق المعادلة 4-11 ربما نستطيع كتابة

$$\mu_1 = \bar{x}_1 \pm \frac{ts}{\sqrt{N_1}}$$

أو

$$\mu_2 = \bar{x}_2 \pm \frac{ts}{\sqrt{N_2}}$$

حيث ان \bar{x}_1 و \bar{x}_2 هما المتوسطان التجريبيين. ولكي نبين وجود أو غياب الاختلاف الحقيقي بين \bar{x}_1 و \bar{x}_2 سوف نجعل الفرضية الخاملة بان $\mu_1 = \mu_2$ هما متماثلان وبعد مساواة التعيين نحصل

$$\bar{x}_1 \pm \frac{ts}{\sqrt{N_1}} = \bar{x}_2 \pm \frac{ts}{\sqrt{N_2}}$$

ويترتب المعادلة نحصل على

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = \pm ts \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}} \quad (13-4)$$

ان القيمة العددية للمصطلح في الجهة اليمنى يحسب باستخدام t لمستوى الثقة المطلوب الخاص. (ان عدد درجات الاستقلالية لايجاد t سوف تكون $(N_1 + N_2 - 2)$ اذا كان الطرف التجريبي $\bar{x}_1 - \bar{x}_2$ هو اقل من القيمة المحسوبة فسوف تدعّم الفرضية الخاملة، ولا يمكن افتراض فرق معنوي بين المتوسطين. ومن جهة اخرى فان اي اختلاف تجريبي اكبر من القيمة المحسوبة من t تبين وجود اختلاف معنوي. فاذا توفر حساب جيد الى σ . فان المعادلة 13-4 يمكن ان يتم تطويرها وذلك بأدخال Z , σ , t الى s, t .

مثال. قورنت مكونات الصبغ المتروك على ملابس المصابين والضحايا المدفعية مقاومة الطائرات مع الصبغ لسيارة يشك بانها سببت حادثاً. هل النتائج التالية للتحليل الطيفي الى Ti في الاصباغ تقترح اختلافاً في التركيب بين المادتين؟

من الخبرة السابقة فان الانحراف القياسي للتحليل هو 0.35% Ti هذا معناه

$$Ti \% 0.35 = ts \rightarrow \sigma$$

Paint from clothes	% Ti = 4.0, 4.6
Paint from car	% Ti = 4.5, 5.3, 5.5, 5.0, 4.9

$$\bar{x}_1 = \frac{4.6 + 4.0}{2} = 4.30$$

$$\bar{x}_2 = \frac{4.5 + 5.3 + 5.5 + 5.0 + 4.9}{5} = 5.04$$

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 4.30 - 5.04 = -0.74\% \text{ Ti}$$

ويعديل المعادلة 13-4 أخذين بنظر الاعتبار معلوماتنا بأن $\sigma \rightarrow s$. سوف نحسب الى 99,95% مستويات الثقة .

$$\begin{aligned} \pm z\sigma \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}} &= \pm 1.96 \times 0.35 \sqrt{\frac{2 + 5}{2 \times 5}} = \pm 0.57 \\ &= \pm 2.58 \times 0.35 \sqrt{\frac{2 + 5}{2 \times 5}} = \pm 0.76 \end{aligned}$$

ويمكن ان نلاحظ بان 5 فقط من اصل 100 من النتائج يجب ان تختلف بواسطة 0.57% Ti او اكبر فقط 1 من أصل 100 يجب ان تختلف بواسطة 0.76% Ti . وعليه يبدو من المعقول بان الاختلاف الملحوظ 0.74% لا يتبع من الخطأ غير المحدد ولكن في الحقيقة بواسطة الاختلاف الحقيقي بين نموذجي الاصباغ . من هنا يمكننا أن نستنتج بان المركبة المشكوك فيها لن تتضمن في الحادث .

مثال . حبل برميلين من الشراب لما تحتويه من الكحول لكي يتم تعيين فيها اذا كانا من مصدرين مختلفين . ان معدل احتواء البرميل الاول قد تبين بالاعتماد على 6 تحاليل بأنه 12.61% أيثانول . اربعة تحاليل للبرميل الثاني اعطى متوسط مقداره 12.53% من الكحول . ان 10 تحاليل اعطت قيمة جماعية الى $S = 0.070\%$. هل هناك فرق بين برميلين الوالين توضح بواسطة النتائج ؟
وهنا نستخدم المعادلة 13-4 . ونستعمل t الى 8 درجات استقلالية (2-10) . عند

$$\pm tS \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}} = 2.31 \times 0.070 \sqrt{\frac{6 + 4}{6 \times 4}} = 0.10\% \quad \text{95\% مستوى الثقة}$$

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 12.61 - 12.53 = 0.08\% \quad \text{ان الفرق الملحوظ هو}$$

وكا هو غالباً 5 مرات في 100 ، فان الخطأ غير المحدد سوف يكون مسؤولاً عن الاختلاف بـ 0.10% . وعند مستوى الثقة ، فلا يوجد اختلافاً ميبيناً .

وفي المثال الأخير، فلقد وجد بأنه لا يوجد اختلاف ذو معنى عند مستوى احتمالية 95%. ويجب ان يلاحظ بان هذا التعبير لا يكافيء القول بأن α_1 تساوي الى α_2 . ولا يمكن ان تبرهن الاختبارات بأن الواين هو من نفس المصدر. وفي الحقيقة من الممكن ان تصور او تتخيل بأن احد براميل الواين هو أحمر والاخر هو ابيض. ويبرهن مع احتمالية مقبولة بان برصلي الواين هما مشتقين من نفس المصدر فان ذلك يتطلب اختباراً واسع النطاق لخصائص أخرى مثل الذوق، والرائحة، ومعامل الانكسار، وتركيز حامض الخليك، ومحتوى السكر، ومحتوى العناصر النادرة. فان لم تظهر هذه الاختبارات والاختبارات الأخرى أي فوارق معنوية، فانه من المحتمل ان يحكم بان الاثنين لهم جينات مألوفة، وبالمقابل فان وجود فارق واحد معنوي او مهم من بين هذه الاختبارات فمعن الواضح بين بان الاثنين مختلفين. وعليه فان شروع اثبات وجود الفرق المعنوي او المهم بواسطة الاختبار المفرد اكثر ايجاء من شروع اثبات بعدم وجود الفرق المعنوي.

رفض النتائج Rejection of data

عندما تحتوي سلسلة على نتائج ناتية والتي تظهر بانها تختلف كثيراً من المعدل (او المتوسط)، فان قراراً يجب ان يؤخذ لاعادة او رفض هذه النتائج. ان اختيار المقياس لرفض النتيجة المشكوك فيها له مخاطره. فاذا وضعنا مقياس صارم والذي يجعل من الصعوبة رفض المقياس المشكوك في أمره، فسوف نكون في خطر اعادة النتائج التي تكون غير شرعية والتي يكون لها تأثير غير طبيعي على معدل النتائج، ومن جهة أخرى فإذا وضعنا حدود منساقلة على التوافق، وجعل عملية رفض النتائج من السهلة ومن المحتمل ان نتخلص من القياسات والتي تعود حقيقة للسلسلة وبهذا فنحن ندخل تأثيرات الى النتائج. أنها حقيقة سيئة الحظ بانها لا توجد قاعدة عامة يمكن ان تستخدم الحسم سؤال او رفض النتائج.

ان المقياس الاحصائي المقترح الى الفكر في تقرير فيما اذا تعاد او ترفض النتائج المقامة هو اختبار Q^3 المفضل. وهنا فان الفرق بين النتيجة المشكوك في أمرها والنتيجة القريبة المجاورة تقسم على انتشار السلسلة الكاملة. وتقارن النسبة

³ R. B. Dean and W. J. Dixon, *Anal. Chem.*, **23**, 838 (1951).

الناجمة، Q مع القيم المرفوضة والتي تكون حرجية للدرجة شائعة من الثقة. يوفر الجدول 8-4 القيم الحرجية إلى Q عند 90% مستوى ثقة.

جدول 8-4⁴ القيم الحرجية لرفض معامل القسمة

عدد المشاهدات	Q_{crit} (50% ثقة المرفوضة إذا $Q_{exp} >$
2	—
3	0.94
4	0.76
5	0.64
6	0.56
7	0.51
8	0.47
9	0.44
10	0.41

⁴ Reproduced from R. B. Dean and W. J. Dixon, *Anal. Chem.*, 23, 638 (1951). By permission of the American Chemical Society.

مثال. ان تحليل نموذج من تارونوات الكلس المتبلورة (Calcite) أعطت، نسبة مئوية من CaO مقدارها 56.23, 56.08, 56.04, 56.00, 55.95. ان العدة الأخيرة تظهر بانها شاذة، فهل تعاد او ترفض؟

ان الفرق بين 56.08, 56.23 هو 0.15%. ان الانتشار (56.23-55.95) هو 0.28% وعليه

$$Q_{exp} = \frac{0.15}{0.28} = 0.54$$

ولحسنة قياسات Q_{crit} هي 0.64 لان 0.54 < 0.64 فان الاعادة هي واضحة.

وعلى الرغم من افضلية اختبار Q على بقية المقاييس، فان اختبار Q يجب ان يستخدم بحكم جيد كذلك مثال ذلك توجد حالات والتي يكون فيها التشتت المرافق لمعظم السلسلة صغيراً بالصنفقة، وان التطبيق غير المعيز لاختبار Q سوف ينتج برفض القيمة والتي هي حقيقة يجب ان تعاد، وفي الحقيقة في سلسلة من ثلاثة اعداد تحتوي على زوج متماثل للقيم، فان القيمة التجريبية إلى Q تصبح كبيرة لاعلى التعيين. ومن جهة أخرى فلقد تبين⁴ بان قيم حاصل القسمة المرفوضة لسلسلة

⁴ R. B. Dean and W. J. Dixon, *Anal. Chem.*, 23, 638 (1951).

صغيرة من المحتمل ان تسبب اعادة النتائج غير الصحيحة ان التطبيق (الاولي blind application) للاختبارات الاحصائية لتقرير الاحتفاض او رفض القياس المشكوك منه في سلسلة صغيرة من النتائج لا يحتمل ان يكون اكثر فائدة من القرار الاحصائي وبالتأكيد فان تطبيق القرار الجيد تعتمد على حساب التوافق المتوقع ربما يكون اكثر اقتراباً، وخصوصاً عندما يكون هذا الحساب معتمداً على خبرة واسعة للطريقة التحليلية المستخدمة. فيه الحتام وعلى اية حال فان السبب الوحيد التام لرفض النتيجة التجريبية لسلسلة صغيرة هو المعرفة الاكيدة بأن خطأ ما قد حصل. ان عدم توفر هذه المعرفة يتطلب طريقة حذرة لرفض النتائج.

وبتفصيل فان عدد من التوصيات تقترح نفسها لمعالجة سلسلة صغيرة من النتائج التي تحتوي قيمة مشكوكاً فيها.

1 عند إعادة الاختبار بدقة لكافة النتائج العائدة للنتائج المشكوك فيها ليرى اذا كان هناك خطأ فاضح أثر على قيمتها. ان حفظ دفتر الملاحظات المخبري اللاتي يحتوي على ملاحظات دقيقة لجميع الملاحظات يكون اساسياً اذا كانت هذه التوصيات ذات فائدة.

2 - ان كان بالإمكان حساب التوافق الذي يمكن توقعه من الطريقة وذلك للتأكد من ان النتيجة الاستثنائية حقيقة غير مشكوك فيها.

3 - بعد التحليل اذا توفر الوقت الكافي والموذج الكافي. ان التوافق للنتائج الحذيفة التي حصل عليها مع النتائج التي تظهر بأنها صالحة تعطي فكرة بان النتيجة الاستثنائية يجب ان ترفض، والابتعاد عن ذلك النتيجة غير الصحيحة يكون لها تأثير صغير على المتوسط لسلسلة كبيرة من النتائج اذا كانت ابقائها لا يزال مبرر.

4 - اذا لم يكن بالإمكان الحصول على نتائج اكثر موثوق فيطبق اختبار Q للسجموعة الموجودة لذا فيما اذا كانت النتيجة المشكوك فيها يجب ان يحتفظ بها او ترفض على هذا الاساس.

5 - اذا كان اختبار Q يبين الاحتفاض اعطي اعتباراً لتدوين الوسيط للسلسلة بدل من المتوسط. ان الوسيط له خاصية عظيمة للسماح يتضمن جميع النتائج في السلسلة بدون تأثير غير مناسب من قيمة استثنائية. وفضلاً عن

ذلك لقد تبين بان الوسط لسلسلة متوزعة اعتيادياً تحتوي على ثلاثة قياسات هي اكثر احتمالاً لتعطي تقديراً موثوق به للقيمة الصحيحة بدلاً من المتوسط للسلسلة بعد التخلص من القيمة الاستثنائية المبينة⁵.

ازدياد الاخطاء في الحوسبات Propagation of Errors Computation

أن العالم غالباً ما يجب ان يحسب الخطأ في النتيجة التي تحسب من اثنين او اكثر من النتائج والتي كل منها له خطأ مرافق معه. ان الطريقة التي من خلالها تتجمع الاخطاء الضرورية تعتمد على العلاقة الجبرية بين المصطلح الذي يحتوي على الخطأ والكمية المحسوبة. بالاضافة فان تأثير الاخطاء المحددة على النتيجة المحسوبة تختلف عن تأثير الاخطاء غير المحددة.

جمع الاخطاء المحددة Accumulation of Determinate Errors

ان الطريقة التي بها تتجمع الاخطاء المحددة بالجمع او بالفرق تختلف من التي هي للنتيجة او حاصل القسمة

الاجزاء في الجمع او الفرق. دعنا نعتبر العلاقة

$$y = a + b - c$$

حيث ان a, b, c هي القيم لثلاثة كميات مقاسة. فاذا كانت Δc , Δa , Δb هي الاخطاء المحددة المطلقة التي ترافق القياس لهذه الكميات، فان القياسات الحقيقية هي $(a + \Delta a)$, $(b + \Delta b)$, $(c + \Delta c)$. ان الخطأ الناتج في Y هو ΔY

$$y + \Delta y = (a + \Delta a) + (b + \Delta b) - (c + \Delta c)$$

ان الخطأ في النتيجة المحسوبة يمكن الحصول عليه بواسطة طرح المعادلة الاولى من الثانية. اي ان

⁵ National Bureau of Standards, *Technical News Bulletin* (July 1949); *J. Chem. Educ.*, **26**, 673 (1949).

$$\Delta y = \Delta a + \Delta b - \Delta c \quad (14-4)$$

لقد يظهر بان للاضافة او الطرح، فان الخطأ المطلق للمجموع او الفرق يعين بواسطة الخطأ المطلق للاعداد المكونة للمجموع او الفرق.

مثال . احسب الخطأ في النتيجة للحسابات التالية

$$+0.5(+0.02)$$

$$+4.10(-0.03)$$

$$-1.97(-0.05)$$

$$2.63$$

حيث ان الاعداد في الوسائط هي الاخطاء المحددة المطلقة. أن الخطأ المطلق

$$\Delta y = 0.02 + (-0.03) - (-0.05) = +0.04 \quad \text{للمجموع هو}$$

الاجزاء في النتائج او حاصل القسمة **Errors in a product or Quotient**.

دعنا نصور النتائج

$$Y = a \times b$$

وسوف نفترض مرة ثانية الاخطاء المحددة التي هي Δa , Δb , والتي تنتج

في الخطأ ΔY . وعليه

$$\begin{aligned} y + \Delta y &= (a + \Delta a)(b + \Delta b) \\ &= ab + a \Delta b + b \Delta a + \Delta a \Delta b \end{aligned}$$

ويطرح المعادلة الاولى من المعادلة الاخيرة نحصل

$$\Delta y = b \Delta a + a \Delta b + \Delta a \Delta b$$

والان نقسم هذه المعادلة على المعادلة الاولى والتي تعطينا

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta a \Delta b}{ab}$$

أن المصطلح الثالث في جهة اليمين من المعادلة سوف يكون عموماً أكثر صغراً من

المصطلحين الآخرين بنفس الكمية التي يكون فيها البسط هو النتيجة للمصطلحين
الصغيرين والمقام هو النتيجة للمصطلحين الكبيرين. لذلك متى ما صادفنا

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b}$$

لاحظ بان المصطلحات الثلاثة المقابلة الى الانعطاف المحددة النسبية افصل من المطلقة
كما هي الحال الى المجموع او الفرق. ويمكن اشتقاق علاقة مماثلة من الخطأ في
حاصل القسمة. وعليه

$$y = \frac{a}{b}$$

ومن ثم

$$y + \Delta y = \frac{(a + \Delta a)}{(b + \Delta b)}$$

انه من المناسب ان يعاد كتابة هذه المعادلتين كما

$$yb = a$$

$$yb + b \Delta y + y \Delta b + \Delta y \Delta b = a + \Delta a$$

ويمكن ان يتم اتحاد المعادلتين لتعطي

$$b \Delta y + y \Delta b + \Delta y \Delta b = \Delta a$$

وبالقسمة على $Yb = a$ واعادة ترتيبها ينتج

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} - \frac{\Delta b}{b} - \frac{\Delta y \Delta b}{yb}$$

وهنا مرة ثانية ربما من الاعتمادي ان نفترض بان $(\Delta a/a - \Delta b/b) \Delta y \Delta b / yb \ll$

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} - \frac{\Delta b}{b}$$

$$y = \frac{ab}{c}$$

والحالة اكثر تعميماً

ونفس نوع الجداول يمكن ان يتبين بان

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} - \frac{\Delta c}{c}$$

(15-4)

هذا فعند الضرب او التقسيم، فان الخطأ النسبي للنتائج او حاصل القسمة يمكن ان
يتميز بواسطة الانعطاف النسبية للاعداد المكونة للنتيجة المحسوبة.

مثال . احسب الخطأ في النتيجة للحسابات التالية . بحيث ان الأعداد في الأقواس هي أخطاء محددة مطلقة .

$$y = \frac{4.10(-0.02) \times 0.0050(+0.0001)}{1.97(-0.04)} = 0.010406$$

وهنا يجب جعل الحساب يعتمد على الأخطاء النسبية وعلميه :

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{-0.02}{4.10} + \frac{0.0001}{0.0050} - \frac{-0.04}{1.97}$$

$$= -0.0049 + 0.020 + 0.020 = 0.035$$

وللمعقول على الخطأ المطلق ΔY بدلالة Y نكتب

$$\Delta y = 0.035 \times y = 0.035 \times 0.010406 = 0.0004$$

$$y = 0.0104(+0.0004)$$

تراكم الأخطاء غير المحددة Accumulation of indeterminate Errors

وكما لاحظنا سابقاً بأن الانحراف القياسي النسبي او المطلق يُستخدم أكثر ملائمة لقياس الأخطاء غير المحددة للنتيجة التجريبية . على عكس الخطأ المحدد، وعلى أية حال لا توجد إشارة يمكن ربطها الى الانحراف القياسي، بل يوجد احتمالية تساوي كونه موجباً او سالباً . ان هذه الحقيقة أدت الى امتداد الانحرافات القياسية المحتملة للنتيجة المحتملة . مثال ذلك لتدريس عملية الجمع

$$+ 0.50 (\pm 0.02)$$

$$+ 4.10 (\pm 0.03)$$

$$- 1.97 (\pm 0.05)$$

2.63

هنا فإن الأعداد بين الأقواس هي الانحرافات القياسية . ولا عجب بأن الاثنين الأولى من اللادقة تحدث ان تكون موجبة والثالثة تكون سالبة، ان الانحراف القياسي للنتيجة يكون

$$s_y = +0.02 + 0.03 - (-0.05) = 0.10$$

ومن جهة أخرى، وتحت الظروف المرضية، ان تجميع اللادقة يمكن ان يكون صافراً. هذا فإذا كانت جميع اللادقة الثلاثة موجبة

$$s_r = +0.02 + 0.03 - (+0.05) = 0.00$$

لا احد من هذه الظروف هو محتمل الاعتماد ليؤدي الى اللادقة بين الدرجتين المقصوتين.

ان النظرية الاحصائية تبين بأن افضل او اكبر القيمة المحتملة الى الانحراف القياسي المطلق S_y للجمع او الفرق يعطى بواسطة

$$s_r = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2 \dots} \quad (16-4)$$

حيث ان s_a و s_b و s_c ، ... هي الانحرافات القياسية المطلقة للأعداد المكونة للجمع او الفرق. ولا ينظر ان التباين المطلق للنتيجة هو مجموع التباينات المطلقة الفردية.

كذلك فإن المعادلة 16-4 يمكن ان تكتب

$$s_r^2 = s_a^2 + s_b^2 + s_c^2 \dots$$

وفي حالة الضرب والقسمة فإن الانحرافات القياسية النسبية يمكن ان تتحدد بنفس الطريقة. هذا للحصول على الانحراف القياسي الى Y في العلاقة

$$y = \frac{ab}{c}$$

يمكن ان تكتب

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2} \quad (17-4)$$

مثال . احسب الانحراف القياسي لنتيجة الجمع المبينة في المثال الذي درس سابقاً في هذا الجزء .

ولأن الحسابات تتضمن مجموعة الانحرافات القياسية المطلقة يمكن ان توحد وتكتب

$$s_r = \sqrt{(\pm 0.02)^2 + (\pm 0.03)^2 + (\pm 0.05)^2} \\ = \pm 0.06$$

لذلك

$$y = 2.63(\pm 0.06)$$

لذلك

وهنا فإن احتمالية اللادة أقل أهمية من النهاية العظمى
 $(0.02 + 0.03 - 0.05 = 0.1)$ ، لكنها أكبر من النهاية الدنيا
 $(0.02 + 0.03 + 0.05 = 0.1)$
 (0.00)

مثال . احسب الانحراف القياسي المحتمل الى النتيجة المحسوبة

$$y = \frac{(4.10 \pm 0.02)(0.0050 \pm 0.0001)}{1.97 \pm 0.04} = 0.01041 \pm ?$$

وهنا يجب أن نتعامل مع الانحرافات القياسية النسبية . وعليه

$$(s_y)_r = \sqrt{\left(\frac{\pm 0.02}{4.10}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0.0001}{0.0050}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0.04}{1.97}\right)^2}$$

$$= \sqrt{(\pm 0.0049)^2 + (\pm 0.020)^2 + (\pm 0.020)^2} = 0.029$$

يعطي الانحراف القياسي المطلقي الى Y بواسطة

$$s_y = y \times (s_y)_r = 0.0104 \times 0.029 = 0.0003$$

$$y = 0.0104(\pm 0.0003)$$

لذلك

مثال . احسب الانحراف القياسي الى النتيجة المحسوبة

$$y = \frac{[14.3(\pm 0.2) - 11.6(\pm 0.2)] \times 50.0(\pm 0.1)}{42.3(\pm 0.4)} = 3.191 \pm ?$$

ويجب أولاً أن نحسب الانحراف القياسي من الفرق في البسط

$$s_1 = \sqrt{(\pm 0.2)^2 + (\pm 0.2)^2} = \pm 0.28$$

ومن ثم تعاد كتابة المعادلة كما يلي

$$y = \frac{2.7(\pm 0.28) \times 50.0(\pm 0.1)}{42.3(\pm 0.4)} = 3.191$$

ومن ثم يحسب الانحراف النسبي لمعامل القسمة

$$(s_y)_r = \sqrt{\left(\frac{\pm 0.28}{2.7}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0.1}{50.0}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0.4}{42.3}\right)^2}$$

$$= 0.10$$

يكون الانحراف القياسي المطلق للنتيجة كما يلي

$$s_y = 3.191 \times 0.10 = 0.32$$

$$y = 3.2 (\pm 0.3)$$

وان الجواب هو

ومن المهم ان يلاحظ تكبير الخطأ الذي ينتج في خطوة الطرح في البسط

زيادة الاخطاء في حسابات الدوال الاسية

Propagation of Errors in Exponential calculations

ليان كيف ان الاخطاء تزداد عندما تحسب قوة الجذر الى النتيجة التجريبية a .

ويمكن كتابة

$$Y = a^x$$

حيث ان x هي قوة الجذر ولاحتوي على اللادقة . ان مشتقة هذا المصطلح هو

$$dy = xa^{(x-1)} da$$

وبالتقسيم على المصطلح الاصيل نحصل

$$\frac{dy}{y} = \frac{xa^{(x-1)} da}{a^x}$$

لكن

$$\frac{a^{(x-1)}}{a^x} = \frac{1}{a}$$

لذلك

$$\frac{dy}{y} = x \frac{da}{a}$$

وللزيادة في التحديد

$$\frac{\Delta y}{y} = x \frac{\Delta a}{a}$$

(18-4)

ومنا فان Δy هي الخطأ المطلق في y التي تنتج من الخطأ Δa في a .
ومن الواضح فان الخطأ النسبي $\Delta y/y$ للنتيجة المحسوبة هو الخطأ النسبي للعدد
التجريبي $\Delta a/a$ مضروباً في الدالة الاسية x . مثال ذلك ان الخطأ النسبي في مربع
العدد هو مرتين بقدر العدد نفسه ، في حين ان الخطأ النسبي للجذر المربع الثالثة
للعدد هو بكل بساطة ثلث الخطأ النسبي للعدد نفسه .

انه كذلك من المهم ان نلاحظ بان الزيادة في الخطأ غير المحدد عند رفع عدد ذو قوة يعالج باختلاف من الضرب لأنه لا توجد احتمالية للاخطاء في حذف الواحده الأخرى. وباستعادة الانحراف القياسي النسبي في الناتج axb سوف يقع بين مجموع وفرق الانحرافات القياسية للعددین، ويمكن حساب القيمة المحتملة وذلك بأخذ الجذر التربيعي للمجموع مرفوعاً للقوة الثانية للادقة. ان هذه التقنية لا يمكن ان تطبق للناتج ذي القياس المفرد axa ، وهنا فمن الضروري ان تكون الاشارات متماثلة لأن الاعداد متماثلة. هذا فان اللادقة النسبية في a^2 يجب ان تكون مرتين بقدر a . ان المعادلة 18-4 تنطبق كذلك على الاخطاء غير المحددة، وهنا فان Δy و Δa استعيض عنها بواسطة S_y و S_a .

مثال . ان الانحراف القياسي عند قياس القطر d للكرة هو ± 0.2 سم. ماهو الانحراف القياسي في حجمه المحسوب V اذا كانت $d = 10.0$ سم ؟

$$V = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{10.0}{2} \right)^3 = 523.6 \text{ cm}^3$$

وهنا يمكن كتابة

$$(s_V)_r = \frac{s_V}{V} = 3 \frac{s_d}{d}$$

$$= 3 \times \frac{0.2}{10} = 0.06$$

ويكون الانحراف القياسي المطلق في V

$$s_V = 523.6 \times 0.06 = 31$$

وعليه

$$V = 524(\pm 31) \text{ cm}^3$$

مثال . ان حاصل الاذابة K_{sp} للتح النضة AgX هو $4.0 \times (\pm 0.4) \times 10^{-8}$.

ماهي اللادقة المرافقة عند حساب الذوبانية الى AgX في الماء؟ وهنا (انظر ص 12)

$$\text{solubility} = (4.0 \times 10^{-8})^{1/2} = 2.0 \times 10^{-4}$$

$$(s_s)_r = \frac{0.4 \times 10^{-8}}{4.0 \times 10^{-8}}$$

$$(s_V)_r = \frac{1}{2} \times \frac{0.4}{4.0} = 0.05$$

$$s_V = 2.0 \times 10^{-4} \times 0.05 = 0.1 \times 10^{-4}$$

$$\text{solubility} = 2.0(\pm 0.1) \times 10^{-4}$$

زيادة الخطأ في حسابات اللوغاريتمات واللوغاريتمات المقابلة

ليبين كيف تزداد الأخطاء عند حساب اللوغاريتمات واللوغاريتمات المقابلة فأننا نأخذ مشتقة المصطلح

$$y = \log a = 0.434 \ln a$$

حيث ان \ln ترمز الى اللوغاريتم الطبيعي لذا

$$dy = 0.434 \frac{da}{a}$$

وبالتحويل الى الزيادة المتناهية نحصل

$$\Delta y = 0.434 \frac{\Delta a}{a} \quad (19-4)$$

لاحظ بأن اللادقة المطلقة في Y عينت بواسطة اللادقة النسبية في a وبالعكس. وباستخدام المعادلة 19-4، فإن الانحراف القياسي النسبي يمكن، كما في السابق، تعويضه الى $\Delta a/a$ وان الانحراف القياسي المطلق في y الى Δy .

مثال. احسب الانحرافات القياسية المطلقة الى النتائج المحسوبة التالية. ان الانحراف القياسي المطلق لكل كمية هو معطى بين قوسين.

$$(a) y = \log [2.00(\pm 0.02) \times 10^{-3}] = -2.6990 \pm ?$$

$$(b) a = \text{antilog} [1.200(\pm 0.003)] = 15.849 \pm ?$$

$$(c) a = \text{antilog} [45.4(\pm 0.3)] = 2.5119 \times 10^{45} \pm ?$$

(أ) بالإشارة الى المعادلة 19-4 يمكن ان نلاحظ بأنه يجب ضرب الانحراف القياسي النسبي بواسطة 0.434 اي ان،

$$\Delta y = \pm 0.434 \times \frac{0.02 \times 10^{-3}}{2.00 \times 10^{-3}} = \pm 0.004 = s_y$$

وعلى

$$\log [2.00(\pm 0.002) \times 10^{-3}] = -2.699 \pm 0.004$$

(ب) وبأعادة ترتيب المعادلة 19-4 وبالتعويض عن Δa و Δy مع الانحرافات القياسية المقابلة

$$\frac{s_a}{a} = \frac{s_r}{0.434} = \frac{\pm 0.003}{0.434} = \pm 0.0069$$

$$s_a = \pm 0.0069 \times a = \pm 0.0069 \times 15.849 = 0.11$$

$$\text{antilog} [1.200(\pm 0.002)] = 15.8 \pm 0.1$$

وعليه

$$\frac{s_a}{a} = \frac{\pm 0.3}{0.434} = 0.69$$

(ج)

$$s_a = 0.69 \times a = 0.69 \times 2.5119 \times 10^{45} \\ = 1.7 \times 10^{45}$$

وعليه

$$\text{antilog} [45.4(\pm 0.3)] = 2.5(\pm 1.7) \times 10^{45}$$

لاحظ بأن خطأ مطلقاً كبيراً يرافق العدد المقابل للوغاريتم مع اعداد قليلة خلف الفاصلة. وهنا فإن الزيادة في اللادقة المتأتية من حقيقة بأن الأعداد التي هي على يسار الفاصلة (الخاصية) تفيد فقط لتعيين الفاصلة. من المثال الاخير ان الخطأ الكبير في اللوغاريتمات المقابلة ناتجة من اللادقة النسبية الكبيرة (الذي ± 0.4) (0.3)

اصطلاح العدد المعنوي

Significant figure convention

عند تدوين القياس فإن المحلل يجب ان لا يدون فقط القيم التي يعتقد بأنها افضل القيم، التي هي المتوسط او الوسط، ولكن كذلك تقديراته في اللادقة. أن الاخيرة من المفضل تدوينها كأنحراف قياسي للنتيجة، أو الانحراف من المتوسط، أو الانحراف من الوسط، أو الانتشار الذي ربما يؤخذ بالحسبان في بعض الاوقات لأن دلائل اللادقة من السهولة حسابها. ان الممارسة المألوفة تأمر بأن نتيجة التجربة تجب ان يتم تقريبها بحيث تحتوي فقط على عدد قليل من الارقام تحت العشرة والتي هي معروفة بدقة زائد الرقم الاول غير الدقيق، ان هذه الممارسة يطلق عليها مصطلح الرقم المعنوي او المهم.

مثال ذلك ان معدل الكميات التجريبية 61.60، و 61.46، و 61.55 و 61.61 هو 61.555. ان الانحراف القياسي للمجموع هو $0.069 \pm$. ومن الواضح بان العدد في المنطقة الثانية بعد الفاصلة هو عرضة للادقة. ان مثل هذه الحالة، وهو ان جميع الاعداد في المناطق التي تلي الفاصلة هي بدون اي معنى، وبناءً على ذلك فنحن تحت تأثير من ان نقرب معدل القيمة. وهنا يجب تصحيح السؤال فيما اذا نأخذ 61.55 او 61.56، ان القيمة 61.555 هي القيمة المتساوية المسافة بينهما. دليلاً جيد يتبع عند تقريب 5 وهو دائماً تقريباً لأقرب عدد زوجي، وهذه الطريقة فان أية نزعة للتقريب باتجاه المجموع يمكن ان يزال وذلك لوجود تارجح متساوي بان العدد الزوجي سوف يكون اعلى أو اقل في أية حالة معطاة. وعلية فيمكن تدوين النتائج السابقة 61.56 ± 0.075 ومن جهة اخرى فاذا كان لدينا سبب ان نشك بأن $0.07 \pm$ هو حساباً جارياً للتوافق ولاظهار النتيجة فرما نختار 61.6 ± 0.1 .

غالباً ما يستخدم مصطلح العدد المعنوي بدلاً من الحساب الخاص لتوافق النتيجة. فعلية بواسطة التدوين البسيط 61.6 في هذا المثال يمكن ان نقول بكل تايير باننا نعتقد بأن 6 الأولى و 1 هما بالتأكيد ارقام تحت العشرة ولكن قيمة 6 الثانية هي في شك. ان من مضار هذه التقنية هي واضحة، وان جميع القراء يمكن ان يدركوا هنا بأن مدى اللادقة هو اكبر من 0.05، و اقل من 0.5.

وعند استخدام مصطلح الرقم المعنوي، فأنه من المهم ان نقدر بأن وظائف الصفر هو ليس فقط كعدد ولكن كذلك يفيد لوضع نقاط الفارزة في الاعداد التي تكون صغيرة جداً او كبيرة جداً. حالة عدد أفوكادرو. الثلاثة اعداد الأولى الاقل من عشرة 6، و 0، و 2. تكون معلومة بدقة والتي تليها تكون غير دقيقة ولكن من المحتمل هي 3. وبسبب ان الأرقام التي تكون بعد الفاصلة والأقل من عشرة التي تلي 6023 هي غير معروفة، فأننا نقوض ب 19 صفراً بعد الرقم 3 لكي نضع الفاصلة. وهنا فان الاصفار تبين مرتبة قيمة العدد فقط وليس لها اي معنا اخر. ان من الواضح ان يجري تمييزاً بين الأرقام ذات المعنوية الفيزيائية (أي الأرقام المعنوية) وبين الأرقام التي تكن اما غير معلومة او ليس لها اي معنى بسبب القياس غير المقبول.

ان الاصفار التي فقط تتصل بواسطة ارقام التي هي على اليسار ربما تكون او ربما لم تكون ذو معنوية . وعليه فان كتلة 20 ملغم وزناً التي لن تحمل اي تصحيح (الى أعشار المليغرام) تكون معلومة الى ثلاثة ارقام معنوية، 20.0 ملغم، عندما يعبر عنها كـ 0.0200 غم فان عدد الأرقام المعنوية لا تتغير . ومن ناحية أخرى اذا اردنا التعبير عن كأس حجمه 2 لتر، هنا فان الصفر الذي يلي الفاصلة يكون مهماً ونستنتج بأن الحجم يكون معلوماً بمحدود الاقل $0.5 \pm$ لتر في الاقل وربما يكون معلوماً الى $0.05 \pm$ لتر . فإذا عبر عن هذا الحجم في المليترات، فان الصفر الذي يلي 2 سوف يبقى مهماً، ولكن الصفرين الاخرين لن يكونا ذو اهمية . ان استخدام تعميم الدالة الاسية يقلل من الصعوبة . ولذا فيمكن ان نبين الحجم كـ 2.0×10^3 مل .

يتطلب تعيين عدد الأرقام المعنوية المرافقة للنتيجة لاتحاد حسابي لأثنين او اكثر من الأعداد او كمية محددة من الدقة او العناية . فعند الاضافة او الطرح، فان العدد ذو الأرقام المعنوية يمكن ان يشاهد بالفحص البصري . مثال ذلك

$$3.4 + 0.02 + 1.31 = 4.7$$

ومن الواضح فان مكان الفاصلة الثاني لا يمكن ان يكون مهماً بسبب اللادقة في مكان الفارزة الاول يعطى بواسطة 3.4 وعندما نضرب او نقسم النتائج فغالباً ما يفترض بأن عدد الأرقام المعنوية للنتيجة يكون مساوياً الى الكمية المكونة التي تحتوي على العدد الأدنى من الأرقام المعنوية .

مثال ذلك

$$\frac{24 \times 0.452}{100.0} = 0.108 = 0.11$$

وهنا فان 24 له رقمين معنويين ولذلك فان النتيجة قربت لكي تكون متفقة . ولسوء الحظ فان القاعدة لا يمكن ان تنطبق تماماً دائماً . وعليه فان اللادقة في 24 من هذا الحساب يمكن ان تكون صغير، بصفر 0.5 او كبيرة بـ 5 . ان اللادقة في حاصل القسمة لهذين الحدين هما

التقريب الى	الدقة المطلقة	الدقة النسبية	الدقة المطلقة المقترحة
	في 0.108		في 24
	$0.108 \times 0.02 = 0.002$	$0.5/24 = 0.02$	> 0.5
0.108	$0.108 \times 0.2 = 0.02$	$5/24 = 0.2$	< 5
0.11			

ان مثل هذه الحسابات تبين المأزق الذي يواجهه العالم الذي لديه فقط مصطلح الرقم المعنوي الذي يستخدمه كدليل للمخطأ غير المحدد.

تتطلب العملية حاجة خاصة من العناية عند تقريب اللوغاريتمات ولوغاريتمات الاعداد المقابلة للعدد المناسب للارقام المعنوية. وتصور مرة ثانية المثال الثاني على صفحة 123 فان تقريباً مناسباً الى $\log 2.00 \times 10^{-3}$ سوف يعطي

$$\log 2.00 \times 10^{-3} = -2.699$$

وهنا فان المعاملة الرياضية تظهر ان تعطى مرة ثانية في عدد الأرقام المعنوية. وفي الحقيقة فان 3 الأولية في النتيجة فقط توضع محل الفارزة في العدد الاصلي. ان المعلومات حول 2.00 محتوية في الثلاث ارقام بعد الفارزة في 0.699. وعلبة فيوجد اتفاق في عدد الأرقام المعنوية بين هذا الجزء من النتيجة والنتيجة الاصلية.

وكما مبين في المثال (C) على صفحة 123 فان ظهور التقصير بمقدار واحد في عدد الأرقام المعنوية يظهر مرافقاً في حسابات العدد المقابل للوغاريتم. ان سبب ظهور هذا الشذوذ يقع مرة ثانية في الدالة المميزة للوغاريتم.

الإستنتاج

1- لكي يتم اختيار طريقة التعامل لتحليل الكالسيوم، يحضّر المحلول بواسطة اذابة كمية موزونة من CaCO_3 النقية في حامض HCl . وبعد اضافة المكونات الأخرى وذلك لأطهار المحلول لذلك النموذج التالي، يخفف المحلول الى 500 مل تماماً. تطبق بعد ذلك الطريقة على شحائل عديدة منفصلة الى 50.0 مل والتي يحتوي كل منها 400 ملغم من Ca ، فقد تم الحصول على النتائج التالية:

رقم النموذج	مطابق Ca الموجودة	رقم النموذج	مطابق Ca الموجودة
1	398	4	393
2	396	5	392
3	393	6	401

لهذه السلسلة من النتائج احسب: (أ) الوسط (ب) المتوسط (ج) العرأى بمصطلحات الانتشار (د) انحراف بمصطلحات المعدل المطلق والانحراف النسبي عن الوسط (هـ) خطأ المطلق والنسبي للنموذج 1 (و) خطأ المطلق والنسبي للوسط.

2- لفرض اختبار طريقة تحليل SO_2 الجوى، يحضّر نموذج قياسي وذلك بواسطة تطبيق كمية معينة من SO_2 مع مجموع مناسبة من الهواء. مجموع متعده منفصلة 100 مل ذات تركيز من SO_2 مقدار 9.8 ppm، تم تحليلها بواسطة الطريقة، وكانت النتائج

رقم النموذج	ppm- SO_2	رقم النموذج	ppm- SO_2
1	9.9	5	8.3
2	9.1	6	8.3
3	9.2	7	8.0
4	10.0		

هذه السلسلة من النتائج احسب (أ) الوسط (ب) المتوسط (ج)
التوافق بمصطلحات الانتشار (د) التوافق بمصطلحات المعدل المطلق
والانحراف النسبي (في ppt) من الوسط (هـ) الخطأ المطلق
والنسبي للنموذج 1 (و) خطأ الوسيط المطلق والنسبي .

3 - نموذج قياسي عرف انه يحتوي على H_2O %1.31 قد سخل من قبل
الطالب A الذي سجل 1.28 و 1.26 و H_2O %1.29 الطالب B قد
ملك نموذجاً قياسياً يحتوي على H_2O %8.67 وكانت نتائجه 8.48 ،
و 8.55 و H_2O %8.53 . قارن (أ) الانحرافات المطلقة والنسبية من
الوسط لسلسلتي النتائج و (ب) الأخطاء المطلقة والنسبية المرافقة
للوسط لسلسلتي النتائج .

4 - نموذج قياسي يحتوي 10.3% أسيوتون اعطى النتائج التالية . 10.2 ،
و 9.9 ، و 10.3% من الأسيوتون . نموذج قياسي أشر يحتوي على 0.40%
من الأسيوتون اعطى عند تحليله 0.38 ، و 0.34 ، و 0.35% من
الأسيوتون . (أ) قارن التوافق للتحليلين في الانحرافات النسبية والمطلقة من
الوسائل . (ب) قارن الأخطاء المرافقة للتحليلين بالمصطلحات المطلقة
والنسبية .

5 - ان طريقة لتحليل Br في المركبات العضوية تحتوي على خطأ ثابت مقدار
0.20 ملغم من Br مرافقة للطريقة . احسب الخطأ النسبي (في ppt)
لنتائج تحليل نموذجاً يحتوي حوالي 10% Br اذا اخذت حجم النموذج
التالية (أ) 10 ملغم ، (ب) 50 ملغم (ج) 100 ملغم ، (د) 500
ملغم ، (هـ) 1000 ملغم .

6 - لقد وجد ان الفقدان بسبب الذوبانية الى 2.5 ملغم يكون مرافقاً لطريقة
التحليل الوزني لتحديد Se . احسب الخطأ النسبي بوحدة اجزاء الالف
لتحليل نموذجاً يحتوي تقريباً 16% Se اذا كان الوزن الأصلي للنموذج :
(أ) 1.00 غم (ب) 0.500 غم (ج) 0.250 غم (د) 0.100 غم .

7° - أحسب الانحرافات القياسية المطلقة والنسبية لسلسلة من النتائج في السؤال 1 مستخدماً (أ) الانحرافات عن الوسط للنتائج و (ب) انتشار النتائج.

8 - احسب الانحرافات القياسية المطلقة والنسبية لسلسلة من النتائج في السؤال 2 مستخدماً (أ) الانحرافات عن الوسط للنتائج و (ب) انتشار النتائج.

9° - قارن الانحرافات القياسية المطلقة والنسبية لسلسلتين من النتائج في السؤال 3 معتمداً في الحسابات على (أ) الانحرافات عن الوسط و (ب) انتشار النتائج

10 - قارن الانحرافات القياسية المطلقة والنسبية لسلسلتين من النتائج في السؤال 4 معتمداً في الحسابات على (أ) الانحرافات عن الوسط و (ب) انتشار النتائج.

11° - تسعة نماذج من مستحضرات المروين المحرمة عطلت مرتين بتقنية كروماتوغرافي الغاز. أجمع النتائج لايجاد الانحراف القياسي المطلق للطريقة.

رقم النموذج	% Heroin	رقم النموذج	% Heroin	رقم النموذج	% Heroin
1	2.24, 2.27	4	11.9, 12.6	7	14.4, 14.8
2	8.4, 8.7	5	4.3, 4.2	8	21.9, 21.1
3	7.6, 7.5	6	1.07, 1.02	9	8.8, 8.4

12 - تم الحصول على النتائج التالية لتحليل الكبريت في وقود الزيوت بواسطة مطيافية الامتصاص الذري. اجمع النتائج للحصول على الانحراف القياسي للطريقة.

رقم النموذج	% S (w/w)
1	0.50, 0.46, 0.52
2	1.96, 1.92, 2.01
3	2.65, 2.67, 2.71
4	1.25, 1.31, 1.26

13 - احسب التقدير الجمعي لـ S من التحاليل الطيفية التالية الى
(nitrotriacetic acid) NTA في ماء نهر ارمانيو

رقم العينة	ppb NTA
1	13, 17, 14, 9
2	38, 37, 38
3	25, 29, 23, 29, 26

14 - عم الحصول على النتائج التالية لتركيز Ca في معمل البقر بتقنية التخفيف
النظائري . اجمع النتائج للحصول على قيمة S للطريقة

رقم العينة	meq Ca/liter
1	3.659, 3.573, 3.569
2	4.294, 4.293
3	5.015, 5.032, 5.023, 5.020

15 - ان طريقة الامصاص الذري لتعيين Fe المستخدم كزيت محرك النفاذ قد
وجد ، من تجسيب 30 التحاليل الثلاثية ، فقد وجد بأنه له أخطاء قياسي
 $\sigma \rightarrow s = 2.4 \mu\text{g/ml}$. احسب مناطق الثقة 80 و 95% للنتيجة
 $18.5 \mu\text{g Fe/ml}$ ، اذا اعتمد على (أ) التحليل الاحادي ، (ب)
الوسط لتحليلين (ج) الوسط لاربعة تحاليل .

16 - ان الطريقة التي وصفت في المسألة 15 قد وجدت بأنها تعطي أخطاء
قياسي تجسيبي لـ Cu ذات $\sigma \rightarrow s = 0.62 \mu\text{g Cu/ml}$.

فالمقدار بين تحليل الزيت من محرك بعكس محرك الطائر بأنه يحتوي على Ca
مقداره 8.53 g Cu/ml . احسب مناطق الثقة 90 ، 99% اذا
اعتمدت النتيجة على (أ) تحليل احادي (ب) الوسط لاربعة تحاليل ،
(ج) الوسط لـ 16 تحليل .

17* ما هي عدد القياسات المكررة اللازمة لتقليل حدود الثقة 95 و 99%
للتحليل الذي وصف في المسألة 15 الى $2.0 \mu\text{g Fe/ml} \pm$.

18 ما هي عدد القياسات المكررة التي تكون ضرورية لتقليل حدود الثقة
95, 99% للتحليل الذي وصف في المسألة 16 الى $0.5 \mu\text{g}$
 4 Ci/ml .

19* حصل المحلل الكيميائي على النتائج التالية للتحليل الثلاثي لتعضيات مبيد
الحشرات لما يحتويه من نسبة مئوية الى اللدئين 7.47، و 6.98، و 7.27.
احسب منطقة الثقة 90% لوسط ثلاثة نتائج مفترضاً ان

(أ) ان المعلومات فقط حول توافق الطريقة هو التوافق لثلاثة نتائج.
(ب) او بالاعتماد على الخبرة الطويلة مع الطريقة فهو يعتقد بأن
 $\sigma \rightarrow s = 0.82\%$ للدين.

20* ان احد المحللين قد حصل على النتائج التالية في تحليل مكرر للناذج من
الهواء $10.8, 9.2 \text{ ppm SO}_2$. احسب منطقة الثقة 95% ومنطقة
الثقة 80% لوسط النتائج مفترضاً بأن:

(أ) ان المعلومات، فقط حول توافق الطريقة هو التوافق لهذه التحليلين.
(ب) وبالاعتماد على الخبرة الواسعة المنضبة مع الطريقة فهو ان
 $\sigma \rightarrow s = 1.1 \text{ ppm SO}_2$

21* حصل المحلل الكيميائي على النتائج التالية لبعين الكبريت من نموذج
الكبروسين الملوث 0.724، 0.693، و 0.755%. احسب عدد الثقة
95% لوسط هذا التحليل.

22* أربعة اعدادات لتحليل الفلوريد على نموذج من الماء أعطت النتائج التالية
0.89، و 0.96، و 0.87، و 0.94 ppm F^- . ما هي حدود الثقة
الى 95 و 99% لوسط هذه التحليل.

23* التحليل الحيوي للكالسيوم على ثلاثة نماذج لمصل الدم المرضى والذي
يعتقد بأنه يعاني من نشاطات الغدة الدرقية يعطي النتائج التالية

3.26, 3.25, 3.15 = meq Ca /liter ما هي منطقة الثقة 95%
لوسط النتائج . بأفترض .

(أ) لا توجد معلومات مسبقة حول توافق التحليل .

(ب) $\sigma \rightarrow s = 0.05 \text{ meq Ca/liter}$

24 ... عالم فسيولوجي مهم في معرفة دور ايون K^+ في نقل الاشارة العصبية،
طور طريقة مجهدية لتحليل الايون في المصلوات . ولكي يقيم دقة الطريقة
اجمع النتائج عدد من التحليلات اجريت على مدى عدة اسابيع على نماذج
تحتوي من 3 الى 6 meq K^+ /L .

رقم النموذج	وسط تركيز K^+ الموجود	عدد القياسات	الانحراف لكل من النتائج على الفرد من الوسط
1	4.63	5	0.12, 0.0, 0.22, 0.10, 0.00
2	5.02	2	0.13, 0.13
3	4.01	4	0.31, 0.10, 0.11, 0.10
4	6.26	9	0.03, 0.13, 0.09, 0.20, 0.27, 0.03, 0.15, 0.07, 0.12
5	3.97	5	0.12, 0.08, 0.01, 0.04, 0.17

(أ) ما هو الانحراف القياسي لكل مجموعة من النتائج .

(ب) ما هو الانحراف القياسي للطريقة الذي حصل عليه من جميع النتائج .

(ج) هل ان القيمة الى S التي حصل عليها في (ب) هي تقريبا جيد الـ σ
للطريقة ؟

(د) للنموذج 4 احسب منطقة الثقة 95% للوسط ، استخدم اولاً الانحراف

القياسي للنموذج الذي حصل عليه من (أ) ومن ثم الانحراف القياسي

التجمعي من (ب) .

(هـ) اعد الحسابات في (د) للنموذج 2 .

* 25 ... محفل كيميائي مهم في حساب الخطأ غير المحدد في طريقة التحليل الوزني

لتعيين هرمون البروجسترون في حبوب طبية . ان اعادة استخدام الطريقة

اعطت البيانات التالية .

رقم النموذج	عدد القراءات المكررة	النسبة المئوية لوسط البروجسترون	الانحراف القياسي الفردي عن الوسط
1	5	3.66	0.04, 0.01, 0.03, 0.05, 0.05
2	3	3.45	0.06, 0.03, 0.03
3	8	3.55	0.00, 0.07, 0.04, 0.03, 0.02, 0.02, 0.01, 0.01
4	2	3.86	0.03, 0.03
5	3	3.12	0.01, 0.00, 0.01
6	6	3.97	0.06, 0.00, 0.04, 0.01, 0.01, 0.02

- (أ) احسب الانحراف القياسي لكل مجموعة من النتائج .
(ب) احسب الانحراف القياسي للطريقة وذلك من تجميع النتائج من ستة نماذج .
(ج) هل ان قيمة S التي وجدت في (ب) هي من المتوقع ان تكون تقريباً جيداً الى 0 .
(د) للنموذج 3 احسب منطقة الثقة 95% ، مستخدماً أولاً قيمة S المستحصلة عليها في (أ) ومن ثم S التجميعية من (ب) .
(هـ) أعد الحسابات في (د) للنموذج 4 .
- 26- تم اختيار عمل فوتوميتر خنثيث وذلك بأجراء 50 قياساً مكررة للنسبة المئوية للنفذية للحلول . كان الانحراف القياسي لهذه النتائج 0.15 % - T . ماهي عدد القراءة المكررة للجهاز التي يجب اخذها لكل قياس لاسي إذا اريد الاحتفاظ بالخطأ المرافق للوسط اقل .

$$* (أ) 99\% \text{ بدقة } +0.2\% - T .$$

$$(ب) 99\% \text{ بدقة } +0.1\% - T .$$

$$* (ج) 95\% \text{ بدقة } +0.2\% - T .$$

$$(د) 95\% \text{ بدقة } +0.1\% - T .$$

- * 27 - ماهي حدود الثقة 90 و 95% لقياس مفرد بواسطة الجهاز الموصوف، في المسألة 26 ؟

- 28 - طريقة قياسية لتحين رابع اثيل الرصاص (TEL) في الكازولين متبناه بأن

لها انحراف قياسي مقداره 0.020 مل من TEL لكل غالون. فإذا كانت $\sigma = 0.020$ ، فما هو عدد التحاليل المكررة التي يجب ان تجري وذلك لكي يكون وسط التحليل ضمن:

- (أ) $\pm 0.03 \text{ ml/gal}$ في الوسط الحقيقي و 99% من الوقت.
- (ب) $\pm 0.03 \text{ ml/gal}$ من الوسط الحقيقي و 90% من الوقت.
- (ج) $\pm 0.015 \text{ ml/gal}$ من الوسط الحقيقي و 90% من الوقت.

29 ماهي مناطق الثقة 99.9% و 80% للتحليل بالطريقة التي تم وصفها في المسألة 28 اعتماداً على:

- (أ) نتيجة قياس مفردة.
- (ب) الوسط لثلاثة قياسات.

30 تم اختيار تعيين عناصر متعددة في الفولاذ بطريقة طينب الكتلة باستعمال مصدر ذو شارة وذلك بتسجيل عدد من نماذج المكتب القوي للمقاييس، نتائج من ثلاثة تجليات معطاة ادناه. افترض ان تحليل NBS صالحة عين فيما اذا كان الخطأ المزد في اي من التحاليل ميين عند مستوى ثقة 95% اولاً.

نتائج NBS	الانحراف القياسي النسبي، ppt	الوسط	عدد التحاليل	العنصر
0.10	57	0.090	8	V (a)
0.39	38	0.36	6	Mi (b)
0.47	42	0.55	7	Cu (c)

31 تم اختيار طريقة مطيافية لامتصاص البورون في النسيجة الحيوان وذلك من اضافة كميات معلومة من B كسعة مانيول البورات لنماذج من كبد الجرذان، واقد تم تعيين الزيادة في تركيز B. ان وسط النسيجة من نمائة تحليل مكررة بينه زيادة فهي تركيز B مقدارها 1.490 مع انحراف قياسي مقداره

0.064 $\mu\text{g/g}$ تحتوي النتائج على $1.67 \mu\text{g/g}$ من الكالسيوم. هل يوجد خطأ محدد بين عدد مستوي الثقة 95% ؟

32. تم اختبار طريقة تسميحية لتعيين Ca في صخر الكالس بواسطة تحليل صخر الكالس القياسي المستقر القوي الذي يحتوي 30.15% CaO ان وسط النتيجة لاربعة تحليل هي 30.26% CaO مع انحراف قياسي مقداره 0.085% CaO بواسطة جميع النتائج من تحليل عديدة فلما، يتبين ان $s \rightarrow \sigma = 0.094\% \text{CaO}$.

- (أ) هل ترون النتائج وجود خطأ محدد عند مستوى ثقة مقداره 95% .
 (ب) اعد الحسابات مفترضاً بأن التهمة التسميحية الى σ هي غير متوفرة .

33. في طريق تحليل النتائج من عدد من النماذج، فلما وجد، بأن التوافق للطريقة لتعيين P في فوسفات الصخور كان $s = 0.05\%$ نسبياً. ولغرض اختبار الطريقة للوسط المحدد، تم إجراء تحليل قياسي يعرف انه يحتوي 44.71% P_2O_5 . فند سم نطابقه ان وسط خمسة تحليل كان $44.93\% \text{P}_2\text{O}_5$.

- (أ) هل يتبين خطأ محدد عند مستوى الثقة 95% .
 (ب) اعد الحسابات مفترضاً بأن التهمة التسميحية الى σ ليست متوفرة وان $(S) = 0.05\%$ التهمة التحليل.

34. عين فيما اذا يوجد فرقاً ذو قيمة (عند مستوى الثقة 95%) بين وسط النتائج اربعة اعداد والقيمة المعروفة.

عدد القياسات	الانحراف القياسي	وسط القيمة	النتيجة المعروفة
4	$s \rightarrow \sigma = 0.05\% \text{Cu}$	1.32% Cu	(a) 1.26% Cu
5	$s = 0.070 \text{ ppm CH}_3\text{OH}$	4.4 ppm CH ₃ OH	(b) 5.0 ppm CH ₃ OH
3	$s = 0.2\% \text{Fe}$	5.2% Fe	(c) 55.6% Fe
5	$s \rightarrow \sigma = 0.03$	pH = 10.04	(d) pH = 10.07

35. لغرض اختبار نوع التوزيع التكراري، تم تحليل حامض البنزويل لثلاثي بصور متكررة (95% $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ و 5% $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$). ولما تم الافتراض

بأن الانحراف القياسي النسبي للطريقة المستخدمة يجب ان يكون $s_r \rightarrow \sigma$ ppt 4 للكربون و ppt 6 للهيدروجين . ان وسائط النتائج المدونة كانت $\%C = 68.5$ و $\%H = 4.88$. هل يوجد بياناً للمخطأ المحدد في اي من التحاليل عند مستوى الثقة 95% .

* 36 — هل يوجد فرق ذو قيمة (عند مستوى الثقة 95%) بين الوسائط العملية \bar{x}_1 و \bar{x}_2 في الحالات التالية ؟ الانحراف القياسي التجميعي يشار له بواسطة S ، الانحراف القياسي المعلوم ميبين بواسطة 6 .

	\bar{x}_1	\bar{x}_2	N_1	N_2	الانحراف / القياسي
(a)	14.1	14.5	2	3	$s = 0.2$
(b)	14.1	14.5	6	8	$s = 0.2$
(c)	14.1	14.5	2	3	$\sigma = 0.2$

37 — هل يوجد فرق ذو قيمة (عند مستوى الثقة 95%) بين الوسائط العملية \bar{x}_1 و \bar{x}_2 في الحالات التالية ؟ الانحراف القياسي التجميعي يشار له بواسطة S ، الانحراف القياسي المعلوم ميبين بواسطة 6 .

	\bar{x}_1	\bar{x}_2	N_1	N_2	الانحراف / القياسي
(a)	1.078	1.063	2	2	$s = 0.010$
(b)	1.078	1.063	9	7	$s = 0.010$
(c)	1.078	1.063	2	2	$\sigma = 0.010$

* 38 — استعمل المدعي العام في قضية جرمية كدليل اساسي وجود قطع صغيرة من الزجاج وجدت في طيات معطف المتهم والتي ادعى انها تماثل بالتركيب لزجاج نافذة بلجيكية ملون التي كسرت اثناء الجريمة . ان معدلات التحاليل الثلاثية لخمسة عناصر مبينة ادناه . بالاستناد على هذه النتائج ، فهل لمحامي الدفاع حجة لي طرح شك معقول بالنسبة لهوية المادتين وبالتالي اشارة الشك في تجريمه ؟ استخدم مستويات الثقة 99% كمعيار للشك .

العنصر	التركيز عن الملاصق	ppm عن الشبالة	الانحراف القياسي $s \rightarrow \sigma$
As	1290	1090	95
Cd	0.45	0.60	0.17
La	3.92	3.61	0.09
Sb	2.75	1.50	1.46
Th	0.61	0.81	0.08

39 - لقد تم اختبار تجانسية النموذج القياسي للكلوريد وذلك بواسطة تحليل اجزاء من المادة من قمة وقعر الاناء، مع النتائج التالية .

% Chloride	
Top	Bottom
26.32	26.28
26.33	26.25
26.38	26.38
26.39	

(أ) هل ان التجانسية تكون مبينة عند مستوى الثقة 95% .

(ب) اعد الحسابات مفترضاً بأن $s \rightarrow \sigma = 0.03\% \text{ Cl}$.

* 40 - ماهي عدد الارقام المعنوية الموجودة في .

(أ) 0.0607 .

(ب) 9966 ؟

(ج) 0.0003644 ؟

(د) 7357027 ؟

(هـ) 9004 ؟

(و) 31814 ؟

* 41 - ماهي عدد الارقام المعنوية الموجودة في .

(أ) 0.008614 ؟

(ب) 684.5 ؟

(ج) 5.647 ؟

(د) 7357027 ؟

(هـ) 9004 ؟

(و) 31814 ؟

42 * — قدر الانحراف القياسي المطلق للنتائج ذات الحسابات التالية . قرب النتيجة الى الاعداد المناسبة من الارقام المعنوية . ان الاعداد المبينة بين قوسين هي الانحرافات القياسية المطلقة .

$$(a) y = 6.75(\pm 0.03) + 0.843(\pm 0.001) - 7.021(\pm 0.001) = 0.572$$

$$(b) y = 19.97(\pm 0.04) + 0.0030(\pm 0.0001) + 1.29(\pm 0.08) = 21.263$$

$$(c) y = 67.1(\pm 0.3) \times 1.03(\pm 0.02) \times 10^{-17} = 6.9113 \times 10^{-16}$$

$$(d) y = 243(\pm 1) \times \frac{760(\pm 2)}{1.006(\pm 0.006)} = 183578.5$$

$$(e) y = \frac{143(\pm 6) - 64(\pm 3)}{1249(\pm 1) + 77(\pm 8)} = 5.9578 \times 10^{-2}$$

$$(f) y = \frac{1.97(\pm 0.01)}{243(\pm 3)} = 8.106996 \times 10^{-3}$$

$$(g) y = [9.6(\pm 0.2)]^3 = 884.736$$

$$(h) y = [1.03(\pm 0.04) \times 10^{-10}]^{1/3} = 4.6875 \times 10^{-6}$$

43 — قدر الانحراف القياسي المطلق للنتائج ذات الحسابات التالية . قرب النتيجة لتتضمن فقط الارقام المعنوية . ان الاعداد المبينة بين قوسين هي الانحرافات القياسية المطلقة .

$$(a) y = -1.02(\pm 0.02) \times 10^{-7} - 3.54(\pm 0.2) \times 10^{-8} = -1.374 \times 10^{-7}$$

$$(b) y = 100.20(\pm 0.08) - 99.62(\pm 0.06) + 0.200(\pm 0.004) = 0.780$$

$$(c) y = 0.0010(\pm 0.0005) \times 18.10(\pm 0.02) \times 200(\pm 1) = 3.62$$

$$(d) y = [33.33(\pm 0.03)]^3 = 37025.927$$

$$(e) y = \frac{1.73(\pm 0.03) \times 10^{-14}}{1.63(\pm 0.04) \times 10^{-16}} = 106.1349693$$

$$(f) y = \frac{100(\pm 1)}{2(\pm 1)} = 50$$

$$(g) y = \frac{1.43(\pm 0.02) \times 10^{-2} - 4.76(\pm 0.06) \times 10^{-3}}{24.3(\pm 0.7) + 8.06(\pm 0.08)} = 2.948 \times 10^{-4}$$

$$(h) y = [17.2(\pm 0.6)]^{1/4} = 2.036489$$

44 * — قدر الانحراف القياسي المطلق للنتائج ذات الحسابات التالية . قرب النتيجة لتتضمن فقط الارقام المعنوية . ان الاعداد المبينة بين قوسين هي الانحرافات القياسية المطلقة .

$$(a) y = \log [1.73(\pm 0.030)] = 0.238046$$

$$(b) y = \log [0.0432(\pm 0.004)] = -1.36452$$

$$(c) y = \log [6.02(\pm 0.02) \times 10^{23}] = 23.77960$$

$$(d) y = \text{antilog} [-3.47(\pm 0.05)] = 3.38844 \times 10^{-4}$$

$$(e) y = \text{antilog} [5.7(\pm 0.5)] = 5.01187 \times 10^5$$

$$(f) y = \text{antilog} [0.99(\pm 0.05)] = 9.77237$$

45 - قدر الانحراف القياسي المطلق للنتائج ذات الحسابات التالية . قرب النتيجة لتتضمن فقط الأرقام المعنوية . ان الأعداد الميئة بين قوسين هي الانحرافات القياسية المطلقة .

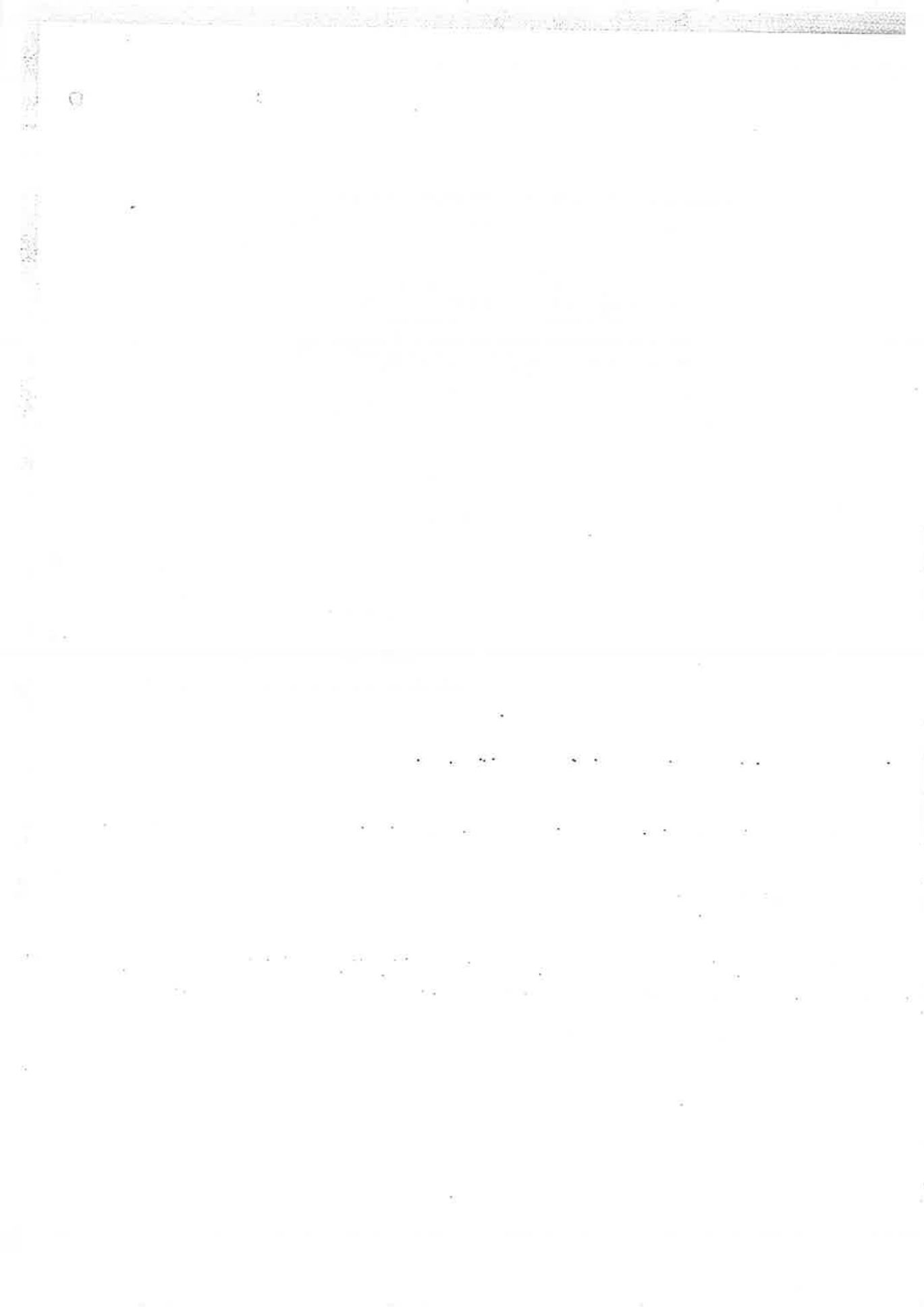
- (a) $y = \log [6.54 (\pm 0.06)] = 0.8155777$
(b) $y = \log [0.0022 (\pm 0.0001)] = -2.657577$
(c) $y = \log [96494 (\pm 2)] = 4.984500$
(d) $y = \text{antilog} [-6.02 (\pm 0.02)] = 9.549926 \times 10^{-7}$
(e) $y = \text{antilog} [9.83 (\pm 0.07)] = 6.7608297 \times 10^9$
(f) $y = \text{antilog} [0.863 (\pm 0.008)] = 7.294575$

46 * - طبق اختبار Q للمجاميع المترافقة كدليل لتعين فيما اذا كانت النتيجة الاستثنائية يجب ان تحفظ او ترفض .

- (أ) 1.70, 41.84, 41.61, 41.37
(ب) 7.292, 7.388, 6.284, 7.300

47 - طبق اختبار Q للمجاميع المترافقة كدليل لتعين فيما اذا كانت النتيجة الاستثنائية يجب ان تحفظ او ترفض .

- (أ) 84.70, 84.62, 85.10
(ب) 84.70, 84.65, 84.62, 85.10



الفصل 5

ذوبانية الرواسب

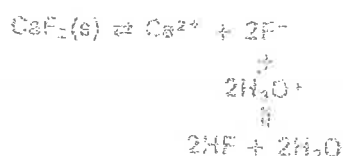
تواجه التفاعلات التي تنتج مواد ذات ذوبانية محددة تطبيقات واسعة في ثلاث طرق تحليلية مهمة، تدعى (1) فصل الأناليت كراسب من المواد الذوابة التي تتدخل مع القياس النهائي للأناليت، (2) التحليل الوزني الذي يمكن اعزاء وزن الراسب المتكون كيميائياً الى كمية الاناليت، و (3) التحليل الحجمي الذي يعتمد على تعيين حجم الكاشف القياسي اللازم لترسيب الاناليت ترسيباً كلياً. ان نجاح أي من هذه التطبيقات يتطلب ان تكون ذوبانية المادة العسلة المتكونه واطمة نسبياً، وان تكون ذات نقاوه جيدة، ولها حجم دقائق مناسب. وفي هذا الفصل سوف ندرس المتغيرات التي تؤثر على الخواص الفيزيائية للنوع الاول من هذه الانواع الثلاثة. لقد تم في الفصل 3 مناقشة امثلة كثيرة عن كيفية استخدام ثابت حاصل الاذابة لحساب الذوبانية لراسب ايوني في الماء وبوجود الايون المشترك. وعلى الطالب ان يكون

على معرفة وإطرائح ببناء المبادئ، قبل أن يتوسل هذا الفصل. وهنا سوف نتعامل مع الطريقة التي تؤثر بها المتغيرات مثل الطاقة الحامضية (PEE)، وتركيز العازل المعقد، وتركيز الألكتروليتات على ذوبانية الرواسب.

تأثير الاتزان المتنافسة على ذوبانية الرواسب

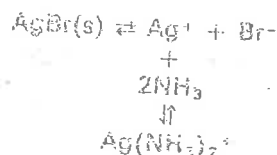
ان ذوبانية الراسب تزداد بوجود الفصائل الأيونية أو الجزيئية التي تكون مركبات أو معقدات ذوابة مع الأيونات المشتقة من الراسب.

مثال، ذلك، تكون ذوبانية فلوريد الكالسيوم أكبر في المحاليل الحامضية منها في المحاليل المتعادلة بسبب قابلية أيونات الفلوريد أن تتفاعل مع أيونات الهيدروجين ونتيجة لذلك يحدث توازن عندما يتشبع المحلول ما مع فلوريد الكالسيوم.



ومن قاعدة لي شاتلية فإنه من الواضح ان إضافة زيادة من الحامض تسبب زيادة في تركيز فلوريد الهيدروجين. ومقابل ذلك سوف يكون نقصان في تركيز أيون الفلوريد، وعلى اية حال بواسطة اتجاه التوازن الأول الى جهة اليمين، وسهولة ذلك ينتج ذلك زيادة في الذوبانية.

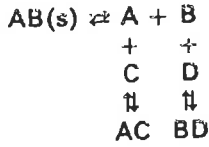
مثال آخر على زيادة الذوبانية بوجود الفصائل الفعالة يمكن بيانها بالمعادلات التالية.



عنا فان جزيئات الامونيا تحاول ان تقلل من تركيز ايون الفضة في المحلول. ونتيجة لذلك فسوف يتجه توازن الاذابة نحو اليمين مع زيادة في ذوبانية بروميد الفضة.

معالجة التوازنات المتعددة المراحل

غالباً ما تواجهنا مشكلة حساب تراكيز المكونات في محلول تكون فيه اثنان او اكثر من توازنات المنافسة الحادثة في اِن واحد، ان اذابة فلوريد الكالسيوم او بروميد الفضة هي كمثال. وحالة اكثر عموماً. لندرس الملح المشحيع الذوبان AB، الذي يذوب ليعطي ايونات A, B,



فاذا تفاعل A و B مع الفصائل C و D ليكونان المادة الذائبة AC و BD فان اضافة كمية من C او من D الى المحلول سوف تسبب انحرافاً في توازن الذوبان بالاتجاه الذي يسبب زيادة في ذائبية المادة AB.

ان تعيين ذوبانية المادة AB في نظام كهذا تتطلب معرفة التراكيز الفيزيائية للمواد المضافة من C, D، وكذلك ثوابت التوازن للمحالات الثلاث المذكورة. وعموماً فان العديد من التعابير الجبرية تحتاجها لوصف علاقات التركيز كلياً في مثل ذلك المحلول وحساب الذوبانية يحتاج لحل معادلات متعددة في وقت واحد، وغالباً فان حل هذه المعادلات الجبرية اصعب من مهمة صياغتها.

وهناك نقطة يجب ان لا تنسى ان ذهن الطالب عند معالجة التوازنات المتعددة المراحل الا وهي ان نفاذ وتكوين لتعبير ثابت توازن ما لا يتأثر باي حال من الاحوال بوجود توازنات اضافة اخرى منافسة له في المحلول. وعليه ففي المثال السابق فان تعبير حاصل الاذابة للمادة AB يصف العلاقة بين تركيز المادة A والمادة B عند التوازن بغض النظر فيما اذا كانت المادة C والمادة D موجودة في المحلول.

لذلك فعند درجة حرارة ثابتة فان ناتج حاصل الضرب [A] [B] يكون ثابتاً ويشترط فقد وجود قسم من المادة الصلبة AB في المحلول نفسه. وللتأكد بان كمية المادة AB المذابة في المحلول تكون اكبر في حالة وجود المادة C او المادة D وعلى اية حال فان زيادة في ذوبانية المادة AB هي ليست بسبب تغيير حاصل ضرب تركيز المادتين A و B بسبب تحول بعض الراسب الى المادة AC او المادة AD.

ففي الفقرة التالية سوف تبين الطريقة النظامية التي من خلالها يمكن مهاجمة أية مشكلة تتضمن توازنات متعددة، وسوف توضح الطريقة بواسطة امثلة متعددة تتضمن توازنات، التوازنات.

الطريقة النظامية لحل المسائل المتعلقة بتوازنات متعددة المراحل

1. اكتب المعادلات الكيميائية لجميع التفاعلات التي تظهر اي تأثير على المسألة.

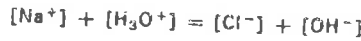
2. وضح بمصطلحات التراكيز عند التوازن ماهو الشيء المطلوب في المسألة.

3. اكتب تعابير او مصطلحات ثابت التوازن لجميع التوازنات المبينة في الخطوة 1، ثم حدد القيم العددية لهذه الثوابت من الجدول.

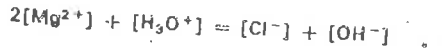
4. اكتب معادلات الكتلة المتوازنة للنظام. هذه هي مصطلحات او تعابير تعزي التراكيز عند التوازن لثلاث الفصائل واحدة الى الاخرى والى التراكيز القورمالية للسواد الموجودة في المحلول، ويمكن اشتقاقها اخذين بنظر الاعتبار الطريقة التي يحضر بواسطتها المحلول.

5. اكتب معادلة توازن الشحنة فقي اي محلول فان تراكيز الكاتيونات والانيونات يجب ان تكون في حالة تبادل. ان معادلة توازن الشحنة تشير عن هذه العلاقة.

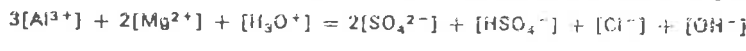
1. يكتمل بسبب معادلة توازن الشحنة، تصور المحلول المحضر باذابة NaCl في الماء ان مثل هذا المحلول له شحنة كلية هي صفر، بالرغم من انه يحتوي على الأيونات الموجبة والسالبة. وان هذا التعادل هو نتيجة مباشرة للمعادلة



وعليه، ان المحلول هو متعادل بموجب الحقيقة بان مجموع تراكيز شحنة الفصائل الموجبة تساوي الى مجموع تراكيز شحنة الفصائل السالبة. الان تصور محلولاً مائياً لمادة $MgCl_2$. وهنا يجب ان نكتب



انه من الضروري ان تضرب تركيز ايون المغنسيوم بواسطة العدد 2 وذلك لكي نحسب الشحنة يمكن المعادلة لهذا الأيون، اي ان موازنة الشحنة قد تم حينئذ بسبب ان تركيز ايون الكبريت هو ضعف تركيز ايون المغنسيوم ($a = 2$). ان تركيز الفصائل الثلاثية الشحنة اذا وجدت يجب ان تضرب بواسطة العدد 3 لنفس السبب. وعليه المحلول يحتوي على AL_2SO_3 و $MgCl_2$ والماء فان المعادلة المتوازنة الشحنة سوف تكون



6 - أحسب عدد الكهيات المجهولة في المعادلات المتكونة في الخطوات 3 و 4 ،
 و ك ومقارنتها مع عدد المعادلات المستقلة . فإذا كان عدد المعادلات مساوياً
 إلى التراكيز غير المرفقة فيمكن حل المسألة بالضبط بواسطة عمليات
 جبرية ملائمة . أما إذا كانت المعادلات أقل من التراكيز غير المرفقة ،
 فيجب أن تكون هناك محاولة إلى اشتقاق معادلات إضافية مستقلة .

إذا لم يكن بالإمكان جعل ذلك ، فيجب إذن أن يستنتج بأنه لا يوجد
 احتمال لحل مضبوط للمسألة ، وعلى أية حال فربما من المحتمل الوصول لحل تقريبي .

7 - نحصل تقريباً مناسباً لتسهيل العمليات الجبرية أو لتقليل عدد الجاهيل لكي
 يمكن حل المسألة .

8 - حل المعادلات الجبرية للتراكيز عند التوازن التي هي ضرورية لكي تعطى
 الجواب كما هو مرفق في الخطوة 2 .

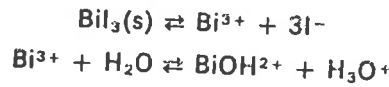
9 - مع التراكيز عند التوازن التي حصل عليها من الخطوة 8 ، ادرخص عمليات
 التقريب التي استخدمت في الخطوة 7 وذلك للتأكد من مدى صحتها .

إن الخطوة السادسة في هذا الترتيب لها أهمية خاصة لأنها توضح فيما لو
 كان هناك حل مضبوط للمسألة ممكن اجراءه من الناحية النظرية . فإذا كان عدد
 المعادلات المستقلة يقدر عدد الجاهيل ، فإن المسألة تصبح مسألة جبرية بحتة ،
 منضمته حتماً بعدد من المعادلات المتتالية . ومن جهة أخرى فإذا كان عدد المعادلات
 أقل من عدد الجاهيل ، فإن البحث عن معادلات أخرى أو إلى التقريب الذي يقلل
 من عدد الجاهيل أمر أساسي . إن الطالب يجب أن لا يهرف الوقت للبحث عن حل
 لمسألة توازن صنف بدون وجود نتائج كافية لذلك .

تأثير الدالة الجذاعضية على الذوبانية

إن ذوبانية عدد من الرواسب ذات الأهمية من ناحية التحليل الكمي تتأثر بواسطة
 تركيز أيون الهيدروجين للحمض . إن الرواسب التي تظهر هذا السلوك تحتوي إما على
 أيون له خصائص قاعدية معنوية . أو كاتيون له خصائص حامضية معنوية ، أو
 كلاهما .

ان فلوريد الكالسيوم الذي سبق دراسته يحتوي على انيون الفلوريد القاعدي الذي يميل بان يتفاعل مع ذوبانية ايونات الهيدرونيوم ليعطي فلوريد الهيدروجين. وعليه فان ذوبانية فلوريد الكالسيوم تزداد مع زيادة الحامضية. مثلاً لمركب له كاتيون حامضي هو ايوديد البزموث. فعندما يشبع الماء مع BiI_3 تحدث التوازنات التالية.



لاحظ بان ذوبانية ايوديد البزموث بالمقارنة مع فلوريد الكالسيوم فانها تقل مع زيادة الحامضية.

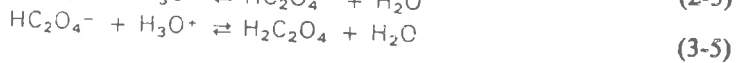
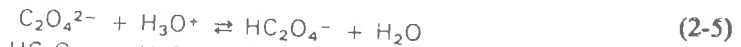
حسابات الذوبانية عندما يكون تركيز ايون الهيدرونيوم ثابتاً ومعلوماً. غالباً ما يتطلب ان يكون الترسيب التحليلي عن تركيز معلوم لايون الهيدرونيوم وثابتاً. يبين المثال التالي حساب الذوبانية تحت هذه الظروف.

مثال. احسب الذوبانية الفورمالية لمادة CaC_2O_4 في مجلول يكون فيه تركيز ايون الهيدرونيوم $M^{-4} = 10 \times 1.00$

الحلوة 1. المعادلات الكيميائية.



ويجب ان حامض الاكزاليك هو حامض ضعيف، فسوف تتفاعل ايونات الاكزالات جزئياً مع ايونات الهيدرونيوم التي سوف تضاف لغرض الحصول على تركيز ايون الهيدرونيوم المطلوب.



الخطوة 2. تعريف المجهول. ما هو المجهول؟ نريد ان نعرف ذوبانية مادة CaC_2O_4 معبر عنها بأوزان الصيغة لكل لتر. وبسبب ان CaC_2O_4 هو مادة متأينة فان الذوبانية الفورمالية لها سوف تكون مساوية للتركيز المولاري لأيون الكالسيم، وسوف تكون كذلك مساوية الى مجموع التراكيز في حالة التوازن لفصائل الاوكزالات اي:

$$\text{solubility} = [\text{Ca}^{2+}] \\ = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$

وعليه فاذا تمكنا حساب اي من هذه الكميات، فسوف نحصل على حل للمسألة

الخطوة 3. تعابير ثابت التوازن

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2.3 \times 10^{-9} \quad (4-5)$$

ان المعادلة 2-5 هي عكس تفاعل التفكك الى HC_2O_4^- . نستطيع استخدام قيمة K_2 لحامض الاوكزاليك للمحافظة على العلاقة بين $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ و $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$.

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = 5.42 \times 10^{-5} \quad (5-5)$$

وبالمثل بالنسبة للمعادلة (3-5).

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 5.36 \times 10^{-2} \quad (6-5)$$

الخطوة 4. معادلات توازن الكتلة.

بما ان المصدر الوحيد لأيون Ca^{2+} وبقية الفصائل المختلفة للاوكزالات هو مادة CaC_2O_4 الذائبة فعليا.

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \quad (7-5)$$

والا بعد من ذلك فاننا نعلم بانه عند التوازن

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-4} \quad (8-5)$$

الخطوة 5. معادلات توازن الشحنة .

لا يمكن كتابة معادلات توازن الشحنة لمثل هذا النظام لأن كمية مجهولة من الحامض HX تم اضافتها للحصول على $[H_3O^+]$ عند 1.0×10^{-4} ، ان المعادلة التي تعتمد على التعادل الكهربائي للمحلول تتطلب تضمين تركيز الانيون (X^-) الذي يكون بصحة الحامض المجهول. وكما اتضح بان لاجتاجة للمعادلة التي تحتوي على هذا المصطلح المجهول المضاف.

الخطوة 6. مقارنة المعادلات والمجهيل Comparison of Equations and unknowns يوجد لدينا اربعة مجهول هي $[Ca^{2+}]$ ، و $[C_2O_4^{2-}]$ ، و $[HC_2O_4^-]$ و $[H_2C_2O_4]$ ويوجد كذلك اربعة علاقات جيبية مستقلة. المعادلات 4-5، و 5-5، و 6-5، و 7-5. لذلك فان ايجاد الحل المضبوط هو آخر ممكن وان المسألة الآن هي مسألة جيبية.

الخطوة 7. التقريبات. وبسبب وجود معلومات كافية لذلك فمن الممكن الحصول على حل مضبوط للمسألة.

الخطوة 8. حل المعادلات. ان طريقة مناسبة تتضمن اجراء تعويض مناسب في المعادلة 7-5 وايجاد علاقة بين $[Ca^{2+}]$ و $[C_2O_4^{2-}]$. ويتوجب علينا اولاً ايجاد علاقات او تعابير الى $[HC_2O_4^-]$ و $[H_2C_2O_4]$ بدلول $[C_2O_4^{2-}]$. ينتج ان تعويض 1.00×10^{-4} بدلاً من $[H_3O^+]$ في المعادلة 5-5

$$\frac{(1.00 \times 10^{-4})[C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = 5.42 \times 10^{-5}$$

$$[HC_2O_4^-] = \frac{1.00 \times 10^{-4}}{5.42 \times 10^{-5}} [C_2O_4^{2-}] = 1.84 [C_2O_4^{2-}] \quad \text{وعليه}$$

وعند تعويض هذه العلاقة وتركيز ايون الهيدرونيوم بالمعادلة 6-5 نحصل

$$\frac{1.00 \times 10^{-4} \times 1.84 [C_2O_4^{2-}]}{[H_2C_2O_4]} = 5.36 \times 10^{-2}$$

$$[H_2C_2O_4] = \frac{1.00 \times 10^{-4} \times 1.84 [C_2O_4^{2-}]}{5.36 \times 10^{-2}} = 0.0034 [C_2O_4^{2-}] \quad \text{وعليه}$$

تعموض هذه القيم $[H_2C_2O_4]$ و $[HC_2O_4^-]$ بالمعادلة 5-7 لتعطي

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + 1.84[C_2O_4^{2-}] + 0.0034[C_2O_4^{2-}] \\ = 2.84[C_2O_4^{2-}]$$

او

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{[Ca^{2+}]}{2.84}$$

وبالتعويض عن $[C_2O_4^{2-}]$ في المعادلة 4-5 نحصل

$$[Ca^{2+}] \frac{[Ca^{2+}]}{2.84} = 2.3 \times 10^{-9} \\ [Ca^{2+}]^2 = 6.53 \times 10^{-9} \\ [Ca^{2+}] = 8.1 \times 10^{-5}$$

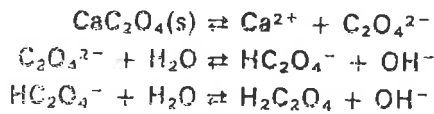
وعليه نستنتج من الخطوة 2

$$\text{solubility of } CaC_2O_4 = 8.1 \times 10^{-5} \text{ fw/liter}$$

حساب الذوبانية عندما يكون ايون الهيدرونيوم متضرباً

الذائبات التي تحتوي على الانيونات القاعدية (مثل اوكزالات الكالسيوم او الكاتيونات الحامضية (مثل ايودييد البزموت) تعطى تركيز ايون الهيدرونيوم لهاها المائية، وعليه فان لم تبقى ثابتة بواسطة التوازن المستقل فان تركيز ايون الهيدرونيوم يصبح معتمداً على قدرة ذوبان الذائبات ..

مثال لذلك محلول مشبع مع اوكزالات الكالسيوم يصبح قاعدياً نتيجة للتفاعلات التالية .



وبالمقارنة مع المثال المدرس . فان تراكيز ايون الهيدرونيوم الان اصبح مجهولاً ولذا يجب اضافة معادلة جبرية اخرى في معظم الامثلة ان تفاعل الراسب مع الماء لا يمكن ان يهمل بدون حدوث خطأ في الحساب . وكما هو مبين في النتائج في الجدول 1-5 ، وان قيمة هذا الخطأ تعتمد على ذوبانية الراسب . وكذلك على ثابت التكمك القاعدي للانيون

جدول 1-5 حساب الذوبانية الى MA من قيم مختلفة مفترضة الى K_b و K_{sp}

حاصل الاذابة المفترض الى MA	ثابت التفكك المفترض الى K_{HA}, AH	الثابت القاعدي الى A^- $K_b = K_w/K_{HA}$	الذوبانية المحسوبة الى MA fw/liter	الذوبانية المحسوبة الى MA باهمال تفاعل A^- مع الماء fw/liter
1.0×10^{-10}	1.0×10^{-6}	1.0×10^{-8}	1.02×10^{-5}	1.0×10^{-5}
	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-6}	1.2×10^{-5}	1.0×10^{-5}
	1.0×10^{-10}	1.0×10^{-4}	2.4×10^{-5}	1.0×10^{-5}
	1.0×10^{-12}	1.0×10^{-2}	10×10^{-5}	1.0×10^{-5}
1.0×10^{-20}	1.0×10^{-6}	1.0×10^{-8}	1.05×10^{-10}	1.0×10^{-10}
	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-6}	3.3×10^{-10}	1.0×10^{-10}
	1.0×10^{-10}	1.0×10^{-4}	32×10^{-10}	1.0×10^{-10}
	1.0×10^{-12}	1.0×10^{-2}	290×10^{-10}	1.0×10^{-10}

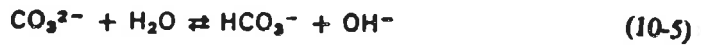
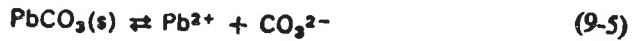
ان الذائبيات للراسب الافتراضي MA الميين في العمود 4 حصل عليها اخذين بنظر الاعتبار تفاعل A^- مع الماء. ان العمود 5 يعطي النتائج المحسوبة عندما تهمل الخصائص القاعدية الى A^- ، وهنا فان الذوبانية تكون الجذر التربيعي لحاصل الاذابة. ان حاصل الاذابة $10^{-10} \times 1$ او $10^{-20} \times 1$ افترضت لهذه الحسابات وكذلك قيم متعددة لثابت التفكك القاعدي الى A^- . انه لمن الواضح بان اهمال تفاعل الايونات مع الماء ادى الى خطأ سالب، والذي يصبح اكثر وضوحاً كلما ازدادت ذوبانية الراسب وكلما اصبحت القاعدة المقابلة اكثر قوة.

ليس من الصعب ان نكتب العلاقات الجبرية التي نحتاجها لحساب الذوبانية لمثل هذا الراسب. وعلى اية حال فان حل المعادلات يكون مملاً. ولحسن الحظ من الاعتيادي ان يضع احد الفرضيتين للتقليل من الجهود الجبرية. ان الفرضية الاولى تطبق على المركبات المعتدلة الذوبانية والتي تحتوي على الايون الذي يتفاعل بشمولية مع الماء. وهنا فلقد افترض بان كفاية من ايونات الهيدروكسيد قد تكونت لكي تسمح باهمال تركيز ايون الهيدرونيوم في الحسابات. طريقة اخرى لبيان هذه الفرضية هو القول بأن تركيز ايون الهيدروكسيل للمحلول عين بواسطة تفاعل الايون مع الماء وان اعطاء ايونات الهيدروكسيل من تفكك الماء نفسه يمكن اهماله عند المقارنة.

ان النوع الثاني من الفرضيات يمكن تطبيقه على الرواسب ذات الذوبانية الواطئة جداً، وعلى وجه الخصوص الرواسب التي تحتوي على الايون الذي يتفاعل مع الماء بشمولية. في مثل هذا النظام غالباً ما نفترض بان محلول الراسب لا يغير باهمية تركيز ايون الهيدرونيوم او الهيدروكسيل للمحلول وان هذه التراكيز تبقى اساساً 10^{-7} مول / لتر. ان حساب الذوبانية يقلل الى النوع المدرس في المثال التالي.

مثالاً لحسابات كل من هذين النوعين المتبعة.

مثال . احسب ذوبانية $PbCO_3$ في الماء . ان التوازنات التي تظهر في المسألة هي



يمكن التعبير عن ذوبانية $PbCO_3$ كما يلي :

$$\begin{aligned} \text{solubility} &= [Pb^{2+}] \\ &= [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] \end{aligned}$$

ان تعابير ثابت التوازن هي :

$$[Pb^{2+}][CO_3^{2-}] = K_{sp} = 3.3 \times 10^{-14} \quad (13-5)$$

$$\frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{K_w}{K_2} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{4.7 \times 10^{-11}} = 2.13 \times 10^{-4} \quad (14-5)$$

$$\frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_w}{K_1} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{4.45 \times 10^{-7}} = 2.25 \times 10^{-8} \quad (15-5)$$

$$[H_3O^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14} \quad (16-5)$$

² يكون لهذه الثوابت قيم عديدة مساوية الى K_1 و K_2 حيث K^2 ثابت التفكك للحامض المقابل (ص) .
ففي الخطوة الأولى للتفكك، يكون HCO_3^- هو الناتج، ان الثابت المرافق مع هذه العملية يكون مساوي عددياً الى K_w/K_2 حيث ان K_2 هي ثابت التفكك الثاني الى H_2CO_3 ، ان خطوة التفكك الثانية تعطى H_2CO_3 . لذلك، فان الثابت لهذا التفاعل هو K_w/K_1 .

ان تعبير توازن — الكتلة هو

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (17-5)$$

لهذا النظام، يمكن كتابة تعبير يعتمد على الشحنة المتعادلة للمحلول

$$2[\text{Pb}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] \quad (18-5)$$

لدينا الآن ست معادلات وكذلك ست مجاهيل وهي $[\text{Pb}^{2+}]$ ، $[\text{CO}_3^{2-}]$ ، $[\text{HCO}_3^-]$ ، و $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ ، و $[\text{OH}^-]$ ، و $[\text{H}_3\text{O}^+]$. ولذا يمكن الحصول على حل مضبوط. وعلى اية حال فإن متطلبات جبرية سوف تتدخل، وتصبح من الضرورة البحث على حل سهل او بسيط من خلال استخدام التقريبات المؤكدة. وفي مثل هذا المثال تتعامل مع راسب ذي ذوبانية معتدلة يحتوي على انيون الذي يتفاعل بشمولية مع الماء، ان هذه الاستنتاجات اعتمدت على قيمة ثوابت التوازن للمعادلات 13-5 و 14-5 و 15-5. فعليه يمكن ان نتوقع بان تركيز ايون الهيدروكسيل للمحلول سوف يزداد كلما ذاب الراسب وان تركيز ايون الهيدرونيوم سوف يقل. ويبدو من المحتمل في المعادلة 18-5 بأن $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg 2[\text{Pb}^{2+}]$ والكمية السابقة يمكن ان تهمل بدون خطأ كبير. الفرضية الثانية ربما ان التوازن المتضمن تكوين H_2CO_3 (المعادلة 11-5) هو غير مهم نسبياً بالمقارنة مع الناتج HCO_3^- (المعادلة 10-5) لذلك فان تركيز H_2CO_3 قليل اكثر من تركيز HCO_3^- . ان هذه الفرضية تظهر معقولة كما هي القيمة الى K_w/K_1 هي فقط $1/10000$ من K_w/K_2 (انظر المعادلات 14-5 و 15-5).

واذا كان حقاً بأن $[\text{H}_3\text{O}^+]$ اصغر من اي مصطلح في المعادلة 18-5 ولذلك يمكن اهماله، واذا

$$[\text{HCO}_3^-] \gg [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

تبسط المعادلة 17-5 الى

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] \quad (19-5)$$

وتصبح المعادلة 18-5

$$2[\text{Pb}^{2+}] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] \quad (20-5)$$

والاكثر من ذلك فليس هناك حاجة للمعادلتين 15-5، 16-5، عليه فسوف نقلل عدد

المعادلات والمجاهيل الى اربعة فاذا ضربنا المعادلة 19-5 بواسطة 2 وتطرح هذه من المعادلة 20-5 نحصل على

$$0 = [\text{OH}^-] - [\text{HCO}_3^-]$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-] \quad (21-5)$$

وبالتعويض [HCO₃⁻] بدلاً من [OH⁻] في المعادلة 14-5 نحصل

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_w}{K_2}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_2} [\text{CO}_3^{2-}]}$$

يسمح هذا التعبير من ازالة [HCO₃⁻] في المعادلة 19-5

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + \sqrt{\frac{K_w}{K_2} [\text{CO}_3^{2-}]} \quad (22-5)$$

ومن المعادلة 13-5 لدينا

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

وبالتعويض عن [CO₃²⁻] من المعادلة 22-5 نحصل

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[\text{Pb}^{2+}]} + \sqrt{\frac{K_w K_{sp}}{K_2 [\text{Pb}^{2+}]}}$$

انه من المناسب ان نضرب بواسطة [pb²⁺] من خلال اعادة تنظيم المصطلحات .

$$[\text{Pb}^{2+}]^2 - \sqrt{\frac{K_w}{K_2} K_{sp} [\text{Pb}^{2+}]} - K_{sp} = 0$$

والتعويض، ويعد ان تجهز القيم العددية للثوابت، نحصل على

$$[\text{Pb}^{2+}]^2 - 2.65 \times 10^{-9} [\text{Pb}^{2+}]^{1/2} - 3.3 \times 10^{-14} = 0$$

يمكن حل المعادلة بواسطة التقريب النظامي . فلو، على سبيل المثال، جعلنا [pb²⁺]

= 0، فان قيمة الطرف الايسر من المعادلة يكون - 3.3 × 10⁻¹⁴ . ومن جهة اخرى فعندما

يكون [pb²⁺] = 1 × 10⁻⁵، فان المعادلة تعطي قيمة 9 × 10⁻¹¹ . اي ان

$$(1 \times 10^{-5})^2 - (2.65 \times 10^{-9})(1 \times 10^{-5})^{1/2} - (3.3 \times 10^{-14}) = 9 \times 10^{-11}$$

وبالتعويض عن [pb²⁺] = 1 × 10⁻⁶ نحصل

$$(1 \times 10^{-6})^2 - (2.65 \times 10^{-9})(1 \times 10^{-6})^{1/2} - (3.3 \times 10^{-14}) = -2 \times 10^{-12}$$

ونلاحظ ان $[Pb^{2+}]$ يجب ان يكون بين 1×10^{-6} و 1×10^{-5} . ان القيمة التجريبية الى $[Pb^{2+}] = 5 \times 10^{-6}$. تعطي 1,9. ان الاشارة الموجبة هنا تبين ان القيمة المفروضة عالية جداً. وتبين التقريبات الاخرى

$$[Pb^{2+}] = 1.9 \times 10^{-6}$$

$$\text{solubility of } PbCO_3 = 1.9 \times 10^{-6} \text{ fw/liter}$$

ولفحص الفرضيتين اللتين تم افتراضهما، يجب حساب التراكيز لمعظم الايونات الاخرى في المحلول. فيمكن حساب $[CO_3^{2-}]$ من المعادلة 5-13

$$[CO_3^{2-}] = \frac{3.3 \times 10^{-14}}{1.9 \times 10^{-6}} = 1.7 \times 10^{-8}$$

من المعادلة 5-19

$$[HCO_3^-] = 1.9 \times 10^{-6} - 1.7 \times 10^{-8} \\ \cong 1.9 \times 10^{-6}$$

من المعادلة 5-21

$$[OH^-] = [HCO_3^-] = 1.9 \times 10^{-6}$$

من المعادلة 5-15

$$\frac{[H_2CO_3][1.9 \times 10^{-6}]}{[1.9 \times 10^{-8}]} = 2.25 \times 10^{-8} \\ [H_2CO_3] = 2.2 \times 10^{-8}$$

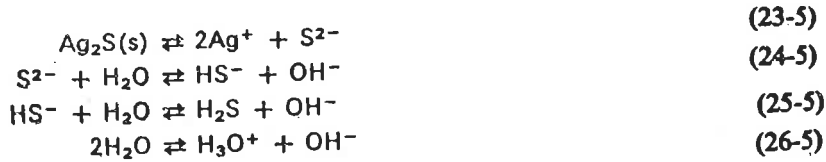
واخيراً من المعادلة 5-16

$$[H_3O^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.9 \times 10^{-6}} = 5.3 \times 10^{-9}$$

ونشاهد ان الفرضيات يجب ان لاتعطي اخطاءً كبيرة، $[H_2CO_3]$ تقريباً 1/90 من $[HCO_3^-]$ ، و $[H_3O^+]$ يكون من الواضح اصغر كثيراً من مجموع التركيزين لفصائل الكاربونات في المعادلة 5-18

واخيراً كان الفشل في الاخذ بنظر الاعتبار التفاعل القاعدي الى CO_3^{2-} الذي يعطي ذوبانية مقدارها 1.8×10^{-7} ، الذي يكون تقريباً عشر القيمة الناتجة من الطريقة الاكثر دقة.

مثال . احسب ذوبانية كبريتيد الفضة في الماء النقي . ان لتوازنات المتضمنة هي :



يمكن التعبير عن الذوبانية كما يلي:

$$\text{solubility} = \frac{1}{2}[\text{Ag}^+] = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]$$

ان تعابير ثابت التوازن هي

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}] = 6 \times 10^{-50} \quad (27-5)$$

$$\frac{[\text{HS}^-][\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{K_w}{K_2} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.2 \times 10^{-15}} = 8.3 \quad (28-5)$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{OH}^-]}{[\text{HS}^-]} = \frac{K_w}{K_1} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5.7 \times 10^{-8}} = 1.8 \times 10^{-7} \quad (29-5)$$

تكون تعابير للشحنة والكتلة كما يلي

$$\frac{1}{2}[\text{Ag}^+] = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] \quad (30-5)$$

$$[\text{Ag}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{OH}^-] \quad (31-5)$$

يكون حاصل الاذابة الى Ag_2S صغيراً جداً، ويبدو من المحتمل بان تغييراً قليلاً في تركيز ايون الهيدروكسيل للمحلول يمكن ان يظهر كلما ذاب الراسب. لذلك، دعنا نفترض بانه عند التوازن

$$[\text{OH}^-] \cong [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-7}$$

ان هذه الفرضية سوف تصحح، اخذين بنظر الاعتبار

$$[\text{Ag}^+] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{and} \quad (2[\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-]) \ll [\text{OH}^-]$$

في المعادلة 31-5

بتعويض 1.0×10^{-7} الى $[\text{OH}^-]$ في المعادلات 28-5 و 29-5 نحصل

$$\frac{[\text{HS}^-]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.2 \times 10^{-15} \times 10^{-7}} = 8.3 \times 10^7$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5.7 \times 10^{-8} \times 10^{-7}} = 1.8$$

فعمدا تعرض هذه العلاقات بالمعادلة 30-5 نحصل على

$$\frac{1}{2}[Ag^+] = [S^{2-}] + 8.3 \times 10^7[S^{2-}] + 14.9 \times 10^7[S^{2-}]$$

$$[S^{2-}] = 2.16 \times 10^{-9}[Ag^+]$$

وتعويض هذه العلاقة في تعبير حاصل الأذابة نحصل

$$2.16 \times 10^{-9}[Ag^+]^3 = 6 \times 10^{-50}$$

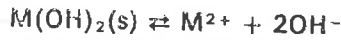
$$[Ag^+] = 3.0 \times 10^{-14}$$

$$\text{solubility} = \frac{1}{2}[Ag^+] = 1.5 \times 10^{-14} \text{ fw/liter}$$

يتضح بان الافتراض $[Ag^+]$ اصغر كثيراً من $[H_3O^+]$ هو ساري المفعول. فيمكن ان نحسب قيمة $(2[S^{2-}] + [HS^-])$ ونؤكد بأن هذا المجموع يكون اقل من $[OH^-]$. لذلك نستنتج ان الفرضيات التي افترضت هي معقولة وان الحل التقريبي الذي حصل عليه يكون مقنعاً.

ذوبانية هيدروكسيدات الفلزات في الماء

يؤخذ بنظر الاعتبار توازين في حالة تعيين ذوبانية هيدروكسيدات الفلزات. مثال ذلك بالنسبة لأيون فلز ثنائي التكافؤ M^{2+} تكون هذه التوازنات كما يلي:



يمكن اشتقاق ثلاثة معادلات جبرية لهذا النظام، تدعى

$$[M^{2+}][OH^-]^2 = K_{sp} \quad (32-5)$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w \quad (33-5)$$

ومن اعتبارات موازنة الشحنة

$$2[M^{2+}] + [H_3O^+] = [OH^-] \quad (34-5)$$

فاذا كان ذوبان الهيدروكسيل معقولاً، فسوف يكون تركيز ايون الهيدرونيوم

صغيراً، وتصبح المعادلة (34-5)

$$2[M^{2+}] \cong [OH^-]$$

وبتعويض هذا التعبير في (32-5) وإعادة الترتيب نحصل

$$[M^{2+}] = \left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{1/3} = \text{solubility النوبانية} \quad (35-5)$$

ومن جهة اخرى، فاذا كانت ذوبانية $M(OH)_2$ قليلة جداً، فتواجه الحالة التي يكون $2[M^{2+}]$ هو اقل كثيراً من $[H_3O^+]$. وتصبح المعادلة (34-5) كما يلي

$$[H_3O^+] \cong [OH^-] = 1.00 \times 10^{-7}$$

ومرة ثانية بالتعويض في المعادلة 32-5 وإعادة الترتيب نحصل

$$[M^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^2} = \frac{K_{sp}}{1.00 \times 10^{-14}} = \text{solubility النوبانية} \quad (36-5)$$

مثال . احسب ذوبانية $Fe(OH)_3$ في الماء وكفرضية، دعنا نفترض بأن تعبير توازن الشحنة يبسط الى

$$3[Fe^{3+}] + [H_3O^+] \cong 3[Fe^{3+}] = [OH^-]$$

وبالتعويض عن $[OH^-]$ في تعبير حاصل الاذابة نحصل .

$$[Fe^{3+}](3[Fe^{3+}])^3 = 4 \times 10^{-38}$$

$$[Fe^{3+}] = \left(\frac{4 \times 10^{-38}}{27}\right)^{1/4} = 2 \times 10^{-10} \quad \text{و}$$

$$\text{solubility} = 2 \times 10^{-10} \text{ fw/liter}$$

وعلى اي حال فلقد افترضنا النوبانية

$$[OH^-] \cong 3[Fe^{3+}] = 3 \times 2 \times 10^{-10} = 6 \times 10^{-10}$$

والتي تعني بأن :

$$[H_3O^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{6 \times 10^{-10}} = 1.7 \times 10^{-5}$$

ومن الواضح بأن تركيز $[H_3O^+]$ هو ليس اقل كثيراً من $3[Fe^{3+}]$ ، وفي الحقيقة تكون الحالة هي العكس . اي ان

$$3[Fe^{3+}] \ll [H_3O^+]$$

وان معادلة توازن الشحنة تحتزل الى

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1.00 \times 10^{-7}$$

وبالتعويض عن $[OH^-]$ في تعبير حاصل الاذابة نحصل

$$[Fe^{3+}] = \frac{4 \times 10^{-36}}{(1.00 \times 10^{-7})^3} = 4 \times 10^{-17}$$

$$\text{solubility} = 4 \times 10^{-17} \frac{\text{fw Fe(OH)}_3}{\text{liter}}$$

يكون الافتراض من ان تركيز $[Fe^{3+}] \gg [H_3O^+]$ ساري المفعول ولاحظ من ان الخطأ الكبير جداً في الحسابات الأولى هو بسبب استخدام الافتراض غير الصحيح.

جدول 2-5 الانحطاء النسبية المرافقة للحسابات المقربة للذوبانية الراسب $M(OH)_2$

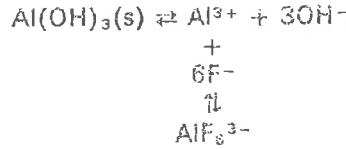
K_{sp} المفروضة	الذوبانية المحسوبة من الذوبانية المحسوبة بدون التقريبات		النسبة المئوية للخطأ باستخدام المعادلة 35-5	نسبة التربة للخطأ الذوبانية المحسوبة من استخدام المعادلة 36-5	
	المفروضة	بدون التقريبات		المعادلة 36-5	المعادلة 35-5
1.00×10^{-18}	6.3×10^{-7}	6.3×10^{-7}	0	1.00×10^{-4}	1.6×10^4
1.00×10^{-20}	1.24×10^{-7}	1.36×10^{-7}	9.7	1.00×10^{-8}	7.1×10^2
1.00×10^{-22}	8.4×10^{-8}	2.92×10^{-8}	2.5×10^2	1.00×10^{-8}	1.9×10^1
1.00×10^{-24}	1.00×10^{-10}	6.3×10^{-9}	6.2×10^3	1.00×10^{-10}	0.00
1.00×10^{-26}	1.00×10^{-12}	1.36×10^{-9}	1.4×10^6	1.00×10^{-12}	0.00

ومن المثال السابق من الواضح ان حسابات الذوبانية لهيدروكسيدات الفلزات تكون مشابهه للمركبات التي تحتوي على القاعدة المقابلة الضعيفة وبالمعقول فبالامكان تبسيطها وذلك بالاختبار الملائم لاحدى الفرضيتين. ومن المتوقع وجود مديات لحاصل الاذابة التي لا يمكن ان تكون اي من الفرضيتين نافذة المفعول لحل المعادلات 32-5 و 33-5 و 34-5 لثلاثة متغيرات. يبين الجدول 2-5 امتداد هذا المدى المطلوب للرواسب من نوع $M(OH)_2$.

تكوين الايون المعقد والذوبانية

ربما تتأثر ذوبانية الراسب لحد كبير بوجود بعض الفصائل التي تكون معقداً ذاتها مع الايون او الكاتيون للراسب نفسه. مثلا ان ترسيب الالمنيوم باستخدام القاعدة

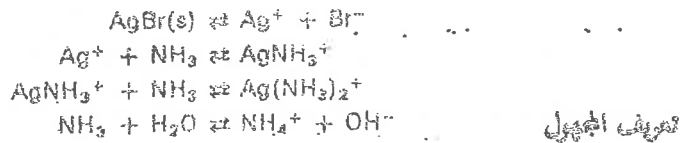
لا يمكن أن يكون كلياً عند وجود أيون الفلوريد، بالرغم من أن هيدروكسيد الألمنيوم له قابلية ذوبان واطئة جداً، حيث أن معقدات الفلوريد للألمنيوم (III) يكون معقدات مستقرة مما يمنع الإزالة الكمية للكاتيون من المحلول. ويمكن تمثيل التوازنات المذكورة كما يلي.



وعليه فإن أيونات الفلوريد تتنافس بنجاح مع أيونات الهيدروكسيل حول أيون الألمنيوم (III)، وكلما زاد تركيز أيون الفلوريد فسوف يزداد معه ذوبان الراسب ويتحول إلى أيونات الفلوروسوفينات.

المعالجة الكمية لتأثير تكوين المعقد على ذوبانية الراسب. يمكن حساب ذوبانية الراسب بوجود الكاشف المعقد بشرط أن ثابت التوازن لتفاعل تكوين المعقد يكون معلوماً. إن التقنيات المستخدمة هي مشابهة للتقنيات التي درست في المقطع السابق.

مثال. حدد ذوبانية AgBr في محلول يكون فيه تركيز NH_3 0.10 M.



$$\text{solubility of AgBr} = [\text{Br}^-]$$

$$= [\text{Ag}^+] + [\text{AgNH}_3^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

ثوابت التوازن

$$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = K_{sp} = 5.2 \times 10^{-13} \quad (37-5)$$

$$\frac{[\text{AgNH}_3^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} = K_1 = 2.0 \times 10^3 \quad (38-5)$$

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{AgNH}_3^+][\text{NH}_3]} = K_2 = 6.9 \times 10^3 \quad (39-5)$$

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K_b = 1.76 \times 10^{-6} \quad (40-5)$$

تعبير توازن الكتلة

$$[\text{Br}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{AgNH}_3^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \quad (41-5)$$

ولأن التركيز الابتدائي الى NH_3 هو 0.10 فيمكن كذلك ان نكتب

$$0.10 = [\text{NH}_3] + [\text{AgNH}_3^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] + [\text{NH}_4^+] \quad (42-5)$$

والأبعد من ذلك، فان تفاعل NH_3 مع الماء يعطي ايون OH^- واحد لكل NH_4^+ وعليه

$$[\text{OH}^-] \cong [\text{NH}_4^+] \quad (43-5)$$

معادلة توازن الشحنة

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{Ag}^+] + [\text{AgNH}_3^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Br}^-] + [\text{OH}^-] \quad (44-5)^3$$

يوحي اختبار المعادلات الثانية هذه بأنه يوجد سبعة تعابير مستقلة، لأن المعادلة 44-5 هي مجموع المعادلتين 43-5 و 41-5. يوجد فقط سبعة مجاهيل، وعلى اي حال فيمكن حلها.

التقريبات

(أ) $[\text{NH}_4^+]$ هو اقل كثيراً من المصطلحات الأخرى في المعادلة 42-5. يبدو ان هذا الافتراض معقول بالنسبة الى القيمة العددية لثابت التفكك الى NH_3 (المعادلة 40-5)

(ب) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \gg [\text{AgNH}_3^+] و [\text{Ag}^+]$. يقترح اختبار الثوابت للمعادلتين 38-5 و 39-5 من ان هذه الفرضية هي معقولة ما عدا للمحاصيل المخففة الى NH_3

ان تطبيق هذه التقريبات ادى الى المعادلات البسيطة

$$[\text{Br}^-] \cong [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \quad (45-5)$$

$$[\text{NH}_3] \cong 0.10 - 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \quad (46-5)$$

(3) لقد أهمل H_3O^+ لان تركيزه بالتأكيد يكون عديم الهمية عند محلول تركيز 0.1 - $\text{F} - \text{NH}_3$

وعند تعويض المعادلة 45-5 في المعادلة 46-5 نحصل على

$$[\text{NH}_3] = 0.10 - 2[\text{Br}^-] \quad (47-5)$$

دعنا الآن نضرب المعادلة 38-5 بالمعادلة 39-5 لتعطي

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = K_1 K_2 = 1.38 \times 10^7 \quad (48-5)$$

وعندما تدخل المعادلتين 47-5 و 48-5 الى هذه المعادلة نحصل على

$$\frac{[\text{Br}^-]}{[\text{Ag}^+](0.1 - 2[\text{Br}^-])^2} = 1.38 \times 10^7$$

الآن عوض عن $[\text{Ag}^+]$ في هذه المعادلة بالكمية التي تكافئها من

المعادلة 37-5 فيكون لدينا

$$\frac{[\text{Br}^-]}{(5.2 \times 10^{-13}/[\text{Br}^-])(0.1 - 2[\text{Br}^-])^2} = 1.38 \times 10^7$$

او

$$\frac{[\text{Br}^-]^2}{(0.1 - 2[\text{Br}^-])^2} = 7.2 \times 10^{-6}$$

يمكن اعادة ترتيب هذا التعبير ليعطي معادلة من الدرجة الثانية

$$[\text{Br}^-]^2 + 2.88 \times 10^{-6}[\text{Br}^-] - 7.2 \times 10^{-8} = 0$$

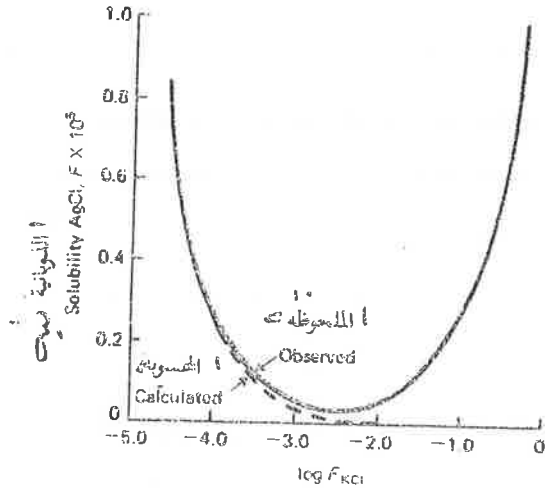
$$[\text{Br}^-] = 2.7 \times 10^{-4} \quad \text{وعليه}$$

$$\text{solubility} = \frac{2.7 \times 10^{-4} \text{ fw AgBr}}{\text{liter}}$$

النونية

سوف يبين اختبار هذه الفرضيات بأنها متساوية المفعول

تكوين المركب المعقد الحماوي على ايون مشترك للراسب. هناك العديد من الرواسب التي لها الميل على التفاعل مع احد مكوناتها من الايونات لتكوين معقدات ذاتية. فمثلا يكون كلوريد الفضة معقدات الكلوريد والتي يعتقد بأن تركيبها هو AgCl_2^- و AgCl_3^- وهكذا ان مثل هذه التفاعلات تسبب زيادة في الذوبانية عند التراكيز العالية للأيون المشترك. ان هذا التأثير يمكن توضيحه بواسطة الشكل 1-5



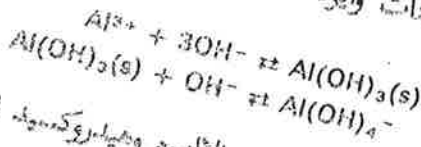
الشكل 1-5 ذوبانية كلوريد الفضة في محلول كلوريد البوتاسيوم. يحدد المنحنى المخطط من K_{sp} ، يمثل المنحنى الخطي القيم التجريبية الذي يحتمل عليه من

A. piakus and A.M. Timmermans Bull. Soc. Chim Beleges, 46, 46-73 (1937)

حيث ان الذوبانية المعينة عملياً لكلوريد الفضة قد رسمت على خط بياني مع لوغاريتم تركيز كلوريد البوتاسيوم في المحلول. فعندما تكون تراكيز الكلوريد اقل من $10^{-3} F$ فان الذائبية المحصل عليها عملياً لا تختلف بصورة كبيرة عن الذائبية المحسوبة عن طريق استخدام حاصل الاذابة لكلوريد الفضة.

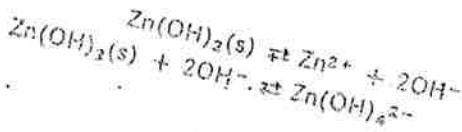
وعلى اية حال فاذا كانت تراكيز ايون الكلوريد عالية فان الذوبانية المحسوبة سوف تقترب من الصفر بينما ترتفع الذوبانية المقيسة عملياً بصورة سريعة، فعند تركيز مقداره $F = 0.3$ لكلوريد البوتاسيوم، فان ذوبانية كلوريد الفضة تشابه قيمة الذوبانية في الماء النقي، في حين تكون قيمتها تقريباً ثمانية اضعاف تلك القيمة في محلول تركيزه $F = 1$ كلوريد البوتاسيوم. فاذا توفرت معلومات كاملة اخذين بنظر الاعتبار مكونات المعقدات وثوابت تكوينهم فان من المحتمل اجراء وصفاً كمياً لهذه التأثيرات (انظر المسألة 19 من هذا الفصل).

هناك امثلة عديدة على زيادة الذوبانية في حالة وجود زيادات كبيرة من الايون المشترك. ومن الامثلة التي Fe^{3+} الكيمياء هي الهيدروكسيدات الامنيزية. تعامل مع القاعدة، ان هذه الهيدروكسيدات في حالة ذوبانية قليلة عندما الهيدروكسيد لكي يتكون ايون الالومينات وايون الكاربونات المعقد. ويمكن تمثيل حالة الالومنيوم بالتوازنات التالية



وكما هو مع كوريد الفضة فان ذائبية هيدروكسيد الالومنيوم وهيدروكسيد الكاربونات تزداد بزيادة تركيز الايون المشترك. انه من الممكن حساب تركيز ايون الهيدروكسيد المقابل لذاتي ذوبانية عندما تكون ثوابت التوازن للتفاعلات معلومة.

مثال. عند اي تركيز من ايون الهيدروكسيد $[OH^-]$ تكون عندما ذوبانية $Zn(OH)_2$ اذني ما يمكن؟ احسب تلك الذوبانية عند اذني تركيز لايون الهيدروكسيد.



التوازنات

دع S ان تكون الذوبانية المولالية الى $Zn(OH)_2$ ثم

$$S = [Zn^{2+}] + [Zn(OH)_4^{2-}]$$

(49-5)

ثوابت التوازن

$$K_{sp} = [Zn^{2+}][OH^-]^2 = 1.2 \times 10^{-17}$$

$$K_f = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[OH^-]^2} = 0.13$$

(50-5)

(51-5)

وتتويش المعادلتين 50-5 و 51-5 في المعادلة 49-5 نحصل

$$s = \frac{K_{sp}}{[\text{OH}^-]^2} + K_f[\text{OH}^-]^2 \quad (52-5)$$

يمكن الحصول على اقل ذوبانية وذلك من تفاضل المعادلة 52-5 وجعل المشتقة الى S

$$\frac{ds}{d[\text{OH}^-]} = -\frac{2K_{sp}}{[\text{OH}^-]^3} + 2K_f[\text{OH}^-] \quad \text{بالنسبة الى } [\text{OH}^-] \text{ تساوي صفر. فعليه}$$

$$\text{When } ds/d[\text{OH}^-] = 0.$$

$$\frac{2K_{sp}}{[\text{OH}^-]^3} = 2K_f[\text{OH}^-]$$

او

$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{2K_{sp}}{2K_f}\right)^{1/4} = \left(\frac{1.2 \times 10^{-17}}{0.13}\right)^{1/4} \\ = 9.8 \times 10^{-5}$$

نحصل على اقل ذوبانية وذلك بتعويض تركيز ايون الهيدروكسيل المحسوب في المعادلة

. 52-5

$$\text{minimum } s = \frac{1.2 \times 10^{-17}}{(9.8 \times 10^{-5})^2} + 0.13(9.8 \times 10^{-5})^2 \\ = \frac{2.5 \times 10^{-9} \text{ fw Zn(OH)}_2}{\text{liter}}$$

فصل الايونات بطريقة السيطرة على تركيز الكاشف المرسب

عندما تتفاعل ايونين مع أيوناً ثالثاً لتكون راسب ذات ذوبانية مختلفة، فان الفصائل التي تكون اقل ذوباناً سوف ترسب عند تركيز واطيء للكاشف. وإذا كان هناك اختلاف كبير في الذوبانية بين الفصائل فربما يمكن الحصول على ازالة كمية للأيون الاول من المحلول بدون ترسب الايون الثاني. ان مثل هذا الفصل يتطلب المعرفة المسبقة والسيطرة الدقيقة لتركيز الكاشف المرسب. وان عدد من طرق الفصل التحليلية المهمة التي تستخدم ايون الكبريتيد، وايون الهيدروكسيل، والكواشف العضوية تعتمد على هذه الطريقة.

حساب امكانية الفصل. هناك تطبيقات مهمة لحسابات حاصل الاذابة والتي تتضمن التعين العملي (determining the feasibility) والشروط المثلى

لعملية الفصل التي تعتمد على السيطرة على تركيز الكاشف. ان المسألة التالية توضح مثل هذه التطبيقات.

مثال. هل من المحتمل نظرياً فصل Fe^{3+} و Mg^{2+} كيميائياً الواحد عن الآخر بواسطة الاختلاف الترسيبي مع OH^- من محلول يكون فيه تركيز كل كاتيون $F-0.10$ ؟ فإذا كانت عملية الفصل محتملة، فما هو مدى تركيز OH^- الذي يستخدم؟ مع العلم ان ثوابت حاصل الاذابة لهذين الهيدروكسيدات هما

$$[Fe^{3+}][OH^-]^3 = 4 \times 10^{-38}$$

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = 1.8 \times 10^{-11}$$

ان حاصل الاذابة K_{sp} الى $Fe(OH)_3$ هي اقل بكثير من حاصل الاذابة الى $Mg(OH)_2$ وهذا يؤدي الى الاقتراح بأن $Fe(OH)_3$ سوف يترسب عند تركيز اوطأ من OH^- .

ويمكننا الاجابة على الاسئلة المصطنعة في المسألة بواسطة (1) حساب تركيز ايون OH^- اللازم للترسيب الكمي الى Fe^{3+} من المحلول وبواسطة (2) تعيين تركيز ايون OH^- الذي يبدأ عنده $Mg(OH)_2$ بالترسيب. فإذا كانت (1) اقل من (2) فيكون الفصل عملياً وان مدى تركيز OH^- الذي يجب استخدامه سوف تعرف بواسطة القيم التي حصل عليها الى (1) و (2). لكي نعين (1) يجب ان نقرر اولاً ماهي الصورة التي يمكن بواسطتها ازالة Fe^{3+} كيميائياً من المحلول. وبدون اي شرط فان الحديد (III) يمكن ان يترسب. ولذلك يجب ان نضع حداً الذي نتخته يمكن اهمال اي وجود لايون الحديد لجميع الاغراض العملية. وعندما يقل تركيز الحديد الى $10^{-6} M$ فان $1/100,000$ فقط من الكمية الاصلية الى Fe^{3+} سوف تبقى في المحلول، ولجميع الاغراض فان ازالة جميع الحديد (III). ماعدا $1/100,000$ من هذا الايون يعتبر فصلاً كيميائياً. ويمكن حساب تركيز OH^- عند التوازن مع $1 \times 10^{-6} M$ ، Fe^{3+} وذلك بالتعويض المباشر بتعبير حاصل الاذابة

$$(1.0 \times 10^{-6})[OH^-]^3 = 4 \times 10^{-38}$$

$$[OH^-] = 3.4 \times 10^{-11}$$

وعليه فاذا حافظنا على تركيز OH^- عند 3.4×10^{-11} مول/لتر، فان تركيز Fe^{3+} سوف ينخفض الى 1.0×10^{-6} مول / لتر. انه لمن المرغوب فيه ان نلاحظ بان الترسيب الكمي الى $Fe(OH)_3$ يمكن الحصول عليه في محلول حامضي.

ويجب ان ندرس الان السؤال (2) الذي ينص على، ماهو التركيز الاعلى الى OH^-

الذي يمكن ان يتوفر في المحلول بدون ان يسبب تكوين $Mg(OH)_2$ ؟ لا يحدث الترسيب حتى يتعدى تركيز Mg^{2+} مضروباً بتركيز OH^- مرفوعاً للقوة الثانية، حاصل الأذابة 10^{-11} .1.3. ويتعويض 0.1 (التركيز المولاري لمحلول Mg^{2+}) بتعبير حاصل الأذابة فتتمكن من حساب التركيز الأعلى الى OH^- الذي يمكن استخدامه بدون تكوين $Mg(OH)_2$.

$$0.10[OH^-]^2 = 1.8 \times 10^{-11}$$

$$[OH^-] = 1.3 \times 10^{-6}$$

ف عندما يتعدى تركيز OH^- هذا المستوى، فإن المحلول يصبح في حالة فوق الاشباع بالنسبة الى $Mg(OH)_2$ ، ويمكن ان يبدأ بالترسيب .

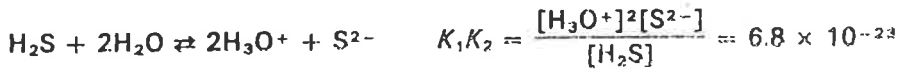
نستنتج من هذه الحسابات بأن فصلاً كيميائياً الى $Fe(OH)_3$ يمكن ان نتوقفه اذا كان تركيز OH^- اكبر من 3.4×10^{-11} مول / لتر، وان $Mg(OH)_2$ لا يمكن ان يترسب حتى الوصول الى تركيز مقداره 1.3×10^{-5} مول / لتر. لذلك فإنه من المؤكد فصل Fe^{3+} عن Mg^{2+} وذلك بالحفاظ على تركيز OH^- بين هذه المستويات .

فصل الكبريتيدات . هناك العديد من الطرق المهمة لفصل الايونات الفلزية تتمضي المسيطرة على تركيز الايون المرسب وذلك بواسطة تنظيم تركيز ايون الهيدروجين للمحلول. ان مثل هذه الطرق تكون علي وجه الخصوص جذابة بسبب السهولة النسبية التي عندها يحافظ على تركيز ايون الهيدروجين عند قيمة معينة حتى تغيرها وذلك بواسطة استخدام المحلول المنظم الملائم⁴. وربما فإن من افضل هذه الطرق المعروفة من تلك الطريقة التي تستخدم كبريتيد الهيدروجين ككاشف مرسب. وان كبريتيد الهيدروجين هو حمض ضعيف ويتفكك كما يلي



⁴ ان تحضير وخواص المالحات المنظمة سوف يتم دراستها في الفصل 9. الخاصية المهمة للمحلول المنظم هو المحافظة على تركيز يكون تقريباً ثابتاً لأيون الهيدروجين وعند مستوى معين .

ويمكن دمج هاتين المعادلتين لنحصل على تعبير كلي لحاصل التملك
لكبريتيد الهيدروجين الى ايون الكبريتيد .



حيث ان الثابت لهذا التفاعل هو حاصلية K_1 و K_2
عند فصل الكبريتيدات، فمن الاعتيادي ان تعطى المحاليل مشبعة وذلك بواسطة
امرار غاز كبريتيد الهيدروجين . خلال المحاليل حتى اكتمال الترسيب . وعليه فان
التركيز الفورمالي للكاشف يكون ثابتاً اساسياً خلال عملية الترسيب . وبما انه
سامض ضعيف جداً فان التركيز المولاري لكبريتيد الهيدروجين يساوي تقريباً الى
ذوائتيه في الماء والتي تساوي حوالي 0.1 F . فالأغراض العملية يمكن افتراض اي
ترسيب على هيئة كبريتيد بأن .

$$[\text{H}_2\text{S}] \cong 0.10 \text{ mole/liter}$$

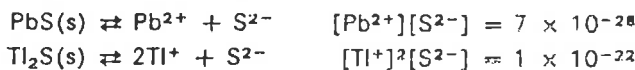
وعند تعويض هذه القيمة في تعبير ثابت التملك، نحصل على :

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{0.10} = 6.8 \times 10^{-23}$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

وعليه فان التركيز المولاري لأيون الكبريتيد يختلف عكسياً مع تركيز ايون
الهيدرونيوم مرفوع للقوة الثانية الموجود في المحلول . ان هذه العلاقة مهمة جداً
لحساب الشروط الملائمة لفصل الكاتيونات بواسطة ترسيب الكبريتيد .

مثال . أوجد الشروط التي يمكن عندها فصل Pb^{2+} ، TI^+ كيمياً بواسطة الترسيب باستخدام
 H_2S من محلول يكون فيه تركيز كل ايون 0.1 F . ان ثوابت التوازن لهذين التفاعلين المهمين هما



ان pbs سوف يترسب عند تركيز واطىء من S^{2-} بدلاً من Ti_2S بافتراض مرة ثانية بأن تقليل تركيز Pb^{2+} الى 10^{-6}M او اقل من ذلك فانه يكون ازالة كمية وتعويض هذه القيمة في تعبير حاصل الأذابة فيمكننا حساب تركيز ايون الكبريتيد اللازم.

$$10^{-6}[\text{S}^{2-}] = 7 \times 10^{-28}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 7 \times 10^{-22}$$

ان هذه القيمة يجب ان تقارن مع تركيز S^{2-} الذي نحتاجه للبدأ بترسيب Ti_2S من

محلول F-0.1.

$$(0.1)^2[\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-22}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-20}$$

وعليه للحصول على عملية الفصل فإن تركيز S^{2-} يجب ان يبقى بين 7×10^{-22} و 1×10^{-20} مول / لتر. والأآن يجب ان نحسب تراكيز H_3O^+ اللازمة التي تجعل تركيز S^{2-} ضمن هذه الحدود. وبأستخدام العلاقة المشتقة سابقاً

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

وتعويض القيمتين المحددتين الى تركيز S^{2-} نحصل على

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{7 \times 10^{-22}} = 0.97 \times 10^{-2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.098 \cong 0.1$$

و

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{1 \times 10^{-20}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.026 \cong 0.03$$

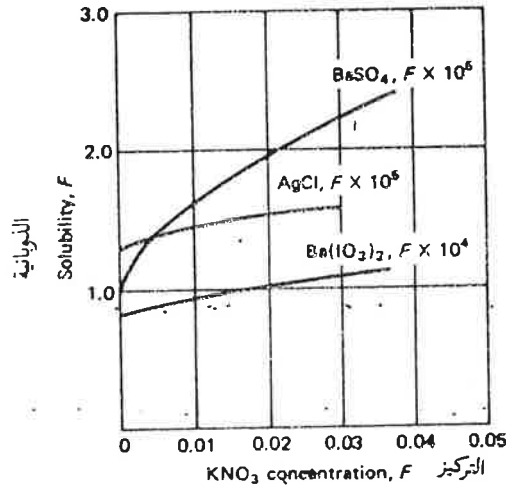
وبواسطة المحافظة على تركيز H_3O^+ بين 0.03 و 0.1 M فيجب ان يكون من الناحية النظرية بالامكان فصل PbS بدون ترسيب Ti_2S ومن جهة اخرى فمن وجهة النظر العملية فإنه من المشكوك فيه بان يتم السيطرة على الحامضية سيطرة تامة لحد تجعل عملية الفصل مقنعة.

تأثير تركيز الالكتروليت على الذوبانية

لقد وجد عملياً بان ذوبانية الرواسب تكون عموماً أكثر في محلول الالكتروليت منها في الماء ويشترط بالطبع بان لايجتوي الالكتروليت على الايونات المشتركة مع الراسب. ان النتائج المرسومة في الشكل 2-5 توضح قيمة هذا التأثير لثلاثة رواسب وتلاحظ

الزيادة المضاعفة في ذوبانية كبريتات الباريوم. عندما يزداد تركيز نترات البوتاسيوم للمذيب من الصفر الى $F = 0.02$. ان نفس التغير في تركيز الالكتروليت يؤدي الى زيادة الذوبانية لأبيدات الباريوم بواسطة معامل مقداره 1.25 ولكلوريد الفضة بواسطة معامل مقداره 1.20.

ان تأثير الالكتروليت يكمن في الجذب الكهربائي بين الايونات الغريبة والايونات ذات الشحنة المعاكسة في الراسب. ان مثل هذه التجاذبات تسبب انحراف في موقع توازن الذوبانية. وانه لمن المهم ان ندرك بأن هذا التأثير هو ليس خاصاً لتوازنات الذوبانية ولكن يلاحظ ايضاً مع الانواع الاخرى. مثال ذلك النتائج في الجدول 3-5 تبين بأن درجة التفكك لحمض الخليك تزداد بمقدار واضح بوجود كلوريد الصوديوم.



شكل 2-5 تأثير تركيز الالكتروليت على ذوبانية بعض الاملاح

ولقد تم الحصول على ثوابت التفكك العملية وذلك بواسطة قياس التراكيز عند التوازن لايونات الهيدرونيوم والخلات في المحاليل الحاوية على تراكيز الملح المذكور. ومرة ثانية فان الانحراف الواضح في التوازن يمكن ان يعزى الى قابلية ايونات الالكتروليت على جذب ايونات الهيدرونيوم والخلات الحاملة للشحنة.

جدول 3-5 ثابت التفكك لأملاح الخلية في محاليل كلوريد الصوديوم عند 25 م°

تركيز NaCl, F	الظاهرة K'
0.00	1.75×10^{-5}
0.02	2.29×10^{-5}
0.11	2.85×10^{-5}
0.51	3.31×10^{-5}
1.01	3.16×10^{-5}

* From H. S. Harned and C. F. Hickey, *J. Amer. Chem. Soc.* 59, 1289 (1937). With permission of the American Chemical Society.

من هذه النتائج يجب الاستنتاج بان قانون التوازن هو قانون محدد ومعنى اخر يطبق بصورة دقيقة فقط على المحاليل المخففة جداً وعندما يكون تركيز الالكتروليت ذا اهمية لاتذكر (وهذا معناه يطبق على المحاليل المثالية فقط انظر ص 47). ويجب علينا الآن ان ندرس شكلا اخر للقانون الذي ينطبق على المحاليل غير المثالية.

بعض الملاحظات التجريبية. ان الدراسات الواسعة التي تتعلق بتأثير تركيز الالكتروليت على التوازن الكيميائي ادت لعدد من الملاحظات المهمة. الاولى هو ان قيمة التأثير تعتمد بصورة رئيسية على شحنات الفصائل المساهمة في التوازن. فعندما تكون الجزيئات كلها متعادلة فان التغير في ثابت التوازن يكون ضعيفا جداً. ومن جهة اخرى يصبح التأثير اكبر كلما تزداد الشحنات الموجودة على المواد المتفاعلة او النواتج. وعليه فمثال ذلك التوازنين التاليين.



ان التوازن الثاني ينحرف باتجاه اليمين اكثر من التوازن الاول وذلك عند وجود كمية معقولة من نترات البوتاسيوم في المحلول (انظر الى الشكل 2-5). ان الملاحظة العامة الثانية هو ان التأثيرات من بين مديات لتراكيز الالكتروليت لايعتمد بصورة اساسية على نوعية الالكتروليت ويعتمد فقط على وسيط التركيز للمحلول، يدعى بالقوة الايونية (ionic Strength). ان هذه الكمية يمكن ان تعرف بواسطة

$$\text{ionic strength} = \mu = \frac{1}{2}(m_1Z_1^2 + m_2Z_2^2 + m_3Z_3^2 + \dots) \quad (53-5)$$

بحيث ان m_1, m_2, \dots تمثل التراكيز المولارية للأيونات المختلفة في المحلول و Z_1, Z_2, Z_3, \dots هي شحناتها على التوالي .

مثال . ماهي القوة الأيونية لمحلول KNO_3 ذو تركيز $F=0.1$ وكذلك لمحلول Na_2SO_4 ذو تركيز $F=0.1$.

بالنسبة لمحلول KNO_3 ، m_{K^+} و $m_{NO_3^-}$ هي 0.1

$$\mu = \frac{1}{2}(0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2) = 0.1 \quad \text{وأن}$$

وبالنسبة إلى محلول Na_2SO_4 ، $m_{Na^+} = 0.2$ و $m_{SO_4^{2-}} = 0.1$

لذلك فإن

$$\mu = \frac{1}{2}(0.2 \times 1^2 + 0.1 \times 2^2) = 0.3$$

مثال . ماهي القوة الأيونية لمحلول الذي يحتوي على $F=0.05$ إلى KNO_3 و $F=0.1$ إلى Na_2SO_4

$$\mu = \frac{1}{2}(0.05 \times 1^2 + 0.05 \times 1^2 + 0.2 \times 1^2 + 0.1 \times 2^2) = 0.35$$

من هذه الأمثلة فإنه من الواضح بأن القوة الأيونية لمحلول الكتروليت قوي يتكون من أيونات أحادية الشحنة هو مماثل إلى التركيز الفورمالي للملح . وعلى أي حال فإذا كانت الفصائل تحمل شحنات متعددة . فإن القوة الأيونية تكون أكبر من التركيز الفورمالي .

بالنسبة للمحاليل التي تكون الفقرة الأيونية لها 0.1 أو أقل ، فلقد وجد بان تأثير الألكتروليت لا يعتمد على نوع الأيونات ويعتمد فقط على القوة الأيونية . فعليه فإن درجة التفكك لمعظم الخليك هي نفسها في حالة وجود كلوريد الصوديوم أو نترات البوتاسيوم ، أو أيوديد الباريوم ويشترط ان تكون تراكيز هذه الفصائل مرتبة بحيث تبقى القوة الأيونية ثابتة . ومن الجدير ملاحظته بان هذه الاستقلالية بالنسبة إلى فصائل الكتروليت تختفي عندما تكون قيم القوة الأيونية عالية .

الفعالية ومعاملات الفعالية . ولكي نصف تأثير القوة الأيونية على التوازنات

بمصطلحات كميّة، فإنّ المحلّين الكيميائيين يستخدمون وسيط التركيز والذي يدعى بالفعالية، والذي يعرف كما يلي

$$a_A = [A]f_A \quad (54-5)$$

حيث ان a_A هي فعالية الفصائل A، $[A]$ هي التركيز المولاري، و f_A هي كمية عديمة الابعاد تدعى بمعامل الفعالية (activity Coefficient). ان معامل الفعالية (والفعالية) الى A تختلف مع القوة الايونية مثل استخدام a_A بدلا من $[A]$ في تعبير ثابت التوازن يحرر القيمة العددية للثابت من الاعتماد على القوة الايونية وللتوضيح، فبالنسبة الى تفكك حامض الخليك، يمكن كتابة

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{OAc^-}}{a_{HOAc}} = \frac{[H_3O^+][OAc^-]}{[HOAc]} \times \frac{f_{H_3O^+} \cdot f_{OAc^-}}{f_{HOAc}}$$

حيث ان f_{HOAc} ، f_{OAc^-} ، $f_{H_3O^+}$ ، تتغير مع القوة الايونية لكي تحافظ على K_a ثابتة عددياً عند مديات واسعة للقوة الايونية (بالمقابل الى ظهور K_a المبيّنة في الجدول 3-5).

خصائص او مميزات معاملات الفعالية. ان معاملات الفعالية لها المميزات او

الخصائص التالية:

1 — ان معامل الفعالية للفصائل يمكن ان يعتبر كمقياس الى التأثير حيث ان هذه الفصائل تؤثر على التوازن التي تكون مشاركة فيه. ففي المحاليل المخففة جداً التي تكون فيها القوة الايونية اقل ما يمكن، فان هذا التأثير يصبح ثابتاً، وان معامل الفعالية يكتسب قيمة مقدارها واحد. وتحت مثل هذه الظروف يتساوى فيها الفعالية والتراكيز المولارية.

وعلى اية حال فكلما ازدادت القوة الايونية فان الايون يفقد بعضاً من تأثيراته ويقل معامل فعاليته. ومن الممكن تلخيص هذا السلوك بمصطلحات المعادلة 54-5. فعند قوة ايونيه معتدلة $f_A > 1$ ، وعلى اي حال فكلما اقترب تخفيف المحلول من المالاتهاية فان $f_A \rightarrow 1$ وعليه فان $a_A \rightarrow [A]$.

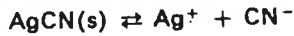
وعند قوة أيونية عالية فإن معاملات الفعالية لبعض الفصائل تزداد وربما تصبح أكبر من واحد. إن تفسير سلوك المحاليل في هذه المنطقة يعد أمراً صعباً، وسوف نحصر معظم النقاش على المناطق التي تكون فيها القوة الأيونية واطئة أو معتدلة (ذلك عندما تكون $0.1 < \mu r < 1$).
يبين الشكل 3-5 التباين لمعاملات الفعالية النموذجية كدالة للقوة الأيونية.

2 — في المحاليل التي لا تكون ذات تركيز عالي جداً، فإن معامل الفعالية لبعض الفصائل لا تعتمد على الطبيعة النوعية للالكتروليت وتعتمد فقط على القوة الأيونية.

3 — المحلول معلوم القوة الأيونية، فإن معامل الفعالية للأيون يتعد بعيداً عن الواحد كلما ازدادت الشحنة المجهولة من قبل الفصائل. إن هذا التأثير هو مبين في الشكل 3-5. إن معامل الفعالية لجزيئه لا تحمل شحنة هو تقريباً واحد بغض النظر عن القوة الأيونية.

4 — إن الأيونات التي لها نفس الشحنة، فإن معاملات الفعالية لها تكون متساوية تقريباً عند أي قوة أيونية معلومة. وإن التباينات الموجودة يمكن عزائها إلى تأثير القطر للأيونات المائية.

5 — إن معاملات الفعالية للأيون تصف سلوكه المؤثر في جميع التوازنات المشارك فيها. مثال ذلك، عند قوة أيونية معلومة فإن معامل الفعالية الأحادي لأيون السيانيد يصف تأثير الفصائل على أي من التوازنات التالية:

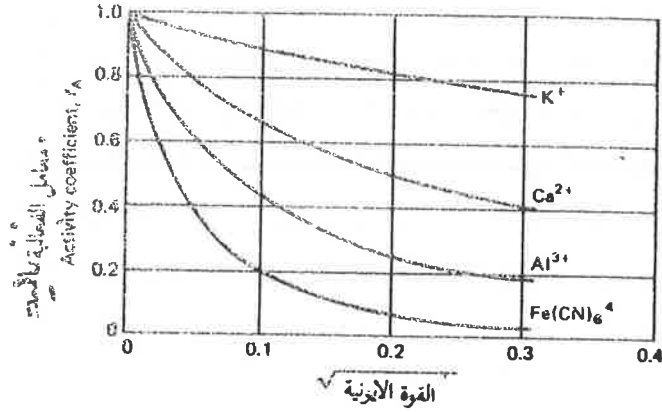


حساب معاملات الفعالية. في سنة 1923 اشتق كل من ديبي وميكل التعبير النظري التالي، الذي يمكن فيه حساب معاملات الفعالية للأيونات⁵.

$$-\log f_A = \frac{0.5085 Z_A^2 \sqrt{\mu}}{1 + 0.3281 \sigma_A \sqrt{\mu}} \quad (55-5)$$

حيث أن

⁵ p. Debye and E - Huckel, physik. Z., 24, 185 (1923)



الشكل 3-5 تأثير القوة الأيونية على معاملات الفعالية

$$f_A = \text{معامل الفعالية الى الفصائل } A$$

$$Z_A = \text{الشحنة الموجودة على الفصائل } A$$

$$M = \text{القوة الأيونية للمحلول}$$

$$a_A = \text{القطر المؤثر للأيون المائي بوحدة الانكستروم (Å)}^{\circ}$$

$$(\text{الانكستروم} = 10^{-8} \text{ سم})$$

ان الثوابت 0.5085 و 0.3281 تنطبق على المحاليل عند 25 °م، اما القيم الأخرى فيجب ان تستخدم عند درجات حرارة مختلفة.

ولسوء الحظ فقد توجد لادقة فيما يتعلق بقيمة a_A في المعادلة 5-5 ان قيمة a_A تظهر تقريباً $3A^{\circ}$ ولعظم الأيونات الأحادية الشحنة ولذلك فلهذه الفصائل فان المقام لمعادله ديبى — هيكل يقل تقريباً الى $(1 + \sqrt{I})$. اما للأيونات ذات الشحنات العالية فإن a_A ربما تصبح بأكبر $10A^{\circ}$ ومن الملاحظ فان المصطلح الثاني للمقام يصبح قليلاً بالنسبة الى الأول عندما تكون القوة الأيونية اقل من 0.01، وتحت مثل هذه الظروف فإن اللادقة في a_A تكون ذات أهمية قليلة عند حساب معاملات الفعالية.

جدول 4-5 معامل الفعالية للأيونات عند 25 °م *

Ion	σ_A القطر الفعال A	معامل الفعالية عند القوة الأيونية الميئة				
		0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
H ₃ O ⁺	9	0.967	0.933	0.914	0.86	0.83
Li ⁺ , C ₆ H ₅ COO ⁻	6	0.965	0.929	0.907	0.84	0.80
Na ⁺ , IO ₃ ⁻ , HSO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , OAc ⁻	4-4.5	0.964	0.928	0.902	0.82	0.78
OH ⁻ , F ⁻ , SCN ⁻ , HS ⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , IO ₄ ⁻ , MnO ₄ ⁻	3.5	0.964	0.926	0.900	0.81	0.76
K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , HCOO ⁻	3	0.964	0.925	0.899	0.80	0.76
Rb ⁺ , Cs ⁺ , Tl ⁺ , Ag ⁺ , NH ₄ ⁺	2.5	0.964	0.924	0.898	0.80	0.75
Mg ²⁺ , Be ²⁺	8	0.872	0.755	0.69	0.52	0.45
Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Phthalate ²⁻	6	0.870	0.749	0.675	0.48	0.40
Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻	5	0.868	0.744	0.67	0.46	0.38
Pb ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻	4.8	0.868	0.742	0.665	0.46	0.37
Hg ₂ ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻	4.0	0.867	0.740	0.660	0.44	0.36
Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , La ³⁺ , Ce ³⁺	9	0.738	0.64	0.44	0.24	0.16
PO ₄ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻	4	0.725	0.50	0.40	0.16	0.095
Th ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Ce ⁴⁺ , Sn ⁴⁺	11	0.588	0.35	0.255	0.10	0.065
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	5	0.57	0.31	0.20	0.048	0.021

* From J. Kielland, *J. Amer. Chem. Soc.*, US, 1975 (1937). Reproduced with permission.

لقد استطاع كييلاند⁶ (Kielland) حساب قيم σ_A لأيونات عديدة من نتائج عملية مختلفة. ان « افضل القيم » « best values » للأقطار المؤثرة هي مبينة في الجدول 4-5 وكذلك مثل معاملات الفعالية المحسوبة من المعادلة 5-5 باستخدام هذه القيم الى حجم الوسيط.

ان التحقق العملي لمعاملات الفعالية الانفرادية مثل التي مبينة في الجدول 4-5 تكون لسوء الحظ مستحيلة، وان جميع الطرق العملية تعطي فقط متوسط معامل الفعالية لأيونات ذات الشحنة الموجبة او السالبة في المحلول⁷. وعلى اية حال

⁶ J. Kielland, *J. Amer. chem. Soc.*, 59, 1975 (1937).

⁷ يعرف وسط الفعالية للاكتروليت f_{\pm} كما يلي :

$$f_{\pm} = (f_{\pm m} \cdot f_{\pm n})^{1/(m+n)}$$

يمكن قياس وسط معامل الفعالية بأحد الطرق المتعددة ولكن من المستحيل عملياً ان يمثل هذا المصطلح الى

فيجب ان يشار بأن متوسط معاملات الفعالية المحسوبة من النتائج في الجدول 4-5 تتفق تماماً مع القيم العملية. ان علاقة ديبي - هيكل تتفق عموماً بصورة جيدة مع التجربة لحد 0.01 وعلى اية حال فيعد هذه القيمة فان المعادلة تفشل ويجب استخدام معاملات الفعالية المحددة عملياً.

حسابات الذوبانية بأستخدام معاملات الفعالية. ان استخدام الفعاليات بدلاً من التراكيز المولارية في حسابات ثابت التوازن تؤدي الى اعطاء معلومات اكثر دقة الا اذا ذكر غير ذلك، فإن قيم K_{sp} الموجودة في الجداول تكون ثابتة وتعتمد على الفعاليات (ان الثوابت المعتمدة على الفعالية تسمى في بعض الاوقات بثوابت الديناميك الحراري Thermodynamic Constants).

وعليه فالراسب $AmBn$ يمكن كتابته

$$K_{sp} = a_A^m \cdot a_B^n = [A]^m [B]^n \cdot f_A^m \cdot f_B^n$$

$$[A]^m [B]^n = \frac{K_{sp}}{f_A^m \cdot f_B^n} \quad \text{أو}$$

$$= K'_{sp}$$

حيث ان المصطلحات بين الأقواس تمثل التراكيز المولارية الى A و B . وبواسطة تقسيم ثابت الديناميك الحراري، K_{sp} ، بواسطة ناتج معاملات الفعالية الى A و B (أو متوسط معامل الفعالية) فنسوف يتم الحصول على ثابت التركيز K_{sp} التي تطبق على محلول ذو قوة ايونية خاصة. ويمكن استخدام هذا الثابت في حسابات التوازن التي تم مناقشتها سابقاً. والمثال التالي يبرهن هذه الطريقة.

معاملات الفعالية الانفرادية الى f_A و f_B مثال ذلك فاذا ترسب $AmBn$ فيمكن كتابة

$$K_{sp} = [A]^m [B]^n \cdot f_A^m \cdot f_B^n = [A]^m [B]^n \cdot f_{\pm}^{(m+n)}$$

وبواسطة قياس ذوبانية $AmBn$ في المحلول الذي تقترب فيه تركيز الالكتروليت من الصفر (اي عندما f_A و f_B) . ويمكن الحصول على K_{sp} . ان القياس الثاني للذوبانية عند قوة ايونية سوف تعطي قيماً الى $[A]$ و $[B]$. هذه النتائج سوف تجعل بالامكان حساب $f_{\pm}^{(m+n)} = f_B^n \cdot f_A^m$ للقوة الايونية 1 . من المهم ان نفهم بان لا توجد نتائج عملية كافية لكي تتمكننا من حساب الكميات الانفرادية f_A و f_B وقد يبدو بأنه لا توجد ملاحظات تجريبية تجعل بالامكان تقدير هذه الكميات. ان هذه الحالة هي عامة، ان التصحنت العملية الى معاملات الفعالية الانفرادية تبدو مستحيلة.

مثال . احسب ذوبانية $Ba(IO_3)_2$ في محلول $Mg(IO_3)_2$ ذي تركيز $F=0.033$ وذلك باستخدام
الفعاليات . وان قيمة حاصل الاذابة الديناميكي الحراري الى $Ba(IO_3)_2$ تساوي 1.57×10^{-9}
عند الابتداء في الحل يمكن كتابة

$$[Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = \frac{1.57 \times 10^{-9}}{f_{Ba^{2+}} f_{IO_3^-}^2} = K'_{sp}$$

والخطوة التالية يجب حساب معاملات الفعالية لايونات Ba^{2+} و IO_3^- من القوة الايونية
للمحلول وعليه .

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2}[m_{Mg^{2+}} \times (2)^2 + m_{IO_3^-} \times (1)^2] \\ &= \frac{1}{2}(0.033 \times 4 + 0.066 \times 1) = 0.099 \cong 0.1 \end{aligned}$$

عند حساب μ فاننا قد افترضنا بأن ايونات Ba^{2+} و IO_3^- من الراسب لا تؤثر
على القوة الايونية للمحلول تأثيراً ملحوظاً، ان هذا التبسيط يبدو مساعداً، باعتبار ان ذوبانية
ايونات الباريوم واطفة . وفي المحاليل التي لا يمكن استخدام الفرضيات، فان تراكيز الايونين يمكن
ان تقرب بواسطة حسابات اعتيادية، وذلك بافتراض ان الفعاليات مساوية الى التراكيز . ان هذه
التراكيز يمكن ان تستخدم لتعطي افضل قيمة الى μ وبالرجوع الآن الى الجدول 4-5 فسوف

$$f_{Ba^{2+}} = 0.38 \quad f_{IO_3^-} = 0.78 \quad \text{فان } 0.1 \text{ مقدارها}$$

فاذا كانت القوة الايونية المحسوبة لاتطابق القيمة الموجودة في الاعمدة الموجودة في

الجدول، فان $f_{Ba^{2+}}$ ، $f_{IO_3^-}$ يمكن الحصول عليها من المعادلة 5-5

ويمكن الآن كتابة

$$\frac{1.57 \times 10^{-9}}{(0.38)(0.78)^2} = 6.8 \times 10^{-9} = K'_{sp}$$

$$[Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = 6.8 \times 10^{-9}$$

ونتجه الآن كما هو الحال للحساب الاعتيادي الذوبانية (الفصل 3)

$$\text{solubility} = s = [Ba^{2+}]$$

$$[IO_3^-] \cong 0.066$$

$$s(0.066)^2 = 6.8 \times 10^{-9}$$

$$s = 1.56 \times 10^{-6} \text{ fw/liter}$$

انه لمن المرغوب فيه ان نلاحظ بان الذوبانية المحسوبة، بأهمال تأثيرات القوة الايونية

هي $3.6 \times 10^{-7} \text{ fw/liter}$

حذف معاملات الفعالية في حسابات التوازن. من الاعتيادي سوف تهمل معاملات الفعالية وبكل بساطة يتم استخدام التراكيز المولارية عند تطبيق قانون التوازن. ان هذا اللجوء يبسط الحسابات وتقلل النتائج التي نحتاجها للحسابات. ولمعظم الاغراض فان الاخطاء المتأتية بسبب افتراض معامل الفعالية مساوياً واحداً فهي ليست اخطاء كبيرة تؤدي الى فشل الاستنتاجات وعلى اية حال يتضح من المثال السابق بأن اعمال معاملات الفعالية ربما يؤدي الى حدوث اخطاء عديدة ذات قيمة في الحسابات تمثل هذا النوع، وان اخطاء نسبية مقدارها 100% او اكبر من ذلك هي مألوفة.

يجب على الطالب ان يكون يقظاً تحت شروط تقريب الفعالية الى التركيز التي تؤدي الى حدوث اخطاء كبيرة هناك مهمة سوف تظهر عندما تكون القوة الايونية اكبر (0.01 او اكبر) او عندما تحتوي الايونات المشتركة على شحنات متعددة (انظر الجدول 4-5). ومع المحاليل المخففة (القوة الايونية > 0.01) غير الالكترولينية او التي لها ايونات ذات شحنة احادية، فان استخدام التراكيز في حساب قانون الكتلة غالباً ما يعطي نتائج ذو دقة معقولة. كذلك ان لمن المهم ان نلاحظ بان القلة في الذوبانية الناتجة من وجود الايون المشترك مع الراسب تد بالزيادة المصاحبة في الذوبانية المتأتية من الزيادة في تركيز الالكتروليت المرافق لوجود الملح الحاروي على الايون المشترك. ان هذا التأثير هو موضح بنموذج الحسابات التي اكملت الان.

تغيرات اضافية تؤثر على ذوبانية الرواسب

درجة الحرارة: يتم عادة امتصاص الحرارة عند اذابة المواد الصلبة. لذلك فان ذوبانية الرواسب تزداد عموماً بارتفاع درجة الحرارة، وبالمقابل فان ثوابت حاصل الاذابة لمعظم المركبات شحيحة الذوبان تصبح كبيرة عند درجات حرارة عالية.

مكونات المذيب. ان ذوبانية معظم المواد اللاعضوية في خليط من الماء والمذيبات العضوية هي اقل منها في الماء النقي. ان النتائج لكبريتات الكالسيوم المبيضة في الجدول 5-5 هي مثالا نموذجياً لهذا التأثير.

جدول 5-5 ذوبانية كبريتات الكالسيوم في الكحول الايثيل المائي*

تركيز الكحول الايثيل (الوزن الموجود)	الذوبانية : of CaSO ₄ g CaSO ₄ /100 g المذيب
0	0.208
6.2	0.100
13.6	0.044
23.8	0.014
33.0	0.0052
41.0	0.0029

* From T. Yamamoto, *Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)* 9, 352 (1930); W. C. Linke, *Seidell Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds*, 4th ed., vol. 1, p. 685. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1958. With permission.

سرعة تكون الراسب. انه من الضروري ان نوكد. بانه لا توجد اي استنتاجات يمكن ان تكتب حول سرعة التفاعل من قيمة ثابت التوازن لذلك التفاعل.

ان العديد من التفاعلات ذات ثوابت التوازن العالية تقترب من التوازن بسرعة لا تدرك.

ان تفاعلات الترسيب غالباً ما تكون بطيئة فقد تتطلب العملية عدة دقائق او حتى عدة ساعات للوصول لحالة التوازن. واجتيازاً فان الكيميائي يمكن ان يستفاد من بطيء معدل التفاعل للحصول على عمليات الفصل التي لا يمكن اجراؤها اذا كان التوازن يحدث بسرعة كبيرة. مثال ذلك يمكن فصل الكالسيوم عن المنغنسيوم وذلك بواسطة ترسيبها على هيئة اوكرالات، بالرغم من ان الايون الاثير يكون كذلك الاوكرالات ذات ذوبانية يمكن مقارنتها بالأيون الأثير. ان عملية الفصل هي ممكنة بسبب ان توازن تكوين اوكرالات المنغنسيوم تقترب بمعدل اكثر بطأ من معدل تكوين اوكرالات الكالسيوم، فاذا تم ترشيح اوكرالات الكالسيوم مباشرة بين الترسيب فسوف نحصل على الراسب الذي يكون تحالياً من التلوث بواسطة المنغنسيوم، واذا من جهة اثيرى ترك الراسب يتاس مع السائل فسوف يتلوث الراسب.

مسائل

1 — ان حاصل الاذابة لسلة من الايودايد هي

TlI	$K_{sp} = 6.5 \times 10^{-8}$
AgI	$K_{sp} = 8.3 \times 10^{-17}$
PbI ₂	$K_{sp} = 7.1 \times 10^{-9}$
BiI ₃	$K_{sp} = 8.1 \times 10^{-19}$

اكتب المركبات الاربعة بترتيب نقصان الذوبانية الفورمالية في

(أ) الماء

(ب) $\text{NaF} \cdot 0.10$

(ج) $\text{F} \cdot 0.10$ محلول من مذاب الكاتيون.

2 — ان حواصل الاذابة لسلسلة من الايودات هي

AgIO_3	$K_{sp} = 3.0 \times 10^{-8}$
$\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$	$K_{sp} = 3.3 \times 10^{-7}$
$\text{La}(\text{IO}_3)_3$	$K_{sp} = 6.2 \times 10^{-12}$
$\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$	$K_{sp} = 4.7 \times 10^{-17}$

اكتب المركبات الاربعة بترتيب نقصان الذوبانية الفورمالية في

(أ) الماء

(ب) $\text{NaI} \cdot \text{F} \cdot 0.10$

(ج) $\text{F} \cdot 0.10$ محلول من مذاب الكاتيون.

3* — ان حواصل الاذابة الى $\text{HF}(\text{OH})_4$ و $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ له قيم هي 10^{-26}

$\times 4.0$ و 1.1×10^{-21} ، على التوالي. ان ذوبانية التوازن الى

$\text{UO}_2(\text{OH})_2$ هي



فإذا اضيف NaOH الى محلول $\text{M} \cdot 0.100$ من كل من UO_2^{2+} وفي

Hf^{4+}

(أ) اي ايون سوف يبدأ بالترسيب اولاً.

(ب) ماهو تركيز ايون OH^- اللازم لتقليل الايون في (أ) الى تركيز مقداره
 $1.0 \times 10^{-6} \text{M}$ ؟

(ج) هل من الممكن اجراء الفصل الكمي للأيونين بواسطة السيطرة على
 OH^- (استخدام $1.0 \times 10^{-6} \text{M}$ كمييار للفصل الكمي) ؟ واذا
 كانت كذلك، فما هو مدى تركيز OH^- الذي يمكننا من عملية
 الفصل .

4 — استخدام $1.0 \times 10^{-6} \text{M}$ كمييار للأزالة الكمية للأيون، وعين فيما اذا
 بالامكان اجراء عمليات الفصل اذا كان التركيز الابتدائي لكل من
 الفصائل هو 0.100 واذا كان بالامكان اجراء الفصل، خصص الشروط
 التي يمكن المحافظة عليها .

- (أ) Ag^+ من pb^{2+} مستخدماً Br^- الى $(K_{sp} \text{ الى } \text{pbBr}_2 = 3.9 \times 10^{-5})$.
 (ب) Cl^- من I^- مستخدماً Cu^+ .
 (ج) Bi^{3+} من Ag^+ مستخدماً I^- الى $(K_{sp} \text{ الى } \text{BiI}_3 = 8.1 \times 10^{-19})$.
 (د) Ti^{3+} من TiO^{2+} مستخدماً OH^- الى $(K_{sp} \text{ الى } = 1.0 \times 10^{-40})$.
 $\text{Ti}(\text{OH})_3$ ، والى $(\text{TiO}(\text{OH})_2 = 1.0 \times 10^{-29})$.
 (هـ) Ba^{2+} من Ag^+ مستخدماً SO_4^{2-} الى $(K_{sp} \text{ الى } = 1.6 \times 10^{-5})$.
 (Ag_2SO_4) .
 (و) Fe^{3+} من Cu^{2+} مستخدماً OH^- .

عين عمليات الفصل الممكن اجراؤها بواسطة السيطرة على تركيز ايون
 الهيدرونيوم لمحلول مشبع من H_2S . افترض بان التركيز الابتدائي لكل ايون
 هو $100\text{-}0 \text{M}$ وانه يقلل تركيز المكونات الى $1.0 \times 10^{-6} \text{M}$ كأزالة
 كمية . واذا كان بالامكان اجراء عملية الفصل، خصص مدى تراكيز
 H_3O^+ التي يمكن استخدامها .

- (أ) Fe^{2+} و Cd^{2+} .
 (ب) Cu^{2+} و Zn^{2+} .
 (ج) La^{3+} و Mn^{2+} الى $(K_{sp} \text{ الى } \text{La}_2\text{S}_3 = 2.0 \times 10^{-13})$.

- (د) Ce^{3+} و Fe^{2+} الى K_{sp} الى Ce_2S_3 ($10^{-11} = 6.0$)
 (هـ) Zn^{2+} و Cd^{2+}
 (و) Ti^{+} و Cd^{2+}

6* --- المحلول يكون فيه تركيز $F-0.050 KNO_3$ احسب K_{sp} الى

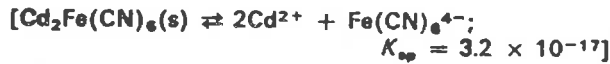
- (أ) $AgCl$
 (ب) $Cu(OH)_2$
 (ج) $BaSO_4$
 (د) $Al(OH)_3$

7 --- محلول يكون فيه تركيز $F-0.0333 Ba(NO_3)_2$ ، احسب K_{sp} الى

- (أ) $TiCl$
 (ب) $PbCO_3$
 (ج) Ag_2S
 (د) $Fe(OH)_3$

8 --- احسب الذوبانيات للمركبات التالية في محلول ذو تركيز $F-0.0333$ ، $BaCl_2$ ، استخدم اولاً الفعاليات واهملها مرة ثانية

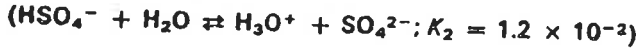
- (أ) $AgSCN$
 (ب) PbI_2
 (ج) $BaSO_4$
 (د) $Cd_2Fe(CN)_6$



9 --- احسب الذوبانيات للمركبات التالية في محلول ذو تركيز $F-0.0167$ ، $Ba(OH)_2$ ، استخدم اولاً الفعاليات واهملها مرة ثانية .

- (أ) $AgIO_3$
 (ب) $Ag(OH)_2$
 (ج) $BaSO_4$
 (د) $Fe(OH)_3$

10° — احسب الذوبانية الى $BaSO_4$ في محلول يكون (أ) متعاد و (ب) HCl الى F-0.100



11° — احسب الذوبانية الى اوكرالات الفضة، $Ag_2C_2O_4$ في محلول يحافظ فيه

على تركيز H_3O^+ عند

(أ) $M^{-6} \cdot 10 \times 1.0$

(ب) $M^{-4} \cdot 10 \times 1.0$

(ج) $M^{-2} \cdot 10 \times 1.0$

12 — احسب الذوبانية الى $Pb_3(ASO_4)_2$ ($K_{sp} = 4.1 \times 10^{-39}$) في محلول

الذي يبقى عند واحد مولاري H_3O^+ التركيز (افترض بأن Pb^{2+}

لايتفاعل مع H_2O)

(أ) $3^{-10} \times 1.0$

(ب) $6^{-10} \times 1.0$

(ج) $9^{-10} \times 1.0$

13 — احسب الذوبانية الى Ag_3PO_4 ($K_{sp} = 1.3 \times 10^{-20}$) في محلول الذي

يبقى عند واحد مولاري H_3O^+ التركيز (افترض بان Ag^+ لايتفاعل مع

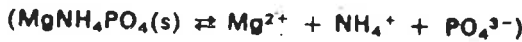
H_2O)

(أ) $5^{-10} \times 1.0$

(ب) $8^{-10} \times 1.0$

(ج) $10^{10} \times 1.0$

14 — احسب الذوبانية الى $MgNH_4PO_4$



في محلول الذي يبقى فيه تركيز H_2O^+ عند

(أ) $M^{-10} \cdot 10 \times 1.0$

(ب) $M^{-6} \cdot 10 \times 1.0$

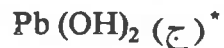
15 — احسب الذوبانية الى الكبريتيدات التالية في الماء، أولاً. اهمل تفاعل S^{2-} كقاعدة و، ثانياً، اعتبر الخصائص القاعدية الى S^{2-} (افترض بان الكاتيونات لاتتفاعل مع H_2O):



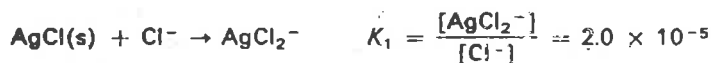
16 * — احسب ذوبانية $BaCO_3$ في الماء، أولاً اهمل الخصائص القاعدية الى CO_3^{2-} و، ثانياً، اعتبر الخصائص القاعدية الى الايون المذاب .

17 — احسب ذوبانية Ag_2SO_3 في الماء ($K_{sp} = 1.5 \times 10^{-14}$)، أولاً، اهمل الخصائص القاعدية الى SO_3^{2-} و، ثانياً، اعتبر الخصائص القاعدية للانيون المذاب .

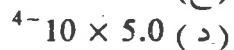
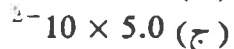
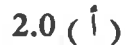
18 — احسب الذوبانية للقواعد التالية في الماء:



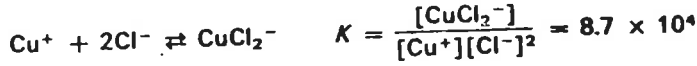
19 * — ان ثوابت التوازن لتفاعلات $AgCl$ مع Cl^- هي



احسب ذوبانية $AgCl$ في محلول له التركيز الفورمالي من $NaCl$



20 — ان ثابت التوازن لتكوين $CuCl_2^-$ يعطي بواسطة



مامي ذوبانية CuCl في المحاليل التي لها التراكيز الفورمالية الى NaCl

(أ) 1.0

(ب) $10^{-1} \times 1.0$

(ج) $10^{-2} \times 1.0$

(د) $10^{-3} \times 1.0$

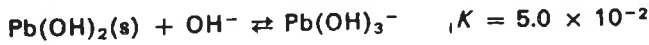
(هـ) $10^{-4} \times 1.0$

21 * — ان ثابت التوازن لتكوين Al(OH)_4^- يعطي بواسطة

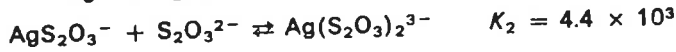
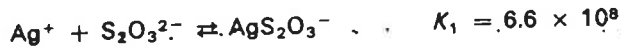


ماهو عدد المليلترات من 1.0 F NaOH التي تلزم لإعادة اذابة 1.00 غم من عائق Al(OH)_3 في 100.0 مل من الماء كلياً؟

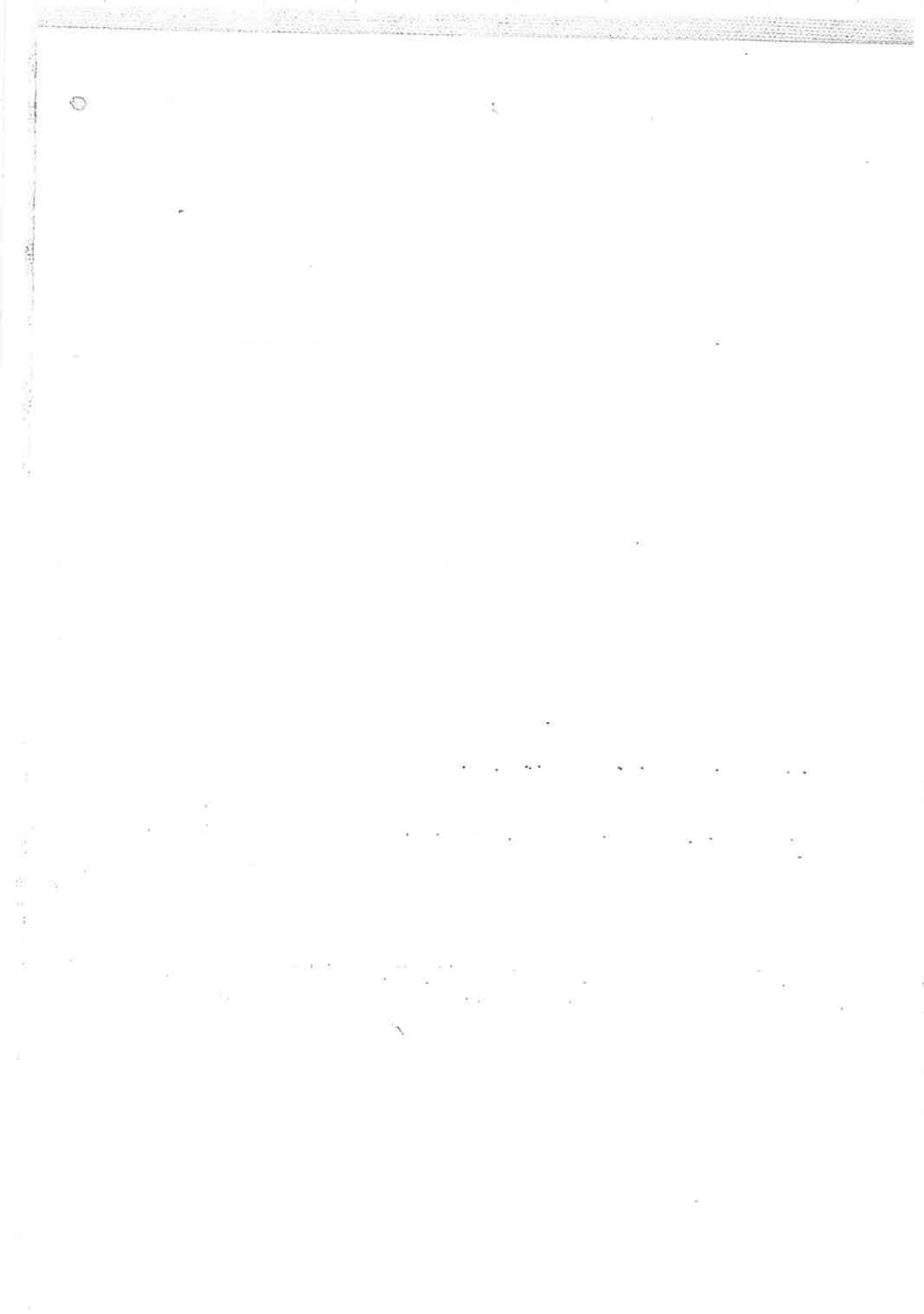
22 — ماهو تركيز OH^- الذي يجب ان يحافظ عليه لكي يذاب 0.200 غم من Pb(OH)_2 في 200 مل من المحلول؟



23 * — ان ثوابت تكوين الفاعل Ag^+ مع $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ هي



احسب ذوبانية AgI في $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ، F-0.200 (افترض بان $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ لايتحد مع H_3O^+).



الفصل

6

التحليل الوزني

يعتمد التحليل الوزني على قياس وزن المادة المعلومة التركيب التي يمكن ربطها كيميائياً بالاناليت. وهناك نوعان من الطرق المستخدمة في التحليل الوزني. ففي طرق الترسيب، وهنا فان الفصائل المراد تعيينها تتفاعل كيميائياً مع كاشف لتعطي ناتجاً ذا ذوبانية محدودة، بعد عملية الترشيح والمعاملات الاخرى الملائمة، يوزن الراسب الصلب ذو التركيب الكيميائي المعروف. في طرق التطاير تفصل المادة المراد تعيينها على هيئة غاز عن بقية مكونات النموذج، وهنا يعتمد التحليل على وزن المادة المتطايرة او على وزن المادة غير المتطايرة وسوف نتعامل مع طرق الترسيب لانها اكثر شيوعاً واستعمالاً من الطرق التي تتضمن التطاير.

حسابه النتائج من البيانات الوزنية

تطلب عملية التحليل الوزني قياسين عمليين، وبالاخص، وزن النموذج المأخوذ ووزن

الناتج ذي التركيب المعلوم والمشتق من النموذج . ومن الاعتيادي فان هذه البيانات تحول الى النسبة المئوية للانلايت بواسطة عملية حسابات بسيطة فاذا كانت A هي الانلايت فيمكن كتابة

$$100 \times \frac{\text{وزن A}}{\text{وزن النموذج}} = \%A \quad (1-6)$$

وفي كثير من الاحيان لايمكن وزن المادة A مباشرة . وبدلاً من ذلك فان الفصائل الموزنة التي تم فصلها اما ان تحتوي على المادة A او يمكن ربطها كيميائياً مع A . وفي كلتا الحالتين ، تحتاج الى المعامل الوزني (gravimetric Factor) لغرض تحويل وزن الراسب الى مايقابله من وزن المادة . ان خصائص هذا العامل يمكن دراستها وبيانها بأمثلة .

مثال . ماهو عدد غرامات Cl الموجودة في راسب AgCl الذي تزن 0.204 غم ؟

من صيغة AgCl نعرف بأن

$$\text{no. fw AgCl} = \text{no. fw Cl}$$

$$\text{no. fw AgCl} = \frac{0.204}{\text{gfw AgCl}} = \text{no. fw Cl} \quad \text{وبما انه}$$

$$\text{wt Cl} = \text{no. fw Cl} \times \text{gfw Cl} \quad \text{وكذلك بما أن أن}$$

$$\text{wt Cl} = 0.204 \times \frac{\text{gfw Cl}}{\text{gfw AgCl}} = 0.204 \times \frac{35.45}{143.3} \quad \text{فعليه}$$

$$= 0.204 \times 0.2474 = 0.0505 \text{ g}$$

مثال . ماهو وزن AlCl_3 الذي يقابل 0.204 غم من AgCl .

من المعروف ان كل AlCl_3 تعطي ثلاثة من AgCl لذلك

$$\text{no. fw AlCl}_3 = \frac{1}{3} \text{no. fw AgCl} = \frac{1}{3} \times \frac{0.204}{\text{gfw AgCl}}$$

ومن الصيغة السابقة

$$\text{wt AlCl}_3 = 0.204 \times \frac{\text{gfw AlCl}_3}{3 \times \text{gfw AgCl}} = 0.204 \times \frac{133.3}{3 \times 143.3}$$

$$= 0.204 \times 0.310 = 0.0633 \text{ g}$$

لاحظ كيف ان هذه الحسابات في المثالين متشابهة . وفي كليهما يعطي وزن مادة واحدة بواسطة الناتج الذي يتضمن وزناً معلوماً لمادة اخرى والنسبة التي تحتوي على اوزان الصيغة الوضعية الغرامية . ان هذه النسب هي العامل الوزني . وفي المثال الثاني من الضروري ان يضرب وزن الصيغة الوضعية الغرامية لكلوريد الفضة بـ 3 وذلك لكي يتم موازنة عدد الكلوريد الذي يظهر في البسنت والمقام للعامل الوزني .

مثال . ماهو وزن Fe_2O_3 التي يمكن الحصول عليها من 1.63 غم Fe_3O_4 ؟ ماهو العامل الوزني لهذا التحويل ؟

هنا من الضروري ان يفترض بأن كل Fe في Fe_3O_4 قد تحول الى Fe_2O_3 وان كفاية من الأوكسجين متوفرة لغرض الحصول على هذا التغيير .



ويمكن ان نلاحظ من هذه المعادلة بان $FW \frac{2}{3}$ من Fe_2O_3 تم الحصول عليها من $fw - 1$ من Fe_3O_4 . لذلك ، فان عدد اوزان الصيغة من Fe_2O_3 هي اكبر من عدد اوزان الصيغة الى Fe_3O_4 بعامل مقداره $\frac{3}{2}$ او

$$\text{no. fw } Fe_2O_3 = \frac{3}{2} \times \text{no. fw } Fe_3O_4$$

$$\frac{\text{wt } Fe_2O_3}{\text{gfw } Fe_2O_3} = \frac{3}{2} \times \frac{\text{wt } Fe_3O_4}{\text{gfw } Fe_3O_4}$$

$$\text{wt } Fe_2O_3 = \frac{3}{2} \times \frac{\text{wt } Fe_3O_4}{\text{gfw } Fe_3O_4} \times \text{gfw } Fe_2O_3$$

وعليه بعد اعادة ترتيب

$$\text{wt } Fe_2O_3 = \text{wt } Fe_3O_4 \times \frac{3 \times \text{gfw } Fe_2O_3}{2 \times \text{gfw } Fe_3O_4}$$

وبعد التعويض بالقيم العددية نحصل

$$\text{wt } Fe_2O_3 = 1.63 \times \frac{3 \times 159.7}{2 \times 231.5} = 1.687 = 1.69 \text{ g}$$

وفي هذا المثال

$$\text{gravimetric factor} = \frac{3 \times \text{gfw } Fe_2O_3}{2 \times \text{gfw } Fe_3O_4} = 1.035$$

المعامل الوزني

المعامل الوزني ان التعويض العام للمعامل الوزني هو

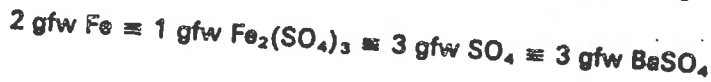
$$\text{gravimetric factor} = \frac{a}{b} \times \frac{\text{gfw of the substance sought}}{\text{gfw of the substance weighed}}$$

حيث ان b, a عبارة عن اعداد صحيحة لها قيم ضرورية لفرض جعل اوزان الصيغة في البسط والمقام متكافئة كيميائياً.

يمكن تحويل المعادلة 1-6 الى شكل افضل

$$\% A = \frac{\text{wt ppt} \times \left(\frac{a \times \text{gfw A}}{b \times \text{gfw ppt}} \right) \times 100}{\text{wt sample}}$$

وهناك امثلة اضافية حول العامل الوزني في الجدول 1-6. معظم المرشحات الكيميائية (Chemical hand Books) تحتوي على جداول لهذه العوامل ولوغاريتماتها. في جميع المعاملات الوزنية المدروسة فان التكافؤ الكيميائي بين البسط والمقام يحصل بوساطة موازنة بسيطة لعدد ذرات العنصر (من غير الاوكسجين) الموجودة في كليهما. ونادراً ما يكون هذا التوصل غير مقبول. لندرس على سبيل المثال التحليل غير المباشر للحديد في نموذج من كبريتات الحديد (III) التي تتضمن ترسيب ووزن كبريتات الباريوم. وهنا لا يحتوي العامل الوزني على عنصر مشترك بين البسط والمقام ويجب البحث عن كيفية حصول التكافؤ الكيميائي بين تلك الكميات حيث نلاحظ



ان المعامل الوزني لحساب النسبة المئوية لـ Fe هو

$$\frac{2 \times \text{gfw Fe}}{3 \times \text{gfw BaSO}_4} = \text{المعامل الوزني}$$

وبالرغم من ان الفصائل الموجودة في المعامل الوزني لا يمكن ربطها بصورة مباشرة بعنصر مشترك، ويمكن ان نبين تكافؤ الفصائل من خلال معرفة التناسب بينهما. ان الامثلة التالية توضح استخدام العامل الوزني في حساب النتائج من التحليل.

الجدول (1-6) المعاملات الوزنية النموذجية

المعامل الوزني	الفصائل الموزونة	الفصائل المطلوبة
$\frac{2 \times \text{gfw In}}{\text{gfw In}_2\text{O}_3}$	In_2O_3	In
$\frac{5 \times \text{gfw HgO}}{\text{gfw Hg}_5(\text{IO}_6)_2}$	$\text{Hg}_5(\text{IO}_6)_2$	HgO
$\frac{2 \times \text{gfw I}}{\text{gfw Hg}_5(\text{IO}_6)_2}$	$\text{Hg}_5(\text{IO}_6)_2$	I
$\frac{2 \times \text{gfw K}_3\text{PO}_4}{3 \times \text{gfw K}_2\text{PtCl}_6}$	K_2PtCl_6	K_3PO_4

مثال . احرق نموذج وزنه 0.703 غم من مسحوق الصابون الشجري حتى الاحمرار وذلك لغرض تحطيم المادة العضوية . عمل الترسيب مع حامض ايميدروكوريدت الساترين فتحول الـ P الى H_3PO_4 ورست الفوسفات على هيئة $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ بواسطة اضافة Mg^{2+} والحق باضافة محلول NH_3 وبعد عملية الترشيح والغسل ، تحول الترسيب الى $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ وذلك بحرقه حتى درجة حرارة 100 °م . فكان وزن الترسيب 0.432 غم . احسب النسبة المئوية الى P في النموذج

$$\% \text{P} = \frac{0.432 \times \frac{2 \times \text{gfw P}}{\text{gfw Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \times 100}{0.703}$$

$$= \frac{0.432 \times 0.2783 \times 100}{0.703} = 17.1$$

مثال . تتحول اوكزالات الصوديوم الى كربونات الصوديوم عند درجة حرارة عالية



حرق 1.3906 غم من النموذج غير النقي لأوكزالات الصوديوم فأعطت راسب وزنه 1.1436 غم . احسب النسبة المئوية لنقاوة النموذج .

هنا يجب ان يفترض بأن الفرق بين الوزان الاولى والنهائية تمثل اول اوكسيد الكاربون المتحرر خلال عملية الحرق . هذا الوزن المفقود الذي يكون اساس التحليل . ومن معادلة هذه الطريقة نلاحظ بان

$$\text{no fw CO} = \text{no fw Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

$$\% \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \frac{\text{wt CO} \times \frac{\text{gfw Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{gfw CO}}}{\text{wt sample}} \times 100$$

$$= \frac{(1.3906 - 1.1436) \times 4.784 \times 100}{1.3906} = 84.97$$

مثال . نموذج مبيد الحشرات وزنه 0.2795 غم يحتوي فقط على الليندين ($\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ Lindane) و DDT ($\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$ gfw = 354.5) . احرق النموذج باستخدام انبوبة من الكوارتز وبوجود تيار من الاوكسجين ومررت النواتج (CO_2 , H_2O and HCl) من خلال محلول NaHCO_3 . بعد تحميص المحلول فان الكلوريد الموجود اعطى وزناً مقداره 0.7161 غم من AgCl . احسب النسبة المئوية الى الليندين و DDT في النموذج .

يوجد هنا مجهولين ولذلك يجب ان نكتب معادلتين يمكن حلها معاً احدى المعادلات الضرورية

$$\text{wt C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6 + \text{wt C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5 = 0.2795 \text{ g}$$

هي

المعادلة الثانية هي

$$\text{wt AgCl from C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6 + \text{wt AgCl from C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5 = 0.7161 \text{ g}$$

وبعد ادخال المعامل الوزني الملائم، تصبح المعادلة الثانية كما يلي

$$\text{wt C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6 \times \frac{6 \times \text{gfw AgCl}}{\text{gfw C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6} + \text{wt C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5 \times \frac{5 \times \text{gfw AgCl}}{\text{gfw C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5} = 0.7161 \text{ g}$$

$$\text{wt C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6 \times 2.957 + \text{wt C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5 \times 2.021 = 0.7161$$

وبالتعويض عن وزن $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$ من المعادلة الاولى ينتج

$$2.957 \text{ wt C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6 + 2.021(0.2795 - \text{wt C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6) = 0.7161$$

$$\text{wt C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6 = 0.1616 \text{ g}$$

لذلك

$$\% \text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6 = \frac{0.1616}{0.2795} \times 100 = 57.82$$

$$\% \text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5 = 100 - 57.82 = 42.18$$

خواص الرواسب والكواشف المرسبة

ان الكاشف المرسب المثالي للتحليل الوزني يتفاعل بصورة انتقائية مع الانالينيه ليعطي رسباً له خصائص 1 له ذوبانية واطئة لكي يمكن اهمال الخسارة الناتجة من هذا المصدر 2 تسهل عملية ترشيحه وغسله لكي يكون خالٍ من التلوثات و 3 . ان يكون غير فعال ومعلوم المكونات بعد عملية التجفيف او اذا بالضرورة بعد عملية الحرق . قليل من الرواسب او الكواشف يمتلك هذه الصفات المرغوبة ولذلك يضطر الكيميائي اجراء تحليلاته باستخدام احدي المواد الناتجة لأحد التفاعلات البعيدة عن الصفات المثالية .

تمت مناقشة المتغيرات التي تؤثر على ذوبانية الرواسب في الفصل 5 ، ويجب ان ندرسي كيفية الحصول على راسب نقي وسهل الترشيح .

قابلية الترشيح ونقاوة الرواسب

تأثر سهولة الترشيح وسهولة التنقية بواسطة حجم الدقائق للطور الصلب . ان العلاقة بين حجم الدقيق وسهولة الترشيح هي علاقة خطية (Straight Forward) . وان الرواسب الفايضة تسترشح من خلال الوسائط المسامية والتي تعطي ترشيحاً سريعاً . اما الرواسب الدقيقة فإنها تحتاج الى ترشيح مكثف وتسيب بظاً في سرعة الترشيح . أن تأثير حجم الدقيق على نقاوة الراسب هو أكثر تعقيداً وفي الطالب فان قلة اذابة الملوثات وجد بانها تزيد من حجم الدقيق .

ولدراسة نقاوة الرواسب فاننا سوف نستخدم مصطلح الترسيب المشترك (Coprecipitation) الذي يصف تلك العمليات التي يتم فيها ترسيب مكونات المحلول اثناء عملية الترسيب والتي تكون ذوابة في الحالات الاعتيادية . ان الطالب يجب ان يفهم وبكل وضوح بأن تلوث الراسب بواسطة مادة اخرى تكون قد تعدت حاصل الاذابة لها لا يمكن ان تكون الترسيب المشترك .

العوامل التي تحدد حجم دقيق الراسب . يمكن ان نلاحظ تغيرات كبيرة في حجم دقائق الراسب وذلك اعتماداً على مكوناتها الكيميائية والشروط التي ادت الى تكوينها . احدها هذه الرواسب هي العوالق الغرويه (Colloidal suspensions) التي

تكون دقائق منفردة متناهية الصغر بحيث لا يمكن رؤيتها بالعين المجردة (بقطر 10-6 الى 10-4 ملم) . ان هذه الدقائق لن تظهر اية قابلية على الاستقرار بل تبقى عالقة في المحلول ، ولا يمكن ان تفصل بواسطة وسط مرشح . وهناك دقائق اخرى تقرب ابعادها من عدة اعشار من المليمترات فان التشتت الوتتي لمثل هذه الدقائق في الطور السائل يدعى بالعالق البلوري . وان دقائق العالق البلوري من خصائصها تستقر بسرعة في قعر الاناء ويمكن فصلها بسهولة بواسطة الترشيح .

لا تحدث انقطاعات حادة في الصفات الفيزيائية عندما تزداد ابعاد الدقائق المكونة للطور الصلب من الغروي الى البلوري التودجي . بالتاكيد ان بعض الرواسب تمتلك صفات وسطية بين حالتها المتطرف . وعلى اية حال فان معظم الرواسب يسهل تمييزها فيما اذا كانت الشكل السائد لها غروي او بلورية . وعليه فان هذا التصنيف يمكن ان يطبق بكل نجاح لمعظم الاطوار العملية .

وبالرغم من ان ظاهرة الترسيب قد جلبت انتباه الكيميائيين منذ مدة طويلة فان المعلومات الجوهرية بخصوص ميكانيكية هذه الطريقة بقيت غير مكتملة الفهم . وانه من المؤكد على اية حال من ان حجم دقيقة الراسب المتكون تتأثر بعدد من المتغيرات العملية كالحارة ، وذوبانية الراسب في الوسط الذي تكوّن فيه ، وتراكيز المتفاعلات ، ومعدل سرعة خلط الكواشف . ان تأثير هذه المتغيرات يمكن ان تؤخذ بنظر الاعتبار على الاقل نوعياً وذلك بفرض ان حجم الدقيقة يمكن ان تتصلب بصفة منفردة للنظام تدعى بحالة فوق الاشباع النسبي¹ (relative supersaturation) .

حيث فوق الاشباع النسبي

$$\text{relative supersaturation} = \frac{Q - S}{S}$$

(2-6)

وهنا فان Q هي تركيز المذاب الاي و S الاذابة عند حالة الاتزان خلال تكوين الراسب الصحيح الذوبان ، فان اية اضافة من الكاشف المرسب يمكن ان

¹ ان اسم p.p.von weimarn يكون مرافقاً مع فكرة حالة فوق الاشباع النسبي وتأثيره على حجم الدقيقة . وفيما يتعلق بعمل فون ويرن يوجد في Chem Rev., 2,217 (1925) . ان وجهة نظر فون ويرن تفترض الشروط العامة التي تؤدي الى حجماً مناسباً لدقيقة الراسب . هناك نظريات اخرى توضح تفاصيل عملية الترسيب بخدابة . انظر على سبيل المثال A.E-Nielsen the kinetics of precipitation. New york, the Macmillan

تجمل المحلول ، في اية لحظة ، في حاله فوق الاشباع (اي ان $Q > S$) . وتحت معظم الظروف فان هذه الحالة الثابتة سوف تزول عادة بعد فترة قصيرة وذلك بتكوين الراسب . وعلى اية حال فان الظواهر العملية تقترح بان حجم دقيقة الراسب تتناسب عكسياً مع معدل درجة حالة فوق الاشباع النسبي الموجودة بعد اي اضافة للكاشف . ومتى ما كان $Q-S/S$ كبيراً فان الراسب يميل ان يكون غروباً ومتى ما كان هذا الوسيط (parameter) صغيراً فان الراسب الناتج سوف يكون بلورياً .

ميكانيكية تكوين الراسب . ان تأثير حالة فوق الاشباع على حجم الدقيقة يمكن ان يبرز بافتراض طريقتين للترسيب تكوين النواة (Nucleation) ونمو الدقيقة (particle growth) . وان الذي يحدد حجم دقيقة الراسب المتكون هو اي المخطوتين تكون سائدة على الاخرى .

ان تكوين النواة هو عملية الاتحاد الادنى للأيونات او الجزيئات (ربما تكون اربعة او خمسة) لتكون طور ثاني ثابت . ويمكن ان يظهر ترسيباً اضافياً اما بواسطة تكوين نوية اضافية او بواسطة ترسب المادة الصلبة على النوية الموجودة . فاذا كانت عملية تكوين النويات هي السائدة فسوف ينتج راسب يحتوي على عدد كبير من الدقائق الصغيرة ، واذا كانت عملية النمو هي السائدة فسوف ينتج عدد قليل من الدقائق الكبيرة .

ان معدل تكوين النوية يعتقد بانه يزداد اسياً مع حالة فوق الاشباع النسبي في حين ان معدل نمو الدقيقة يظهر تقريباً علاقة خطية لهذا الاحداثي اي ان معدل تكوين النواة

$$\text{rate of nucleation} = k_1 \left(\frac{Q-S}{S} \right)^n$$

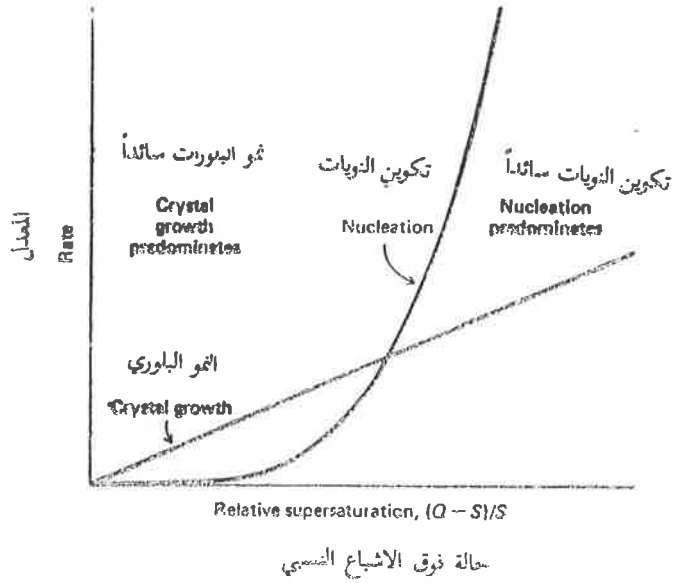
معدل تكوين النواة

حيث يعتقد ان n تساوي حوالي 4

$$\text{rate of growth} = k_2 \left(\frac{Q-S}{S} \right)$$

معدل النمو

تكون عمادة k_2 اكبر من k_1 وعليه فعندما تكون حالة فوق الاشباع النسبي قليلة يكون النمو هو السائد وعندما تكون حالة فوق الاشباع كبيرة فان طبيعة الدالة الاسية ربما تجعل هذه العملية من ان تظهر بالقرب من اخراج نمو الدقيقة . ان هذه التأثيرات يمكن ان توضح في الشكل 1-6



الشكل 1-6 تأثير حالة فوق الاشباع النسبي على عمليات الترسب

السيطرة العملية على حجم الدقيقة. تتضمن المتغيرات العملية التي تقلل فوق الاشباع والتي تؤدي الى راسب بلوري. الحرارة المرتفعة (لزيادة S) والمجاليل المحففة (لتقليل Q) ، والاضافة البطيئة للكاشف المرسب مع الرج الجيد (كذلك لتقليل قيمة Q) .

ان حجم دقائق الرواسب التي تعتمد في ذوبانيتها على الدالة الحامضية يمكن ان تزداد بزيادة S من خلال عملية الترسب . مثال ذلك يمكن الحصول على دقائق كبيرة الحجم وسهلة الترشيح من اوكزالانت الكالسيوم في وسط حامضي يكون فيه الملح معتدل الذوبان . يمكن اكمال الترسب بالاضافة البطيئة لمحال الامونيا حتى تصبح الدالة الحامضية عالية وذلك لغرض التحليل الكمي لاوكزالانت الكالسيوم ، ان الراسب المتكون خلال هذه الخطوة يضاف الى المادة الصلبة .

ان المادة الصلبة البلورية هي اسهل تعاملًا من العالقي الغروي لهذا السبب يفضل عادة نمو الدقيقة على تكوين نويات اخرى خلال عملية الترسب ، وعلى اي

حاله فاذا كانت الذوبانية S للراسب قليلة جداً فإنه من المستحيل تجنب حاله فوق الاشباع النسبي العالية عند خلط المحاليل وبناءً على ذلك فلا يمكن تجنب العوالق الغروية. ومثال ذلك، تحت ظروف ملائمة للتحليل فإن الاكاسيد المائية للمعدن الثلاثي، والنيوم والكروميوم الثلاثي والكبريتيدات لمعظم ايونات العناصر الثقيلة يمكن ان تتكون بصورة غروية فقط بسبب الذوبانية المنخفضة لها. نفس الشيء بالنسبة الى رواسب الهاليدات لايون الفضة².

الرواسب الغروية

ان الدقائق الغروية الانفرادية تكون صغيرة حيث انها لا تتصق على الوسط المرشح الاعتيادي، والابعد من ذلك فان حركة براون (Brownian Motion) تمنع مثل هذه الدقائق من الاستقرار في القعر تحت تأثير الجاذبية. وعلى اية حاله ولحسن الحظ فان الدقائق الانفرادية لمعظم الغرويات يمكن ان تتخثر (Coagulate) او تتجمع (agglomerate) لتعطي كتل غير بلورية سهلة الترشيح وتستقر بسرعة في القعر.

تخثر الغرويات. هناك ثلاثة قياسات تجريبية تسرع من عملية التخثر تسمى، التسخين، والتجريك وازضافة الكتروليت الى الوسط. وانفهم تأثيرات هذه القياسات نحتاج الى ان نوضح ثبات العالق الغروي.

ان الدقائق الانفرادية في الغرويات النموذجية تحمل انا شحنة موجبة او سالبة كيميائية امدصاص الكاتيونات او الانيونات على سطوحها. ان وجود هذه الشحنات اثبت تجريبياً وذلك من ملاحظة انتقال الدقائق تحت تأثير المجال الكهربائي.

ان امدصاص الايونات على المادة الصلبة الايونية لها القوة التاصرية والتي تكون مسؤولة عن النمو البلوري. ان ايون الفضة على سطح دقيقة كلوريد الفضة له سعة تاصرية جزئية استنادا الى موقعها السطحي. ان الايونات السالبة تنجذب لهذا الموقع بنفس القوة التي تحمل ايونات الكالوريد في شبكية كلوريد الفضة.

² يوضح كلوريد الفضة ان قاعدة فوق الاشباع النسبي غير متكاملة حيث اعتيادياً يتكون على شكل غروي رغم ان ذوبانيته لا تختلف كثيراً عن بعض المركبات الاخرى مثل $BaSO_4$ والذي يكون عموماً بلورات.

ان ايونات الكلوريد على السطح تظهر تجاذباً مناظراً للكاتيونات في المذيب. ان طبيعة وقيمة الشحنة على الدقائق للعالق الغروي يعتمدان بطريقة معقدة، على عدد من المتغيرات. فبالنسبة للعوالق الغروية المراد تحليلها، فعلى اية حال فان التفاصيل الممدصة والشحنة على الدقائق يمكن معرفتها من الملاحظات التجريبية والتي تكون فيها ايونات الشبكية عموماً أكثر قوة للأمدصاص، من الايونات الاخرى. هذا فان دققة كلوريد الفضة تشحن بشحنة موجبة في محلول يحتوي على زيادة من أيونات الفضة بسبب الامدصاص المميز لهذه الايونات، وسوف تكون لها شحنة سالبة في حالة وجود زيادة من ايون الكلوريد لنفس السبب. انه من الجدير ان نلاحظ بان دقائق كلوريد الفضة المتكونة اثناء تحليل الكلوريد وزنياً تحمل اولاً شحنة سالبة ولكن تصبح موجبة بعد اضافة زيادة من الكاشف المرسب.

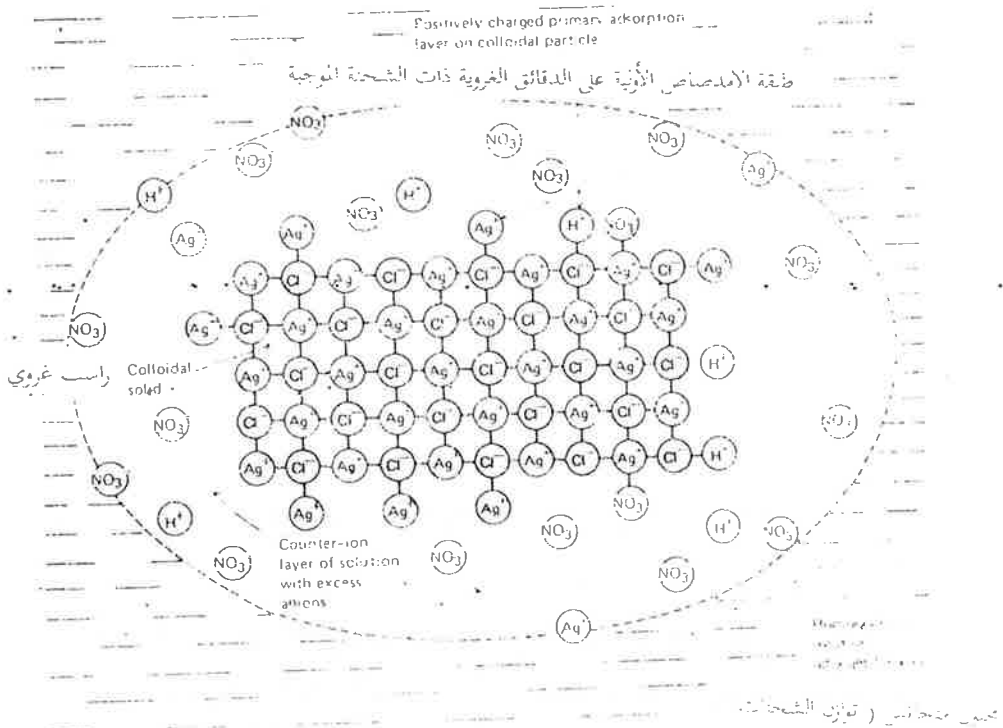
ان نطاق سرعة الامدصاص تزداد مع زيادة تركيز الايونات الممدصة وعلى اي حال فان سطح كل دققة تصبح مشبعة تحت هذه الظروف، وان اي زيادة اخرى في التركيز له تاثير قليل او عديم التأثير.

الشكل 2.6 يصف مخططاً لدقائق كلوريد الفضة الغروية في محلول يحتوي على زيادة من ايونات الفضة. يتصل مباشرة بسطح المادة الصلبة ايونات الفضة في الطبقة الامدصاصية الاولى. وتحاط الدقائق المشحونة منطقة من المحلول تدعى بطبقة الايونات المقابلة (Counter ion-layer) والتي توجد معها زيادة من الايونات السالبة الكافية لموازنة شحنة الايونات الممدصة على سطح الدقائق. ان طبقة الايونات المقابلة تتكون نتيجة للقوة الكهروستاتيكية.

لندرس الايونات الاولى الممدصة والايونات المقابلة معاً في محلول يشكل طبقة ثنائية كهربائية (electrical double layer) التي تمنح درجة الثبات للعالق الغروي. ان هذه الطبقات تجعل الدققة الغروية تنحرف بعيداً عندما تقترب من دققة اخرى، وان القوى التي تسمح للتماسك (cohesion) بين الدقائق هي غير كافية من ان تتغلب على التنافر بسبب الطبقة الثنائية الكهربائية ولغرض تخثير الغرويات فان قوى التنافر يجب ان تكون قليلة جداً.

ان تأثير الطبقة الثنائية المشحونة على الثبات الغروي شوهد في عملية ترسيب ايون الكلوريد مع ايون الفضة. ومع الاضافة الاولى لترات الفضة، فان كلوريد الفضة سوف يتكون في محيط يتواججا فيه تركيز عالي من ايون الكلوريد. ان

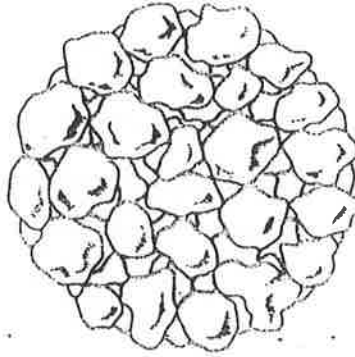
الشحنة السالبة لدقائق كلوريد الفضة تكون عالية، وإن حجم طبقة الأيونات المقابلة الموجبة التي تحيط بكل دقيقة سوف تكون عالية نسبياً لكي تحوي على أيونات موجبة كافية (أيونات الهيدروجين أو الصوديوم على سبيل المثال) لكي تعادل الشحنة السالبة للدقائق. إن التعثر تحت هذه الظروف لن يظهر وكما أضيف كمية أكبر من أيونات الفضة فسوف تقل شحنة لكل دقيقة بسبب قلة تركيز أيون الكلوريد، ويزداد عدد الدقائق، إن تأثير التناثر على الطبقة الثنائية سوف يقل. وعند الاقتراب من التكافؤ الكيميائي، سوف نلاحظ ظهور مفاجئ لتعثر الراسب الغروي. وهنا فإن عدد أيونات الكاويرايد لكل دقيقة تصبح صغيرة وتتقلص الطبقة الثنائية إلى حد تستطيع فيه الدقائق الانفرادية من الاقتراب الكافي الواحد من الأخرى. لكي تسمح بعملية التجمع (agglomeration). إنه من المفضل بأن عملية التجمع يمكن أن تعكس وذلك بإضافة زيادة كبيرة من أيونات الفضة، وهنا بالطبع سوف تعكس شحنة الطبقة الثنائية مع كون الأيونات المقابلة تكون سالبة.



الشكل 2-6 دقائق AgCl الغروية العالقة في محلول AgNO₃

ان عملية التبخير غالباً ما تحدث وذلك بالتسخين لفترة قصيرة من الوقت ،
 خصوصاً عندما ترفعها عملية الرج . وان زيادة درجة الحرارة يقلل من الامتصاص
 والشحنة الكلية على الدقائق ، بالاضافة الى ذلك فان الدقائق سوف تكتسب طاقة
 حركية كافية لتغلب على الحاجز لكي تقترب من بعضها البعض

توجد طرق كثيرة وفعالة لعملية التبخير وذلك بزيادة تركيز الالكتروليت
 للمحلول عن طريق اضافة مركب ايوني ملائم . وتمت هذه الظروف ، فان حجم
 المحلول الذي يحتوي على ايونات كافية ذات شحنة معاكسة لكي تعادل الشحنة على
 الدقائق تصبح قليلة . هذا فان ادخال الكتروليت له تأثير على تقلص طبقة الايونات
 المقابلة التي تؤدي بان تكون الشحنة السطحية للدقائق اكثر تعادلاً . وينقصان
 الشحنة المؤثرة للدقائق فان الدقائق سوف تقترب اكثر الواحدة من الاخرى .



الشكل 3-6 دقائق غروية متخوة

التلوث المشارك في التبخير الغروي . يعتبر الامتصاص من الانواع الرئيسية
 للتلوث المشارك الذي يؤثر على تخثر الغرويات ، اما الانواع الاخرى فتتعلق بالبلورات
 الصلبة .

تألف الخثارة الغروية من دقائق غير منتظمة الترتيب والتي تكون كتلة
 رخوة ونفيلة . ومع هذه الكتلة فان مساحات سطحية داخلية كبيرة تبقى تتماس مع
 طور المذيب (انظر الشكل 3-6) . تتصق بهذه السطوح معظم الايونات الاولية
 الملتصقة والتي تكون على الدقائق الغير متخثر . وبالرغم من ان طبقة الايونات المقابلة

يحيط بالدقائق الغروية الأصلية فإنه من المناسب ان تعتبر كجزء من المحلول ، ويجب ان يلاحظ ان كفاية من الأيونات المقابلة يجب ان تمتد مع الدقائق (في فلم من المسائل الذي يحيط بالدقائق) من خلال عمليات التبختر والترشيح لكي تعطي تعادلاً كهربائياً . ان «خصية تأثير الامتصاص السطحي هو ان الراسب يحمل معه الفضائل الذوية كملوث سطحي .

ظروية الغرويات Peptization of Colloids . تشير الى العملية التي يمكن اعادة الدقائق الغروية المتخثرة الى وضعها الأصلي . وتظهر عملية الظروية متى ما استغطم الماء لنفس الراسب . ان الفصل ليس عملية فعالة على وجه الخصوص لازالة التلوثات المذخبة ولكن على اية حال بل انها تزيل الالكتروليت المسؤول عن التبختر من داخل المسائل الذي يكون يتناس مع المادة الصلبة . فعندما يزال الالكتروليت فان طبقة الأيونات المقابلة سوف تزداد ثانية في الحجم . وان قوى التناثر المسؤولة عن تكون الحالة الغروية سوف تستعاد وان الدقائق سوف تكسر الرابطة بين الدقائق من الكتلة المتخثرة . ان ماء الفصل سوف يصبح متصكراً نتيجة نزول بعض الدقائق المتبقية الغروية من خلال ورقة الترشيح .

يتضح بان هناك مشكلة تواجه المحلل الكيميائي في التعامل مع الغرويات المتخثرة فهو يرغب في التخلص من الراسب من التلوثات ولكنه يجازف في خسارة بعض الراسب بسبب الظروية . يمكن حل هذه المشكلة بواسطة غسل الراسب مع محلول يحتوي على الكتروليت متطابق الذي يمكن ازالته من المادة الصلبة بواسطة التصفين . مثال ذلك كوريد الفضة فهو يغسل عادة مع حامض التريك . ان الراسب المسؤول سوف يتلوث بواسطة الحامض ، ولكن لا يؤثر ذلك على النتائج بسبب ان حامض التريك يمكن ازالته عند تخفيف الراسب عند 110 درجة مئوية .

المعالجة العملية للرواسب الغروية . ترسيب الغرويات عموماً من محاليل ساخنة مع الرج حيث يضاف لها كفاية من الالكتروليت لضمان التبختر . ومع العديد من الغرويات فان الخصائص الفيزيائية للكتلة المتخثرة يمكن تحسينها وذلك بالسماح للمادة الصلبة من ان تترك يتناس مع المحلول الساخن الذي وصبت فيه . وخلال هذه العملية ، التي تعرف بالمضم ، فان الماء ذا الأرباط الضعيف يفقد من الراسب . ونتيجة ذلك هو الحصول على كتلة كثيفة يسهل عملية ترسيبها .

يستخدم محلول مخفف لالكتروليت متطاير لغسل الراسب المرشح. ان عملية الغسل لا يمكن ان تؤثر بصورة كبيرة على الايونات الاولى المدمصة وذلك بسبب التجاذب القوي بين هذه الفضائل والمادة الصلبة. وربما يحدث بعض التبادل بين الايونات المتبادلة وواحد الايونات الموجودة في محلول الغسيل. وتحت هذه الظروف يجب ان نتوقع بان الراسب مازال ملوثاً لدرجة معينة حتى بعد الغسل الشامل. ان الانحلال المتأخر للتلوث من هذا المصدر يمكن ان تتراوح من 1 الى 2 جزء بألف (كما في التلوث المشارك لتترات الفضة على كاوريد الفضة) الى التلوث الذي لا يطاق (كما في التلوث هيدروكسيدات العناصر الثقيلة على الاكاسيد المائية للألمنيوم او الحديد الثلاثي) .

ان اعادة الترسيب هي طريقة فعالة لتقليل تأثيرات الادمصاص وهنا فان المادة الصلبة المرشحة سوف يناد اذابتها وترسب ثانية. واعتماداً فان الراسب في الحالة الاولى يحمل معه جزء قليل فقط من الملوثات الموجودة (Contaminant) في الترسيب الاصلي. وعليه فان المحلول الذي يحتوي على الراسب المعاد اذابته فهو يحتوي على اقل تركيز من المادة الملوثة مقارنة في المحلول الاصلي. وعندما يجري الترسيب ثانية، فينتوقع بان يكون الادمصاص اقل. ان اعادة الترسيب تضاف الى الوقت اللازم للتحليل وعلى اية حال فانها ضرورية لبعض الرواسب مثل الاكاسيد المائية للحديد (III) والالومنيوم التي تمتلك قابلية كبيرة على ادمصاص الهيدروكسيدات لكاتيونات العناصر الثقيلة مثل الزنك، والكالسيوم والنحاس.

الرواسب البلورية Crystalline Precipitates

بصورة عامة يكون التفاعل مع الرواسب البلورية اسهل من التفاعل مع الرواسب الغروية المتسعة وهنا يكون حجم الدقائق الانفرادية متغيراً بدرجات وبناء على ذلك فان الخواص الفيزيائية والنقاوة للمادة الصلبة يمكن ان تحدد بمتغيرات تجريبية التي يستطيع المحلل الكيميائي السيطرة عليها.

طرق تحسين حجم الدقائق ومهولة الترشيح. عموماً ان حجم دقائق المادة الصلبة البلورية يمكن ان يحسن وذلك بالمحافظة على حالة فوق الاشباع النسبي واطعمة خلال الفترة التي يتكون عندها الراسب. ومن المعادلة 6-2 يظهر بان تقليل Q او زيادة S او كلاهما سوف يحقق هذه الغاية.

ان امتداد المحاليل المخففة والأضافة الطويلة للكاشف الترسيب مع المحلول الجيد تؤدي الى تقليل حالة فوق الاشباع الموضعي (Local Super Saturation) في المحلول. ومن الاعتيادي فان K يمكن ان تزداد وذلك بالترسيب من محاليل ساخنة. ومن الجدير ملاحظة بان زيادة في حجم الدقائق يمكن الحصول عليه من هذه القياسات البسيطة.

نقاوة الرواسب البلورية. ان المساحة السطحية³ النوية للرواسب البلورية تكون صغيرة نسبياً وبناء على ذلك فان التلوث المشترك بواسطة الامتصاص السطحي يمكن اجماله. وعلى اي حال فان الاشكال الاخرى من التلوث المشترك التي تتضمن تجمع التلوث بداخل البلورات وبما يسبب احتواء محلولية.

مرافق الرواسب البلورية نوعان من التلوث المشترك عما تتضمنه (Inclusion) والاكتناء او الاحتواء (Occlusion). يختلف الاثنان بالطريقة التي من خلالها يتوزع الملوث ضمن التركيب الداخلي للمادة الصلبة. وتكون شوائب تتضمن موزعه عشوائياً وبصورة ايونية او جزيئية انفرادية من خلال البلورة ومن وجهة اخرى فان الاكتناء او الاحتواء يتضمن التوزيع غير المتجانس للشوائب والتي تختلف اعداد كبيرة من الأيونات او الجزيئات للملوثات في داخل الشبكة البلورية المشوهة.

يظهر الاكتناء او الاحتواء عندما تحاصر وتقاط قطرات كاملة من المحلول المحتوية على الشوائب بالمر السريع للبلورة. وبسبب ان الملوثات تكون ضمن البلورة فان تأثير عملية الغسل في تقليل كمية التلوث يكون قليلاً. ان عملية تقليل معدل الترسيب يقلل بأهمية بالغة من الاحتواء او الاكتناء وذلك باعطاء وقت كافي للشوائب من ان تهرب قبل ان يتم حصرها. ان هضم الراسب لعدد من الساعات هو اكثر فعالية للتقليل من التلوث بواسطة الاحتواء.

هضم الرواسب البلورية. ان تسخين الرواسب البلورية (وبدون خلط) لبعض الوقت بعد تكوينها غالباً ما يعطي نتائج جيدة النقاوة وسهل الترشيح. ان هذا التحسن في النقاوة بدون اي شك ناتج من المحلول واعادة التكوين البلوري الذي

³ يعرف السطح النوعي بأنه المساحة التي تتعرض بواسطة وحدة وزنية من مادة العلية، واعتبارياً بحجمها
بوحدة سم²/غم.

يحدث باستمرار ويحصل عالي عند حرارة مرتفعة. خلال هذه العمليات عدد من الجيوب المشوهة (Pocket of imperfection) تصبح معرضة للمحلول وان الملوثات لها القابلية على الهروب من المادة الصلبة والحصول على بلورات نقية. من المحتمل بان المحلول واعداد البلورة خلال عملية التخصيم هو المسؤول عن تسخين عملية الترسيع كذلك يبدو ان الاتصال بين اللقائى المجاورة يعطى تكملاً بلورياً كبيراً يكون سهل الترسيع. وفي الحقيقة بان تحسناً قليلاً في خصائص الترسيع يتم الحصول عليه في حالة تسخين المحلول خلال عملية التخصيم.

التيار اخطاء الترسيع المشترك

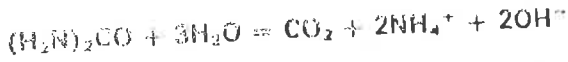
ان الشوائب المترسبة ترسباً مشتركاً ربما تجعل نتائج التحليل ذات قيم عالية او قيم واطقة. فاذا كان الملوث لايتسمى للأيون المراد تحينه، فعندئذ تتسبب اخطاء موجبة. وعليه فان خطأ موجباً يمكن ملاحظته عندما ينص كلوريد الفضة الغروي تترت الفضة خلال تحليل الكلوريد. ومن جهة اخرى عندما يحتوي الملوث على الأيون المراد تحينه، فاما ان نلاحظ اخطاء موجبة او سالبة. فعند تعين ايونات الباريوم وذلك بترسيبها على هيئة كبريتات الباريوم، على سبيل المثال، يظهر الاستواء لاصلاح الباريوم فاذا كان الملوث هو تترات الباريوم، فنلاحظ اخطاء موجبة وذلك لان هذا المركب له صبغة وزنية اكبر من كبريتات الباريوم المتكون وغير الحاروي على ترسيب مشترك واذا كان كلوريد الباريوم هو الملوث على اية حال، فسوف يحصل خطأ سالب وذلك لان وزن الصيغة له اقل من ملح الكبريتات.

الترسيب عن محلول متجانس

ان العامل المترسب، في الترسيب من محلول متجانس يتولد كيميائياً بالمحلول بمعدل بطيء بحيث تكون حالة فوق الاشباع النسبي دائماً واطقة ولا تظهر اية زيادة موضعية للكاشف بسبب ان العامل المترسب يظهر متجانساً في داخل المحلول. وعموماً فان الرواسب الغروية والبلورية المتكونة من محلول متجانس هي افضل للتحليل من الرواسب المتكونة من الاضافة المباشرة للكاشف.

غالباً ما تستخدم اليوريا لتوليد محلول متجانس لهيدروكسيد الأيون. ويمكن

التعبير عن التفاعل بالمعادلة



ان هذا التفاعل يسير ببطء بدرجات حرارة تحت الغليان، ويحتاج الى ساعة او ساعتان لانتاج معامل كافي لاكمال الترسيب. هذه الطريقة تكون مميّزة خصوصاً لترسيب الاكسيد المائية او الاملاح القاعدية. ونحير مثال فان الاكسيد المائية للاحديد (III) والالنيوم، عندما تتكون بالاضافة المباشرة للقاعدة تكون بشكل كتل بجلائينية ضخمة وملوثة بشدة وتصعب عملية ترسيبها. وعلى نقيض ذلك فعندما يتكون هيدروكسيد الايون من محلول متجانس تكون نفس هذه النواتج كثيفة وسهلة الترشيع وذات نقاوة عالية. ان الترسيب المتجانس للرواسب البايوية يؤدي كذلك بزيادة ملحوظة في حجم البلورات وان الزيادة في النقاوة غالباً ما يرافق نمو تلك البلورات. الجدول 2-6 يبين التحاليل الممثلة (Representative analysis) الذي يعتمد على الترسيب من محلول متجانس.

تحقيق وعرق الرواسب

بعد عملية الترشيع يسخن الراسب الوزني حتى يصبح وزن الراسب ثابتاً. ان عملية التسخين هي تفرض ازالة المذيب والالكتروليتات المتطايرة التي ترافق الراسب، بالاضافة الى ذلك فان هذه المعادلة ربما تسبب تحلل كيميائي لبعض نواتج تحليل التركيب.

تختلف درجة الحرارة اللازمة لاعطاء ناتج مناسب من راسب لراسب حيث يبين الشكل 4-6 الفقدان في الوزن كدالة لدرجة الحرارة لبعض من الرواسب التحليلية الشائعة. ولقد تم الحصول على هذه النتائج بواسطة الميزان الحراري الاتوماتيكي⁴ (automatic thermobalance) وهو عبارة عن جهاز يقيس وزن المادة باستمرار وذلك بزيادة درجة الحرارة بمعدل ثابت بداخل الفرن. ان تسخين ثلاثة راسب كلوريد الفضة، وكبريتات الباريوم واوكسيد الالنيوم تحدهما في ازالة الماء وربما الالكتروليتات المتطايرة التي ترافق الراسب خلال عملية الترسيب. لاحظ المدي الواسع للمحرارة المطلوبة لانتاج راسب غير مائي (anhydrous precipitate) ذي وزن ثابت.

⁴ لاغراض وصف الموازن الحرارية، انظر

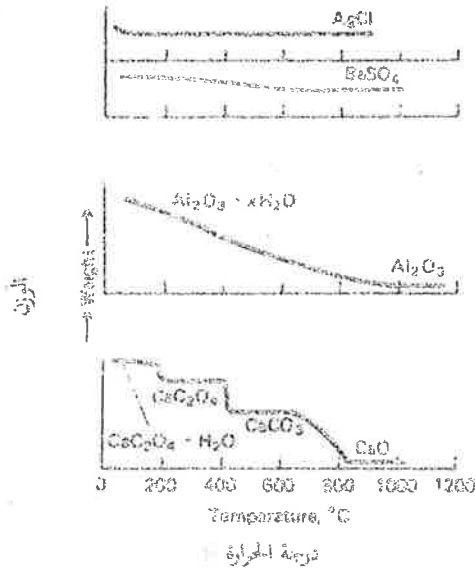
C. Dural, Inorganic thermogravimetric Analysis, 2nd ed New York; Elsevier publishing company.



الجدول 2-6 طرق توليد الرواسب في محاليل متجانسة

المركب	الكاشف	التفاعل المولد	العناصر المترسبة
OH ⁻	اليوريا	$(NH_2)_2CO + 3H_2O = CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$	Al, Ga, Tl, Bi, Fe, Sn
PO ₄ ³⁻	ثالث مثل الفوسفات	$(CH_3O)_3PO + 3H_2O = 3CH_3OH + H_3PO_4$	Zr, Hf
C ₂ O ₄ ²⁻	أوكالات الاثيل	$(C_2H_5)_2C_2O_4 + 2H_2O = 2C_2H_5OH + H_2C_2O_4$	Mg, Zn, Ca
SO ₄ ²⁻	ثاني مثل الكبريتات	$(CH_3O)_2SO_2 + 2H_2O = 2CH_3OH + SO_4^{2-} + 2H_3O^+$	Ba, Ca, Sr, Pb
CO ₃ ²⁻	ثالث كلوريد حامض الخليك	$Cl_3CCOOH + 2OH^- = CHCl_3 + CO_3^{2-} + H_2O$	La, Ba, Ra
S ²⁻	ثاير أستيميد	$CH_3CNH_2 + H_2O = CH_3C(=O)NH_2 + H_2S$	Sb, Mo, Cu, Cd
8- هيدروكسي كوينولين	8- استيركسيكوينولين	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{O} \\ \text{+ H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{C}-\text{OH} + \text{HO} \end{array} $	Al, U, Mg, Zn

ويمكن فقدان جميع الرطوبة من كلوريد الفضة عند درجة حرارة اعلى من 110 الى 120° م



الشكل 5-6 تأثير درجة الحرارة على اوزان الرواسب

وبالنسبة الى اوكسيد الالمنيوم فان ازالة الماء لا يمكن ان يتم الا عند الوصول الى حرارة اعلى من 1000° م. ومن الضروري ان يلاحظ بان اوكسيد الالمنيوم الذي يتكون بطريقة متجانسة مع البوريا يمكن ان تفقد الماء عند درجة حرارة مقدارها 650° م. ان المنحنى الحراري لوكزالات الكالسيوم تظهر بانها اكثر تعقيداً من المنحنيات الاخرى المبينة في الشكل 4-6 فعند درجات حرارة تحت 135° م حيث يمكن فقدان الماء غير المتأخر ليعطي اوكزالات الكالسيوم احادية الماء (monohydrate $CaC_2O_4 \cdot H_2O$) وان درجة الحرارة المقاربة الى 225° م تحول هذا المركب الى اوكزالات غير المائية. ان التغير الفجائي في الوزن عند درجة الحرارة المقاربة الى 450° م يشير الى تحلل اوكزالات الكالسيوم الى كاربونات الكالسيوم واول اوكسيد الكاربون. ان الخطوة الاخيرة في المنحنى تصف تحول الكاربونات الى اوكسيد الكالسيوم وثاني اوكسيد الكاربون. ومن الواضح بان شكل راسب اوكزالات الكالسيوم المستخدم يعتمد على شروط الحرق.

فقد الطريقة الوزنية

يميل بعض الكيميائيين لرفض مكانة الطرق الوزنية العالية على أساس أنها غير كفوية وبالية، ونحن من جهة أخرى نعتقد ان الطريقة الوزنية للمساكن التحليلية كما هو الحال في الطرق الأخرى، ساجباياها وسليباها وتواحد حالات عديدة التي تمثل فيها الاختيار الأفضل المتوفر لحل المشكلة التحليلية.

الوقت اللازم للتحليل الوزني

في جميع الطرق التحليلية تقاس الكمية الفيزيائية M في الآخر التي تختلف مع كمية أو تركيز C_A للأناليت A في النموذج الأصلي وبالتالي، هذا لاينطبق دائما، فان العلاقة الدالية بين C_A و M هي خطية اي ان

$$C_A = KM$$

وعظمم الطرق التحليلية تتطلب تعيين K بواسطة عملية التحير أو بواسطة المعايرة التجريبية التي يمكن قياس M لوحده أو أكثر من المحاليل القياسية المعروفة C_A . وهناك شاذان بارزان لهذا التعيين هما الطريقة الوزنية والطريقة اللوزية (الفصل 20). وبواسطة هذه الطرق يمكن حساب K مباشرة من الشواهد الفيزيائية المعروفة، ويمكن المنسب الحاجة الى الموازنة أو التحير، وبالمنسبة الى الطريقة الوزنية فان K هي المعامل الوزني (gravimetric factor) والتي يمكن حسابها من جدول الأوزان الذرية. وكأ نرى من ان المعرفة المباشرة الى K تحصل في بعض الأحيان الطريقة الوزنية ذو كفاءة عالية لحل المشاكل التحليلية. وعند اعتبار الوقت اللازم لانجاز التحليل فإنه من الضروري التمييز بين الوقت المنصرم (elapsed time) ووقت العمل (operator time) فان الأول يشير للساعات أو الدقائق بين البدء بالتحليل وتدوين النتائج. ومن جهة أخرى فان وقت العمل يمثل الوقت الحقيقي الذي يحتاجه المحلل الكيميائي أو الفني لانجاز مختلف الأعمال اليدوية اللازمة لإتمام التحليل وحساب النتائج. ان ميزة الطريقة الوزنية هو ان الفرق بين الوقت المنصرم ووقت العمل كبير متى ماقورنت بالطرق الأخرى بسبب ان معظم الوقت المستهلك في خطوة التحليل لايتطلب الانتباه الثابت من قبل المحلل. ومثال ذلك تخفيف الجفن، وتبخير المحاليل،

وهضم الرواسب وحرق النواتج فهو يحتاج الى عدد من الساعات للاكتمال ولكن يحتاج في اكثر الاوقات الى بعض الدقائق من وقت الحمل وهذا يجعل الحمل حراً لا يحتاج الاضمار الاخرى. عند مقارنة الطرق لتحليل ما وذلك بالاستناد على وقت الفصل فان وسيلة التحليل الوزني غالباً ما ثبتت بأنها الاكثر كفاءةً وخصوصاً عندما يتم تحليل نموذج أو نموذجين وذلك لعدم استهلاك اي وقت للموازنة أو التعبير (لحساب قيمة كلاً) ومن جهة اخرى كلما زاد عدد النماذج المراد تحليلها فان الوقت اللازم للمعايرة في الطريقة اللوزنية يصبح قليلاً على اساس النموذج الواحد وغالباً يمكن اهمالها عند استخدام ثمانية أو عشر نماذج (وذلك بفرض ان معايرة واحدة كافية لجميع النماذج). ومع الاعداد الكبيرة من النماذج فان الوقت اللازم للترسيب، والترشيح، والغسل والوزن يصبح اطول من العمليات المكافئة في التحليل غير الوزني، وغالباً ولكن ليس دائماً فان وسيلة التحليل الوزني تصبح اقل فائدة عندما يتضمن التعامل عدد كبير من النماذج.

حساسية الطريقة الوزنية

بمقارنة اعداد من الطرق التحليلية، فان التحليل الوزني نادراً ما يتحدد في حساسيته (او دقته) بواسطة الاداة المستخدمة للقياس وعلية فقد استخدم النوع الملائم من الميزان فانه عن القسبي المتصور على وزن من المادة يتراوح بين عدد من المايكروغرام ضمن اجزاء بالالف من قيمته الحقيقية، ولذلك الكبيرة فان اسيالية الوزن يمكن ان تقل الى اجزاء من المليون.

من المحتمل ان حساسية التحليل الوزني تواجه صعوبات عند محاولة فصل كمية صغيرة من الراسب من حجم كبير نسبياً من المحلول الذي يحتوي على تراكيز عالية من المكونات الاخرى من النموذج. وفي بعض الحالات فان الفقدان بسبب التبادلية ربما تكون مشكلة وفي حالات اخرى فان معدل الترسيب ربما يكون بطيء بحيث يجعل الطريقة غير عملية. فاللراسب الغروية عندما تكون كمية المادة قليلة فعالباً ما تصبح عملية التبخير صعبة او غير محتملة. وانخيراً فان الفقدان الميكانيكي لجزء لا بأس به من المادة الصلبة يصبح محتمل خلال عملية الترشيح لكمية قليلة من المادة الصلبة العالقة في حجم كبير من المحلول.

وبسبب هذه المشاكل فانه لمن الحكمة للمحلل الكيميائي ان يتقيد بفكرة استخدام التحليل الوزني لمكون اذا كانت تركيزه اقل من 0.1% وان الطريقة يمكن تطبيقها عندما يكون التركيز اكثر من 0.1%.

دقة طرق التحليل الوزني

انه من الصعب ان نعصم حول دقة الطرق الوزنية بسبب ان كل طريقة تخضع لدرجة من التغيرات مثل الذوبانية، والترسيب المشترك، والتغيرات في التركيب الكيميائي للنتائج النهائي. ان كل واحد من هذه العوامل يعتمد على تركيب النموذج. وعلى سبيل المثال ان محتوى الحديد في نموذج لا يحتوي على ايزونات للفلزات الثقيلة الاخرى يمكن تعيينه وزنياً باجزاء من الالف. ومن جهة اخرى فعند وجود الكاتيونات الشائبة مثل الخارصين والنيكل والنحاس فيجب ان تتوقع أخطاء تتراوح لعدة ارقام بالمائة مالم يتم اطفالة الوقت بشكل مغالى فيه للتغلب على تأثيرات الترسيب المرافق من قبل هذه الايونات كما يتأثر الفقدان نتيجة الذوبان بمكونات النموذج. فمع النماذج ذات المكونات المتعددة فان الاحتمالية القوية لتكوين المعقد بين الاناليت ومكونات النموذج سوف تزداد بالاضافة فان نقاوة الراسب ربما تتطلب حجماً كبيراً من ماء الغسيل ويصاحب ذلك ازدياد في الخسارة بسبب الذوبانية.

ونموذج بسيطاً يحتوي على أكثر من 1% من الاناليت فان دقة التحليل الوزني نادراً ما تفوق على الطرق الاخرى، وهنا فان الأخطاء غالباً ما تقل عن جزء او جزئين بالالف. ومع الزيادة في تعقيد النموذج فان اخطاء أكبر تصبح محتملة مالم يصرف وقتاً كبيراً للتغلب على هذه الأخطاء. وهنا فان الدقة للطريقة الوزنية ربما ليست افضل من، وبعض الأوقات اقل من، الطرق التحليلية الاخرى.

مختصة الطرق الوزنية

ومع القليل من الشواذ البارزة فان الكواشف الوزنية ليس ذو خصوصية، بدلاً، فانه واقعياً جميعها انتقائية بالمعنى فهي تميل الى تكوين راسب مع مجاميع من الايونات. ان كل ايون مع اي مجموعة سوف يتداخل مع تحليل ايون اخر من مجموعة اخرى مالم يحصل فصل مبدئي. وعموماً فان الطرق الوزنية هي اقل خصوصية من بعض الطرق الاخرى التي سوف تدرس في الفصول القادمة.

تطبيقات الطرق الوزنية

لقد تم تطوير الطرق الوزنية لمعظم، اذا لم تكن لجميع، الايونات اللاعضوية والكاتيونات كذلك الفصائل المتعادلة مثل الماء وثاني اكسيد الكبريت، وثاني

أكسيد الكربون والايودين . وان مواد مختلفة عضوية يمكن تجربتها وزنياً . وهناك امثلة تتضمن اللاكتوز في منتجات الحليب، والسلسليت في تمضيات، المخدرات، والفينولفثالين في المسهل، والنيكوتين في قاتل الحشرات، والكلولسترول في الدرة والبنزليدايد في خلاصة اللوز . وفي الحقيقة فان الطرق الوزنية هي التوسع تطبيقاً من التطبيقات الكيميائية .

تطبيقات الطريقة الوزنية

العوامل المرصبة اللاعضوية

يمثل الجدول 3-6 العوامل المرصبة اللاعضوية الشائعة . هذه الكواشف تصيب تكبرين املاح ضعيفة الذوبان او اكسيد مائية . ان الشكل الذي يوزن فيه الراسب هو أما ان يكون الملح نفسه او الاوكسيد .

جدول 3-6 بعض العوامل المرصبة اللاعضوية

العامل المرصب	العنصر المرصب
$\text{NH}_3(\text{aq})$	Be (BeO), Al (Al_2O_3), Sc (Sc_2O_3), Cr (Cr_2O_3),* Fe (Fe_2O_3), Ga (Ga_2O_3), Zr (ZrO_2), In (In_2O_3), Sn (SnO_2), U (U_3O_8)
H_2S	Cu (CuO),* Zn (ZnO , or ZnSO_4), Ge (GeO_2), As (As_2O_3 , or As_2O_5), Mo (MoO_3), Sn (SnO_2),* Sb (Sb_2O_3 , or Sb_2O_5), Bi (Bi_2S_3)
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Hg (HgS), Co (Co_3O_4)
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Mg ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Al (AlPO_4), Mn ($\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Zn ($\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Zr ($\text{Zr}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Cd ($\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Bi (BiPO_4)
H_2SO_4	Li , Mn , Sr , Cd , Pb , Ba (all as sulfates)
H_2PtCl_6	K (K_2PtCl_6 , or Pt), Rb (Rb_2PtCl_6), Cs (Cs_2PtCl_6)
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ca (CaO), Sr (SrO), Th (ThO_2)
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	Cd (CdMoO_4),* Pb (PbMoO_4)
HCl	Ag (AgCl), Hg (Hg_2Cl_2), Na (as NaCl from butyl alcohol), Si (SiO_2)
AgNO_3	Cl (AgCl), Br (AgBr), I (AgI)
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Bi (Bi_2O_3)
NH_4SCN	Cu ($\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$)
NaHCO_3	Bu , Os , Ir (ppt'd as hydrous oxides, reduced with H_2 to metallic state)

MnO ₂	Sn (SnO ₂)
Hg ₂ O ₆	Hg (Hg ₂ (IO ₆) ₂)
PbCl ₂ , Pb(NO ₃) ₂	F (PbClF)
BaCl ₂	SO ₄ ²⁻ (BaSO ₄)
MgCl ₂ , NH ₄ Cl	PO ₄ ³⁻ (Mg ₂ P ₂ O ₇)

* From W. F. Hillebrand, G. E. F. Lundell, H. A. Bright, and J. I. Hoffman, *Applied Inorganic Analysis*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1953.

^b Boldface type indicates that gravimetric analysis is the preferred method for the element or ion. Weighed form is indicated in parentheses. An asterisk indicates that gravimetric method is seldom used. Underlined entry indicates the most reliable gravimetric method.

ان فقدان الخصوصية لمعظم الكواشف اللاعضوية هي واضحة من عدد من المداخل في الجدول. الطرق التفصيلية للتحينات الوزنية لعدد من الفصائل اللاعضوية. توجد في التجارب 1-5 الفصل 31.

الجدول 3-4 بعض الكواشف المتغيرة المستعملة في الطرق الوزنية

TABLE 3-4 SOME OF THE VARIANTS OF GRAVIMETRIC ANALYSIS OF NONMETALS AND METALS

العامل المتغير	الانماط
----------------	---------

TABLE 3-4 SOME OF THE VARIANTS OF GRAVIMETRIC ANALYSIS OF NONMETALS AND METALS

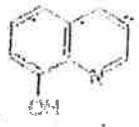
SO ₂	Se, Au
SO ₂ + H ₂ NOH	Te
H ₂ NOH	Se
H ₂ C ₂ O ₄	Au
H ₂	Re, Ir
HCOOH	Pt
H ₂ NO ₂	Au
TiCl ₂	Rh
SnCl ₂	Hg
Electrolytic reduction	Co, Ni, Cu, Zn, Ag, In, Sn, Sb, Cd, Ra, Bi

العوامل المربطة العضوية

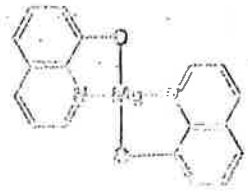
هناك عدد من الكواشف العضوية التي تم تطويرها لفرض استخدامها في التحليل الوزني للفصائل اللاعضوية. وعموماً فان هذه الكواشف هي اكثر انتقائية في تفاعلها مع الكواشف اللاعضوية المدونة في الجدول 3-4. هناك نوعان من الكواشف العضوية احدهما يكون معقدات غير ايونية وعضوية النويان تدعى بالمركبات التناسقية (Coordination compounds). وتكون الاخرى نواتج تكون فيها الاصرة اكثر ايونية بين الفصائل اللاعضوية والكاشف. تحتوي الكواشف العضوية

التي تعطي مركبات تناسقية شديدة الذوبان على مجموعتين فعاليتين على الأقل ، وكل واحدة منها لها القابلية على التآزر مع الكاتيون وذلك بواسطة اعطاء زوج من الالكترونات . وتكون المجموع الفعالة في موقع من الجزئية بطريقة بحيث تعطي التفاعل حلقة خماسية وستاسية . ان المركبات التي تكون معقدات من هذا النوع تسمى بالعوامل الخلبية (chelating agents) ويطلق على ناتج تفاعلها مع الكاتيون بالمركبات الخلبية (chelates) . ان المركبات التناسقية المتعادلة تكون نسبيا غير قطبية وبناءً على ذلك فان ذوبانيتها في الماء تكون واطئة ولكن تكون عالية في السوائل العضوية . وتمتلك الخلبات عادة كثافات واطئة وغالبا ماتكون ملونة . وبسبب ان هذه المركبات لا تنبل بالماء فان المركبات التناسقية يمكن تخفيفها من الرطوبة تحت درجات حرارة واطئة . وعلى اية حال ، وبفرض الوقت ، فان خاصية عدم ميلها للماء يجعلها تميل بشكل مزعج الى تساق جوانات الوسيط المرشح خلال عملية الغسل ، وربما ينتج فقدان الفيزيائي للسادة الصلبة مالم يؤخذ الاحترا . وهناك ثلاثة امثلة للكواشف العضوية .

8 - هيدروكسي كينولين 8-Hydroxyquinoline . تكون حوالي 25 من الكاتيونات مركبات تناسقية ضيقة الذوبان مع Fe^{3+} هيدروكسي كينولين الذي يسمى كذلك اوكسين

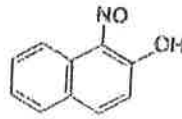


ومن النواتج التوضيحية هو الناتج مع المغنسيوم



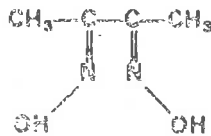
تختلف ذوبانية فلزات هذه الأوكسيمينات، من كانيون الى كانيون وفضلاً عن ذلك فانها تعتمد على الـ pH بسبب تكوين البروتون الذي يصاحب التفاعل الخلفي . لذلك فبواسطة السيطرة على الـ pH فان درجة عمالية من الانتقائية يمكن ان تمنح الى α -نيديروكس كوينولين .

الفان - نيتروزو - بيتا - نافتول Nitroso - β - naphthol . احد الكواشف الانتقائية العضوية الاولى المكتشفة سنة 1885 وان تركيبه الكيميائي هو



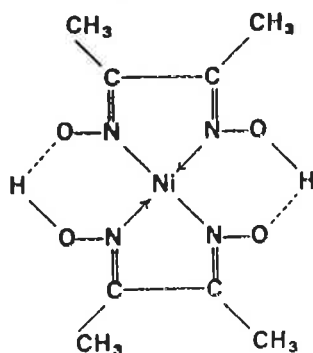
يتفاعل هذا الكاشف مع الكوبالت (II) ليعطي الكوبالت (III) الخلفي المتبادل وله التركيب COA_3 حيث ان A هو القاعدة المقابلة للكاشف . لاحظ بان تكوين الناتج يتضمن كلا الاكسدة والترسيب للكوبالت بواسطة الكاشف ، ونتيجة لذلك فان الراسب سوف يتلوث بواسطة انحلال الكاشف . لذلك فانه من الضروري سرق الراسب بوجود الأوكسجين لانتاج CO_3O_4 وبالمقابل فان الحرق يتبخر بوجود الهيدروجين الحيوي لانتاج المنصر بالشكل المراد وزنه . ان من اهم تطبيقات الكاشف نيتروزو - بيتا - نافتول هو تعيين الكوبالت بوجود النيكل . ان الأيونات الأخرى التي ترسب مع الكاشف تتضمن البزموت (III) والزرنيخ (III) والقصدير (IV) والتيتانيوم (III) ، والتنجستن (VI) واليورانيوم (VI) والفضة (V) .

لثاني مثال الكالكرونيم Dimethylglyoxime . عبارة عن عامل ترسيب عضوي ليس له مثيل او نظير في انتقائيته .



ان المركب التماسقي لهذا المرسيب في المحلول المائي مع البلاديوم هو المركب الوحيد

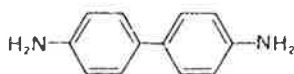
الضئيل الذوبانية . وبالمثل فان مركب النيكل هو الوحيد الذي يترسب من محيط قاعدي ضعيف . ان ثنائي مثيل كلايوكسيم النيكل ذو لون احمر قانياً وله التركيب التالي .



ويكون حجم الراسب كبيراً جداً بحيث يمكن التعامل مع كميات قليلة من النيكل ، وكذلك له القابلية على التسلق خلال عملية الترشيح والغسل . تجفف المادة الصلبة عند 110°C م ولها التركيب المبين في شكل الصيغة . ان طريقة تعين النيكل في الفولاذ باستخدام ثنائي مثيل الكلاليوكسيم توجد في التجربة 6 الفصل 31

رباعي فثيل بورون الصوديوم Sodium tetraphenyl boron . ان رباعي فينيل بورون الصوديوم $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-\text{Na}^+$ هو مثال مهم للكواشف المرسبة العضوية التي تكون رواسب شبيهة بالاملاح ففي المحاليل المعدنية الحامضية الباردة يعتبر هذا العامل مرسياً انتقائياً تقريباً لايون البوتاسيوم وايون الامونيوم . ان الرواسب هي كميات تناسبية تتناسب مع املاح الامونيوم والبوتاسيوم . وكما هي الحالة فان هذه الرواسب سهلة الترشيح تحت ضغط مخلخل ويمكن الحصول على وزن ثابت بين درجتي حرارة 105 و 120°C م . يتداخل الزئبق (II) والروبيديوم والسيزيوم فقط ولذا يجب ازالة هذه الايونات بمعاملة سابقة .

البنزدين Benzidine . البنزدين هو الكاشف الأخر الذي يكون املاحاً



يرسب البنزين الكبريتات من وسط حامضي مخفف
 $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$ ان ذوبانية هذا الراسب تزداد بسرعة كبيرة مع درجة الحرارة
 وكذلك مع حامضية الوسط وان كلا المتغيرين يجب السيطرة عليهما بدقة . وبدلاً من
 ان يوزن كراسب وزني ، فان كبريتات البنزين ربما تسحق مع محلول قياسي من
 هيدروكسيد الصوديوم . وهناك طريقة اخرى لا كمال التحليل هو تسحيح البنزين مع
 محلول قياسي للبرمنجنات . ان هذه الطريقة تكون ناجحة بوجود ايون النحاس ،
 والكوبلت ، والنيكل ، والناخرين والنتنيز (II) والجديد (II) والكروميوم (III)
 والالنيوم . ان البنزين هو مرصب قياسي للتحليل الروتيني والسريع للكبريتات .

التحليل الوزني للمجموعة العضوية الفعالة

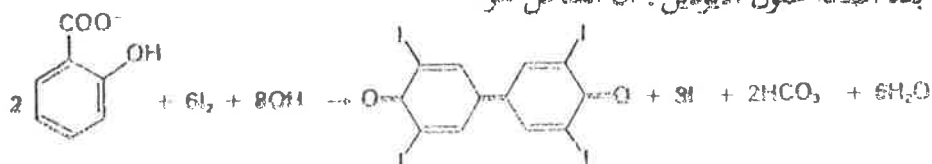
Gravimetric organic functional group analysis

هناك كواشف عديدة تم تطويرها والتي تتفاعل انتقائياً مع بعض المجموع العضوية
 وهذا يسمح لتحين معظم المركبات التي تحتوي على هذه المجموع . يمثل الجدول 5-6
 قائمة الكواشف للمجموعة الفعالة الوزنية . ان عدد من هذه التفاعلات يمكن ان
 تستخدم للطرق الحجمية والطيفية (Spectrophotometric) ولبعض التحاليل فان
 الطريقة الوزنية غالباً ماتكون احد الطرق المتفارة بسبب عدم الحاجة للمعاير او التمييز
 (من 210) .

الطرق الوزنية لمركبات عضوية معينة

هناك امثلة نموذجية للطرق المتطورة لمركبات عضوية معينة وصفت في المقاطع التالية

تحين حمض الساليسيليك *Determination of salicylic acid* . يمكن تحين
 حامض الساليسيليك بواسطة اذابة المركب في محلول كاربونات الصوديوم ومن ثم يهضم
 بعد اضافة محلول الايودين . ان التفاعل هو



ان الراسب الاصفر لرباعي ايسودو كوينون الفينيلين ،
(tetraiodophenylene quinone) يرشح، ويجفف ومن ثم يوزن ، ويمكن تعيين
حامض الاستيل ساليسيلك (الاسبرين) (Acetyl Salicylic acid) بنفس
الطريقة بعد اتماده بالماء ليعطي حامض الساليسيلك .

تعيين النيكوتين Determination of Nicotine . يمكن تعيين النيكوتين في
قاتل الحشرات او منتجات التبغ بعد التقطير البخاري من النموذج وذلك بواسطة
قرصية مع حامض السايكوتونيكستك (Silico tungstic acid) وبعد عملية
الترشيح والفصل بحرق الراسب ويوزن على هيئة $\text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3$

تعيين الفينولفثالين Determination of phenolphthalein . هناك طريقة
قياسية لتعيين الفينولفثالين في تحضيرات المسهلات والتي تتضمن فصل المركب
بواسطة استخلاصه بالكحول وتبع بالتسخين حتى الجفاف . يذاب الفينولفثالين
بواسطة حمول قاعدي مخفف ومن ثم يرسب على هيئة مركب رباعي ايسودو وذلك
بإضافة الايودين للمحلول . ويجفف الراسب الى وزن ثابت عند 110°C

طرق التطاير Volatilization procedures

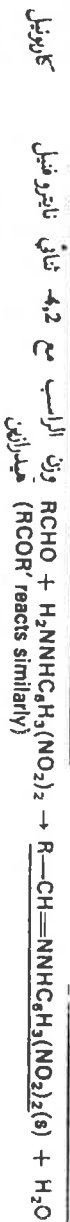
ان الطريقة عين الشائعة في التحليل الوزني والتي تعتمد على التطاير هي للماء ولثاني
اوكسيد الكاربون . يتلطي الماء كميأ من عدد من النماذج اللاعضوية بواسطة الحرق
ففي التعيين المباشر يجمع الماء على عدد من المواد المجففة ومن ثم يتم تعيين كتلته وذلك
من الزيادة الحاصلة في وزن المادة المجففة . وبين الفصل 27 اجهاز الذي يستخدم
لهذا العملية . اما الطريقة غير المباشرة التي تكون اقل قناعة فتعتمد على الفقلان في
الوزن الذي يعانيه النموذج كنتيجة للحرق . وهنا يجب ان يفترض بان الماء هو المكون
الوحيد الذي يتطاير ان هذا الافتراض غير صحيح . فان حرق عدد من النماذج يؤدي
الى التحلل والاختلاف في الوزن بصرف النظر عن وجود الماء واعتيادياً تتحلل
الكاربونات بواسطة الحوامض لتعطي ثاني اوكسيد الكاربون الذي يتحرر من المحلول
بواسطة الحرارة . وفي الطريقة المباشرة لتحليل الماء فان وزن ثاني اوكسيد الكاربون

جدول 5- الطرق الرزبية للمعالجة المصيرية

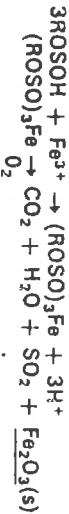
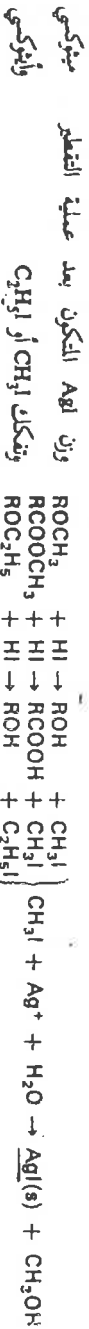
المجموعة الفعالة

أساس الطريقة

الطماطل والناجح الموزون هـ



الكاربويل الازوتية وزن CO_2 المتكون عند 30م في الكوبوليزن .
 يتفطر الـ CO_2 ويتص بوزن .



المادة الرزبية تجتبا خط هـ

يتم من الزيادة في وزن المادة الصلبة الممتصة. اسكرت⁵ (Ascarite) التي تتكون من هيدروكسيد الصوديوم على الاسبيستوز تستخدم لأرجاع ثاني اوكسيد الكاربون بواسطة التفاعل :



ان انبوبة الامتصاص يجب ان تحتوي كذلك على المادة المجففة لمنع فقد ان الماء المتحرر. يمكن تعيين الكبريتيدات (Sulfides) والكبريتات (Sulfites) بواسطة التبخير، ويتحرر هنا كبريتيد الهيدروجين او ثاني اوكسيد الكبريت من النموذج بعد معاملته مع الحامض وجمعه على مادة ممتصة ملائمة.

⁵ Arthur H. Thomas Co., philadelphia, Pa.

مسائل

1 - استخدم الرموز الكيميائية لتعبير عن المعامل الوزني لكل مما يأتي :

المطلوبة	الموزونة	المطلوبة	الموزونة
(a) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	KBF_4	(d) SiF_4	$\text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3$
(b) Nb	Nb_2O_5	(e) Mo	$\text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3$
(c) Nb_2O_3	Nb_2O_5	(f) P	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

2 - استخدم الرموز الكيميائية لتعبير عن المعامل الوزني لكل مما يأتي

المطلوبة	الموزونة	المطلوبة	الموزونة
(a) Tb	Tb_2O_7	(d) $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$	BaSO_4
(b) $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$	AgCl	(e) Rh_2SO_4	$\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_6)_4$
(c) Co_3O_4	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$	(f) Hg_2Cl_2	$\text{Hg}_3(\text{AsO}_4)_2$

3 - استخدم الرموز الكيميائية لتعبير عن المعامل الوزني إذا كانت النسبة المئوية الى $\text{Fe}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ هي المطلوبة وأن المادة الموزونة هي

- (a) Fe_2O_3 . (c) Al_2O_3 .
 (b) SiO_2 . (d) $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$.

4 - استخدم الرموز الكيميائية لتعبير عن المعامل الوزني إذا كانت النسبة المئوية الى $\text{Co}_3\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ هي المطلوبة وأن المادة الموزونة هي :

- (a) As_2S_3 . (d) H_2O .
 (b) $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$. (e) Co_3O_4 .
 (c) $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$. (f) CoSO_4 .

5 - استخدم الرموز الكيميائية لكي تكتب المعامل الوزني اللازم للتعبير عن نتائج التحليل بمصطلحات النسبة المئوية المئوية $\text{CuCrO}_4 \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ إذا

كان شكل المادة الموزونة هو

- (a) Cu . (d) H_2O .
 (b) $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. (e) $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$.
 (c) PbCrO_4 . (f) CuO .

6 ... اي من الاشكال الموزونة في السؤال 5 سوف يعطي ناتجاً اكبر وزناً من نفس الكمية من $\text{CuCrO}_4 \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ؟ اي من الاشكال الموزونة تعطي ناتجاً اقل وزناً ؟

7 ... ما هو وزن Ag_2SO_4 الذي يمكن الحصول عليه من 0.420 غم من

(a) K_2SO_4 ?
(b) AgNO_3 ?

(c) $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$?
(d) $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$?

8 ... 9.75 غم نموذج من سموم قاتل الفواضل يعطي 0.185 غم من TiH بعد معالته مع زيادة من KI . احسب النسبة المئوية المتوفرة الى Ti_2SO_4 في النموذج.

9 ... احسب النسبة المئوية للنحاس في نموذج خام اذا 0.864 غم من النموذج تعطي 0.397 غم من $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$.

10 ... ان الكبريت في ثلاثة جنوب مسكربة ($\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_3\text{S}$) الذي يزن 0.118 غم قد تم اكسدته الى الكبريتات ومن ثم رسب BaSO_4 . احسب معدل الوزن للسكرين في هذه الجيوب اذا كان وزن BaSO_4 هو 0.150 غم.

11 ... ان ايون الايودايد في نموذج يزن 4.13 غم والذي يحتوي كذلك على الكلوريد قد تحول الى الايوديت وذلك بواسطة معالته مع زيادة من البرومين.



ولقد تم التخلص من الزيادة غير المستخدمة من البرومين وذلك بواسطة الغليان ومن ثم اضيفت زيادة من كلوريد الباريوم، فترسبت 0.0810 غم من $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ احسب النسبة المئوية لأيوديد البوتاسيوم الذي يوجد اصلاً في النموذج.

12 ... ما هو حجم محلول 1% (W/V) من ثنائي ميثيل الكلاتوكسيم ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$) الذي يجب استخدامه لترسيب Ni^{2+} في محلول يحتوي على 100 ملغم من NiCl_2 مفترض بان زيادة مقدارها 5.0% من الكاشف تكون ضرورية للتأكد من الترسيب الكمي للكاتيون ؟

13 — ما هو حجم محلول 4% (W/V) من 8- هيدروكسي كينولين الذي يجب استخدامه لترسيب Al^{3+} من محلول يحتوي على 80 ملغم من $Al_2(SO_4)_3$ مفترض بان الزيادة مقدارها 10.0% من الكاشف تكون ضرورية للتأكد من الترسيب الكمي للكاتيون ؟ (ان نسبة التكوين من الكاشف الى Al^{3+} في الراسب هي 1:3) .

14 * — اذا كانت هناك الحاجة لزيادة من الكاشف مقدارها 10.0% لتقابل الفقدان بسبب الذوبانية فما هي حجم المحاليل التالية التي سوف نحتاجها لترسيب الكبريتات من نموذج يزن 1.00 والذي يحتوي على 20.0% من $Al_2(SO_4)_3$:

(أ) محلول يكون F-0.120 - $BaCl_2$ ؟
 (ب) محلول يكون 3.25% - $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ - (W/V) ؟

15 — ان الكوبلت في نماذج 0.50 غم يعتقد بانها تحتوي حوالي 2.00% - Co_3O_4 ترسب مع الفا — نيتروزو — بيتا — نافثول ($C_{10}H_7NO_2$) . فاذا كانت هناك الحاجة لزيادة من الكاشف مقدارها 10.0% لازالة تاثير الفقدان بسبب الذوبانية، فما هو حجم محلول 0.70% - (W/V) من الكاشف في حامض الخليك الجليدي الذي يجب استخدامه ؟ (ان نسبة التكوين من الكاشف الى Co في الراسب هي 1:3) .

16 * — لقد تم تحليل اوكسي كاربونات البزموت $(BiO)_2CO_3$ في حبة مخدر تجاري وذلك باذابة 0.200 غم من النموذج في HNO_3 المخفف وترسيب Bi^{3+} ك $BiOCl$ وذلك بواسطة اضافة Cl^- وبعد التجفيف عند $100^\circ C$ ، فلقد وجد ان الراسب يزن 0.0512 غم . احسب النسبة المئوية الى $(BiO)_2$ و CO_3 في النموذج .

17 — بعد الخطوات الاولى المناسبة، رسب اليورانيوم في عينة 0.434 غم حاوية على المعدن كارنوتايت $[K_2(UO_3)_2 (VO_4)_2 \cdot 3H_2O]$ على شكل اوكرالات . نتج عن حرق الراسب 0.163 غم V_3O_8

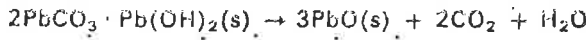
(أ) احسب النسبة المئوية للكاربونات في النموذج

(ب) ماعدد الكيلوغرامات من الفناديوم المحتوية في طن واحد من الصخر

18 * ... احرق نموذج وزن 0.543 غم يحتوي على Cds وشوائب خاملة في الهواء وذلك لتحويل Cds كيمياً الى $CdSO_4$. وبعد عملية الحرق فلقد وجد ان الراسب وزن 0.674 غم احسب النسبة المئوية الى Cd في النموذج.

19 ... نموذج وزن 0.424 غم يحتوي على ملح كبريتات المنسيوم $(MgSO_4 \cdot 7H_2O)$ ومواد اخرى خاملة ولقد ازيل منه الماء كيمياً وذلك بتسخينه بواسطة تيار من الهواء الجاف. ولقد امرر الهواء خلال انبوية تحتوي على مادة مجففة. ان وزن الانبوية الاصلي يساوي 21.472 غم، وبعد امتصاص الماء فلقد اصبح وزن الانبوية 21.593 غم. احسب النسبة المئوية الى $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ في النموذج، مفترض بأن المعدن يمثل مصدر الماء فقط في النموذج.

20 * ... سخن نموذج وزن 1.778 غم يحتوي على معدن الهيدروسيريسايت $[2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2]$ الى درجة حرارة كافية لكي تسبب تفكك الى PbO



ان الراسب الذي تم حرقه وجد بانه وزن 1.549 غم

(أ) احسب النسبة المئوية الى الهيدروسيريسايت في النموذج

(ب) كم هو عدد الباونات من الرصاص الموجود في طن من المادة المحللة ؟

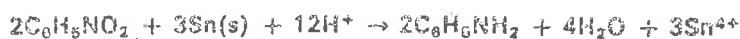
21 ... ان الحارصين في نموذج وزن 5.14 غم من بودرة الارجل قد تم ازالة جميع المادة العضوية فيه وذلك بواسطة الحرق الرطب مع خلط من حمض البركلوريك والتريك ومن ثم يرعب على هيئة $ZnNH_4PO_4$. ولقد اعطى حرق الراسب المرشح وزناً مقداره 0.317 غم من $Zn_2P_2O_7$. احسب النسبة المئوية الى انديسايلثات الحارصين $Zn(C_{11}H_{19}O_7)_2$ في النموذج.

22 * الكلوروميستين هو مضاد حيوي صيغته $C_{11}H_{12}O_5N_2Cl_2$. سخن 1.03 غم من نموذج مرغم للمواه العين في انبوب مغلق مع الصوديوم الفلزي لإتلاف المادة العضوية وتحرير الكلوريد، وبعد اذابة المزيج المحترق في الماء انزلت البقايا الكربونية بالترشيح. ثم رسب الكلوريد بواسطة $AgNO_3$ ليغطي 0.0129 غم من $AgCl$. احسب النسبة المئوية للكلوروميستين في النموذج .

23 * معانتت عشرون حبة من مستحضر الحديد الدوائي بتجموع وزن 21.3 غم ومزجت الى ان اصبحت متجانسة . ومن ثم اذيب 3.13 غم من النموذج المسحوق في HNO_3 وسخن المحلول لأكسدة Fe الى الحالة +3 واضيفت الاونيا لترسيب $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$. بعد الحرق وجد ان FeO_3 وزن 0.334 غم . كمعدل ما عند المايغرامات من $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ الموجودة في الحبة الواحدة .

24 * لفرض تعيين المحتوى الفسفوري للمضاد، فلقد تم تحليل 0.217 غم من النموذج مع حامض النتريك الساخن . يخفف المحلول الناتج، ويتبع ذلك ترسيب PO_4^{3-} كملح الكوبلتون الى حامض الفسفوموليبيدات $(C_9H_7N)_2H_3PO_4$. وبعد عملية الترشيح والتجفيف . فلقد وجد ان وزن الراسب هو 0.684 غم . احسب النسبة المئوية الى P_2O_5 في النموذج .

25 * لقد تم تعيين النيتروجين في نموذج وزن 0.677 غم وذلك بواسطة التخفيف بتخليق من HCl والميثانول وتبع ذلك اضافة 0.834 غم من Sn النقي وبعد تصعيد المحلول لمدة ساعة واحدة، يبرد ويرشح . ولقد وجد ان وزن راسب Sn وزن 0.619 غم . احسب النسبة المئوية الى $C_6H_5NO_2$ في النموذج .



26 * اختبر عشوائياً 25 من حبوب الاسبرين التجارية والتي وزن 8.75 غم وبعد طحن الحبوب الى مسحوق ناعم جداً وتعمل متجانسة، يوزن 0.384 غم من النموذج في قينة وتصفى لمدة 20 دقيقة مع المحلول المائي الى Na_2CO_3 ،

ان هذه المتاملة تحول الأسمين $(C_6H_5O_4)$ الى حامض السيليك. ليك
 $(C_7H_6O_3)$. ازيلت البودرة والاحتويات الحاملة الأخرى بالترشيح ثم اضيف
اليود وهضم المحلول لمدة ساعة. ثم رشح الناتج رابع يوديد الفنازين الكوبالتون
 $(C_6H_5I_2O)_2$ وجففه ووجد انه وزن 0.686 غم. احسب معدل عدد
المليفرامات من الأسمين في الحبة الواحدة. يجب ان يعتمد المعامل الوزني
على عدد اوزان الصيغة للأسمين اللازمة لانتاج وزن صيفي لرابع يوديد
قلين الكوبالتون.

27 * ... لقد تم تمييز محلول من حامض الكبريتيك وذلك بواسطة ترسيب SO_4^{2-}
من 100.0 مل محلول $BaSO_4$. كان وزن راسب $BaSO_4$ بعد الحرق وزن
0.473 غم. ماهر التركيز الفورمالي المحلول H_2SO_4 ؟

28 ... لقد تم تعيين $KCNO$ في ميد للاعشاب وذلك بواسطة اذابة 2.14 من
النموذج في الماء واضافة زيادة من سيكاريزايد هيدروكلورايد ان التفاعل



ان الراسب المتكون رشح وغسل وجفف، وكان وزنه يساوي 0.217 غم.
احسب النسبة المئوية الى $KCNO$ في النموذج.

29 * ... نموذج من التربة وجد انه يحتوي على 5.35% من H_2O بواسطة التجفيف
في الفرن. 1.04 غم من نموذج من التربة الجافة اعطى بعد معاملة مناسبة
0.584 غم من SiO_2 و 1.97 غم من $CaCO_3$. احسب النسبة المئوية
الى Si والنسبة المئوية الى Ca في النموذج بالاستناد على التربة الجافة،
وكذلك على التربة قبل التجفيف.

30 ... وجد ان المحتوى الكلي للفسفور للسماذ يساوي 16.3% P_2O_5 بالاستناد
على النموذج الجاف ويحتوي النموذج المستلم على 3.47% ماء.

(أ) ماهي النسبة المئوية الى P_2O_5 غير الجافة ؟

(ب) ماهي النسبة المئوية الى السور فوسفيت $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ في

المادة غير الجافة ؟

31 * اذيب 0.998 غم نموذج يحتوي على $Al_2(SO_4)_3$ ومواد خامله اخرى ورسب كل من Al^{3+} , Mg^{2+} مع 8- هيدروكسي كوينولين . وبعد عملية الترشيح والتجفيف عند $300^\circ C$ م وجد ان الخليط $Al(C_3H_6NO)_3$ و $Mg(C_4H_6NO)_2$ وزن 0.8746 غم . ومن ثم حرق الراسب عند درجة حرارة تحول الهيدروكوينوليت الى Al_2O_3 و MgO والذي وزن 0.1067 غم . احسب النسبة المئوية الى $Al_2(SO_4)_3$ و $MgSO_4$ في النموذج .

32 اذيب نموذج وزن 1.34 غم يحتوي على KCl و KI ومواد اخرى خاملة وعومل مع زيادة من $AgNO_3$. وبعد عملية الترشيح والغسل والتجفيف اصبح وزن راسب AgI و $AgCl$ 1.047 غم . ومن ثم سخن الراسب في تيار من Cl_2 وذلك لتحويل AgI كيمياً الى $AgCl$. وكان وزن الراسب 0.843 غم . احسب النسبة المئوية الى KCl و KI في النموذج .

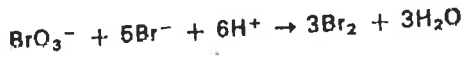
33 * اذيب 0.894 غم من نموذج عرف انه يحتوي فقط على $Al_2(SO_4)_3$ و $BeSO_4$ ومن ثم جعل المحلول امونياكي . ولقد تم ترشيح وغسل وحرق الاكاسيد المائية لهذين الكاتيونين لتكون BeO و Al_2O_3 . ان وزن الراسب كان 0.2347 غم . احسب النسبة المئوية الى $Al_2(SO_4)_3$ و $BeSO_4$ في النموذج .

34 اضيف زيادة من $(NH_4)_2CrO_4$ الى 50.0 مل من محلول مائي لنموذج يحتوي على $Ba(NO_3)_2$ و $Pb(NO_3)_2$. رشح راسب $PbCrO_4$ و $BaCrO_4$ وغسل وجفف وكان وزنه 0.3696 غم وعندما عوملت 50.0 مل ثانية من النموذج مع حامض الكبريتيك المخفف فكان وزن راسب $BaSO_4$ و $PbSO_4$ الناتج هو 0.3445 غم . احسب ملغم/مل لكل نترت من محلول النموذج .

35 * اذيب 2.62 غم من نموذج يحتوي على $NaBr$ و $NaBrO_3$ ومواد اخرى خاملة في الماء وتغطف المحلول تماماً الى 250 مل . ان اضافة $NaHSO_3$ والحامض الى 50.0 مل من المحلول ادى الى تحويل BrO_3^- الى Br^- .



اضيفت زيادة من AgNO_3 والتي اعطت 0.331 غم من AgBr . ان تحميض 50.0 مل اخرى من المحلول مع H_2SO_4 ادت الى تكويين البرومين .



نسبة Br^- الى BrO_3^- في النموذج الاصلي كانت بحيث تبقى زيادة من Br^- وبعد ازالة Br_2 بواسطة التسخين فان راسب Br^- يترسب ك AgBr وكان وزن الراسب الناتج هو 0.102. احسب النسبة المئوية الى NaBr و NaBrO_3 في النموذج .

36 — حلال 0.400 غم من نموذج يحتوي فقط على In_2O_3 و TeO_2 وذلك بالترسيب مع 8- هيدروكسي كوينولين. ان خليط $\text{In}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ و $\text{TeO}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ وجد انه يزن 1.535 غم. احسب النسبة المئوية لكل اوكسيد موجود في النموذج .

* 37 — ماهو عدد غرامات اوكزالات الاثيل $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4$ التي يجب ان تؤخذ وذلك لغرض ترسيب الكالسيوم بصورة متجانسة بهيئة اوكزالات من نموذج يزن 0.200 غم الذي يحتوي على 15.0% من CaO (انظر الجدول 2-6 للتفاعل) . افترض بان زيادة مقدارها 10.0% من الكاشف .

38 — ماهو عدد غرامات الثايواستيميد التي يجب اخذها لغرض الترسيب المتجانس الى As_2S_5 من 100.0 مل من محلول F-0.100 في H_3AsO_3 حيث ان بعد الترسيب فان المحلول يكون F-0.100 في H_2S (انظر الجدول 2-6 للتفاعل) .

* 39 — طريقة محتملة لغرض تعيين Se قد تم دراستها التي يؤكسد فيها العنصر الى SeO_4^{2-} ويرسب ك Ag_2SeO_4 ($K_{sp} = 5.6 \times 10^{-8}$) . افترض ان النماذج المراد تحليلها تحتوي تقريباً على 0.100 غم من Se وبعد تحويله الى SeO_4^{2-} اضيفت كمية كافية من AgNO_3 لاكمال عملية الترسيب وترك المحلول بتركيز F-0.200 في AgNO_3 الحجم النهائي للمحلول كان 80.8 مل .

- (أ) احسب الفقدان بسبب الذوبانية مقدراً بالغرامات من Se (افترض بأن SeO_4^{2-} في المحلول الأم لا يتفاعل مع H_3O^+).
- (ب) اذا اريد غسل الراسب بأربعة اجزاء كل جزء 10.0 مل من الماء فما هو وزن Se الذي سوف يفقد في ماء الغسيل كنتيجة للذوبانية Ag_2SeO_4 ؟ (افترض ان ماء الغسيل لا يحتوي على AgNO_3 ويصبح مشبع مع Ag_2SeO_4).
- (ج) ما هو الخطأ النسبي في التحليل الناتج من الفقدان بسبب الذوبانية ؟

40. أن حاصل الاذابة الى PbOHBr له قيمة مقدارها 2.0×10^{-15}



عين الرصاص في 100.0 مل من المحلول يحتوي على 0.400 غم من $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ وذلك بأضافة Br^- الى محلول يحافظ عليه عند $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-6}$ ، وبعد عملية اكتمال عملية الترسيب فان المحلول كان F-0.0200 في KBr وله حجم مقداره 200 مل.

(أ) احسب وزن $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ غير الترسب في المذيب والخطأ النسبي الناتج في التحليل.

(ب) اذا غسل الراسب اربع مرات مع 10.0 مل في كل مرة من محلول منظم عند $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.00 \times 10^{-6}$ ، فما هو وزن $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ المفقود في محلول الغسيل ؟ (افترض بان ماء الغسيل خالي من Br وانه مشبع مع PbOHBr).

(ج) ما هو الخطأ النسبي الكلي في التحليل بسبب الذوبانية في المذيب وماء الغسيل ؟

الفصل

7

مقدمة

لطرق

التحليل الحجمية

يسمى التحليل الكمي المستند على قياس الحجم بالطريقة الحجمية أو طريقة المعايرة أو التسحيح. الطرق الحجمية أكثر استعمالاً من الطرق الوزنية لأنها ملائمة أكثر وأسرع اعتمادياً، وفي الغالب تعد ذات دقة مشابهة.

تعريف بعض المصطلحات

المعايرة titration : هي العملية التي يتم خلالها تعيين كمية الأناليت* في المحلول من كمية ممتصه من الكاشف القياسي. تنجز المعايرة اعتمادياً بإضافة كاشف معاوم

* الأناليت analyte : المادة المراد تحيينها.

التركيز باعتناء لحد الحكم على التفاعل مع الاناليت بانه كامل، ومن ثم يقاس حجم الكاشف القياسي. في بعض الاحيان يكون من الضروري او من الملائم اضافة زيادة من الكاشف ومن ثم تعين الزيادة بواسطة المعايرة الراجعة مع كاشف ثان معلوم التركيز.

يسمى الكاشف المعلوم التركيز بالضبط والمستعمل في المعايرة بالمحلول القياسي standard solution. ان معرفة دقة تركيز المحلول القياسي تحدد دقة الطريقة، لهذا السبب، يجب الاعتناء جيداً بتحضير المحاليل القياسية. يعين تركيز المحلول القياسي اما مباشرة او بصورة غير مباشرة:

1 — باذابة كمية موزونة باعتناء من الكاشف النقي وتخفيفها الى الحجم المعلوم بالضبط.

2 — بمعايرة محلول يحتوي على كمية موزونة من مركب نقي مع محلول الكاشف.

تتطلب كلتا الطريقتين مركباً كيميائياً بدرجة نقاوة عالية يسمى المعيار الاولي primary standard. كإداة مرجعية اولية. تسمى عملية تعيين تركيز المحلول القياسي بمعايرته مع المعيار الاولي بالمعايرة standardization.

ان هدف اية معايرة هو اضافة محلول قياسي بكمية مكافئة كيميائياً للمادة المتفاعل معها. يتم الحصول على هذا الشرط في نقطة التكافؤ equivalence point. على سبيل المثال، يتم الوصول لنقطة التكافؤ عند معايرة كلوريد الصوديوم مع نترات الفضة بالضبط بعد اضافة وزن صيغة من ايون الفضة لكل وزن صيغة من ايون الكلور الموجود في العينة. يتم الوصول لنقطة التكافؤ عند معايرة حامض الكبريتيك مع هيدروكسيد الصوديوم بعد اضافة وزن من صيغة الاخير لكل وزن صيغة من الاول.

ان نقطة التكافؤ في المعايرة مفهوم نظري. في واقع الحال، يمكن فقط تخمين موضعها من ملاحظة التغيرات الفيزيائية التي تحدث عند التكافؤ. تصبح هذه التغيرات واضحة عند نقطة نهاية المعايرة end point. من المؤمل ان يكون التغير في الحجم بين نقطة النهاية ونقطة التكافؤ صغيراً. على اية حال، الاختلافات في الحجم موجودة وتعود لقصور في التغيرات الفيزيائية وقابليتنا على ملاحظة هذه التغيرات، وينتج من ذلك ما يسمى خطأ المعايرة titration error.

تتضمن الطريقة الشائعة في تشخيص نقطة النهاية في التحليل الحجمي استعمال مركب كيميائي آخر يظهر تغيراً في اللون نتيجة حدوث تغيرات في التركيز قرب نقطة التكافؤ. وتسمى مثل هذه المادة بالدليل indicator .

التفاعلات والكواشف المستعملة في التحليل الحجمي

من المناسب تقسيم الطرق الحجمية حسب أنواع التفاعل الأربعة، وبالتحديد، الترسيب precipitation وتكوين المعقد complex formation، والتعادل neutralization (حامض - قاعدة)، والتأكسد - الاختزال oxidation-reduction. يعتبر كل نوع من التفاعل فريداً من حيث طبيعة الأتزان، والدلائل، والكواشف، والمعايير الأولية المتوفرة، وتعريف الوزن المكافئ.

المعايير الأولية

تعتمد دقة التحليل الحجمي أساساً على المعيار الأولي المستخدم لتحديد تركيز المحلول القياسي بصورة مباشرة أو غير مباشرة. تتضمن المتطلبات الواجب توفرها في المادة التي تستعمل كمعيار أولي جيد مايلي :

- 1 - نقاوة عالية . إضافة لذلك يجب توفر طرق لاثبات نقاوة المادة .
- 2 - الاستقرار . يجب على المادة ان لا تتأثر بمكونات المحيط الخارجي .
- 3 - اختفاء ماء التبلور . اذا كانت المادة متميعة hygroscopic او مزهرة efflorescent يصبح التجفيف والوزن صعباً .
- 4 - سهولة توفرها بكلفة معقولة .
- 5 - وزن مكافئ عالي نسبياً . يزداد وزن المركب المطلوب للمعايرة او لتحضير محلول ذي تركيز معلوم طردياً مع وزنه المكافئ . بما ان الخطأ النسبي في الوزن يقل بزيادة الوزن، لذلك يقلل الوزن المكافئ العالي من أخطاء الوزن .

تفي او تقترب مواد قليلة من هذه المتطلبات . نتيجة لذلك فان عدد المعايير الأولية المتوفرة للكيميائي محدود .

في بعض الأحيان يصبح من الضروري استعمال مواد بتقاوة أقل من تقاوة
المعيار الأولي. يجب ان يتم فحص (اي النسبة المئوية للتقاوة) مثل هذا المعيار
الثانوي secondary standard بالتحليل المنضبط.¹

الخصائص القياسية

للمحلول القياسي المثالي المستعمل في المعايرة الخصائص التالية :

- 1 - يجب ان يبقى تركيزه ثابتاً لاشهر او لسنوات بعد تحضيره لتجنب الحاجة
الى اعادة تصحيحه .
- 2 - يجب ان يكون تفاعله مع الاناليت سريعاً لكي لا يتردد الانتظار بعد
كل اضافة من الكاشف عملة .
- 3 - يجب ان يكون التفاعل بين الكاشف والاناليت مكتملاً لحده مقبول ،
وسنلاحظ قريباً بان نقاط النهاية المرضية تتطلب هذا الشرط اعتيادياً .
- 4 - يجب ان يكون بالإمكان وصف التفاعل بين الكاشف والاناليت بمعادلة
كيميائية متوازنة ، وبمكسبه لا يمكن حساب وزن الاناليت مباشرة من
البيانات الحجمية . يتضمن هذا الشرط عدم وجود تفاعلات جانبية بين
الكاشف والمحلول المجهول او مع المكونات الأخرى للمحلول .
- 5 - يجب وجود طريقة للكشف عن نقطة التكافؤ بين الكاشف والاناليت ، اي
يتطلب نقطة نهاية مرضية .

تنطبق هذه الشروط بالضبط على قليل من الكواشف المستعملة حالياً .

¹ يوجد اختلاف بين الكيميائيين في استعمال المصطلحين المعيار الأولي والمعيار الثانوي . يستعمل البعض الشعار

الأولي لركبات قليلة لها الخصائص المذكورة في بداية هذا الجزء (راجع على سبيل المثال)

H.A. Laitinen and W.B. Harris, Chemical Analysis, 2d ed.,

p. 101, New York: McGraw-Hill Book Company, Inc, 1957

والمعيار الثانوي للثلاثة على الفصائل ذات المكونات الاعومة والمناسبة . بينما يفضل الآخرون اختيار المواد الاعومة

للحليل كمعايير اولية ويشيرون للمعايير الاعومة التركيز كمعايير ثانوية . نحن نفضل مجموعة التعاريف الأولى .

نقاط النهاية في الطرق الحجمية

تستند نقاط النهاية على خاصية فيزيائية تتغير بطريقة مميزة في أو قرب نقطة التكافؤ في المعايرة. تتضمن معظم نقاط النهاية الشائعة على تغير في اللون اما بسبب الكاشف، او بسبب الاناليت، او بسبب مادة الدليل. كما تستخدم بقية الخواص الفيزيائية مثل الجهد الكهربائي، والموصلية، ودرجة الحرارة، ومعامل الانكسار لتحديد نقاط التكافؤ في المعايرات.

تغيرات التركيز خلال المعايرة

ان نقاط النهاية هي تمثيل حاصل لتغيرات ملموسة تحدث في تركيز احد المواد المتفاعلة على الاقل خلال المعايرة. بالنسبة لمعظم (وليس الجميع) نقاط النهاية فان التغيرات التي تحدث في المنطقة التي تحيط نقطة التكافؤ هي بالانحصار مهمة. للتوضيح، يحتوي العنوانان الثاني والثالث في الجدول 1-7 على بيانات تبين التغيرات في تركيز كل من ايون الهيدرونيوم وايون الهيدروكسيل التي تحدث عند معايرة 50,0 مل من $F-0,100$ حامض الهيدروكلوريك مع محلول $NaOH$ القياسي بتركيز $F-0,100$. للحصول على التغيرات النسبية التي تحدث في التركيز، تم اختيار المجموع في الجدول لكي تسبب التغيرات المطلوبة من حيث الزيادة او النقصان في تركيز الفصائل المتفاعلة بمقدار عشرة اضعاف. على هذا الاساس، نلاحظ بانه يتطلب 40,91 مل من القاعدة لتقليل تركيز ايون الهيدرونيوم من $M-0,100$ الى $M-0,0100$. ويتطلب كمية اخرى مقدارها 8,1 مل لتقليل التركيز الى $M-0,00100$ ، وازافة 0,89 مل اخرى تسبب تقليل التركيز عشرة اضعاف اخرى وهما بجزء. بنفس الوقت تحدث زيادات مماثلة في تركيز ايون الهيدروكسيل.

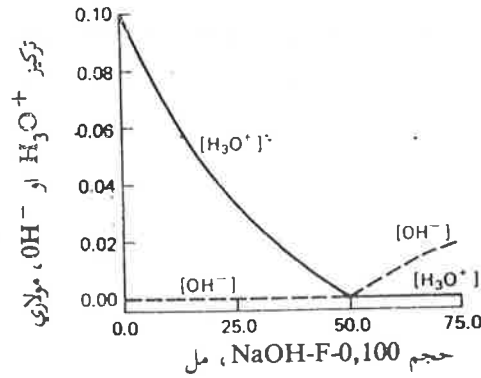
يتضح من البيانات في الجدول 1-7 بان منطقة نقطة التكافؤ تتميز باكثر التغيرات في التراكيز النسبية للفصائل المتفاعلة. تعتمد معظم نقاط النهاية على هذه التغيرات الكبيرة.

يتكون الشكل 1-7 من رسم لبيانات التركيز المدرجة في الجدول 1-7. يجب ان يكون مقياس الاحداثيات كبيراً ليكتشف تغيرات التراكيز الكبيرة للمواد المتفاعلة. بالنتيجة، تصبح التغيرات التي تحدث في المنطقة المهمة - اي نقطة التكافؤ - واضحة.

الجدول 1-7 تغيرات التركيز خلال المعايرة (*)

حجم F-0,100 NaOH ، مل	تركيز H_3O^+ مول / لتر	تركيز OH^- مول / لتر	pH	pOH
0.0	1.0×10^{-1}	1.0×10^{-13}	1.00	13.00
40.91	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-12}	2.00	12.00
49.01	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-11}	3.00	11.00
49.90	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-10}	4.00	10.00
49.990	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-9}	5.00	9.00
49.9990	1.0×10^{-6}	1.0×10^{-8}	6.00	8.00
50.0000	1.0×10^{-7}	1.0×10^{-7}	7.00	7.00
50.0010	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-6}	8.00	6.00
50.010	1.0×10^{-9}	1.0×10^{-5}	9.00	5.00
50.10	1.0×10^{-10}	1.0×10^{-4}	10.00	4.00
51.01	1.0×10^{-11}	1.0×10^{-3}	11.00	3.00
61.1	1.0×10^{-12}	1.0×10^{-2}	12.00	2.00

* بالرغم من ان هذه البيانات مفيدة في توضيح الغرض، الا انه يجب الادراك بان تحقيقها في المختبر غير ممكن، لان قياسات الحجم والمعايرة لحد ستة ارقام معنوية غير ممكن اعتماديًا.



الشكل 1-7 التغيرات في تراكيز المواد المتفاعلة خلال معايرة 50,00 مل HCl-F-0,100 مع NaOH-F-0,100 .

لتوضيح التغيرات التي تحدث في المنطقة المهمة يصبح من المفيد التعبير عن التركيز باللوغاريتمات بدلاً من الأرقام العددية المجردة. بما ان التراكيز تكون اعتماديًا

أقل من الوحدة الواحدة، يصبح من المفيد أيضاً استخدام اللوغاريتم السالب، وبذلك تعبر هذه الدالة عن التراكيز بأرقام موجبة صغيرة. يعرف اللوغاريتم السالب (للاس 10) للتركيز المولاري بدالة p. ان قيم pH و pOH مدرجة في العمودين الأخيرين من الجدول 1-7.

مثال : احسب دالة p لكل ايون موجود في المحلول المتكون من NaCl-F-0,020 و HCl-F-0,0054.

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= 0.0054 = 5.4 \times 10^{-3} \\ \text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (5.4 \times 10^{-3}) \\ &= -\log 5.4 - \log 10^{-3} \\ &= -0.73 - (-3.00) = 2.27 \end{aligned}$$

لاحظ بقاء ثلاثة ارقام في العدد الناتج رغم ان $[\text{H}_3\text{O}^+]$ معطى لرقمين فقط (انظر

الصفحة 124)

$$\begin{aligned} [\text{Na}^+] &= 0.020 = 2.0 \times 10^{-2} \\ \text{pNa} &= -\log (2.0 \times 10^{-2}) = -\log 2.0 - \log 10^{-2} \\ &= -0.30 + 2.00 = 1.70 \\ [\text{Cl}^-] &= 0.020 + 0.0054 = 0.0254 \\ \text{pCl} &= -\log (2.54 \times 10^{-2}) = -\log 2.54 - \log 2.00 \\ &= -0.405 + 2.00 = 1.60 \end{aligned}$$

مثال : احسب $[\text{Ag}^+]$ في المحلول عندما تكون قيمة pAg مساوية الى 6,372

$$\begin{aligned} \text{pAg} &= -\log [\text{Ag}^+] = 6.372 \\ \log [\text{Ag}^+] &= -6.372 = -7.000 + 0.628 \\ [\text{Ag}^+] &= \text{antilog} (-7.000) \times \text{antilog} (0.628) \\ &= 10^{-7} \times 4.246 = 4.25 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

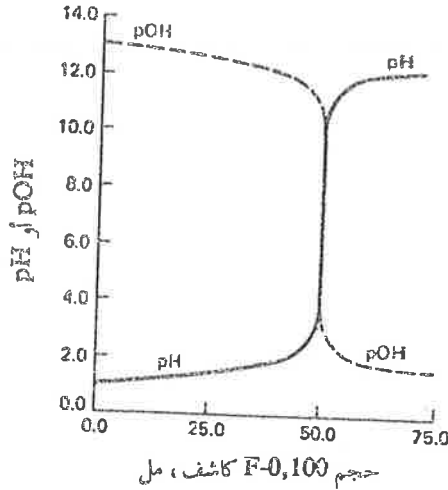
(لتقريب الأرقام، انظر الصفحة 125)

إذا كان تركيز الايون المولاري اكبر من وحدة واحدة، فان دالة p العائدة له تصبح عدداً سالباً. على سبيل المثال، عندما يكون تركيز محلول HCl F-2.0.

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= 2.0 \\ \text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2.0 = -0.30 \end{aligned}$$

عند رسم قيم pH و pOH المدرجة في الجدول 1-7 مقابل حجم الكاشف المضاف، نحصل على منحنيين يعطيان صورة اوضح للتغيرات التي تحصل في المحلول قرب نقطة التكافؤ. من الواضح هنا حدوث زيادة ملموسة في pH و نقصان ملموس في pOH.

تعرف المنحنيات مثل المرسومة في الشكل 2-7 بمنحنيات المعايرة . وعلى نفس المنوال ، يكون لرسم بيانات المعايرة المتضمنة تفاعلات التأكسد - الاختزال أو تفاعلات الترسيب ، أو تفاعلات تكوين المعقد نفس الميزات العامة . سوف نشتق ونناقش في الفصول اللاحقة امثلة نموذجية .



الشكل 2-7 منحنيات معايرة 50,0 مل HCl-F-0,100 مع NaOH F-0,100 .

لشكل منحنى المعايرة وخاصة مقدار التغير في منطقة نقطة التكافؤ أهمية كبيرة بالنسبة للمحلل الكيميائي ، لانهما يحددان السهولة والدقة الممكنة في تعيين نقطة التكافؤ . ان سهولة امكانية تشخيص التغير الفيزيائي المستخدم كمؤشر لنقطة النهاية يعود اعتيادياً وبصورة مباشرة لقيمة ومعدل سرعة التغير في قيم p . بصورة عامة تحدث معظم نقاط النهاية المقبولة عندما يكون التغير في دوال p كبيراً ويحدث في مدى قليل من حجم الكاشف .

الحسابات المتعلقة بطرق المعايرة

لكي يتهيأ الطالب للمناقشات التالية ، قد يجد انه من المفيد اعادة قراءة المواد المذكورة في الفصل 2 (الصفحات 24-34) حول الوحدات الكيميائية للوزن والتركيز .

غالباً ما يستعمل الكيميائيون الوزن المكافئ (او الوزن المليمكافئ) كأساس للحسابات الحجمية، فعليه تكون وحدة التركيز هي العيارية. ان طريقة تعريف هذه الوحدة تعتمد على نوع التفاعل المستخدم كأساس في التحليل، اي فيما اذا كا يتضمن تعادلاً، او تأكسد - اختزال، او ترسيباً، او تكوين المعقد. هذا بالإضافة الى وجوب وصف التصرف الكيميائي للمادة بتناية اذا كان المطلوب هو تعريف الوزن المكافئ للمادة بصورة غير مبهمة. في حالة تفاعل مادة ما باكثر من طريقة واحدة، يكون لها كذلك اكثر من وزن مكافئ واحد او وزن مليمكافئ واحد. لذلك فان تعريف الوزن المكافئ او الوزن المليمكافئ لمادة ما يعتمد دائماً على تصرفها في تفاعل كيميائي معين. يصبح من المستحيل حساب الوزن المكافئ للمادة اذا كان وصف تفاعلها غير واضحاً. فعليه لا يمكن التعبير عن تركيز المحلول بدلالة العيارية في حالة عدم توفر هذه المعلومات.

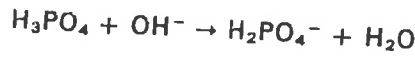
الأوزان المكافئة والمليمكافئة في تفاعلات التعادل

الوزن المكافئ $eq wt$ للمادة المشتركة في تفاعل التعادل هو الوزن الذي يتعد او يتفاعل مع وزن صيغة غرامية واحدة من أيون الهيدروجين في ذلك التفاعل. الوزن المليمكافئ $meq wt$ هو $\frac{wt}{1000}$ من الوزن المكافئ.

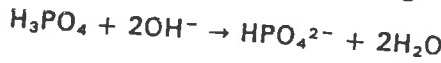
يمكن تعيين العلاقة بين الوزن المكافئ والوزن الجزيئي بسهولة للحوامض او للقواعد القوية والحوامض او القواعد الخافضة على ايون واحد فعال من الهيدروجين او الهيدروكسيد. على سبيل المثال، يجب ان يكون الوزن المكافئ لبيروكسيد البوتاسيوم وحامض الهيدروكلوريك مساو للوزن الجزيئي لكل منهما على التوالي، لان لكل منهما ايوناً واحداً فعال من الهيدروجين او الهيدروكسيد. بالتأمل، نحن نعرف بان ايون هيدروجين واحد فقط في حامض الخليك $HC_2H_3O_2$ هو حامضي، لذلك يجب ان يتساوى ايضاً الوزن المكافئ مع الوزن الجزيئي. هيدروكسيد الباريوم، $Ba(OH)_2$ ، قاعدة قوية تحتوي على ايوني هيدروكسيد من غير الممكن تمييزهما. تتفاعل هذه القاعدة بالضرورة مع ايوني هيدروجين في اي تفاعل حامض - قاعدة، هكذا فان وزنها المكافئ هو نصف وزنها الجزيئي. بالنسبة لحامض الكبريتيك، يكون تفكك ايون الهيدروجين الثاني في الماء غير مكتملاً، الا ان ايون الكبريتات الهيدروجيني حامض قوي بقدر كاف بحيث ان كلا ايوني الهيدروجين

يشتركان في جميع تفاعلات التعادل المائية. لذلك، فان وزن H_2SO_4 المكافئ كحامض هو دائماً نصف وزنه الجزيئي في التفاعلات المائية.

تصبح الحالة اكثر تعقيداً مع الحوامض المتعددة الهيدروجين التي تحتوي على ايوني هيدروجين او اكثر ذات قابلية مختلفة على التفكك. على سبيل المثال، يحصل تبدل في لون دلائل معينة عندما يتعادل اول البروتونات الثلاثة لحامض الفسفوريك، اي



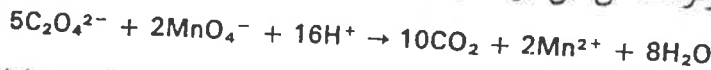
بينما يتبدل لون دلائل اخرى بعد تفاعل أيوني هيدروجين :



في المعايرة الاولى، يكون الوزن المكافئ لحامض الفسفوريك مساو لوزنه الجزيئي، بينما يكون الوزن المكافئ في المعايرة الثانية مساو لنصف وزنه الجزيئي. (معايرة البروتون الثالث غير عملية. هكذا لانتاج لوزن H_3PO_4 المكافئ والمساوي لثالث وزنه الجزيئي.) وبدون معرفة اي من هذه التفاعلات هو الذي يحدث، يصبح تعريف الوزن المكافئ لحامض الفسفوريك بصورة غير مبهمة امراً مستحيلأ.

الوزن المكافئ في تفاعلات التأكسد — الاختزال

يعرف الوزن المكافئ للمادة المشتركة في تفاعل التأكسد — الاختزال بالوزن الذي يستهلك أو ينتج، بصورة مباشرة او غير مباشرة، مول واحد من الالكترونات. يمكن الحصول على القيمة العددية للوزن المكافئ من تقسيم الوزن الجزيئي للمادة المعنية على التغير في عدد تأكسد المادة الذي يصاحب تفاعلها. على سبيل المثال، تصور تأكسد ايون الاوكزالات من قبل ايون البرمنغنات :



في هذا التفاعل، التغير في عدد تأكسد المنغنيز هو 5 لان المنغنيز يتحول من الحالة +7 الى الحالة +2. لذلك يكون الوزن المكافئ لكل من MnO_4^{2-} او Mn^{2+} هو خمس الوزن الجزيئي. من ناحية اخرى، تأكسد كل ذرة كاربون في ايون الاوكزالات من الحالة +3 الى الحالة +4. لهذا فان الوزن المكافئ لايون الاوكزالات الصوديوم هو نصف الوزن الجزيئي بسبب احتوائه على ذرتي كاربون. من ناحية

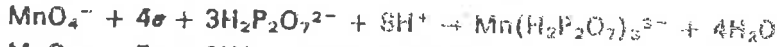
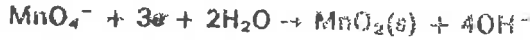
اخرى، فان الوزن المكافئ لثاني اوكسيد الكاربون مساو لوزنه الجزيئي لاحتوائه على ذرة كاربون واحدة. ان هذه الامثلة وغيرها من امثلة الاوزان المكافئة مدرجة في الجدول 2-7. لاحظ بان حالة تأكسد العنصر في المركب المحسوب وزنه المكافئ غير مهمة في تعيين الوزن المكافئ. هكذا وعلى سبيل المثال، فان حالة تأكسد المنغنيز في Mn_2O_3 هي +3. قبل امكانية استعمال التفاعل الانف الذكر لتعيين Mn_2O_3 في البرنة، يجب تحويل المنغنيز الى ايون البرمنغنات بواسطة بعض الكواشف الثانوية قبل المعايرة. نظراً لكون المنغنيز في الحالة +7، فانه يختزل الى الحالة +2 أثناء المعايرة. فعليه يكون الوزن المكافئ مساو الى 1/10 الوزن الجزيئي الى Mn_2O_3 .

الجدول 2-7 الاوزان المكافئة لبعض الفصائل الحاوية على المنغنيز والكاربون

المادة	الوزن المكافئ*
Mn	وزن Mn الجزيئي 5
$KMnO_4$	وزن $KMnO_4$ الجزيئي 5
$Ca(MnC_2)_2 \cdot 4H_2O$	وزن $Ca(MnC_2)_2 \cdot 4H_2O$ الجزيئي 2×5
Mn_2O_3	وزن Mn_2O_3 الجزيئي 2×5
CO_2	وزن CO_2 الجزيئي 1
$C_2O_4^{2-}$	وزن $C_2O_4^{2-}$ الجزيئي 2

* بالاستناد الى : $5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$

كما هو الحال في تفاعلات التعادل ، يكون الوزن المكافئ لكاشف ما سواء كان مؤكسداً ام مختزلاً متفاوتاً . على سبيل المثال ، يتفاعل برمنغنات البوتاسيوم مع كاشف مختزل بارهمة طارق مختلفة على الأقل ، تعتمد على ظروف التفاعل الموجودة في المحلول . ان التفاعلات النصفية هي :



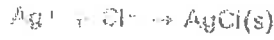
ان التغيرات في عدد تأكسد المنغيز هي 1 و 3 و 4 و 5 . وعليه يجب ان يكون الوزن المكافئ لبرمنغنات البوتاسيوم مساوياً للوزن الجزيئي في التفاعل الاول و 1/3 و 1/4 و 1/5 الوزن الجزيئي في التفاعلات الأخرى على التوالي .

الأوزان المكافئة في تفاعلات الترسيب وتفاعلات تكوين المعقد

من الصعب إيجاد تعريف للوزن المكافئ لمركب يشترك في تفاعلات الترسيب او تفاعلات تكوين المعقد خالياً تماماً من الفموض . نتيجة لذلك ، يفضل عدد من الكيميائيين تجنب استعماله في هذا النوع من التفاعلات ويستعملون الوزن الجزيئي بدلاً منه . نحن نتعاطف مع هذه المشاركة . على أية حال ، من المحتمل ان يصادف الطالب حالات يتم فيها تعيين الوزن المكافئ او المليمكافئ للمواد المشتركة في تفاعلات الترسيب او تكوين المعقد ، فعليه تصحيح تعرفة تعاريفها سهمة .

يعرف الوزن المكافئ للمادة المشتركة في تفاعل الترسيب او في تفاعل تكوين المعقد بالوزن الذي يتفاعل مع او بجهاز وزن صيغة غرامية واحدة من الكاتيون المتفاعل اذا كان احادي التكافؤ ، ونصف وزن الصيغة الغرامية اذا كان ثنائي التكافؤ ، وثالث وزن الصيغة الغرامية اذا كان ثلاثي التكافؤ وهلمنا جرا . لقد كانت التعاريف السابقة للوزن المكافئ مستندة اما على مول واحد من ايونات الهيدروجين او على مول واحد من الالكترونات . بينما تستند هنا على مول واحد من الكاتيون الاحادي التكافؤ او مايكافئه . ان المقصود بالمكافئ في هذا التعريف هو دائماً الكاتيون المشترك في التفاعل وليس بالضرورة ان يكون الكاتيون الداخلة في المركب المطلوب تعريف وزنه المكافئ .

لغرض توضيح تطبيقات هذا التعريف ، تصور التفاعل



الكاتيون المتفاعل هنا هو ايون الفضة الاحادي التكافؤ. في الجدول 3-7 ندرج الازنان المكافئة لبعض المركبات التي يمكن ان تشارك مع هذا المتفاعل.

الوزن المكافئ لكلوريد الباريوم ثنائي ماء البلور هو نصف وزن صيغته، لا بسبب ان هذا الوزن يحتوي على نصف وزن صيغة من ايونات الباريوم الثنائية التكافؤ وإنما لان هذا الوزن هو الذي يتفاعل مع وزن صيغة واحدة من ايونات الفضة. من امثال الاخير يتضح لماذا يصبح مثل هذا التمييز المنقوش مهماً. من المستحيل ان نقول هنا بأن الوزن المكافئ لـ $AlOCl$ هو ثلث وزن صيغته نظراً لوجود مول واحد من الالمنيوم ثلاثي التكافؤ. يكون هذا صحيحاً اذا كان الكاتيون المشترك في المتفاعل هو Al^{3+} . على اية حال، في المثال يكون ايون الفضة هو الكاتيون المتفاعل، لذلك يجب ان يكون الوزن المكافئ لـ $AlOCl$ مساوياً للوزن الذي يتفاعل مع وزن صيغة واحدة من ايونات الفضة، أي ان الوزن المكافئ يساوي وزن الصيغة.

الجدول 3-7 الازنان المكافئة لبعض الفصائل التي تتفاعل لتكوين راسب

الوزن المكافئ*	المادة
وزن صيغة Ag^+	Ag^+
وزن صيغة $AgNO_3$	$AgNO_3$
وزن صيغة Ag_2SO_4 2	Ag_2SO_4
وزن صيغة $NaCl$	$NaCl$
وزن صيغة $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 2	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$
وزن صيغة $AgCl_3$ 3	$AlCl_3$
وزن صيغة $AlOCl$	$AlOCl$
	استناداً إلى $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$

المعاير : يعرف معاير المحلول بوزن المادة المكافئة كيميائياً الميلتر واحد من المحلول. هكذا، إذا كان معاير محلول نترات الفضة 1,00 ملغم كلوريد فانه يحتوي مافيه الكفاية فقط من نترات الفضة في كل ميلتر ليتفاعل كلياً مع ذلك الوزن من ايون الكلوريد. يمكن التعبير عن المعاير بمليغرامات او غرامات كلوريد البوتاسيوم او كلوريد الباريوم، او يوديد الصوديوم، او اي مركب اخر يتفاعل مع نترات الفضة. يعبر عن تركيز الكاشف المستعمل في التحليل الروتيني لعدة عينات بدلالة المعاير.

المعايرة : تعبر عيارية، N، محلول ما عن عدد مليسكافيات المذاب الموجودة في ميلتر واحد من المحلول او عدد المكافيات الموجودة في لتر واحد من المحلول. هكذا، فان N-0,20 محلول نترات الفضة يحتوي على 0,20 مليسكافية meq من المذاب لكل ميلتر من المحلول او 0,20 مكافية eq لكل لتر.

بعض علاقات الوزن - الحجم المهمة

يمكن التعبير اعتمادياً عن بيانات التحليل الحجمية الأولية بوحدات الميترات، والغرامات، والعيارية. تتضمن الحسابات الحجمية تحويل مثل هذه المعلومات الى وحدات الميترات المكافيات ومن ثم اعادة تحويلها الى الوزن التري لبعض الفصائل الكيميائية الأخرى. تستعمل هذه التحويلات علاقاتان تستندان اساساً على التعاريف أعلاه. الأولى، تتضمن تحويل وزن المركب من وحدات الغرامات الى الميترات المكافيات. يتم هذا التحويل بتقسيم وزن المادة على وزنها الميتراتية.

عدد مليسكافيات

$$\text{no. meq } A = \frac{\text{wt } A, \text{ g}}{\text{meq wt } A, \text{ g/meq}}$$

مثال : احسب عدد مليسكافيات الكلوردين $C_{10}H_6Cl_8$ (الوزن الجزيئي 410) في 0,500 غم قنابل المشترات النقي على فرض معايرة جميع الكلور الموجود مع Ag^+ .

$$\text{no meq } C_{10}H_6Cl_8 = \frac{\text{wt } C_{10}H_6Cl_8 \text{ (g)}}{\text{meq wt } C_{10}H_6Cl_8 \text{ (g/meq)}}$$

عدد مليسكافيات

بما ان كل وزن جزيئي من الكلوردين يعطي ثمانية Cl^- تتفاعل مع ثمانية Ag^+ ، نستطيع ان نكتب:

عدد المليمكافئات

$$\text{no. meq } C_{10}H_8Cl_2 = \frac{0.500 \text{ g } C_{10}H_8Cl_2}{0.410 \text{ g/8 meq}} = 9.76$$

تسمح العلاقة الثانية بحساب عدد المليمكافئات المذاب الموجودة في حجم معين V بشرط ان تكون عيارية المحلول معلومة. بالتصريف، العيارية تساوي عدد المليمكافئات في كل مليلتر، لذلك

$$\text{no. meq } A = V_A (\text{ml}) \times N_A (\text{meq/ml})$$

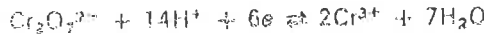
مثال : عدد المليمكافئات في المعايرة التي تتطلب 27,3 مل من $KMnO_4$ -N-0,200 هي

عدد المليمكافئات

$$\begin{aligned} \text{no. meq } KMnO_4 &= 27.3 \text{ ml} \times 0.200 \text{ meq/ml} \\ &= 5.46 \end{aligned}$$

في الامثلة التالية تطبيقات اضافية لتوضيح هذه العلاقات .

مثال : مامو وزن المعيار الاولي $K_2Cr_2O_7$ (الوزن الجزيئي 294,2) اللازم لتعضير 2 لتر بالضغط N-0,1200 كاشف بالطريقة المباشرة ؟ تتضمن المعايرة نوع ثنائي كرومات التفاعل النصفية



لحساب اولاً عدد المليمكافئات $K_2Cr_2O_7$ اللازمة :

$$\begin{aligned} \text{عدد المليمكافئات } K_2Cr_2O_7 &= \text{ml } K_2Cr_2O_7 \times N_{K_2Cr_2O_7} \\ &= 2000 \text{ ml} \times 0.1200 \text{ meq/ml} \\ &= 240.0 \end{aligned}$$

لفرض تحويل الوزن بالمليمكافئات الى الوزن بالغمات يجب الضرب في وزن المليمكافء.

$$\begin{aligned} \text{wt } K_2Cr_2O_7 &= 240.0 \text{ meq} \times \frac{294.2 \text{ g/fw}}{6 \text{ eq/fw}} \times \frac{1}{1000 \text{ meq/eq}} \\ &= 11.768 = 11.77 \text{ g} \end{aligned}$$

مثال : مامو حجم HCl-N-0,100 الممكن ان يتنج من تخفيف 150 مل N-1,24 حامض ؟

يجب ان تتساوى اوزان HCl الملمسكاففة في المحلولين ، لذلك عدد مليمكاففات HCl في المحلول المخفف = عدد مليمكاففات HCl في المحلول المركز .

$$\text{ml of dilute solution} = \frac{150 \times 1.24}{0.100} = 1860$$

$$\text{عدد مليمكاففات المحلول المخفف} = 1.86 \times 10^3$$

مكافذا نحصل على محلول HCl-N-0,100 من تخفيف 150 مل N-1,24 . نحصل الى $10^3 \times 1,86$ مل .

العلاقة الامامية بين كميات المواد المتفاعلة . بالتحريف ، وزن مكافء واحد من الحمض يجهز مولاً واحداً من ايونات الهيدروجين الى التفاعل . ايضاً ، وزن مكافء واحد من القاعدة يستهلك مولاً واحداً من ايونات الهيدروجين . فعملية ، في نقطة التكافؤ في معايرة التعادل ، يكون عدد مكاففات (مليمكاففات) الحمض والقاعدة متساويين عددياً دائماً . بالتماثل ، في نقطة تكافؤ معايرة التأكسد - الاختزال يجب ان يكون عدد مليمكاففات كل من الادة المؤكسدة والمختزلة متساويين ايضاً . وتكون العلاقة المماثلة صحيحة بالنسبة لطريقة الترميم او معايرة تكوين المعقد . للتصحيح ، يمكن القول بان في نقطة تكافؤ معايرة ماء يكون عدد مليمكاففات المحلول القياسي مساو لعدد مليمكاففات المادة المتفاعلة معها . تستند جميع الحسابات المعجمية تقريباً على هذه العلاقة .

حساب تراكيز الشايبي القياسية

تحسب معايرة المحلول القياسي اما من المعايرة او من الجذات المتلفة بالتحضير الفعلي .

مثال : وجد من معايرة محلول Ba(OH)_2 مع HCl-N-0,1280 بان 31,76 مل من القاعدة

تحتاج الى 46,25 مل من الحمض للتعادل . احسب معايرة محلول Ba(OH)_2

على فرض ان نقطة النهاية ونقطة التكافؤ متماثلتان :

$$\text{عدد مليمكاففات } \text{Ba(OH)}_2 = \text{عدد مليمكاففات HCl}$$

عدد المليمكافيات

$$\begin{aligned} \text{no. meq Ba(OH)}_2 &= \text{no. meq HCl} \\ \text{ml}_{\text{Ba(OH)}_2} \times N_{\text{Ba(OH)}_2} &= \text{ml}_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}} \\ 31.76 \text{ ml} \times N_{\text{Ba(OH)}_2} &= 46.25 \text{ ml} \times 0.1280 \text{ meq/ml} \\ N_{\text{Ba(OH)}_2} &= \frac{46.25 \times 0.1280}{31.76} = 0.1884 \text{ meq/ml} \end{aligned}$$

ملاحظة : احسب عيارية محلول اليود اذا علمت بأنه يتطلب 37.34 مل لعابرة 0.2040 غم عينة من الميثار الزرني، و As_2O_3 (الوزن الجزيئي 197.8) . التفاعل هو



في نقطة التكافؤ

$$\text{عدد المليمكافيات } \text{As}_2\text{O}_3 = \text{عدد المليمكافيات } \text{I}_2$$

يمكن حساب عدد المليمكافيات I_2 من الحجم والعيارية، كما يمكن حساب عدد المليمكافيات As_2O_3 من الوزن المستعمل في العابرة . كذلك يمكننا كتابة

$$\text{ml}_{\text{I}_2} \times N_{\text{I}_2} = \frac{\text{wt As}_2\text{O}_3}{\text{meq wt As}_2\text{O}_3}$$

بالتفاعل مع اليود، يتخذ الزرنيخ الكهرنات، لهذا يتأكسد من الحالة +3 الى الحالة +5 . وعليه يكون التغير الكلي في كل جزيء As_2O_3 يصبح وزنه المكافئ ربع الوزن الجزيئي . هكذا

$$\begin{aligned} 37.34 \text{ ml} \times N_{\text{I}_2} &= \frac{0.2040 \text{ g}}{0.1978 \text{ g/4 meq}} \\ N_{\text{I}_2} &= \frac{0.2040}{37.34 \times 0.04945} = 0.1105 \end{aligned}$$

ملاحظة : تحضير محلول قياسي من AgNO_3 (الوزن الجزيئي 169.9) باذابة بالضبط 24.15 غم من المادة الصلبة النقية في الماء ومن ثم تخفيفها بالضبط لحد 200 لتر . احسب عيارية المحلول ؟

كما ان العيارية تساوي عدد المليمكافيات المذاب في كل مليلتر محلول، لذلك نستطيع

ان نكتب

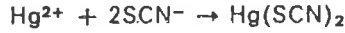
$$\begin{aligned} \text{no. meq AgNO}_3 &= \frac{24.15 \text{ g}}{0.1699 \text{ g/meq}} \\ \text{عدد المليمكافيات} \\ N &= \frac{\text{no. meq}}{\text{ml}} = \frac{24.15/0.1699}{2000} = 0.07107 \end{aligned}$$

حساب النتائج من بيانات المعايرة

مثال : تم تفكيك المادة العضوية في 3.77 غم عينة من مرهم الزئبق بواسطة HNO_3 . بعد التخفيف ومن معايرة Hg^{2+} مع $N=0.11$ محلول NH_4SCN وجد بأنه يحتاج الى 21.3 مل من الكاشف بالضبط. احسب نسبة Hg المثوية (الوزن الذري 201) ونسبة $Hg(NO_3)_2$ المثوية (الوزن الجزيئي 325) في المرهم.

تتضمن هذه المعايرة معلومات حول تكوين المعقد المتعادل والمستقر $Hg(SCN)_2$ ،

اي



في نقطة التكافؤ

$$\text{عدد مليمكافئات } NH_4SCN = \text{عدد مليمكافئات } Hg^{2+}$$

$$\begin{aligned} \text{no. meq } Hg^{2+} &= \text{no. meq } NH_4SCN \\ &= 21.3 \text{ ml} \times 0.114 \text{ meq/ml} \end{aligned}$$

لكون هذا التفاعل هو تفاعل تكوين المعقد فان وزن المليمكافء للكاثيون المتفاعل $Hg(II)$ هو نصف الوزن الذري. لذلك

$$\text{wt } Hg = 21.3 \text{ ml} \times 0.114 \frac{\text{meq}}{\text{ml}} \times \frac{0.201 \text{ g}}{2 \text{ meq}}$$

$$\% Hg = \frac{21.3 \times 0.114 \times 0.201/2}{3.77} \times 100 = 6.47$$

تحتسب نسبة $Hg(NO_3)_2$ المثوية بنفس الطريقة :

$$\text{عدد مليمكافئات } NH_4SCN = \text{عدد مليمكافئات } Hg(NO_3)_2$$

$$\text{no. meq } Hg(NO_3)_2 = \text{no. meq } NH_4SCN$$

$$\% Hg(NO_3)_2 = \frac{21.3 \times 0.114 \times 0.325/2}{3.77} \times 100 = 10.5$$

مثال : اذيب 0,804 غم عينة من خام الحديد في الحامض. بعدئذ اختزل الحديد الى الحالة $2+$ وتمت معايرته مع 47,2 مل $KMnO_4-N=0,112$. احسب نتائج التحليل بدلالة النسبة المثوية الى Fe (الوزن الذري 55,8) ونسبة Fe_2O_3 المثوية (الوزن الجزيئي 160).

تتضمن المعايرة تأكسد Fe^{2+} إلى Fe^{3+} :



في نقطة التكافؤ

عدد مليكافئات $KMnO_4$ = عدد مليكافئات Fe

$$\begin{aligned} \text{no. meq Fe} &= \text{no. meq } KMnO_4 \\ &= 47.2 \text{ ml} \times 0.112 \text{ meq/ml} \end{aligned}$$

بما ان Fe^{2+} يفقد إلكترونات واحد في هذا التفاعل ، فإن وزن مليكافئه يساوي وزن

مليبيديته ،

$$g \text{ Fe} = 47.2 \text{ ml} \times 0.112 \frac{\text{meq}}{\text{ml}} \times \frac{55.8 \text{ g}}{1000 \text{ meq}}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Fe} &= \frac{47.2 \times 0.112 \times 55.8/1000}{0.804} \times 100 \\ &= 36.7 \end{aligned}$$

لذلك

يمكن الحصول على نسبة Fe_2O_3 المئوية بنفس الطريقة ، هكذا ، في نقطة التكافؤ

عدد مليكافئات $KMnO_4$ = عدد مليكافئات Fe_2O_3

لنفس الأسباب

$$\begin{aligned} \% Fe_2O_3 &= \frac{47.2 \times 0.112 \times 160/2000}{0.804} \times 100 \\ &= 52.6 \end{aligned}$$

مثال : اذوب 0.475 غم عينة تحتوي على $(NH_4)_2SO_4$ في الماء وجعل المحلول قاعدياً بإضافة KOH . بعدئذ تم تقطير NH_3 الناتجة فوق 50.0 مل بالضببط من HCl-N-0,100 . من المعايرة الراجعة للزيادة من HCl وجد بأنه يحتاج الى 11,1 مل من NaOH-N-0,121 . احسب نسبة NH_3 المئوية (الوزن الجزيئي 17) ونسبة $(NH_4)_2SO_4$ المئوية (الوزن الجزيئي 132) في العينة .

في نقطة التكافؤ يتساوي عدد مليكافئات الحمض والقاعدة . الا ان هذه المعايرة تتضمن قاعدتان NaOH و NH_3 . هكذا فإن

$$\text{عدد مليكافئات HCl} = \text{عدد مله كفافئات } NH_3 + \text{عدد مليكافئات NaOH}$$

ويؤخذ عادة ترتيب هذه المعادلات

عدد مليمكافيات NH_3 = عدد مليمكافيات HCl - عدد مليمكافيات NaOH

$$\begin{aligned} \text{no. meq NH}_3 &= \text{no. meq HCl} - \text{no. meq NaOH} \\ &= (50.0 \times 0.100 - 11.1 \times 0.121) \end{aligned}$$

هكذا

$$\begin{aligned} \% \text{NH}_3 &= \frac{(50.0 \times 0.100 - 11.1 \times 0.121) \times 17.0/1000}{0.475} \times 100 \\ &= 13.1 \end{aligned}$$

بالتمهيد، عدد مليمكافيات $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ هو نفس عدد مليمكافيات NH_3 . لذلك

$$\begin{aligned} \% (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 &= \frac{(50.0 \times 0.100 - 11.1 \times 0.121) \times 132/2000}{0.475} \times 100 \\ &= 50.8 \end{aligned}$$

هنا يكون وزن $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ المليمكافىء هو نصف الوزن الجزيئى لان



مثال : يستعمل محلول AgNO_3 -N-0,120 بصورة روتينية لتحديد الملح في المياه المالحة.

1 - هو عن معاير هذا الملح على شكل ملغم NaCl / مل.

$$\begin{aligned} \text{NaCl titer} &= \frac{0.120 \text{ meq AgNO}_3}{\text{ml AgNO}_3} \times \frac{1.00 \text{ meq NaCl}}{1.00 \text{ meq AgNO}_3} \times \frac{58.4 \text{ mg NaCl}}{\text{meq NaCl}} \\ &= \frac{7.01 \text{ mg NaCl}}{\text{ml AgNO}_3} \end{aligned}$$

2 - احسب عدد مليمكافيات NaCl في كل من مليلتر من المياه المالحة، اذا علمت بأن

30,0 مل عينة تحتاج الى 21,4 مل محلول AgNO_3 .

$$\frac{\text{mg NaCl}}{\text{ml brine}} = \frac{21.4 \text{ ml AgNO}_3}{50.0 \text{ ml brine}} \times \frac{7.01 \text{ mg NaCl}}{\text{ml AgNO}_3} = 3.00$$

مثال : اذا كان معاير هيدروكسيد البوتاسيوم 3,50 ملغم H_2SO_4 / مل، فاحسب تركيزه الفورمالى ؟

$$\begin{aligned} F_{\text{KOH}} &= \frac{3.50 \text{ mg H}_2\text{SO}_4}{\text{ml KOH}} \times \frac{1}{98.1 \text{ mg H}_2\text{SO}_4/\text{mfw H}_2\text{SO}_4} \times \frac{2 \text{ mfw KOH}}{\text{mfw H}_2\text{SO}_4} \\ &= 0.0714 \text{ mfw KOH/ml} \end{aligned}$$

المسائل

- 1 - احسب دوال p لكل ايون في
- (أ) NaBr محلول $F=0,0100$
 - (ب) BaBr_2 محلول $F=0,0100$
 - (ج) Ba(OH)_2 محلول $F=3,5 \times 10^{-3}$
 - (د) HCl محلول $F=0,040$ في محلول NaCl $F=0,020$
 - (هـ) CaCl_2 محلول $F=5,2 \times 10^{-3}$ في محلول KCl $F=3,6 \times 10^{-3}$
 - (و) $\text{Zn(NO}_3)_2$ محلول $F=4,8 \times 10^{-8}$ في محلول $\text{Cd(NO}_3)_2$ $F=5,6 \times 10^{-7}$

2 - احسب $p\text{Pb}$ و/ او $p\text{I}$ لمحلول

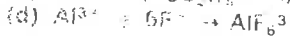
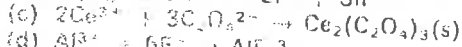
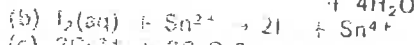
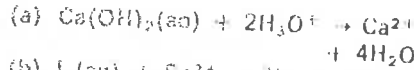
- (أ) BaI_2 $F=0,0644$
- (ب) PbI_2 المشبع
- (ج) المتكون من مزج 25,5 مل Pb^{2+} $F=0,100$ مع 25,0 مل NaI $F=0,150$
- (د) المتكون من مزج 25,0 مل Pb^{2+} $F=0,100$ مع 25,0 مل BaI_2 $F=0,150$
- (هـ) $\text{Pb(NO}_3)_2$ $F=1,8$
- (و) CeI_3 $F=0,500$

3 - حول دوال p التالية الى التراكيز المولالية :

- (أ) $\text{pH} = 8,67$
- (ب) $\text{pOH} = 0,125$
- (ج) $\text{pBr} = 0,034$
- (د) $\text{pCa} = 12,35$
- (هـ) $\text{pLi} = 0,321$
- (و) $\text{pNO}_3 = 7,77$
- (ز) $\text{pMn} = 0,0025$

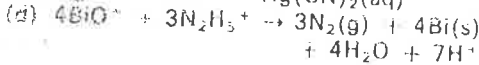
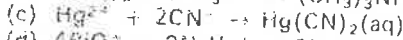
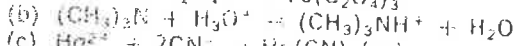
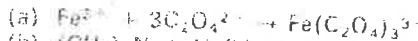
. pCl = 1,020 (ح)

4 * — صنف التفاعلات التالية حسب النوع وعبر عن الأوزان المكافئة للمواد المذكورة على اليمين على شكل اجزاء او مضاعفات الوزن الجزيئي :



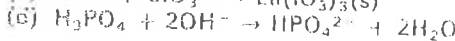
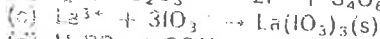
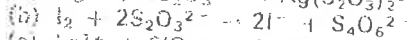
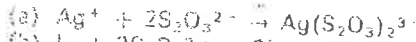
$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{Ca(OH)}_2, \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{I}_2, \text{KI}, \text{SnCl}_4, \text{Sn}_2\text{O(NO}_3)_2, \text{Ce}^{3+}, \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{C}, \text{NaHC}_2\text{O}_4, \text{Al(OH)}_2\text{Cl}, \text{NaF}, \text{BaF}_2, \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3$

5 — صنف التفاعلات حسب النوع وعبر عن الأوزان المكافئة للمواد المذكورة على اليمين على شكل اجزاء او مضاعفات الوزن الجزيئي :



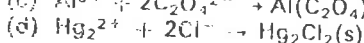
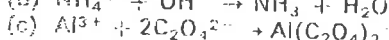
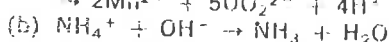
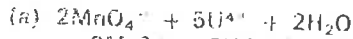
$\text{Fe}, \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4, (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+, \text{N}_2, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{Hg}(\text{NO}_3)_2, \text{Hg}, \text{Ba}(\text{CN})_2, \text{BiCl}_3, \text{N}_2\text{H}_4, \text{Bi}_2\text{O}_3$

6 * — صنف التفاعلات التالية حسب النوع وعبر عن الأوزان المكافئة للمواد المدرجة على اليمين على شكل اجزاء او مضاعفات الوزن الجزيئي :



$\text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{Ag}, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{I}_2, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6, \text{LaCl}_3, \text{NaIO}_3, \text{Al(OH)(IO}_3)_2, \text{I}_2\text{O}_5, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{P}_2\text{O}_5, \text{Ba(OH)}_2$

7 — صنف التفاعلات التالية حسب النوع وعبر عن الأوزان المكافئة للمواد المدرجة على اليمين على شكل اجزاء او مضاعفات الوزن الجزيئي :

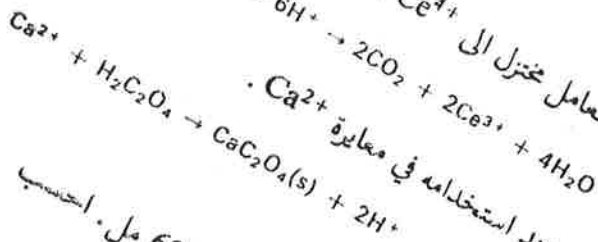
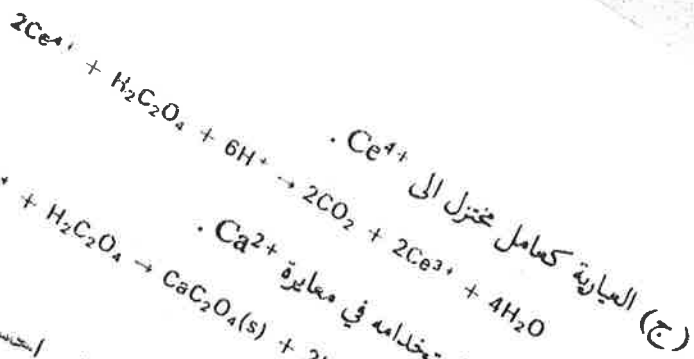


$\text{KMnO}_4, \text{Mn}_3\text{O}_4, \text{UO}_2\text{Cl}_2, \text{U}_2\text{O}_8, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{NH}_3, \text{NaOH}, \text{Al(OH)Cl}_2, \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CO}_2, \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2, \text{HgSO}_4, \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{HCl}$

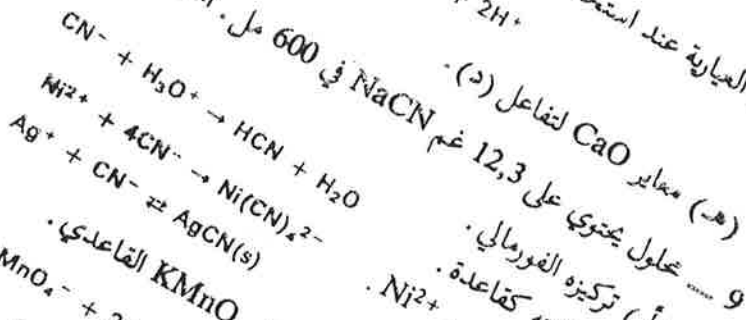
8 * — محلول يحتوي على 0,377 غم $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ في 500 مل. احسب تركيز المحلول بدلالة :

(أ) الفورمالتني .

(ب) العيارية في معايرة الحامض — القاعدة على فرض تفاعل بروتونان .



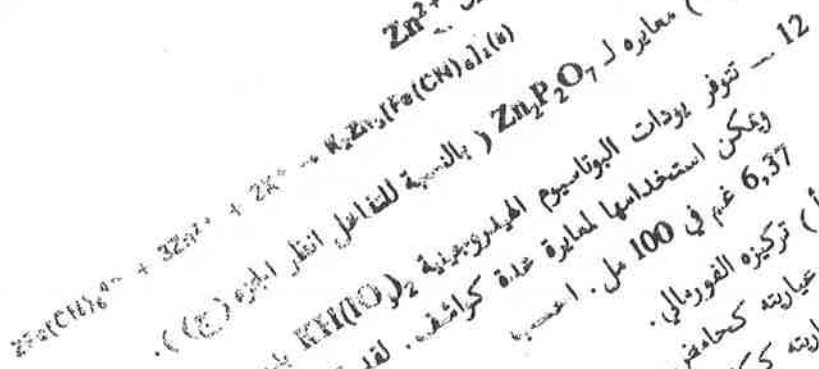
(د) المعايرة عند استخدامه في معايرة CaO لتفاعل (د) -
 احتسب



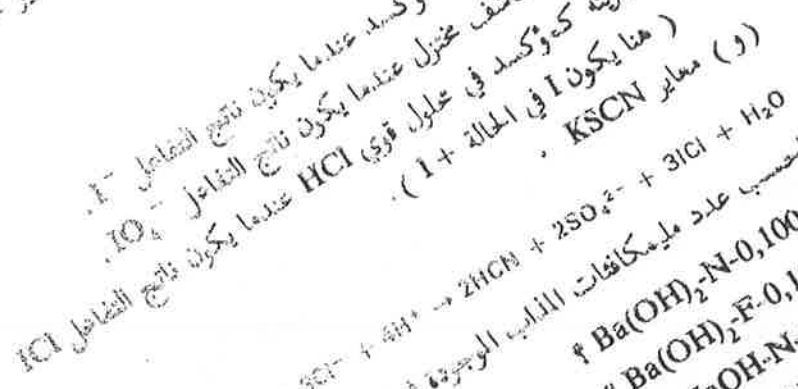
10 - إذا كان تركيز محلول البرونجات هو $F-0,200$. فأحسب عيارته
 موكسيد
 (أ) في وسط قوي القاعدية عندما يكون MnO_4^{2-} هو ناتج
 (ب) في محلول قوي الحامضية عندما يكون الناتج Mn^{2+} ؟
 (ج) في محلول متعادل عندما يكون الناتج $MnO_2(s)$ ؟
 (د) بوجود ايون بايروفوسفات $Mn(H_2P_2O_7)_3^{3-}$ ؟
 عن $H_2P_2O_7^{2-}$

11 - يحتوي محلول على 3,42 غم $e(CN)_6 \cdot 3H_2O$.
 احسب
 (أ) تركيزه الفورمالي .
 (ب) عيارته في معايرة $Fe(CN)_6^{3-}$

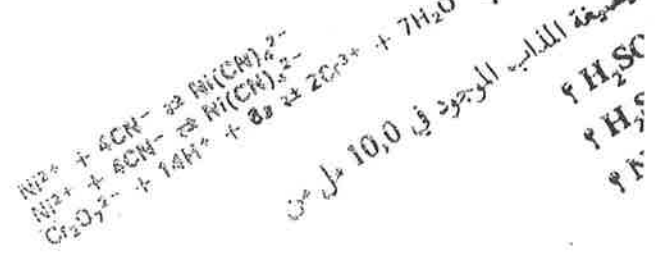
(ج) عيارته عند تعيين Zn^{2+}



- (أ) تركيزه الفورمالي .
- (ب) عيارته كحامض .
- (ج) عيارته ككاشف $KH(O)$ بدرجة عالية من الدقة
- (د) عيارته ككاشف في محلول قوي HCl عندما يكون ناتج التفاعل IO_3^-
- (هـ) عيارته ككاشف مختزل عندما يكون ناتج التفاعل IO_3^-
- (و) هنا يكون I في الحالة +1 .

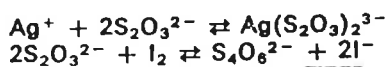


- (أ) $Ba(OH)_2 \cdot N-0,100$
- (ب) $Ba(OH)_2 \cdot F-0,100$
- (ج) $NaOH \cdot N-0,100$
- (د) $KCN \cdot F-0,100$
- (هـ) $K_2Cr_2O_7 \cdot F-0$



- (أ) H_2SC
- (ب) H_2S
- (ج) F^-

التكليفات التحليلية



(د) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -N-0,200 ؟

(هـ) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -N-0,200 ؟

(و) محلول AgNO_3 ذو معاير 8,21 ملغم BaCl_2 ؟

15* — ماهو عدد غرامات المذاب الموجودة في

(أ) 13,2 مل KMnO_4 -N-0,200 ؟ (ناتج التفاعل Mn^{2+}) .

(ب) 1,50 لتر H_2SO_4 -N-0,150 ؟

(ج) 43,5 مل $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -N-0,175 ؟ $\text{Hg}^{2+} + 2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{HgBr}_2(\text{aq})$

(د) 4,00 لتر KBrO_3 -N-0,0820 ؟ $\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_3\text{AsO}_4$

(هـ) 250 مل $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -N-0,100 ؟

(و) 250 مل $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -F-0,100 ؟

16 — ماهو عدد مليغرامات المذاب الموجودة في

(أ) 5,00 لتر $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -N-0,250 ؟ (ناتج التفاعل Cr^{3+})

(ب) 150 مل H_3PO_4 -N-0,174 ؟ (ناتج التفاعل HPO_4^{2-})

(ج) 10,0 مل KI -N-0,0310 ؟ (ناتج التفاعل I_2)

(د) 10,0 مل KI -N-0,0310 ؟ (ناتج التفاعل HgI_4^{2-})

(هـ) 10,0 مل KI -N-0,0310 ؟ (ناتج التفاعل AgI)

17* — صف طريقة تحضير 3,00 لتر H_2SO_4 بتركيز N-0,0800 من

(أ) H_2SO_4 -F-3,00 .

(ب) 13% (وزن/وزن) محلول H_2SO_4 .

(ج) H_2SO_4 -N-0,185 .

(د) الكاشف المركز (الكثافة = 1,84 غم/مل، $\text{H}_2\text{SO}_4 = 95\%$) .

18 — صف طريقة تحضير 800 مل KOH بتركيز N-0,500 من

(أ) F-6,00 محلول .

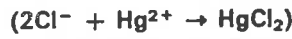
(ب) 3,61% (وزن/وزن) محلول KOH .

(ج) الكاشف المركز (الكثافة = 1,505 غم/مل، $\text{KOH} = 50,0\%$) .

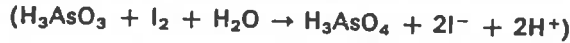
(د) N-0,186 محلول .

19 * — صف كيفية تحضير 500,0 مل من المحاليل التالية التي تستعمل لأغراض التحليل المذكورة بين القوسين :

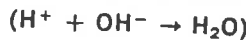
(أ) KCl-N-0,100 من المعيار الأولي .



(ب) H_3AsO_3 -N-0,200 من المعيار الأولي As_2O_3 .



(ج) HCl-N-0,150 من محلول HCl بدرجة غليان ثابتة ويحتوي على 20,2 غم HCl لكل 100 غم محلول .



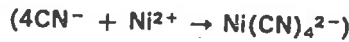
(د) محلول $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ذو معاير حديد 8,00 ملغم/مل .



(هـ) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -N-0,135 من F-3,00 محلول (راجع الجزء (د) للتفاعل) .

20 — صف كيفية تحضير 2,00 لتر من المحاليل التالية التي تستعمل لأغراض التحليل المذكورة بين القوسين :

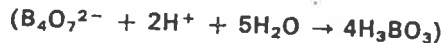
(أ) KCN-N-0,0500 من المادة الصلبة .



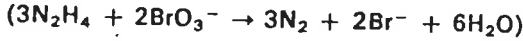
(ب) H_3PO_4 -N-0,0400 من الكاشف المركز ذو كثافة 1,69 غم/مل و 85.0% H_3PO_4 بالوزن .



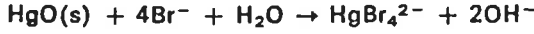
(ج) $\text{Ba}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -N-0,125 من المادة النقية $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.



(د) محلول KBrO_3 ذو معاير هيدرازين Hydrazine 0,60 ملغم/مل ، من KBrO_3 -N-0,200 .



* 21 — تمت معايرة محلول حامض البروكلوريك مع 0,374 غم من المعيار الاولي HgO المذاب في محلول KBr .



وتطلب 37,7 مل من الحامض لمعادلة OH⁻ المتحررة . فاحسب العيارية .

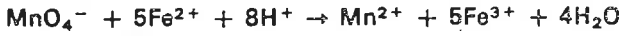
22 — يحتاج 0,336 غم عينة من المعيار الاولي كاربونات الصوديوم الى 28,6 مل من محلول حامض الكبريتيك للوصول الى نقطة نهاية التفاعل .



احسب عيارية H₂SO₄ ؟ واحسب تركيزه الفورمالي ؟

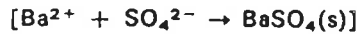
* 23 — احسب عيارية محلول AgNO₃ ذو معاير 5,63 ملغم BaCl₂.2H₂O / مل ؟

24 — احسب عيارية محلول KMnO₄ ذو معاير 11,0 ملغم Fe₂O₃ / مل ؟ التفاعل

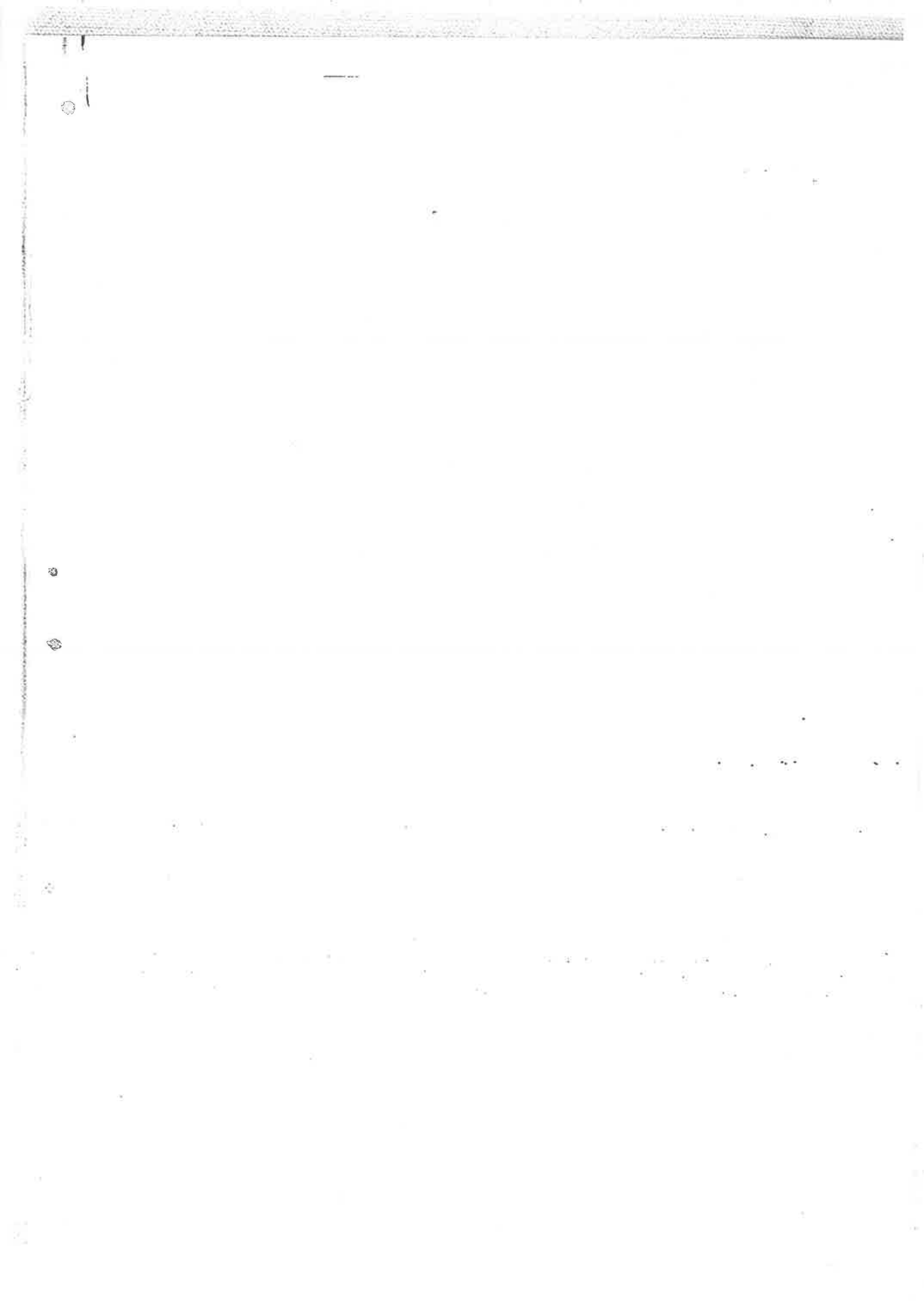


* 25 — بالضبط اضيف 40,0 من محلول HClO₄ الى محلول يحتوي على 0,479 غم من المعيار الاولي Na₂CO₃ . ثم غلي المحلول للتخلص من CO₂ . من المعايرة الراجعة وجد ان الزيادة من HClO₄ تحتاج الى 8,70 مل من محلول NaOH . في تجربة اخرى ، وجد بان 25,0 مل من NaOH تتعادل مع 27,4 مل من HClO₄ . احسب عيارية كلا من HClO₄ و NaOH .

26 — تمت معايرة 0,339 غم عينة من كبريتات الصوديوم بنقاوة 96,4% Na₂SO₄ مع محلول BaCl₂



احسب عيارية محلول BaCl₂ اذا علمت بانه تم الوصول لنقطة النهاية بعد اضافة 35.7 مل من الكاشف ؟ احسب معاير SO₄²⁻ في المحلول ؟



الفصل 8

معايير الترسيب

تعتبر الطرق الحجمية المستندة على تكوين املاح الفضة الشحيحة الذوبان من اقدم الطرق المعروفة . كانت ولا تزال طرق العمل هذه تستخدم بصورة روتينية في تحليل الفضة ، كما تستخدم في تعيين الانيونات مثل الكلوريد ، او البروميد ، او اليوديد ، او الثايوسيانات ، وقلما تجد طرق ترسيب حجمية لا تتضمن الفضة كأحد المواد المتفاعلة .

منحنيات المعايرة لتفاعلات الترسيب

لغرض مهارة الطالب للمناقشات اللاحقة ، عليه اعادة قراءة المادة المذكورة في الفصل 3 حول ذاتية الرواسب .

منحنيات المعايرة مفيدة في استنباط الخواص المطلوبة في الدليل الذي يستعمل في المعايرة وكذلك حساب خطأ المعايرة والذي يحتمل ان يصادفنا . تبين الامثلة التالية كيفية اشتقاق منحنيات معايرات الترسيب من بيانات حاصل الازابة .

مثال : اشتق منحني معايرة 50,00 مل من NaBr-F-0,00500 مع AgNO₃-F-0,01000
سوف نشتق البيانات لكل من pBr و pAg، وأعتيادياً نحتاج احدهما (الذي يؤثر
على تصرفات الدليل) .

النقطة الاولى . في البداية يحتوي المحلول على F-0,00500 بالنسبة الى Br⁻ و
F-0,000 بالنسبة الى Ag⁺، وهكذا .

$$pBr = -\log (5.00 \times 10^{-3}) = 2.30.$$

اما pAg فلا يمكن تعيينها .

بعد اضافة 5,00 مل من الكاشف . هنا يقل تركيز ايون البروميد نتيجة الترسيب

والتخفيف . وهكذا

$$F_{NaBr} = \frac{50.00 \times 0.00500 - 5.00 \times 0.01000}{50.00 + 5.00} = 3.64 \times 10^{-3}$$

هنا يمثل الحد الاول في البسط عدد اوزان مليصيغة NaBr الموجودة اصلاً بينما يمثل الحد الثاني
عدد اوزان مليصيغة AgNO₃ المضافة .

تنتج ايونات البروميد في المحلول من كل من NaBr غير المتفاعلة ومن ذائبة AgBr
القليلة جداً . هكذا يكون تركيز Br⁻ المولاري اكبر من تركيز NaBr المتبقى بمقدار ذائبة صيغة
الراسب . اي ان :

$$[Br^-] = 3.64 \times 10^{-3} + [Ag^+]$$

هنا يمثل الحد الثاني على يمين المعادلة مقدار ما يساهم به AgBr في تركيز البروميد المولاري بسبب
تكوين ايون واحد من Ag⁺ لكل ايون Br⁻ من هذا المصدر . في حالة عدم كون تركيز NaBr
قليل جداً، يمكن اهمال الحد الثاني . اي ان :

$$[Ag^+] \ll 3.64 \times 10^{-3}$$

$$[Br^-] \cong 3.64 \times 10^{-3}$$

$$pBr = -\log (3.64 \times 10^{-3}) = 2.439 = 2.44$$

الطريقة المناسبة لايجاد pAg هي بأخذ اللوغاريم السالب لمعادلة حاصل الاذابة

بالنسبة الى AgBr . أي

$$-\log ([Ag^+][Br^-]) = -\log K_{sp} = -\log (5.2 \times 10^{-13})$$

$$-\log [Ag^+] - \log [Br^-] = -\log K_{sp} = 12.28$$

$$\begin{aligned} pAg + pBr &= pK_{sp} = 12.28 \\ pAg &= 12.28 - 2.44 = 9.84 \end{aligned}$$

أو

بنفس الطريقة يمكن اشتقاق بقية النقاط لحد التكافؤ الكيميائي .

نقطة التكافؤ . هنا لا توجد أية زيادة من NaBr أو AgNO₃

$$[Ag^+] = [Br^-] \quad \text{أذن}$$

بالتعويض في معادلة حاصل الأذابة ينتج

$$\begin{aligned} [Ag^+] &= [Br^-] = \sqrt{5.2 \times 10^{-13}} = 7.21 \times 10^{-7} \\ pAg &= pBr = -\log(7.21 \times 10^{-7}) = 6.14 \end{aligned}$$

بعد اضافة 25,10 مل من الكاشف . توجد الآن كمية من AgNO₃ زائدة . هكذا

$$F_{AgNO_3} = \frac{25.10 \times 0.01000 - 50.00 \times 0.00500}{75.10} = 1.33 \times 10^{-5}$$

$$[Ag^+] = 1.33 \times 10^{-5} + [Br^-] \cong 1.33 \times 10^{-5}$$

هنا يمثل الحد الثاني على الطرف الايمن من المعادلة كمية ايونات Ag⁺ الناتجة من ذائبية AgBr القليلة جداً ويمكن اهمالها اعتيادياً .

$$pAg = -\log(1.33 \times 10^{-5}) = 4.876 = 4.88$$

$$pBr = 12.28 - 4.88 = 7.40$$

بنفس الطريقة يمكن الحصول على بقية نقاط منحنى المعايرة بعد نقطة التعادل .

الارقام المعنوية في حسابات منحنى المعايرة

عند اشتقاق منحنيات المعايرة ، غالباً ما تكون دقة بيانات التركيز حول منطقة نقطة التكافؤ قليلة بسبب استنادها على فروقات قليلة بين اعداد كبيرة . على سبيل المثال ، لحساب F_{AgNO₃} بعد اضافة 25,10 مل من AgNO₃-F-0,0100 ، يحتوي البسط (0,2500 - 0,2510) على رقمين معنويين وعليه وفي احسن الاحول تصبح F_{AgNO₃} معلومة لرقمين معنويين . على اية حال ، لتقليل خطأ تقريب الأرقام سنبقى في هذه الحسابات ثلاثة مراتب وتقرب بعد حساب pAg .

عند تقريب دوال p يجب ان نتذكر (صفحة 116) بان اللوغاريتم يتكون

من العدد البياني (الرقم على يسار الفارزة) وكسر عشري وان الاول يعين فقط موضع الفارزة في العدد الاصلي . هكذا ، يجب تقرب الكسر العشري فقط الى العدد المناسب من الارقام المعنوية .

بالنسبة للنقاط البعيدة عن منطقة نقطة التكافؤ في هذا المثال ، يحق لنا ذكر رقم معنوي آخر . هكذا ، اذا ترك لنا الخيار ، نستطيع ان نكتب قيمة pBr الابتدائية على شكل 2,301 . على اية حال ، لكتابة الرقم الاضافي اهمية قليلة لان اهم منطقة في منحنى المعايرة هي منطقة نقطة التكافؤ . لهذا عن اشتقاق منحنيات المعايرة الاخرى سنقرب دوال p لمرتبتين على يمين الفارزة . ان هذه الدقة كافية لان المهم هنا قيمة التغير في دالة p . ان هذه التغيرات كبيرة بما فيه الكفاية بحيث لاتسبب اي غموض في لادقة البيانات .

العوامل المؤثرة على دقة وضوح نقاط النهاية .

بالنسبة لنقاط النهاية الواضحة والسهلة التعمين ، من الضروري اعتيادياً ان تسبب اضافات قليلة من الكاشف تغيرات كبيرة في دالة p في منطقة نقطة التكافؤ . لذلك من المهم دراسة هذه المتغيرات التي تؤثر على قيمة التغير في دالة p خلال المعايرة .

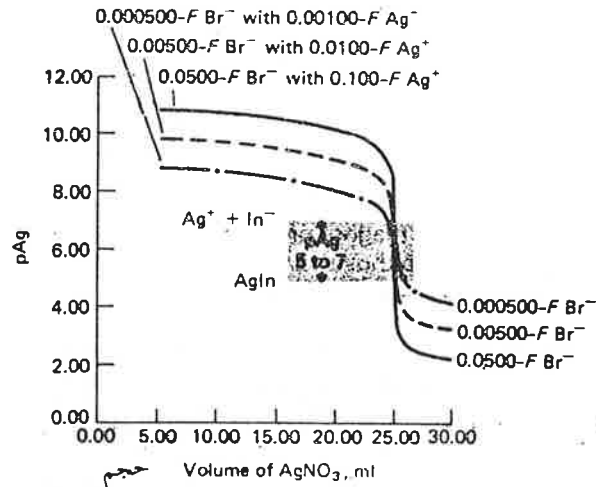
تركيز الكاشف . في الجدول 1-8 مجموعة من البيانات محسوبة بالطرق المبينة في المثال المذكور انفاً لثلاثة تراكيز مختلفة لايوني الفضة والبروميد تختلف بمعامل 10 . في الشكل 1-8 رسم بياني لبيانات pAg للمجاميع الثلاثة ويظهر بوضوح تأثير التركيز على منحنيات المعايرة . من الواضح بان الزيادة في تركيز الكاشف والاناليت يسببان زيادة في مقدار التغير في pAg في منطقة التكافؤ ، ويلاحظ تأثير مماثل عند رسم بيانات pBr بدلاً من pAg .

لهذه المؤثرات مدلولات عملية في معايرة ايون البروميد . اذا كان تركيز الاناليت كاف بحيث يسمح باستعمال محلول نترات الفضة بتركيز $F-0,1$ او اعلى ، يمكن ملاحظة نقاط النهاية بسهولة ويصبح خطأ المعايرة اقل ما يمكن . من ناحية اخرى ، يكون التغير في pAg او pBr صغيراً جداً في محاليل $F-0,001$ او اقل بحيث يصبح تشخيص نقطة النهاية صعباً ، وهكذا يتوقع ان يصبح خطأ المعايرة كبيراً .

الجدول 1-8 تغيرات pAg و pBr خلال المعايرة مع محاليل مختلفة التركيز

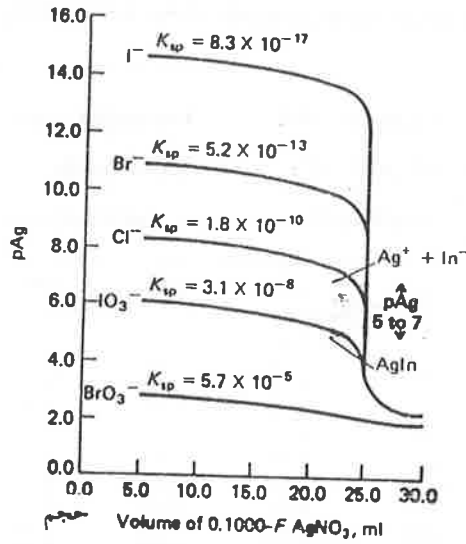
حجم AgNO ₃ مل	F-0,0500 مل 50 0,100 مع Br ⁻ -F- AgNO ₃ -F-		F-0,00500 مل 50 0,0100 مع Br ⁻ - AgNO ₃ -F-		0,000500 مل 50 0,00100 مع Br ⁻ -F- AgNO ₃ -F-	
	pAg	pBr	pAg	pBr	pAg	pBr
0.00	—	1.30	—	2.30	—	3.30
10.00	10.68	1.60	9.68	2.60	8.68	3.60
20.00	10.13	2.15	9.13	3.15	8.13	4.15
23.00	9.72	2.56	8.72	3.56	7.72	4.56
24.90	8.41	3.87	7.41	4.87	6.50	5.78 ^a
24.95	8.10	4.18	7.10	5.18	6.33	5.95 ^a
25.00	6.14	6.14	6.14	6.14	6.14	6.14
25.05	4.18	8.10	5.18	7.10	5.95	6.33 ^b
25.10	3.88	8.40	4.88	7.40	5.78	6.50 ^b
27.00	2.58	9.70	3.58	8.70	4.58	7.70
30.00	2.20	10.08	3.20	9.08	4.20	8.08

^a Here the approximation that $[Ag^+] \ll F_{NaBr}$ could not be used.
^b Here the approximation that $[Br^-] \ll F_{AgNO_3}$ could not be used.



الشكل 1-8 تأثير تركيز الكاشف على منحنيات المعايرة. استعمل 50,00 مل NaBr في معايرة كل منحنى.

بالرغم من ان تأثير تركيز الكاشف على دقة وضوح نقطة النهاية قد



الشكل 2-8 تأثير اكتمال التفاعل على منحنيات المعايرة، في كل منحنى تمت معايرة 50,00 مل F-0,0500 محلول الانيون مع F-0,100 AgNO₃.
 وضع لمعايرة الترسيب، فان هذه العلاقة تطبق ايضا على انواع التفاعلات الاخرى.

اكتمال التفاعل. يوضح الشكل 2-8 تأثير ذاتية المادة الناتجة على منحنيات معايرة التفاعلات التي تستخدم F-0,1 نترات الفضة ككاشف. من الواضح، بان اكبر تغيير في pAg يحدث في معايرة ايون اليوديد الذي، من بين جميع الانيونات المستعملة، يكون ملح الفضة الاقل ذاتية، ولهذا يكون اكثر التفاعلات اكتمالاً تقريباً. ويلاحظ أقل أنحناء في التفاعل الاقل اكتمالاً — اي معايرة ايون البرومات. بالنسبة للتفاعلات التي تنتج أملاح فضة وسطية الذاتية بين هاتين الحالتين المتطرفتين تنتج أيضاً منحنيات معايرة بانحناءات وسطية بين الحالتين. وكما سترى بعدئذ بان هذا التأثير شائع لجميع انواع التفاعلات.

منحنيات المعايرة للمزائج

من الممكن تطبيق الطرق المستخدمة في الجزء السابق للمزائج التي تكون رواسباً ذات ذاتيات مختلفة مع المسحح titrant. لتوضيح ذلك، تصور معايرة مزيج متكون من 50,00 مل F-0,0800 ايون اليوديد و F-0,10000 ايون الكلوريد مع F-0,2000 نترات الفضة.

بسبب كون ذائبية يوديد الفضة اقل من ذائبية كلوريد الفضة، فان الاضافات الاولى من الكاشف ستقتصر على تكوين اليوديد. يجب ان يكون منحنى المعايرة هنا مماثلاً للمرسوم في الشكل 2-8 بالنسبة لليوديد. بعدئذ يصبح من المهم تعيين المدى الذي يترسب خلاله يوديد الفضة دون حدوث كمية تذكر من راسب كلوريد الفضة.

مع اول بادرة لظهور راسب الكلوريد، يجب تطبيق كلتا معادلتني حاصل الاذابة للراسبين. بتقسيم الواحدة على الاخرى نحصل على العلاقة المفيدة.

$$\frac{[Ag^+][I^-]}{[Ag^+][Cl^-]} = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{1.82 \times 10^{-10}} = 4.56 \times 10^{-7}$$

$$[I^-] = 4.56 \times 10^{-7}[Cl^-]$$

من الواضح بان تركيز اليوديد يقل لاجزاء قليلة جدا من تركيز ايون الكلوريد قبل بدء ترسيب كلوريد الفضة. اي انه لايتكون كلوريد الفضة الا قرب نقطة تكافؤ اليوديد، او بعد اضافة 20 مل تقريباً من الكاشف في هذه المعايرة. بسبب التخفيف هنا يصبح تركيز الكلوريد تقريباً

$$F_{Cl^-} \approx [Cl^-] = \frac{50.00 \times 0.1000}{70.00} = 0.0714$$

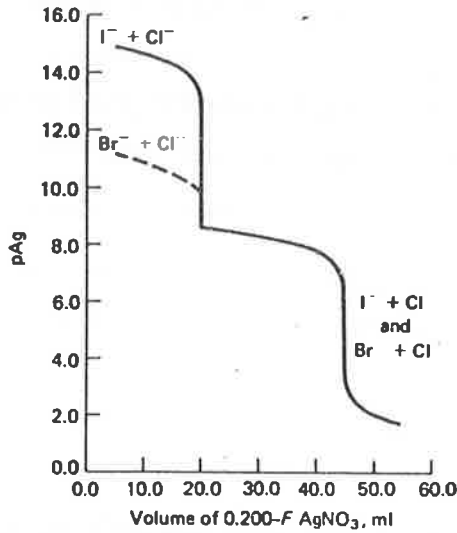
$$[I^-] = 4.56 \times 10^{-7} \times 0.0714 = 3.26 \times 10^{-8}$$

يمكن حساب النسبة المئوية لليوديد غير المترسب في هذه النقطة كما يلي:
عدد اوزان مليصيغة I^- الاصلية = $50,00 \times 0,0800 = 4,00$

$$\% I^- \text{ unprecipitated} = \frac{3.26 \times 10^{-8} \times 70.00 \times 100}{4.00} = 5.7 \times 10^{-6}$$

غير المترسب

هكذا ويحدود 6×10^{-5} بالمائة من نقطة التكافؤ لليوديد لايترسب كلوريد الفضة ويجب ان يكون منحنى المعايرة مماثلاً لمنحنى معايرة اليوديد فقط. على هذا الاساس تم اشتقاق النصف الاول من منحنى المعايرة المبين بالخط المتصل في الشكل 3-8.



الشكل 3-8 منحنيات معايرة 50,00 مل من المزيج المتكون من Cl^- -F-0,100 و I^- أو Br^- -F-0,0800 ^{حجم}

ينتهي فجأة التناقص السريع في قيم pAg عندما يبدأ ايون الكلوريد بالتسريب وتصبح افضل طريقة لحساب pAg من ثابت حاصل الاذابة لكلوريد الفضة

$$[\text{Cl}^-] \cong 0.0714$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{0.0714} = 2.55 \times 10^{-9}$$

$$\text{pAg} = -\log(2.55 \times 10^{-9}) = 8.59$$

تقلل الاضافات الاخرى من نترات الفضة من تركيز ايون الكلوريد ويصبح المنحني للكوريد فقط . على سبيل المثال ، بعد اضافة 25,00 مل من الكاشف :

$$F_{\text{Cl}^-} \cong [\text{Cl}^-] = \frac{50.00 \times 0.1000 + 50.00 \times 0.0800 - 25.00 \times 0.2000}{75.00}$$

هنا يمثل الحدان الاوليان عدد اوزان مليصيغة الكلوريد واليوديد على التوالي بينما يمثل الحد الثالث عدد اوزان مليصيغة المسحح المضاف . هكذا

$$[Cl^-] = 0.0533$$

$$[Ag^+] = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{0.0533} = 3.41 \times 10^{-9}$$

$$pAg = 8.47$$

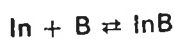
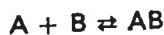
يمكن اشتقاق بقية المنحني بنفس طريقة منحني الكلوريد لوحده .

يتضح من الشكل 3-8 بان منحني معايرة المزيج يتكون من منحنين معايرة مستقلين . يستدل على منطقتي نقطتي التكافؤ بالنقصان السريع في pAg . من المتوقع بأن التغير حول منطقة نقطة التكافؤ الأولى يصبح اقل وضوحاً كلما تقاربت ذاتية الراسبين . ان هذا التأثير واضح في منحني مزيج ايونات الكلوريد والبروميد المبين في الشكل . في هذه المعايرة تكون قيمة pAg الاولى اقل لان ذاتية بروميد الفضة اكثر من ذاتية يوديد الفضة . على اية حال ، بعد نقطة التكافؤ يصبح منحني المعايرة متماثلين .

من الممكن الحصول على منحنيات تجريبية مماثلة للمرسومة في الشكل 3-8 من قياس جهد قطب الفضة المغمور في المحلول . ان هذه الطريقة ، المذكورة في الفصل 17 تسمح بتحليل مكونات المزيج كل على حدة .

الدلائل الكيميائية لمعايرات الترسيب

يحدث الدليل الكيميائي تغيراً مرئياً ملحوظاً — عادة في لون او في عكرة — المحلول . يعمل الدليل بتنافسه في التفاعل مع احد المواد المتفاعلة او الناتجة خلال المعايرة . هكذا عند معايرة الفصيل A مع الكاشف B بوجود الدليل In الذي يستطيع التفاعل مع B ، يمكن كتابة الوصف الكيميائي للمحلول خلال المعايرة على شكل :



لفعل الدليل ، من المهم بالطبع ان يعطي InB اختلافاً ملحوظاً لمظهر المحلول عن In . هذا بالإضافة الى ان كمية InB اللازمة لحدوث التغير الملحوظ يجب ان تكون قليلة جداً بحيث لا تستهلك كمية تذكر من B عندما يتكون InB . اخيراً ، يجب ان يكون ثابت اتزان تفاعل الدليل بحيث ان مقدار النسبة $[InB]/[In]$ يتحول من

عدد صغير الى عدد كبير نتيجة للتغير في [B] او pB الذي يحدث في منطقة نقطة التكافؤ. يتحقق الشرط الاخير عندما يكون التغير في pB كبيراً.

لفرض التوضيح. لندرس تطبيق دليل نموذجي يظهر تغيراً كاملاً في اللون عند تغير pAg من 7 الى 5، للمعايير الثلاث الواردة في الجدول 1-8 والشكل 1-8. من الواضح، ان كل معايرة تحتاج الى حجم مختلف من المسحح لتغطية هذا المدى. هكذا، نستنتج من البيانات المدرجة في العمود الثاني من الجدول 1-8 باننا نحتاج الى اقل من 0,10 مل من $AgNO_3-F-0,10$ ، اي ان التغير في اللون يبدأ بعد اضافة 24,95 مل وينتهي قبل اضافة 25,05 مل من الفضة. يمكن توقع تغير فجائي في اللون وخطأ معايرة قليل. بالعكس، مع $AgNO_3-F-0,001$ يبدأ التغير في اللون بعد اضافة 24,5 مل وينتهي بعد اضافة 25,8 مل. يصبح تعيين نقطة النهاية تحت هذه الظروف مستحيلًا. بالنسبة الى المعايرة مع F-0,01 كاشف، فان تغير نقطة النهاية يتطلب اقل من 0,2 مل، وهنا يمكن استعمال الدليل الا ان اللادقة في نقطة التكافؤ تصبح جوهرية.

تصور الان فعالية وتطبيقات نفس الدليل في المعايير المبينة في منحنيات الشكل 2-8. يتواجد الدليل بمقدار كبير على شكل AgIn خلال المعايرة مع ايونات البرومات وايونات اليودات. وعليه لا يلاحظ تغير في اللون بعد الاضافة الاولى من تترات الفضة.

ان ذاتية كل من بروميد الفضة ويوديد الفضة قليلة بما فيه الكفاية بحيث تمنع تكون كميات معنوية من AgIn لحين الوصول الى منطقة نقطة التكافؤ. هكذا، يلاحظ من الشكل 2-8 بان قيمة pAg تبقى اكبر من 7 لحد قبل نقطة التكافؤ يقليل بالنسبة لمعايرة البروميد، كما تبقى اكبر من 7 لحد بعد نقطة التكافؤ يقليل بالنسبة لمعايرة البروميد. في كلتا الحالتين، تكون كمية ايونات الفضة الزائدة اللازمة لاكتمال التغير في اللون اقل من 0,01 مل من الكاشف، ولهذا يهمل خطأ المعايرة.

لا يكون الدليل ذا مدى pAg من 5 الى 7 مرضياً في معايرة الكلوريد بسبب تكون كميات لا بأس بها من AgIn قبل حوالي مليون واحد من نقطة التكافؤ ويمتد لمدى مليون واحد تقريباً، ويصبح من المستحيل تعيين موضع نقطة النهاية بالضبط. من ناحية اخرى، يكون الدليل ذا مدى pAg من 4 الى 6 مرضياً تماماً.

لا يوجد دليل كيميائي ملائم لمعايرة اليوديد او لمعايرة البروميدي لأن التغير في pAg في منطقة نقطة التكافؤ قليل جداً .

فيما يلي وصف لامثلة الدلائل المستخدمة في معايرات الترسيب مع ايونات الفضة .

تكوين راسب ثان : طريقة مور . تستند طريقة مور على تشخيص تكوين راسب ثان ذي لون مميز في نقطة النهاية . لقد طبقت هذه الطريقة بكثرة في معايرة ايون الكلوريد وفي معايرة ايون البروميدي مع محلول نترات الفضة القياسي . يكون الدليل هنا ايون الكرومات وتعين نقطة النهاية بظهور اللون الاحمر لكرومات الفضة Ag_2CrO_4 .

ان ذائبة كرومات الفضة اكبر عدة مرات من ذائبة هاليدات الفضة . وعليه في معايرة مور ، لا مجال لتكوين كرومات الفضة الى ان تترسب كلياً جميع الهاليدات . من خلال السيطرة على تركيز ايون الكرومات ، يمكن تجنب تكوين كرومات الفضة الى ان تصبح قيمة تركيز ايون الفضة مساوية للقيمة النظرية في منطقة نقطة التكافؤ لمعايرة الهاليد .

مثال : تعزى لاداة مقدارها ± 1 جزء في الالف الى $\pm 0,025$ مل في 25 مل من المعايرة . عند معايرة $Cl^- - F-0,05$ مع $Ag^+ - F-0,100$ ، تبين الحسابات المتأصلة المذكورة في الصفحة 162 بأن تركيز ايون الفضة يصبح $M^{-6} - 10 \times 4,78$ بعد اضافة 24,975 مل و $M^{-5} - 10 \times 3,81$ بعد اضافة 25,025 مل . احسب مدى تركيز ايون الكرومات الذي يؤدي لتكوين Ag_2CrO_4 ضمن 0,025 مل من نقطة التكافؤ ؟

يمكن ان يتكون راسب Ag_2CrO_4 بعد اضافة 24,975 مل عندما

$$[CrO_4^{2-}][Ag^+]^2 \geq K_{sp}$$

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[Ag^+]^2} > \frac{1.1 \times 10^{-12}}{(4.78 \times 10^{-6})^2} = 0.048 \quad \text{او}$$

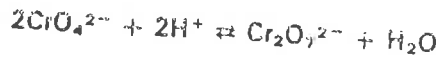
وبعد اضافة 25,025 مل عندما

$$[CrO_4^{2-}] > \frac{1.1 \times 10^{-12}}{(3.81 \times 10^{-6})^2} = 7.6 \times 10^{-4}$$

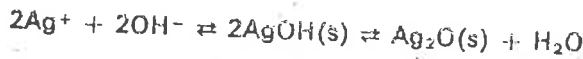
تقترح هذه الحسابات وجوب الاحتفاظ بتركيز الدليل ضمن مدى كبير نسبياً 0,0008 الى M-0,05 للحصول على نتائج مضبوطة في معايرة مور. على اية حال، من الناحية العملية وعندما يكون التركيز اكبر من M-0,005 يمنع اللون الاصفر الغامق لايون الكرومات من تشخيص اللون الاحمر لكرومات الفضة. يستخدم اعتيادياً تركيز الكرومات اقل بقليل من M-0,005.

لا يمكن بواسطة الحسابات الحصول على اقل كمية من كرومات الفضة الواجب تكونها لكي تستطيع العين البشرية تشخيصها. في الحقيقة يمكن الحصول على مثل هذه المعلومات بالتجربة فقط. كسعدل، فان فوق المعايرة يساوي تقريباً 0,05 مل من N-0,1 نترات الفضة قبل اسكانية تشخيص الراسب الاحمر. الممارسة الشائعة في تصحيح خطأ المعايرة الناتج هي بتعيين الدليل الصوري indicator blank في وقت التحليل. هنا يقاس مقدار ايون الفضة الذي يستهلكه المحلول العالق من كاربونات الكالسيوم الخالي من الكلوريد له نفس الحجم من المحلول ونفس الكمية من الدليل. تستخدم معايرة المزيج الصورية كمرجع لوني ملائم للمعايرات الاخرى. الطريقة الاخرى لتقليل خطأ الدليل لدرجة كبيرة هي استعمال طريقة مور لتعيين عيارية محلول نترات الفضة مقابل كلوريد الصوديوم النقي. ان العيارية العملية التي نحصل عليها للمحلول لاتعوض فقط عن الزيادة في استهلاك الكاشف وانما تعوض ايضاً عن قدرة المحلل في تشخيص التغير في اللون.

يجب الانتباه الى سامة المحيطة لان الاتزان

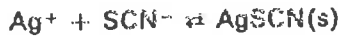


يزاح الى اليمين بازيداد تركيز ايون الهيدروجين. بما ان ثنائي كرومات الفضة اكثر ذوباناً من كرومات الفضة، فان تفاعل الدليل في المحيطة الحامضي يتطلب اساساً تراكيز اعلى من ايون الفضة، اذا قدر له ان يحدث اصلاً. يجعل المحيطة قوي القاعدية، يوجد خطر ترسب اوكسيد الفضة.

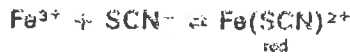


فعلية يجب ان يتم تعيين الكاوريد بطريقة مور في محيطة متعادل او قريب من التعادل (pH = 7 لغاية pH = 10). الطريقة الملائمة للمحافظة على تركيز ايون الهيدروجين ضمن الحدود المناسبة هي باضافة كاربونات الصوديوم الهيدروجينية او البوراكس الى المحلول.

تكون معقد هاون: طريقة فولهارد. يمكن استخدام محلول الثايوسيانات القياسي للمعايرة ايون الفضة بطريقة فولهارد.



يستخدم ايون الحديد (III) كدليل، حيث يعطي لوناً احمرًا للمحلول مع اول زيادة قليلة من الثايوسيانات:



يجب ان تجري المعايرة في محلول حامضي لفرض منع ترسيب الحديد (III) على شكل اوكسيد متعير. كما مبيّن في المثال التالي، يمكن الحصول بسهولة على تركيز الدليل الذي يقلل خطأ المعايرة الى الصفر.

تتمثال: وجد بالتجربة انه يمكن للشخص الاعتيادي تشخيص لون $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ الاحمر عندما يكون تركيزه $6.4 \times 10^{-6} \text{ M}$ احسب تركيز Fe^{3+} الواجب استعماله الذي يقلل خطأ المعايرة الى الصفر؟

لكي يصبح خطأ المعايرة صفراً، يجب ان يظهر لون $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ حينما يكون تركيز Ag^+ المتبقي في المحلول مساوياً لمجموع صنفى الثايوسيانات. اي في نقطة التكافؤ

$$[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] + [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$$

$$= [\text{SCN}^-] + 6.4 \times 10^{-6}$$

او

$$\frac{K_{sp}}{[\text{SCN}^-]} = \frac{1.1 \times 10^{-12}}{[\text{SCN}^-]} = [\text{SCN}^-] + 6.4 \times 10^{-6}$$

التي يمكن اعادة ترتيبها الى

$$[\text{SCN}^-]^2 + 6.4 \times 10^{-6}[\text{SCN}^-] - 1.1 \times 10^{-12} = 0$$

$$[\text{SCN}^-] = 1.7 \times 10^{-7}$$

ان ثابت تكوين $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ هو

$$K_f = 1.4 \times 10^2 = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}$$

اذا عوضنا الان عن $[\text{SCN}^-]$ بالتركيز الضروري ليعطي تركيزاً من $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$

قابلاً للتشخيص في نقطة التكافؤ، نحصل على

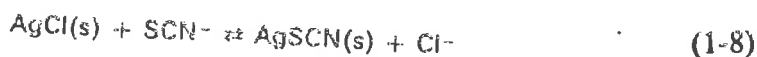
$$1.4 \times 10^2 = \frac{6.4 \times 10^{-6}}{[\text{Fe}^{3+}]1.7 \times 10^{-7}}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0.27$$

في معايرة فوطارد لا يكون تركيز الدليل مخرجاً. في الحقيقة، من الناحية النظرية يمكن الحصول على خطأ المعايرة مساوي الى جزء في الالف او اقل اذا تمت المحافظة على تركيز الحديد (III) بين 0,002 و F-1,6. من الناحية العملية وجد بانه عندما يصبح تركيز الدليل اكثر من M-0,2 يظفي لونا للمحلول كافياً لجعل تشخيص الثاوسيانات المعقدة صعباً. لذلك، يجب استعمال تراكيز اقل من ايون الحديد (III) (اعتدياً M-0,01).

تطبيقات طريقة فوطارد لتعيين ايونات الكلوريد. من اهم تطبيقات طريقة فوطارد التعيين غير المباشر للكلوريد. يضاف الى عينة الكلوريد زيادة محسوبة من محلول نترات الفضة القياسي ومن ثم يعين مقدار فائض ايون الفضة بواسطة المعايرة الراجعة مع محلول الثاوسيانات القياسي. يعتبر متطلب الوسط الحامضي في معايرة فوطارد ميزة خاصة لهذه الطريقة على الطرق الاخرى لتعيين الكلوريد وذلك لمنع تداخل الايونات الاخرى مثل الكاربونات والوكزالات والقصديرات (التي تكون املاح فضة قليلة الذوبان في المحيط المتعادل).

ان كلوريد الفضة، بعكس بقية هاليدات الفضة، اكثر ذوباناً من ثاوسيانات الفضة. نتيجة لذلك يؤدي التفاعل



الى تبهوت لون نقطة النهاية عند تعيين الكلوريد بطريقة فوطارد، مما قد يؤدي الى زيادة في استهلاك ايون الثاوسيانات وحدوث خطأ سالب في التحليل. يعتمد مقدار هذا الخطأ على تركيز الدليل. تستخدم طريقتان عامتان لتجنب الخطأ الناتج من التفاعل بين الثاوسيانات وكلوريد الفضة. تتضمن الطريقة الاولى استعمال اعلى تركيز للدليل مسموح به [حوالي M-0,2 ايون الحديد (III)]¹. تتضمن الطريقة الاكثر شيوعاً عزل راسب كلوريد الفضة قبل المعايرة الراجعة مع الثاوسيانات. يتم الحصول على نتائج ممتازة بترشيح المحلول ومن ثم معايرة عينة منه شرط ان يهضم راسب كلوريد الفضة لمدة قصيرة اولاً. بالطبع يعتبر الوقت اللازم للترشيح من مساويء هذه الطريقة. من المحتمل ان تكون طريقة كالدويل وموير² Caldwell and Moyer اكثر الطرق المتطورة استعمالاً التي تتضمن تغطية راسب كلوريد الفضة بالنترونيزين

¹ E. H. Swift, G. M. Arcand, R. Lutwack, and D. J. Meier, *Anal. Chem.*, **22**, 306 (1950).
² J. R. Caldwell and H. V. Moyer, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **7**, 38 (1935).

حيث يمنع تماس الراسب كلياً مع المحلول . يتم الحصول على هذا الغطاء برج مزيج
المعايرة مع بضعة ملياترات من المسائل العضوي قبل المعايرة الراجعة .

دلائل الامتزاز Adsorption Indicators . تمتاز مركبات عضوية على او
تنفك من سطح الراسب المتكون اثناء المعايرة . من الناحية المثالية ، يحدث الامتزاز او
الانفكاك قرب نقطة التكافؤ ولا يحدث فقط تغير في اللون وانما يحدث ايضاً انتقال
اللون من المحلول الى الراسب او بالعكس . تسمى احياناً طرق العمل المستندة على
دلائل الامتزاز بطرق فايان Tajan's Methods على شرف العالم الذي كان نشطاً
في تطويرها .

يعتبر الفلوريسين fluorescein دليل الامتزاز النموذجي وهو عبارة عن
صبغة عضوية يستخدم كدليل في معايرة ايون الكلوريد مع نترات الفضة . في المحلول
المائي ، يتفكك الفلوريسين جزئياً الى ايونات الهيدروجين وايونات الفلوريسينات
Fluoresceinate ions ذات الشحنة السالبة والتي تضاف على المحيط لونا انحصار
مصفر . تكون ايونات الفلوريسينات املاح فضة غامقة اللون ومحدودة الذائبية . على
اية حال ، باستعماله كدليل لا يكون اطلاقاً تركيز الصبغة كبيراً بما فيه الكفاية لكي
يتجاوز حاصل اذابة فلوريسينات الفضة .

في المراحل الاولى في معايرة فايان للكلوريد مع ايونات الفضة فان انيون
الصبغة لا يمتز من قبل للراسب ، وانما في الواقع يتنافر عن سطح الراسب بسبب
الشحنة السالبة الناتجة من امتزاز ايونات الكلوريد . على اية حال ، بعد اجتياز نقطة
التكافؤ تصبح جزيئات الراسب موجبة الشحنة بفضل الامتزاز القوي لايونات الفضة
الفائضة ، وتحت هذه الظروف يتم الاحتفاظ بايونات الفلوريسينات في طبقة الايون
المعاكس counter-ion layer . النتيجة النهائية هي ظهور اللون الاحمر
لفلوريسينات الفضة على سطح الراسب . من المهم ملاحظة ان عملية تغير اللون هي
عملية امتزاز (وليس ترسيب) نظراً لعدم تجاوز حاصل اذابة فلوريسينات الفضة
اطلاقاً . ان عملية الامتزاز عملية عكوسة فان الصبغة المتخزة تنفك عن سطح
الامتزاز اثناء المعايرة الراجعة مع ايون الكلوريد .

تتطلب التطبيقات الناجحة للدليل الامتزاز بان يكون المواسب والدليل
التواص التالية :

- 1 — يجب ان تكون جزئيات الراسب ذات ابعاد غروية لكي تزداد كمية الدليل الممتز من قبل المساحة السطحية للصلب .
- 2 — يجب على الراسب امتزاز ايوناته بشدة . لقد سبق وان لاحظنا (الفصل 6) بان هذه الخاصية هي من مميزات الرواسب الغروية .
- 3 — يجب على الايون الممتز الاولي ان يمسك بقوة صبغة الدليل في طبقة الايون المعاكس . بصورة عامة لهذا النوع من الامتزاز علاقة بالذائبية القليلة للملح المتكون من الصبغة وايون الشبكية lattice ion . بنفس الوقت يجب ان تكون ذائبة هذا الفصيل كبيرة بما فيه الكفاية لكي تمنح ترسيبه .
- 4 — يجب ان تبقى pH المحلول ضمن المستوى المناسب . ان الشكل الضام لمعظم دلائل الامتزاز هو الايون اما حامض مرادف او قاعدة جزئية الصبغة ولهذا تتمكن من الاتحاد مع ايونات الهيدروجين او ايونات الهيدروكسيد لتكون جزىء خامل . هكذا، يجب ان تكون pH المحلول بحيث تؤكد تغلب الصبغة الايونية للدليل .

تكون المعايير التي تتضمن دلائل الامتزاز سريعة ومضبوطة ويمكن الركون لنتائجها . مع ذلك فان تطبيقاتها تنحصر نسبياً ببضعة تفاعلات ترسيب يتكون خلالها الراسب الغروي بسرعة . عند وجود تراكيز عالية من مادة الكتروليتية تصبح نقاط النهاية مع دلائل الامتزاز اقل ارضاءً بسبب تكامل الراسب والنقصان الناتج على السطح الذي يمكن ان يحصل عليه الامتزاز .

بما ان معظم دلائل الامتزاز هي خواص ضعيفة، لهذا تنحصر استعمالاتها بالمحاليل المتعادلة او المحاليل ضعيفة الحامضية عندما يتواجد غالبية الدليل على شكل انيون . قلة من دلائل الامتزاز الكاتيونية معروفة وتكون هذه مناسبة للمعايرة في المحاليل قوية الحامضية . في مثل هذه الدلائل يحدث امتزاز الصبغة وتلون الراسب عند وجود زيادة من انيون الراسب (اي عندما تمتلك جزئيات الراسب شحنة سالبة) .

اخيراً، تحفز بعض دلائل الامتزاز الرواسب الحماوية على الغضبية نحو التحلل الغسوقي وبذلك تسبب مصاعب .

الجدول 2-8 طرق معايرات الترسب التوضيحية باستعمال ايون الفضة.

الملاحظات	نقطة النهاية	المادة المعينة
لا حاجة للتخلص من ملح الفضة	فولهارد	$AsO_4^{3-}, Br^-, I^-, CNO^-, SCN^-$
يتطلب التخلص من ملح الفضة قبل المعايرة الرجعة للزيادة من Ag^+	فولهارد	$CO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, CN^-, Cl^-, C_2O_4^{2-}, PO_4^{3-}, S^{2-}$
معايرة الزيادة من Ag^+ بعد التفاعل $8Ag^+ + 8OH^- + 8Ag^+ + 8H_2O$	فولهارد التطورة	BH_4^-
معايرة الزيادة من Cl^- بعد عملية hydrohalogenation	فولهارد	Epxido
ترسيب X^+ مع زيادة معايرة من $B(C_6H_5)_4$ اضافة زيادة من Ag^+ والتي ترسب $AgB(C_6H_5)_4$ ومن ثم اجراء المعايرة الرجعة للزيادة	فولهارد التطورة	X^+
	مورد	Br^-, Cl^-
	دليل الامتزاز	$Br^-, Cl^-, I^-, SeO_3^{2-}$
	كهرتخليلية	المبيض الدعينة، $+$
معايرة مباشرة مع Ag^+	فولهارد التطورة	$\frac{1}{2}(OH)_4^+$, fatty acids, mercaptans
الترسيب على شكل $ZnHg(SCN)_4$ ثم الترشيح، الاذابة في الحامض، اضافة زيادة من Ag^+	فولهارد التطورة	Zn^{2+}
الترسيب على شكل $PbClF$. الترشيح، الاذابة في الحامض، اضافة زيادة من Ag^+	فولهارد التطورة	F^-

الطرق الانحرى لتشخيص نقطة النهاية

تجد في الفصلين 17 و 21 شرحاً لطرق التحليل الكهربائي الممكن استخدامها لتشخيص نقاط النهاية لبعض من تفاعلات الترسيب .

تطبيقات معايرت الترسيب

تستند معظم التطبيقات في معايرت الترسيب على استعمال محلول نترات الفضة القياسي وعلى هذا الأساس تسمى أحياناً بطرق المعايرة بأيون الفضة Argentometric Methods . في الجدول 2-8 بعض التطبيقات النموذجية للمعايرت بأيونات الفضة . لاحظ بان عدداً من هذه التحاليل يستند على ترسيب الأنايت بزيادة محسوبة من نترات الفضة ومن ثم استخدام طريقة فولهارد مع ثايوسيانات البوتاسيوم القياسي . يمكن الحصول على كلا هذين الكاشفين بدرجة نقاوة المعيار الأولي ، الا ان ثايوسيانات البوتاسيوم مادة ممتصة نوعاً مما يجعل وزنها بدقة في الأيام الرطبة صعباً . ان محلولي نترات الفضة وثايوسيانات البوتاسيوم مستقران لفترة طويلة جداً .

الجدول 3-8 طرق الترسيب الحجمية المختلفة

نقطة النهاية	نتائج التفاعل	الايون المعين	الكاشف
ثنائي فنييل أمين	$K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$	Zn^{2+}	$K_3Fe(CN)_6$
ارثوسين B	$PbSO_4$	SO_4^{2-}	$Pb(NO_3)_2$
أوسين A	$PbMoO_4$	MoO_4^{2-}	
ثنائي بوروفلورسين	$Pb_3(PO_4)_2$	PO_4^{3-}	$Pb(OAc)_2$
فلورسين	PbC_2O_4	$C_2O_4^{2-}$	
الاليزارين الأحمر	ThF_4	F^-	$Th(NO_3)_4$
بروموفينول الأزرق	Hg_2X_2	Cl^-, Br^-	$Hg_2(NO_3)_2$
بروموفينول الأزرق	Hg_2X_2	Hg_2^{2+}	$NaCl$

في الجدول 3-8 قائمة ببعض الطرق الحجمية المختلفة والتي تستعمل كواشف غير نترات الفضة .

توجد ملاحظات خاصة حول المعايير بايون الفضة في التجارب 7 لغاية 10 في الفصل الحادي والثلاثون .

المسائل

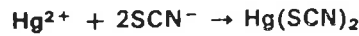
1 - صف طريقة تحضير كل من المحاليل القياسية التالية التي تستخدم في التحاليل المبينة في الجدول 3-8 :

- (أ) 2,00 لتر $K_4Fe(CN)_6 \cdot N-0,100$ من المركب النقي .
(ب) 500 مل $N-0,020$ تقريباً $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ من $Th(NO_3)_4$.
(ج) 750 مل $N-0,060$ تقريباً $Hg_2(NO_3)_2$ من المركب .
(د) 1,5 لتر $N-0,075$ تقريباً Pb^{2+} من $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$.

2* - تمت معايرة محلول NH_4SCN بإذابة 0,103 غم نموذج من $AgNO_3$ بدرجة نقاوة المعيار الأولي باستخدام ايون الحديد (III) كدليل . استعمل بالضبط 27,5 مل من NH_4SCN .

(أ) احسب عيارية NH_4SCN .

(ب) ماهو معاير Hg في المحلول ؟



3 - تمت معايرة Na_2S بإذابة 0,213 غم من الخارصين النقي في الحامض ، ومن ثم معادلة الحامضية ومعايرة Zn^{2+} مع 36,3 مل من الكاشف (الناتج ZnS) .

(أ) احسب عيارية محلول Na_2S .

(ب) ماهو معاير $Zn_2P_2O_7$ في المحلول ؟

4* - تم تفكيك 0,510 غم عينة من قاتل الحشرات بصهرها مع كربونات الصوديوم وتصينية الراسب مع الماء الحار . من ثم تم ترسيب الفلوريد الموجود في العينة على شكل $PbClF$ بإضافة HCl و $Pb(NO_3)_2$.

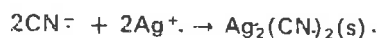
رشح الراسب وغسل وأذيب في 5% HNO₃. تم ترسيب Cl⁻ باضافة
50,00 مل AgNO₃-N-0,200 وبعد تغطية AgCl بالنتروبنزين، تمت
المعايرة الراجعة للزيادة من Ag⁺ ووجد بأنه يحتاج الى 7,42 مل من
NH₄SCN-N-0,176. احسب نسبة F المئوية ونسبة Na₂SeF₆ المئوية
في العينة.

5 — بعد تفكيك 0,986 غم عينة من السماد تمت معاملتها بالطريقة التي تنتج
محلول HPO₄²⁻ المائي. نتج من اضافة 40,0 مل AgNO₃-N-0,204
ترسب Ag₃PO₄ كميًا. احتاج الراشح وغسيل الراسب الى 8,72 مل
من KSCN-N-0,117 احسب نسبة P₂O₅ المئوية في العينة.

6* — تم استخلاص الفورمالديهايد الموجود في 5,00 غم عينة من مطهر البذور
بواسطة التقطير بالبخار، ثم جمع المتقطر المائي في قنينة حجمية سعتها 500
مل ثم تخففت بالماء لحد العلامة. اخذ 25,0 مل منه وأضيف اليه 30,0
مل من F-0,121 محلول KCN لتحويل الفورمالديهايد الى ساينوهايدين
البوتاسيوم



بعدئذ تم التخلص من KCN الزائد باضافة 40,0 مل من
AgNO₃-N-0,100.



ثم تمت معايرة كمية Ag⁺ الزائدة في الراشح والغسيل واحتاجت الى 16,1
مل من NH₄SCN-N-0,134. احسب نسبة CH₂O المئوية في العينة.

7 — يتفاعل حامض احادي كلور الخليك Monochloroacetic acid الذي
يستعمل لحفظ عصير الفواكه من التعفن، كميًا مع AgNO₃ المائي:



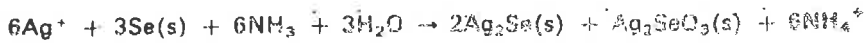
بعد تجميعه مع H₂SO₄ تم استخلاص ClCH₂COOH الموجود في
150 مل عينة من عصير الفواكه الى ثنائي أثيل أثير. بعدئذ تم نقل
الحامض الى المحلول المائي باستخلاصه مع NaOH-F-1. بعد
التحميض، اضيف 40,0 مل من محلول AgNO₃ ومن ثم تمت معايرة

الراشح والنسبيل من $AgCl$ مع 7-18 مل من $NH_4SCN-N-0,0515$. احتياج المحلول الصوري بالتتابع نفس طريقة العمل الى 38,0 مل من محلول NH_4SCN . احسب عدد مليغرامات $ClCH_2COOH$ في 100 مل عينة.

9 تم تعيين الفلوريد المتبقي في 50,0 غم من الخمس بتجفيفه وحرق النموذج بوجود CaO . تم تفكيك فلوريد الكالسيوم الناتج بواسطة الحامض بوجود SiO_2 ، وبعدئذ تم تقطير SiF_4 الناتج. حول الفلوريد في المتقطر الى ThF_4 الصلب بمعايرته مع 7.63 مل من $Th(NO_3)_4-N-0,00893$ باستخدام الاليزارين الأحمر كدليل. احسب اجزاء F^- في المليون في النموذج.

10 حلل نموذج لسبيكة وزنه 0,213 غم باذابته في الحامض ومن ثم اضيف اليه 40,0 مل من $K_4Fe(CN)_6-N-0,0932$. بعد السماح له باثقيقتين لتكوين المادة الصلبة $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]$ ، تمت المعايرة الراجعة للزيادة من $K_4Fe(CN)_6$ مع 4.44 مل من $Zn^{2+}-N-0,106$ باستخدام ثنائي فنييل أمين وكمية قليلة من $K_3Fe(CN)_6$ كدليل. احسب نسبة Zn المئوية في السبيكة.

10 تم تعيين الفلز Se الموجود في 5,00 مل نموذج من مسحوق النسيب باضافته الى محلول الاسونيا اللداني الذي يحتوي على 45,0 مل من $AgNO_3-N-0,0200$ المحلول معلق:



ثم اضيف للمزج زيادة من حامض النتريك والذي يذيب Ag_2SeO_3 ولا يذيب Ag_2Se . بمعايرة فوطارد استهلك Ag^+ من Ag_2SeO_3 والزيادة من $AgNO_3$ 16,74 مل من $KSCN-N-0,0137$. ماهو عدد مليغرامات Se الموجودة في مليلتر واحد من النموذج؟

11 عينة وزنها 7,50 غم تحتوي على $FeCl_2$ و BaI_2 وكذلك تحتوي على مواد خاملة، اذيت وخففت الى 250 مل في القينة الحجمية. تمت معايرة 25,0 مل من المحلول الخفف مع $AgNO_3-N-0,0047$ باستخدام

البروموفينول الازرق كدليل امتزاز والذي يعطي تغير في اللون عندما يترسب كميأ كلا من I^- و Cl^- . تمت معايرة 50,0 مل من المحلول المخفف مع $AgNO_3$ باستعمال الايسون الذي يمتاز بعد معايرة I^- فقط. احتاجت المعايرة الاولى الى 41,2 مل من $AgNO_3$ بينما احتاجت المعايرة الثانية الى 38,3 مل. احسب نسبة $BaCl_2$ المتوية ونسبة BaI_2 المتوية في العينة الاصلية.

* 12 — احتاج نموذج وزنه 0,224 غم يحتوي على $KBr, BaCl_2$ الى 19,7 مل من $AgNO_3-N-0,100$ للوصول الى نقطة النهاية في معايرة مور. احسب نسبة كل من المكونين في النموذج.

13 — لكل من معايرات الترسيب التالية. احسب تركيز الكازتيون وتركيز الاينيون لحجوم الكاشف في نقطة التكافؤ وكذلك في ± 10 ، مل، و $\pm 1,00$ مل، من نقطة التكافؤ. ارسم منحنى المعايرة من البيانات برسم دالة أ للكاتيون مقابل حجم الكاشف.

- * (أ) 20,0 مل $AgNO_3-F-0,0400$ مع $NH_4SCN-F-0,0200$.
 - (ب) 30,0 مل $AgNO_3-F-0,0400$ مع $KI-F-0,0200$.
 - * (ج) 30,0 مل $AgNO_3-F-0,00100$ مع $NaCl-F-0,00100$.
 - (د) 25,0 مل $Na_2SO_4-F-0,0400$ مع $Pb(NO_3)_2-F-0,0200$.
 - * (هـ) 60,0 مل $BaCl_2-F-0,0300$ مع $Na_2SO_4-F-0,0600$.
 - (و) 50,0 مل $NaI-F-0,100$ مع $TiNO_3 F-0,200$.
- [$K_{sp}(ThI) = 6.5 \times 10^{-8}$]

الفصل 9

نظرية

معايير التعادل

للأنظمة البسيطة

اعتيادياً يستند كشف نقطة النهاية في معايرة التعادل على التغير المفاجيء في قيم pH الذي يحصل قرب نقطة التكافؤ. ان مدى pH الذي يحدث من خلاله مثل هذا التغير، يتغير من معايرة الى معايرة ويعين بكل من طبيعة وتركيز الاناليت، وكذلك المسحج. يتطلب اختيار الدليل المناسب وتقدير خطأ المعايرة معرفة تغيرات pH التي تحدث خلال المعايرة. ولهذا نحتاج لمعرفة كيفية اشتقاق منحنيات معايرت التعادل.

يتم هذا الفصل بالحوامض والقواعد البسيطة التي تنتج جزيئة واحدة منها أيون هيدرونيوم واحد او أيون هيدروكسيد واحد. في الفصل 10 شرحاً لمنحنيات معايرة الحوامض متعددة القاعدية والقواعد متعددة الحامضية ومزائج الحوامض.

لكي يتهيأ الطالب للمناقشات التالية، قد يجدا انه من المفيد اعادة قراءة مادة الحوامض والقواعد في الفصل 2 وكذلك مقدمة موضوع اوزان حامض - قاعدة في الفصل 3 .

الكواشف القياسية لمعايرات التعادل

الكواشف القياسية المستخدمة في معايرات التعادل هي دائماً حوامض قوية او قواعد قوية لكون تفاعلات هذه المواد اكثر اكتمالاً من تفاعلات الحوامض الضعيفة او القواعد الضعيفة . كما في معايرات الترسيب، كلما كان التفاضل اكثر اكتمالاً كان التغير في دالة p اكبر وهكذا تصبح نقطة النهاية اكثر وضوحاً .

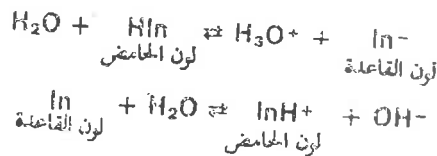
الدلائل في معايرات الحامض - القاعدة

تختلف في اللون مركبات عديدة سواء اكانت طبيعية الحدوث، ام مصنعة وتعتمد على pH المحاليل المذابة فيها . يستعمل البعض من هذه المواد لالاف السنين للدلالة على قاعدية او حامضية الماء . وهي مهمة ايضاً للكيميائي في الوقت الحاضر باستعمالها لتقدير pH المحاليل والكشف عن نقطة النهاية في معايرات الحامض - القاعدة .

نظرية تصريف الدليل

بصورة عامة، دلائل الحامض - القاعدة مركبات عضوية وتصرف كحوامض ضعيفة او قواعد ضعيفة . تصحب تفاعلات تفكك الدلائل او تفاعلات اتحاد الدلائل تغيرات في تركيبها الداخلي مما يسبب التغيرات في اللون .

نستطيع ان نرمز لتفاعل دليل حامض - قاعدة نموذجي بما يلي :



بالنسبة للدليل الأول، يكون HIn المكون الرئيسي في المحاليل قوية الحامضية، ويكون مسؤولاً عن « لون الحامض » للدليل، بينما يمثل In^- « لونه القاعدي ». بالنسبة للدليل الثاني، يكون الفصل In هو المتغلب في المحاليل القاعدية وعليه يكون مسؤولاً عن « لون القاعدة » للدليل، بينما يمثل InH^+ « لونه الحامضي ».

ان معادلتى الاتزان لهاتين العمليتين هما :

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = K_a$$

$$\frac{[\text{InH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{In}]} = K_b$$

يمكن اعادة ترتيب هاتين المعادلتين الى

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\frac{[\text{InH}^+]}{[\text{In}]} = \frac{K_b}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_b[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_w}$$

يستمر تغير لون المحلول الذي يحتوي على الدليل مع استمرارية التغير في قيم pH. على اية حال، ليست عين الانسان حساسة جداً لهذه التغيرات. نموذجياً، تكون زيادة خمس او عشرة مرات لاجد الفصائل ضرورية قبل ان يصبح لون ذلك الفصيل متغلباً للمحلل، ولا يمكن كشف تأثير الزيادات الاضافية في النسبة. يظهر لون المحلول متغيراً فقط في المنطقة التي تتغير فيها النسبة من خمس الى عشرة مرات زيادة في الفصيل واحد الى الزيادة المماثلة في الفصيل الآخر. هكذا، يتضمن « تغير اللون » الموضوعي تغيراً رئيسياً في حالة اتزان الدليل. باستعمال HIn كمثال يمكن الكتابة بأن الدليل يظهر لونه الحامضي النقي للانسان الاعتيادي عندما

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

ولونه القاعدي عندما

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

ويظهر اللون متوسطاً للنسب الواقعة بين هاتين القيمتين. بالطبع تمثل هذه التقديرات العددية معدل التصرف فقط. تتطلب بعض الدلائل تغيرات اقل في

النسبة بينما تتطلب دلائل اخرى تغيرات اكبر . هذا اضافة الى الاختلاف في قابلية الاشخاص للحكم على وجود اللون . في الحقيقة فأن الشخص المساب يسمى اللون لا يستطيع ان يميز التغير في اللون .

بالتعويض عن نسبي التركيز في معادلة ثابت التفكك للدليل ، يمكن حساب مدى تراكيز ايون الهيدرونيوم اللازمة للتأثير على تغير لون الدليل . هكذا ، بالنسبة الى لون الحامض النقي :

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{10} = K_a$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10K_a$$

بالتماثل ، بالنسبة الى لون القاعدة النقي .

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{1} = K_a$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{K_a}$$

للحصول على مدى الدليل ، يجب اخذ اللوغاريتم السالب للمعادلتين .

$$\text{indicator pH range} = -\log 10K_a \text{ to } -\log \frac{K_a}{10}$$

$$\begin{aligned} \text{مدى pH الدليل} &= -1 + pK_a \text{ to } -(-1) + pK_a \\ &= pK_a \pm 1 \end{aligned}$$

كذلك فأن الدليل ذا ثابت تفكك الحامض 10^{-5} يظهر تغيراً متكاملاً في اللون عندما تتغير pH المحلول من 4 الى 6 . بسهولة يمكن اشتقاق علاقة مماثلة للدليل من النوع القاعدي .

انواع دلائل الحامض — القاعدة

قائمة المركبات التي تمتلك خواص دليل حامض — قاعدة كبيرة وتتضمن مختلف التراكيب العضوية . اعتيادياً ، يمكن ايجاد دليل ليغطي اي مدى تقريباً ، وبعض من هذه الدلائل مدرجة في الجدول 9-1 .

تتملك غالبية دلائل حامض - قاعدة خواص تركيبية تسمح بتصنيفها إلى ستة اصناف تقريباً¹. وفيما يلي شرح الثلاث مجاميع منها.

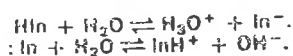
الجدول 1.9 بعض دلائل حامض - قاعدة المهمة (أ)

نوع الدليل (ب)	تغير اللون قاعدة	حامض	مدى التحول pH	الأسم الشائع
1	اصفر ازرق	احمر اصفر	2,8-1,2 9,6-8,0	الشمول الأزرق
2	اصفر	احمر	4,0-2,9	المثيل الاصفر
2	اصفر	احمر	4,4-3,1	المثيل البرتقالي
1	ازرق	اصفر	5,4-3,8	بروموكريسول الاصفر
2	اصفر	احمر	6,3-4,2	المثيل الاحمر
1	احمر	اصفر	6,4-4,8	كلوروفينول الاحمر
1	ازرق	اصفر	7,6-6,0	بروموثيمول الأزرق
1	احمر	اصفر	8,0-6,4	الفينول الاحمر
2	اصفر برتقالي	احمر	8,0-6,8	المتبادل الاحمر
1	قرمزي اصفر	اصفر احمر	9,0-7,4 2,8-1,2	الكريسول القرمزي
1	احمر	عديم اللون	9,6-8,0	الفينولفتالين
1	ازرق	عديم اللون	10,5-9,3	الشمولفتالين
2	بنفسجي	عديم اللون	12,0-10,1	الاليزارين الاصفر

(أ) مأخوذة من

I.M. Kolthoff and H.A. Laitinen, pH and Electro Titrations, p.29. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1929

(ب) (1) النوع الحامضي
(2) النوع القاعدي

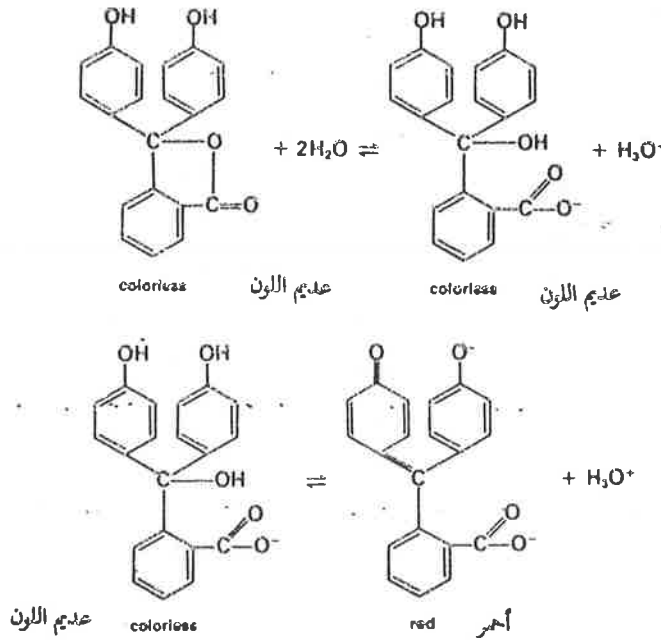


¹ See I. M. Kolthoff and C. Rosenblum, *Acid-Base Indicators*, chapter 5. New York: The Macmillan Company, 1937.

دلائل الفثالين *phthalein indicators* . معظم دلائل الفثالين عديمة اللون في المحاليل معتدلة الحمضية وتظهر ألواناً مختلفة في الأوساط القاعدية . في المحاليل قوية الحمضية ، يضمحل لونها ببطيء ولهذا تصبح غير ملائمة في بعض التطبيقات . مجموعة الفثالين شحيحة الذوبان في الماء . يعتبر الكحول الايثيلي المذيب الاعتيادي لمحاليل هذه الدلائل .

ان افضل دلائل الفثالين المعروفة هو الفينولفثالين ، ويمكن ان يمثل تركيبه

كما يلي :



لاحظ بأنه ينتج من الاتزان الثاني حلقة كوينويد *quinoid ring* ذات التركيب التي تقترن غالباً مع اللون في الجزيئات . تظهر تراكيز معنوية للأيون الملون في مدى $pH\ 8,0 - 9,6$ ، قيم pH التي يمكن كشف اللون لأول مرة وتعتمد على تركيز الدليل وقابلية النظر للمحلول .

$$[H_3O^+] = F_{HCl} \quad (1-9)$$

اما اذا كان التركيز اقل من $1 \times 10^{-6} F$ ، يجب كتابة معادلة ادق للحساب

$$[H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-] \quad \text{ونحصل عليها من موازنة الشحنة}$$

$$= F_{HCl} + \frac{K_w}{[H_3O^+]} \quad (2-9)$$

هنا يمثل الحد الاول بعد اشارة المسارة على الطرق الايمن من المعادلة كمية ايون الهيدرونيوم الناتجة من HCl، بينما يمثل الحد الثاني الكمية الناتجة من الماء. توجد حالة مماثلة لمحلول القاعدة القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم، اي ان

$$[OH^-] = F_{NaOH}$$

بوضوح فان للقاعدة التامة التفكك $Ba(OH)_2$

$$[OH^-] = 2 \times F_{Ba(OH)_2}$$

من الممكن الحصول على معادلة مفيدة لحساب pH المحاليل القاعدية بأخذ اللوغاريتم السالب لكل طرف في معادلة ثابت الاتحاد الايوني للماء، اي

$$-\log K_w = -\log ([H_3O^+][OH^-]) = -\log [H_3O^+] - \log [OH^-]$$

$$pK_w = pH + pOH$$

أن قيمة pK_w بدرجة 25 مئوية تساوي 14.00.

كما سنلاحظ في المثال القادم بأن اشتقاق منحنى معايرة حامض قوي مع قاعدة قوية بسيط بسبب امكانية الحصول على تركيز ايون الهيدرونيوم او على تركيز ايون الهيدروكسيد مباشرة من التركيز الفورمالي للحامض او للقاعدة الموجودة بشكل فائض.

مثال: اشتق منحنى معايرة 50,00 مل HCl-F-0,0500 مع NaOH-F 0,100. قرب بيانات pH لمرتبتين عشريتين.

pH الأولية. تركيز محلول HCl هو $5,00 \times 10^{-2} F$ وبما ان HCl تام التفكك

$$[H_3O^+] = 5,00 \times 10^{-2}$$

$$pH = -\log (5,00 \times 10^{-2}) = -\log 5,00 - \log 10^{-2}$$

$$= -0,699 + 2 = 1,301 = 1,30$$

pH بعد اضافة 10,00 مل NaOH . اصبح حجم المحلول الان 60,00 مل وتعادل
جزء من HCl . هكذا

$$[H_3O^+] = \frac{50.00 \times 0.0500 - 10.00 \times 0.1000}{60.00} = 2.50 \times 10^{-2}$$

$$pH = 2 - \log 2.50 = 1.60$$

بيانات اضافية . توضح هذه البيانات المنحني لحد نقطة التكافؤ وتحسب بنفس
الطريقة . في العمود الثاني من الجدول 2-9 نتائج مثل هذه الحسابات .

pH بعد اضافة 25,00 مل NaOH . لايتوى المحلول هنا على اية زيادة سواءً اكانت
من HCl او من NaOH . لهذا يتم حساب pH من تفكك الماء .

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 1.00 \times 10^{-7}$$

$$pH = 7.00$$

pH اضافة 25,10 مل NaOH . هنا

$$F_{NaOH} = \frac{25.10 \times 0.1000 - 50.00 \times 0.0500}{75.10} = 1.33 \times 10^{-4}$$

بفرض امكانية اهمال تركيز OH^- الناتج من تفكك الماء مقارنة الى F_{NaOH}

$$[OH^-] = 1.33 \times 10^{-4}$$

$$pOH = 3.88$$

$$pH = 14.00 - 3.88 = 10.12$$

بنفس الطريقة يمكن الحصول على البيانات الاضافية لهذه المعايرة وهي مدرجة في العمود 2 من
الجدول 2-9 .

تأثير التركيز . توضح مجموعتنا البيانات في الجدول 2-9 تأثير تركيز كل من
الكاشف والاناليت على منحنيات معايرة التعادل . كما ان هذه البيانات مرسومة في
الشكل 1-9 .

يكون مقدار تغير pH في منطقة نقطة التكافؤ كبيراً في معايرة NaOH
-N-0,1 ، (منحني A) بينما يكون مقدار التغير اقل مع NaOH-F-0,001 ولكنه
لايزال واضحاً .

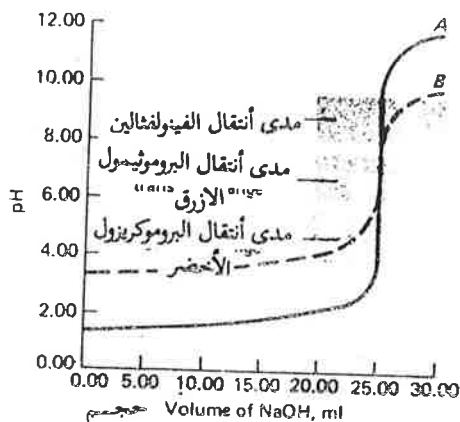
جدول 2-9 تغيرات pH خلال معايرة حامض قوي مع قاعدة قوية

حجم NaOH مل	HCl-F0,0500 مل 50,00 مع NaOH-F0,1000 pH	HCl-F0,000500 مل 50,00 مع NaOH-F0,001000 pH
0.00	1.30	3.30
10.00	1.60	3.60
20.00	2.15	4.15
24.00	2.87	4.87
24.90	3.87	5.87
25.00	7.00	7.00
25.10	10.12	8.12
26.00	11.12	9.12
30.00	11.80	9.80

يبين الشكل 1-9 ان اختيار الدليل ليس حرجاً اذا كان تركيز الكاشف حوالي F-0,1. هنا يكون مقدار فروقات الحجم متساوياً بين المعايرات باستعمال ثلاثة دلائل، وكذلك اللادقة في قراءة المسحاحة، لهذا تهمل. من ناحية اخرى، فانه من الواضح بأن دليل بروموكريسول الانخضر غير مناسب لمعايرة F-0,001 كاشف، ليس فقط بسبب حدوث تغير مستمر في اللون ضمن مدى مهم من حجم المسحح، وانما ايضاً بسبب اكتمال التحول الى اللون القاعدي قبل الوصول لنقطة التكافؤ، مما يسبب خطأ معين لا بأس به. لا يكون الثينولفثالين مناسباً ايضاً لاعتراضات مماثلة. من بين الدلائل الثلاث، يكون فقط البروثيمول الازرق مناسباً ويعطي نقطة تكافؤ مرضية كما يعطي اقل خطأ معايرة.

معايرة قاعدة قوية مع حامض قوي

لمعايرة قواعد قوية مع حوامض قوية وضعية مماثلة. في المنطقة قبل نقطة التكافؤ، يكون المحلول قوي القاعدية، وان تركيز ايون الهيدروكسيد يساوي عددياً عيارية القاعدة. يكون المحلول متعادلاً في نقطة التكافؤ بالضغط. للسبب المذكور انفاً. اختيراً، في المنطقة بعد نقطة التكافؤ يصبح المحلول حامضياً وهنا تحسب قيمة pH



الشكل 1-9 منحنى معايرة HCl مع NaOH القياسي . منحنى B : 50,00 مل HCl-F-0,000500 مع NaOH-F-0,001000 . منحنى A : 50,00 مل HCl-F-0,00500 مع NaOH-F-0,1000 .

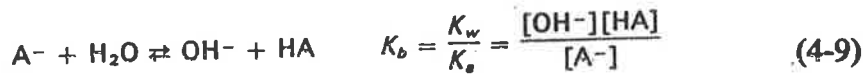
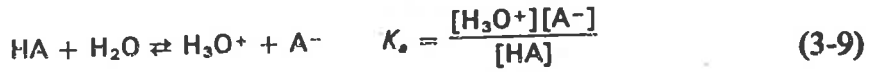
من فائض الحامض القوي المضاف . يوضح المنحني في الشكل 5-9 (صفحة 317) معايرة قاعدة قوية مع F-0,1 حامض الهيدروكلوريك . يتعرض اختيار الدليل لنفس الاعتبارات المذكورة في معايرة حامض قوي مع قاعدة قوية .

منحنيات معايرة حوامض ضعيفة او قواعد ضعيفة

من الضروري حساب pH لمحلول الحامض ، ولقاعدته المرادفة ، ولزيج من هذين المذابين لفرض اشتقاق منحنى معايرة الحامض الضعيف . يتضمن اشتقاق منحنى معايرة قاعدة ضعيفة حسابات مماثلة . ان طريقة حساب pH لمحلول الحامض الضعيف او لمحلول القاعدة الضعيفة المذكورة في الصفحات 55 الى 64 ، وفيما يلي مسووضح كيفية حساب pH المحاليل الحاوية على كدييات من ازواج حوامض - قاعدة المرادفة .

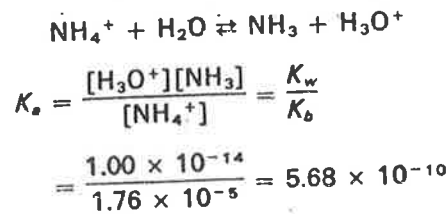
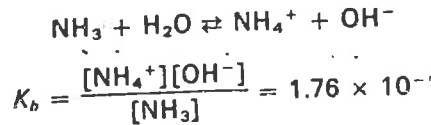
pH المحاليل الحاوية ازواج حامض - قاعدة المرادفة

يكون المحلول الحاوي على زوج حامض - قاعدة المرادف اما حامضياً او قاعدياً او متعادلاً ويعتمد على موضع حالتي اتزان متنافسة موجودة في المحلول، وهاتان الحالتان بالنسبة للحامض الضعيف HA وملح الصوديوم له NaA هما



اذا كان موضع الاتزان نحو اليمين في الاول اكثر من الثاني، يكون المحلول حامضياً. بالعكس، اذا كان الاتزان الثاني هو المفضل، يكون المحلول قاعدياً. يتضح من معادلتني ثابتتي الاتزان بأن التراكيز النسبية لكل من ايون الهيدرونيوم وايون الهيدروكسيد لاتعتمد فقط على قيمتي K_a و K_b النسبية وانما تعتمد ايضاً على النسبة بين تركيز الحامض وتركيز قاعدته المرادفة.

للقاعدة الضعيفة وحامضها المرادف وضعية مماثلة. هكذا، فإن حالتي الاتزان لمحلول الامونيا وكلوريد الامونيوم هما



لاحظ ان K_b اكبر بكثير من K_a ، لهذا يكون الاتزان الاول هو المتغلب وعليه تكون المحاليل قاعدية. على اية حال عندما تصبح نسبة $[NH_4^+]$ الى $[NH_3]$ اكبر من 200 تقريباً ينعكس الفرق في ثابتتي الاتزان وتكون مثل هذه المحاليل حامضية.

حساب pH المحلول الحاوي على حامض ضعيف وقاعدية المرادفة . تصور محلولاً تركيز الحامض الفورمالي فيه F_{HA} وتركيز القاعدة المرادفة الفورمالي فيه F_{NaA} . ان سعائتي الاتزان المهمتين ومعادلتني ثابتي الاتزان مبينة في المعادلتين 3-9 و 4-9 .

يميل التفاعل المذكور في المعادلة 3-9 الى تعاقيل تركيز HA بكمية مساوية الى $[H_3O^+]$. بالعكس يميل التفاعل المذكور في المعادلة 4-9 الى زيادة تركيز HA بكمية مساوية الى $[OH^-]$. فعليه يصبح تركيز HA المولاري

$$[HA] = F_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-] \quad (5-9)$$

بالمائل ، يزيد تفاعل المعادلة 3-9 $[A^-]$ بكمية مساوية الى $[H_3O^+]$ ، بينما يقلل تفاعل 4-9 $[A^-]$ بكمية مساوية الى $[OH^-]$.

$$[A^-] = F_{NaA} + [H_3O^+] - [OH^-] \quad (6-9)$$

يمكن ايضاً اشتقاق المعادلتين 5-9 و 6-9 من شرطي موازنة الشحنة وموازنة الكتلة كما يلي : ينتج كل من $[HA]$ و $[A^-]$ في المحلول من مصدرين وهما NaA و HA المضافان بتراكيز فورمالية معلومة . هكذا .

$$F_{HA} + F_{NaA} = [HA] + [A^-] \quad (7-9)$$

يتطلب شرط التعادل الكهربائي مايلي .

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-] \quad \text{ولكن}$$

$$[Na^+] = F_{NaA}$$

لذلك

$$F_{NaA} + [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-] \quad (8-9)$$

التي يمكن اعادة ترتيبها الى المعادلة 6-9 ، اي

$$[A^-] = F_{NaA} + [H_3O^+] - [OH^-]$$

بمطرح المعادلة 8-9 من المعادلة 7-9 واعادة ترتيبها نحصل على

وهي مماثلة للمعادلة 5-9. $[HA] = F_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-]$

سنواجه في معظم المسائل، الفرق

$$[H_3O^+] - [OH^-]$$

وهو اصغر بكثير من التركيزين الفورماليين، تحت هذه الشروط تبسط المعادلتان 5-9 و 6-9 الى

$$[HA] \cong F_{HA} \quad (9-9)$$

$$[A^-] \cong F_{NaA} \quad (10-9)$$

بتعويض هاتين الكميتين في معادلة ثابت التفكك واعادة الترتيب نحصل على

$$[H_3O^+] = K_a \frac{F_{HA}}{F_{NaA}} \quad (11-9)^3$$

في بعض الاحيان تصبح الفرضية التي ادت الى المعادلتين 9-9 و 10-9 غير صحيحة اذا كانت ثوابت تفكك الحوامض او القواعد اكبر من 10^{-3} تقريباً او عندما يكون التركيز الفورمالي اما للحامض او لقاعدته المرادفة (او كلاهما) قليلاً جداً. كما في الحسابات السابقة نحتاج للفرضيات ويجب ان تستعمل القيمة الاشتراطية provisional value لكل من $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ لاختبار هذه الفرضيات⁴.

ضمن الحدود المشروطة بالفرضيات المستعملة في الاشتقاق، تنص المعادلة 11-9 على اعتماد تركيز ايون الهيدرونيوم للمحلول الحاوي على حامض ضعيف وقاعدته المرادفة على نسبة التراكيز الفورمالية للمؤاديين. هذا بالإضافة الى بقاء هذه النسبة غير معتمدة على التخفيف لان تركيز كلا المكونين يتغير بنفس طريقة التناسب عند تغير الحجم. هكذا، لايعتمد تركيز ايون الهيدرونيوم للمحلول الحاوي

³ غالباً متصادف كذب الكيمياء الحياتية والبايولوجية شكلاً آخرأ للمعادلة 11-9. يمكن الحصول على هذه

المعادلة بأخذ اللوغاريتم العكسي لكل حد ومن ثم قلب نسبة التراكيز للحفاظ على الاشارة الموجبة. ويمكننا

تصرف، هذه المعادلة بأسم معادلة هنتر منوف هاسلباخ. $-\log [H_3O^+] = -\log K_a - \log \frac{F_{HA}}{F_{NaA}}$

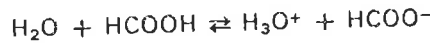
$$pH = pK_a + \log \frac{F_{NaA}}{F_{HA}}$$

⁴ اعتيادياً يمكن اجمال $[OH^-]$ عندما يكون المحلول حامضياً ويكون $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ ، كما يمكن اجمال $[H_3O^+]$ عندما يكون المحلول قاعدياً إذ تصبح $[OH^-] \gg [H_3O^+]$

على كميات معتبرة من حامض ضعيف وقاعدته المرادفة على التخفيف وإنما يعتمد فقط على النسبة الفورمالية بين المذايين . يعتبر عدم اعتماد pH على التخفيف من مظاهر الخواص المنظمة لمثل هذه المحاليل .

مثال : ماهي pH المحلول المتكون من F-0,400 حامض الفورميك و F-1,00 فورمات الصوديوم ؟

ان الاتزان الذي يسيطر على تركيز ايون الهيدروجين في المحلول هو



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = 1.77 \times 10^{-4}$$

ذو

$$[\text{HCOO}^-] \cong F_{\text{HCOO}^-} = 1.00$$

$$[\text{HCOOH}] \cong F_{\text{HCOOH}} = 0.400$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+](1.00)}{0.400} = 1.77 \times 10^{-4}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7.08 \times 10^{-5}$$

هكذا

$$\text{pH} = -\log (7.08 \times 10^{-5}) = 4.150 = 4.15$$

عند مقارنة pH هذا المحلول مع محلول F-0,400 حامض الفورميك لوحده ، نجد ان اضافة فورمات الصوديوم ادت الى زيادة قيمة pH من 2,08 الى 4,15 نتيجة لفعل الايون المشترك .

حساب pH محلول القاعدة الضعيفة وحامضها المرادف . بالضبط فان طريقة حساب pH محلول القاعدة الضعيفة وحامضها المرادف مماثلة لما تم شرحه آنفاً .

مثال : احسب pH المحلول المتكون من NH₄Cl-F-0,28 و NH₃-F-0,570 . ان الاتزان المهم هنا هو



$$\text{for which } K_b = 1.76 \times 10^{-5}$$

$$\text{لهذا التفاعل } K_b = 1,75 \times 10^{-5}$$

نفرض اعتيادياً بأن

$$[\text{NH}_3] \cong F_{\text{NH}_3} = 0.070$$

$$[\text{NH}_4^+] \cong F_{\text{NH}_4^+} = 0.28$$

بعض هاتين القيمتين في معادلة ثابت الاتزان

$$\frac{0.28[\text{OH}^-]}{0.070} = 1.76 \times 10^{-6}$$

$$[\text{OH}^-] = 4.40 \times 10^{-6}$$

$$\text{pOH} = -\log(4.40 \times 10^{-6}) = 5.36$$

$$\text{pH} = 14.00 - 5.36 = 8.64$$

تأثير الشدة الأيونية على حالات اتزان حامض... قاعدة

لقد سبق وان بينا في الصفحة 172 بأن درجة تفكك الحامض الضعيف (مثل حامض الخليك) تزداد بازدياد الشدة الأيونية. ان سبب هذه الظاهرة مماثل للملاحظ مع حالات اتزان الذائبية. بما انه لا توجد شحنة على جزيئات الحامض غير المتفكك فان تصرفها تتأثر فقط قليلاً نتيجة تغير الشدة الأيونية. من الناحية الأخرى وبسبب تأثيرها بايونات المادة الألكتروليتية، تصبح قابلية ايوني الهيلرونيوم والخلات على الاتحاد اقل.

يوضح المثال التالي كيف يمكن اجراء تصحيح لتأثير الشدة الأيونية شرط توفر قيم معاملات فعالية الايونات.

مثال : استعمل الفعاليات لحساب pH المحلول المنظم المتكون من F-0,400 حامض الفورميك و F-0,100 فورمات الصوديوم. قارن هذه النتائج مع النتائج الحاصلة من استعمال التراكيز فقط.

يبدو معقولاً الفرض بأن الشدة الأيونية لهذا المحلول تحسب من تركيز فورمات الصوديوم، اي ان تركيز كل من H_3O^+ وايون الفورمات الناتجين من تفكك الحامض قليل جداً. فعليه

$$\mu = \frac{1}{2}(0.100 \times 1^2 + 0.100 \times 1^2) = 0.100$$

من الجدول 4-5 (الصفحة 177) بالنسبة الى $\mu = 0.1$

$$f_{H_3O^+} = 0.83$$

$$f_{HCOO^-} = 0.76$$

هكذا

$$K_a = \frac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} \times \frac{f_{H_3O^+} f_{HCOO^-}}{f_{HCOOH}} = 1.77 \times 10^{-4}$$

بحسب ثابت الاتزان K_a بدلالة التراكيز بدمج معاملات الفعالية مع K_a

$$\begin{aligned} K'_a &= \frac{1.74 \times 10^{-4} \times f_{HCOOH}}{f_{H_3O^+} f_{HCOO^-}} = \frac{1.77 \times 10^{-4} \times 1.0}{0.83 \times 0.76} \\ &= 2.81 \times 10^{-4} = \frac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} \end{aligned}$$

لاحظ بأننا فرضنا بأن معامل فعالية HCOOH بدون شحنة مساوٍ لواحد. تعتبر هذه الفرضية اعتيادياً صحيحة للفصائل المتعادلة كهربائياً.

الآن نستعمل ثابت الاتزان بدلالة التركيز K'_a لحساب

$$[HCOO^-] = 0.100$$

$$[HCOOH] = 0.0400$$

$$\frac{[H_3O^+] \times 0.100}{0.0400} = 2.81 \times 10^{-4}$$

$$[H_3O^+] = 1.12 \times 10^{-4}$$

$$pH = -\log(1.12 \times 10^{-4}) = 3.95$$

يجب ملاحظة أننا نحصل على قيمة pH مساوية إلى 4,15 إذا تمت الحسابات بدون استعمال معاملات الفعالية.

المحاليل المنظمة

يعرف المحلول المنظم بالمحلول الذي يقاوم التغير في قيمة pH نتيجة (1) التخفيف و (2) إضافات قليلة من الحوامض أو القواعد. يحتوي أكثر المحاليل المنظمة فعالية على تراكيز كبيرة ومتساوية تقريباً لزوج الحامض... القاعدة المرادف.

تأثير التخفيف. تبقى أساساً قيمة pH المحلول غير معتمدة على المحلول إلى أن تقل التراكيز لدرجة أن تصبح التقريبات المستعملة في اشتقاق المعادلتين 9-9 و 10-0 غير صحيحة. يبين المثال التالي تصرف محلول منظم نموذجي خلال التخفيف.

مثال : احسب pH بعد التخفيف بعامل (1) 50 و (2) 10000 للمحلول المنظم ذي
 pH=4,15 المذكور في المثال على الصفحة 301 .

1 — بعد التخفيف بعامل 50

$$F_{\text{HCOOH}} = \frac{0.400}{50} = 8.00 \times 10^{-3}$$

$$F_{\text{HCOO}^-} = \frac{1.00}{50} = 2.00 \times 10^{-2}$$

إذا فرضنا كالسابق بأن الفرق $([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])$

قليل بمقارنته مع التركيزين الفورماليين (الصفحة 300) نحصل على

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times 2.00 \times 10^{-2}}{8.00 \times 10^{-3}} = 1.77 \times 10^{-4}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7.08 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 4.15$$

هنا

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{7.08 \times 10^{-6}} = 1.41 \times 10^{-10}$$

هكذا نجد ان الفرضية

$$(7.08 \times 10^{-6} - 1.41 \times 10^{-10}) \ll 8.00 \times 10^{-3}$$

اقل بكثير من 8.00×10^{-3} و 2.00×10^{-2} وهي معقولة جداً.

2 — بعد التخفيف بعامل 10000 .

$$F_{\text{HCOOH}} = 4.00 \times 10^{-8}$$

$$F_{\text{HCOO}^-} = 1.00 \times 10^{-4}$$

هنا يجب ان تجري حسابات ادق بواسطة المعادلتين 5-9 و 6-9، اي ان

$$[\text{HCOOH}] = 4.00 \times 10^{-8} - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{HCOO}^-] = 1.00 \times 10^{-4} + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$$

المحلول حامضي، ولذا يبدو من المحتمل ان يكون

$$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$$

(لاحظ الملاحظة الهامشية 4 في اسفل الصفحة 300 . لذلك

$$[\text{HCOOH}] \cong 4.00 \times 10^{-8} - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{HCOO}^-] \cong 1.00 \times 10^{-4} + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

بتمويض هاتين الكميتين في معادلة ثابت التفكك نحصل على

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+](1.00 \times 10^{-4} + [\text{H}_3\text{O}^+])}{4.00 \times 10^{-8} - [\text{H}_3\text{O}^+]} = 1.77 \times 10^{-4}$$

بإعادة ترتيبها الى معادلة من الدرجة الثانية

$$[H_3O^+]^2 + 2.77 \times 10^{-4}[H_3O^+] - 7.08 \times 10^{-9} = 0$$

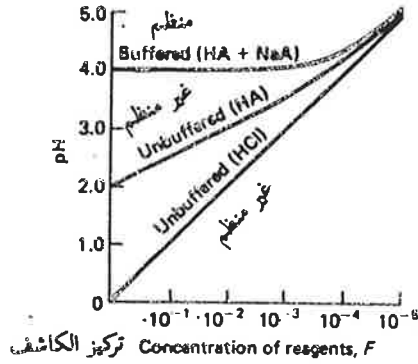
بحل هذه المعادلة نحصل على

$$[H_3O^+] = 2.38 \times 10^{-6}$$

$$pH = 4.63$$

هكذا فإن التخفيف 10000 مرة يسبب زيادة قيمة pH من 4,15 الى 4,63 بينما لآثاره اطلاقاً للتخفيف 50 مرة .

يقارن الشكل 2-9 تصرف المحاليل المنظمة والمحاليل غير المنظمة مع التخفيف . ان التركيز الابتدائي لكل منها هو $F=1,00$. من الواضح مقاومة المحلول المنظم لتغيرات pH .



الشكل 2-9 تأثير التخفيف على pH المحاليل المنظمة وغير المنظمة . ان ثابت تفكك HA هو $1,00 \times 10^{-4}$. تركيز المذاب الابتدائي هو $F=1,00$.

إضافة حوامض وقواعد للمحاليل المنظمة . يوضح المثالين التاليان مقاومة مزائج المحاليل المنظمة لتغيرات pH نتيجة إضافة الحوامض أو القواعد .

مثال : احسب تغير pH الذي يحصل نتيجة لإضافة 100 مل من (1) $NaOH-F=0,0500$ و (2) $HCl-F=0,0500$ الى 400 مل من المحلول المنظم المتكون من $NH_3-F=0,200$ و $NH_4Cl-F=0,300$. نحصل على pH الابتدائية للمحلول بفرض

بفرض

$$[\text{NH}_3] \cong F_{\text{NH}_3} = 0.200$$

$$[\text{NH}_4^+] \cong F_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0.300$$

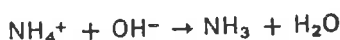
بالتعويض في معادلة ثابت تفكك NH_3

$$\frac{0.300[\text{OH}^-]}{0.200} = 1.76 \times 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.17 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 14.00 - (-\log 1.17 \times 10^{-5}) = 9.07$$

1 — إضافة NaOH تحول جزءاً من NH_4^+ المحلول المنظم الى NH_3



فعليه يصبح التركيز الفورمالي لكل من NH_3 و NH_4Cl كما يلي :

$$F_{\text{NH}_3} = \frac{400 \times 0.200 + 100 \times 0.0500}{500} = 0.170$$

$$F_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{400 \times 0.300 - 100 \times 0.0500}{500} = 0.230$$

بتعويض هاتين القيمتين في معادلة ثابت التفكك ينتج

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.76 \times 10^{-5} \times 0.170}{0.230} = 1.30 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 14.00 - (-\log 1.30 \times 10^{-5}) = 9.11$$

$$\Delta\text{pH} = 9.11 - 9.07 = 0.04$$

2 — إضافة HCl تحول جزءاً من NH_3 الى NH_4^+ ، ويمكننا

$$F_{\text{NH}_3} = \frac{400 \times 0.200 - 100 \times 0.0500}{500} = 0.150$$

$$F_{\text{NH}_4^+} = \frac{400 \times 0.300 + 100 \times 0.0500}{500} = 0.250$$

$$[\text{OH}^-] = 1.76 \times 10^{-5} \times \frac{0.150}{0.250} = 1.06 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 14.00 - (-\log 1.06 \times 10^{-5}) = 9.02$$

$$\Delta\text{pH} = 9.02 - 9.07 = -0.05$$

مثال : بين تصرف المحلول غير المنظم ذي pH مساوية الى 9.07 ($[\text{OH}^-] = 1.17 \times 10^{-5}$) عند معاملته بنفس طريقة المحلول المنظم المشروحة في المثال السابق.

1 — بعد إضافة NaOH

$$[\text{OH}^-] = \frac{400 \times 1.17 \times 10^{-5} + 100 \times 0.0500}{500} = 1.00 \times 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 14.00 - (-\log 1.00 \times 10^{-2}) = 12.00$$

$$\Delta\text{pH} = 12.00 - 9.07 = 2.93$$

2 -- بعد اضافة HCl

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{100 \times 0.0500 - 400 \times 1.17 \times 10^{-5}}{500} = 1.00 \times 10^{-2}$$

$$\text{pH} = -\log 1.00 \times 10^{-2} = 2.00$$

$$\Delta\text{pH} = 2.00 - 9.07 = -7.07$$

قدرة المحلول المنظم **The Buffer capacity**. تبين الامثلة السابقة بأن المحلول الحاوي على زوج الحامض -- القاعدة المرادف يبدى مقاومة ملحوظة لتغير pH. لقابلية المحلول على منع حدوث تغير pH ملحوظ علاقة مباشرة بالتركيز الكلي لفضائل المحلول المنظم ونسب التراكيز. الجزء 400 مل من المحلول المتكون من تخفيف المحلول المنظم في المثال السابق بعامل 10 يسبب تغيراً مقداره حوالي $0.5 \pm$ وحدة pH عندما يعامل مع نفس الكميات من هيدروكسيد الصوديوم او حامض الهيدروكلوريك، بينما كان التغير لاعلى التراكيز للمحلول المنظم 0.04 تقريباً.

تعرف قدرة المحلول المنظم بعدد مكافئات الحامض القوي أو القاعدة القوية اللازمة لتغيير pH لتر واحد من المحلول المنظم بوحدة pH واحدة. كما قلنا سابقاً، تعتمد قدرة المحلول المنظم على تركيز زوج الحامض -- القاعدة المرادف، كما تعتمد أيضاً على نسبة التراكيز وتصل قيمتها الحد الاقصى عندما يكون مقدار النسبة واحداً⁵.

⁵ اعتبر المحلول مكوناً من a مول من الحامض HA و b مول من القاعدة المتقارنة NaA. اُضيف لهذا المحلول n

$$F_{\text{HA}} = \frac{a + n}{v} \quad \text{مول من الحامض القوي. فعليه يصبح التركيز الفورمالي للحامض وللقاعدة}$$

$$F_{\text{NaA}} = \frac{b - n}{v}$$

حيث تمثل v المولول. أن معادلة pH هذا المحلول (الملاحظة 1 الصفحة 198) هي

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{F_{\text{NaA}}}{F_{\text{HA}}} = \text{p}K_a + \log \frac{b - n}{a + n}$$

$$= \text{p}K_a + \log (b - n) - \log (a + n)$$

بتفاضل هذه المعادلة بالنسبة الى n نحصل على معدل تغير pH مع كمية الحامض المضافة

$$\frac{d\text{pH}}{dn} = 0.434 \times \frac{(-1)}{b - n} - 0.434 \times \frac{1}{a + n}$$

لايجاد التغير الاقل في pH مع n، تجعل التفاضل الثاني لهذه المعادلة مساوٍ لصفر. هكذا

التي يمكن اعادة ترتيبها الى

تحضير المحاليل المنظمة. أساساً يمكن تحضير محلول منظم بباية pH مطلوبة وذلك من دمج الكميات المحسوبة للزوج المناسب من الحامض ... القاعدة المرادف .

مثال: صف تحضير محلول منظم بقيمة pH مساوية الى 5,00 من F-0,500 حامض الخليك (K_a = 1.75 × 10⁻⁵) و F-0,426 محلول NaOH.

نحصل على نسبة الخلات ... حامض الخليك التي تنتج محلولاً بقيمة pH مساوية الى 5,00 من اعادة ترتيب معادلة ثابت التفكك

$$\frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} = \frac{K_{\text{HOAc}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1.75 \times 10^{-5}}{1.00 \times 10^{-5}} = 1.75$$

للحصول على هذه النسبة يجب مزج V_{HA} مل من حامض الخليك مع V_{OH⁻} مل من F-0,426 قاعدة . يصبح تركيز كل من الحامض وقاعدته المرادفة بعد المزج

$$F_{\text{OAc}^-} = \frac{0.426V_{\text{OH}^-}}{V_{\text{HA}} + V_{\text{OH}^-}} \cong [\text{OAc}^-]$$

$$F_{\text{HOAc}} = \frac{0.500V_{\text{HA}} - 0.426V_{\text{OH}^-}}{V_{\text{HA}} + V_{\text{OH}^-}} \cong [\text{HOAc}]$$

بتعويض هاتين الكميتين بدل كل من [HOAc] و [OAc⁻] في النسبة الاصلية ، يختصر المقام ونحصل على

$$\frac{0.426V_{\text{OH}^-}}{0.500V_{\text{HA}} - 0.426V_{\text{OH}^-}} = 1.75$$

$$\frac{V_{\text{OH}^-}}{V_{\text{HA}}} = 0.747$$

التي يمكن اعادة ترتيبها الى

$$\frac{d^2\text{pH}}{dn^2} = 0.434 \times \frac{(-1)}{(b-n)^2} + 0.434 \times \frac{1}{(a+n)^2} = 0$$

$$\frac{1}{(b-n)^2} = \frac{1}{(a+n)^2}$$

$$b = a$$

وباختار الجذر التربيعي لطرفي المعادلة واعادة ترتيبها نحصل على

وهكذا يحدت أقل معدل تغير pH مع الحامض المضاف عندما يكون عدد مولات القاعدة المرادفة b مساوياً لعدد مولات الحامض المرادف a . هم الحصول على نفس العلاقة بأضافة قاعدة الى المحلول المنظم أو عندما يحتوي المحلول المنظم على قاعدة ضعيفة وحامضها المرادف .

إذا كان المطلوب تحضير 100 مل من المحلول المنظم

$$\begin{aligned}V_{\text{OH}^-} + V_{\text{HA}} &= 100 \\0.747V_{\text{HA}} + V_{\text{HA}} &= 100 \\V_{\text{HA}} &= 57.2 \text{ ml} \\V_{\text{OH}^-} &= 100 - 57.2 = 42.8 \text{ ml}\end{aligned}$$

مكننا، نحصل على المحلول المنظم المطلوب من إضافة 42.8 مل هيدروكسيد الصوديوم إلى 57.2 مل حامض الخليك .

تزدنا طريقة الحسابات هذه بتوجيهات تحضير المحاليل المنظمة حسب قيم pH المطلوبة تقريباً. على أية حال، لا يمكن توقع الحصول بصورة عامة على بيانات دقيقة بسبب اللادقة في القيم العددية من ثوابت التفكك. مما هو أكثر أهمية، انه من غير الممكن الحصول على قيم معاملات الفعالية للأيونات الموجودة في المحلول باستعمال معادلة ديبي-هيكل بسبب الشدة الأيونية العالية جداً للمحلول المنظم. هكذا نجد ان الشدة الأيونية في المثال السالف الذكر كانت 0,18 تقريباً، وعليه يكون ثابت الاتزان بدلالة التركيز (K_a) (لاحظ الصفحة 303) أكبر من $1,75 \times 10^{-5}$ وغير معلوم بالضبط (حوالي 3×10^{-5}).

تتوفر الوصفات المشتقة تجريبياً لتحضير المحاليل المنظمة في بعض المصادر⁶. بسبب استخداماتها الشائعة يستحق ذكر نظامين للمحاليل المنظمة. محاليل ماكلفان المنظمة McIlvaine buffers وتغطي مدى pH من 2 إلى 8 تقريباً وتتضمن من مزج محلول حامض السيتريك citric acid مع محلول فوسفات ثنائية الصوديوم الهيدروجينية. محاليل كلارك ولويس المنظمة Clark and Lubs buffers تغطي مدى pH من 2 إلى 10 تقريباً. يوجد ثلاث طرق لتحضيرها: من حامض الفثاليك Phthalic acid وفضالات البوتاسيوم الهيدروجينية، ومن فوسفات البوتاسيوم ثنائية الهيدروجين وفوسفات البوتاسيوم الهيدروجينية، ومن حامض البوريك boric acid وبورات الصوديوم.

منحنيات معايرة الحوامض الضعيفة

لفرض اشتقاق منحني معايرة الحامض الضعيف (او القاعدة الضعيفة)، يجب

⁶ See, for example, L. Meltes, Ed., *Handbook of Analytical Chemistry*, pp. 5-12 and 11-5 to 11-7. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1963.

$$[\text{OH}^-] \cong \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \times 0.0500} = \sqrt{\frac{1.00 \times 10^{-14} \times 0.0500}{1.75 \times 10^{-6}}}$$

$$[\text{OH}^-] = 5.34 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 14.00 - (-\log 5.34 \times 10^{-6}) \\ = 8.73$$

بعد اضافة 50,10 مل من القاعدة . بعد اضافة 50,10 مل من القاعدة تنتج ايونات الهيدروكسيد من كل من تفكك هيدروكسيد الصوديوم الفائض ومن حالة الاتزان بين ايون الخلات والماء . على اية حال ، ان الكمية الناتجة من المصادر الاخير قليلة جداً بحيث يمكن اهمالها ، كما ان الفائض من القاعدة القوية يحاول كبح حالة الاتزان . تصبح هذه الحقيقة واضحة اذا علمت بأن تركيز ايون الهيدروكسيد هو فقط $5,34 \times 10^{-6} \text{ M}$ في نقطة تكافؤ المعايرة ، وحالما تصبح الكمية المضافة من القاعدة القوية فائضة ، تصبح كمية OH^- الناتجة من تفاعل الخلات والماء اقل . هكذا ،

$$[\text{OH}^-] \cong F_{\text{NaOH}} = \frac{50.10 \times 0.1000 - 50.00 \times 0.1000}{100.1} = 1.0 \times 10^{-4}$$

$$\text{pOH} = 14.00 - (-\log 1.0 \times 10^{-4}) = 10.00$$

لاحظ بأن منحنى معايرة الحامض الضعيف مع القاعدة القوية يصبح مماثلاً لمنحنى معايرة الحامض القوي مع القاعدة القوية في المنطقة ما بعد نقطة التكافؤ بقليل .

تأثير التركيز . يحتوي العمودان الثاني والثالث في الجدول 9-3 على بيانات pH لمعايرة F-0,1000 و F-0,001000 حامض الخليك على التوالي مع محلول هيدروكسيد الصوديوم بنفس تركيز الحامض لكل معايرة . كما سنرى في المثال التالي يتطلب استعمال معادلات اكثر دقة لعلاقات التركيز لاشتقاق منحنى معايرة المحلول المخفف .

مثال : احسب pH المحلول الناتج من مزج 50,00 مل F-0,00100 حامض الخليك مع 10,00 مل NaOH-F-0,001000 .

التركيز الفورمالي لكل من حامض الخليك وخلات الصوديوم

$$F_{\text{HOAc}} = \frac{50.00 \times 0.001000 - 10.00 \times 0.001000}{60.00} = 6.67 \times 10^{-4}$$

$$F_{\text{NaOAc}} = \frac{10.00 \times 0.001000}{60.00} = 1.67 \times 10^{-4}$$

إذا حاولنا حل المثال بنفس التقريبات السابقة كما في معايرة تركيز المواد المتفاعلة F-0,1000 (الصفحة 310) نجد أن

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7.00 \times 10^{-5}$$

على أية حال، يجب أن نلاحظ الآن بأن مقدار $[\text{H}_3\text{O}^+]$ الآن ليس صغيراً نسبة إلى التركيزين الفورمالين. لذلك يجب استعمال المعادلتين 5-9 و 6-9. أي أن

$$[\text{HOAc}] = F_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OAc}^-] = F_{\text{NaA}} + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$$

لكون المحلول حامضياً يهمل $[\text{OH}^-]$ بالتعويض في معادلة ثابت التفكك نحصل على

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+](F_{\text{NaA}} + [\text{H}_3\text{O}^+])}{(F_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+])} = K_a$$

وهذه تتحول إلى معادلة من الدرجة الثانية

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (F_{\text{NaA}} + K_a)[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a F_{\text{HA}} = 0$$

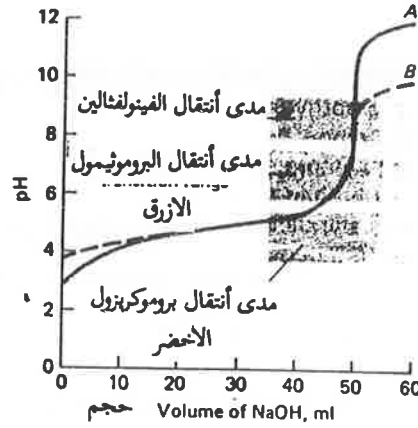
$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 1.84 \times 10^{-4}[\text{H}_3\text{O}^+] - 1.17 \times 10^{-8} = 0 \quad \text{هكذا، بالنسبة لهذا المثال}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.00 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.30$$

بنفس الطريقة تم الحصول على قيم pH للإضافات من 10,00 ولغاية 49,00 مل وهي مدرجة في العمود 1 من الجدول 3-9.

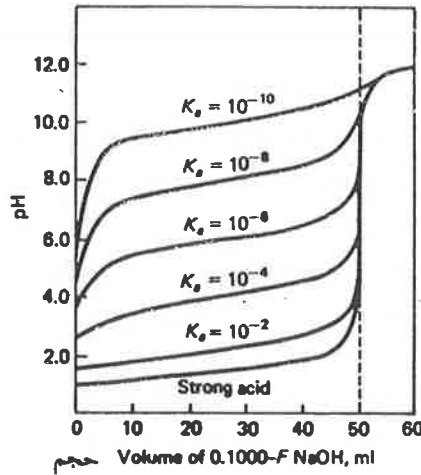
تجد في الشكل 3-9 رسماً للبيانات المدرجة في الجدول 3-9. لاحظ بأنه للمحلول المخفف تكون قيم pH الأولية أعلى كما تكون قيمة pH نقطة التكافؤ أوطاً من قيم محلول F-0,1000، بينما يكون الاختلاف قليلاً جداً في قيم pH لحجوم المصحح الوسطية. تكون المحاليل المنظمة لحمض الخليك - خلاص الصوديوم ضمن هذه المنطقة. يؤكد الشكل 3-9 الحقيقة القائلة بأن pH المحاليل المنظمة لا تعتمد على التخفيف.



الشكل 3-9 منحنى معايرة حامض الخليك مع NaOH. منحنى A: F-0,1000 حامض مع F-0,1000 قاعدة. منحنى B: F-0,001000 حامض مع F-0,001000 قاعدة.

يوضح الشكل 4-9 منحنيات معايرة حوامض مختلفة القوى بنفس التركيز

. F-0.100



الشكل 4-9 تأثير قوة الحامض على منحنيات المعايرة. يمثل كل منحنى معايرة 50,0 مل من F-0.1000 حامض مع NaOH-F-0.1000.

من الواضح بأنه يقل مقدار تغير pH في منطقة نقطة التكافؤ كلما

ضعف الحامض ... اي ان التفاعل بين الحامض والقاعدة يصبح اقل اكتمالاً . ان العلاقة بين اكتمال التفاعل وتراكيز الكاشف المبينة في الشكلين 3-9, 4-9 مماثلة للتأثيرات على منحنيات معايرات الترسيب (الصفحات 265 الى 268) .

اختيار الدليل : وملائمة المعايرات . يدل الشكلان 3-9, 4-9 بوضوح على ان اختيار الدليل لمعايرة الحامض الضعيف اكثر تمهيداً من معايرة الحامض القوي . على سبيل المثال ، يكون دليل البروموكريسول الأخضر غير ملائماً اطلاقاً لمسيرة F-0,1000 -حامض الخليك ، ولا يكون دليل البروموثيمول الازرق ملائماً ايضاً ، بسبب حدوث تغير اللون الكامل في مدى 47 - 50 مل من F-0,150 قاعدة . الا انه لازال بالامكان استعمال الدليل بروموثيمول الازرق بمعايرته الى لون الدليل القاعدي التام بدلاً من التغير في اللون . وتتطلب هذه الطريقة المقارنة مع محلول قاعدة قياسي يحتوي على نفس التركيز من الدليل المستعمل في المحلول المعايير . يكون الدليل الذي يتغير لونه في المنطقة القاعدية ، مثل الفينولفثالين ، اكثر ملائمة لهذه المعايرة .

يكون مقدار تغير pH في نقطة نهاية معايرة F-0,00100 حامض الخليك (منحنى B ، الشكل 3-9) قليلاً جداً لدرجة احتمال حدوث خطأ معايرة معنوياً . من المحتمل الحصول على نقطة النهاية بدقة جيدة باستعمال دليل ذي مدى تحول بين الفينولفثالين والبروموثيمول الازرق واستعمال طريقة المقارنة مع اللون القياسي .

يوضح الشكل 4-9 وجود مشكلة مماثلة كلما قلت قوة الحامض تحت المعايرة . يمكن الحصول على دقة 2% في معايرة F-0,100 حامض ذو ثابت تفكك 10^{-8} بشرط توفر مقارنة مناسبة للون القياسي . يمكن معايرة المحاليل الاكثر تركيزاً ، الحوامض الاضعف نسبياً ، بدقة معقولة .

منحنيات معايرة القواعد الضعيفة

ان اشتقاق منحنى معايرة القاعدة الضعيفة مماثل لاشتقاق منحنى معايرة الحامض الضعيف .

مثال : تمت معايرة 50,00 مل من NaCN-F-0,0500 مع HCl-F-0,1000 . احسب pH بعد اضافة (1) 0,00 ، (2) 10,00 ، (3) 25,00 ، (4) 26,00 مل من الحامض .

1 - بعد اضافة 0,00 مل من كاشف . ايون السيانيد قاعدة ضعيفة بسيطة ، يتم حساب pH كما هو مذكور في الصفحة . اي ان .

$$[\text{OH}^-] \cong \sqrt{K_b F_{\text{NaCN}}}$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_{\text{HCN}}} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{2.1 \times 10^{-9}} = 4.76 \times 10^{-6}$$

حيث ان

ونحصل على قيمة pH مساوية الى 10,69 .
2 - 10,00 مل كاشف . ينتج محلول منظم بعد اضافة الحامض بالمكونات التالية

$$F_{\text{NaCN}} = \frac{50.00 \times 0.0500 - 10.00 \times 0.1000}{60.00} = \frac{1.500}{60.00}$$

$$F_{\text{HCN}} = \frac{10.00 \times 0.1000}{60.00} = \frac{1.000}{60.00}$$

بتمويض هاتين القيمتين في معادلة ثابت اتزان حامض HCN نحصل على

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{2.1 \times 10^{-9} \times 1.000/60.00}{1.500/60.00} = 1.4 \times 10^{-9}$$

$$\text{pH} = 8.85$$

3 - 25.00 مل كاشف . يعود هذا الحجم لنقطة التكافؤ وفصيل المذاب الرئيسي حامض HCN الضعيف . هكذا

$$F_{\text{HCN}} = \frac{25.00 \times 0.1000}{75.00} = 0.03333$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cong \sqrt{K_a F_{\text{HCN}}} = \sqrt{2.1 \times 10^{-9} \times 0.03333}$$

$$= 8.37 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 5.08$$

كما في الصفحة

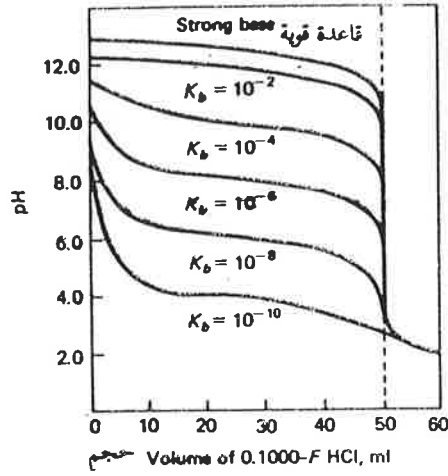
4 - 26.00 مل كاشف . يكبح فائض الحامض القوي تفكك HCN بحيث يصبح تأثيره على قيمة pH مهملًا . هكذا ،

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = F_{\text{HCl}} = \frac{26.00 \times 0.100 - 50.00 \times 0.0500}{76.00}$$

$$= 1.32 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 2.88$$

يوضح الشكل 5-9 منحنيات المعايرة لسلسلة من القواعد الضعيفة



الشكل 5-9 تأثير قوة القاعدة على منحنيات المعايرة . يمثل كل منحنى معايرة 50,00 مل من F-0,1000 قاعدة مع HCl-F-0,1000 .

المختلفة القوى . ومن الواضح بأنه يجب استعمال دلائل بمدى تحول حامضي في معايرة القواعد الضعيفة .

المسائل

قرب نتائج جميع حسابات pH و pOH لمرتبتين على يمين الفارزة .
 1* - احسب pH المحلول الناتج من مزج 40,00 مل من HCl-F-0,01500 مع

- (أ) 40,00 مل ماء .
- (ب) 20,00 مل NaOH-F-0,02000 .
- (ج) 40,00 مل NaOH-F-0,02000 .
- (د) 20,00 مل Ba(OH)₂-F-0,0200 .
- (هـ) 40,00 مل F-0,1000 حامض الهيدروكلورز HClO .
- (و) 30,00 مل NaOH-F-0,02000 .

2 — احسب pH المحلول المحضر من مزج 20,00 مل KOH-F-0.02000 مع

(أ) 20,00 مل Ba(OH)₂-F-0,02000 .

(ب) 20,00 مل HCl-F-0,01000 .

(ج) 5,00 مل H₂SO₄-F-0,02000 .

(د) 20,00 مل NH₃-F-0,01000 .

(هـ) 20,00 ماء .

(و) 40,00 مل HCl-F-0,02000 .

3* — احسب pH المحلول المائي اذا علمت بأنه يحتوي على 2.50% HCl

بالوزن وان كثافته هي 1,012 غم / مل .

4 — احسب pH المحلول المائي اذا علمت بأنه يحتوي على 1.00% NaOH

بالوزن وان كثافته هي 1.011 غم / مل .

5* — احسب pH المحلول المحضر من مزج 25,00 من F-0.0400 هيبوكلوريت

الصوديوم مع

(أ) 25,00 مل ماء .

(ب) 25,00 مل HCl-F-0,05000 .

(ج) 25,00 مل NaOH-F-0,02000 .

(د) 50,00 مل HCl-F-0,02000 .

(هـ) 24,90 مل HCl-F-0,04000 .

(و) 25,10 مل HCl-F-0,04000 .

(ز) 25,00 مل HOCl-F-0,02000 .

6 — احسب pH المحلول المحضر من مزج 30,00 مل F-0,0500 حامض

المانديلك mandelic acid مع

(أ) 50,00 مل ماء .

(ب) 10,00 مل NaOH-F-0,0600 .

(ج) 10,00 مل HCl-F-0,0600 .

(د) 25,00 مل NaOH-F-0,0600 .

(هـ) 24,00 مل NaOH-F-0,0600 .

(و) 10,00 مل $Ba(OH)_2$ -F-0,0600 .
(ز) 30,00 مل F-0,0500 مانديلات الصوديوم .

* 7 — احسب pH المحلول المحضر من مزج 20,00 مل F-0,1200 حامض
الساليسيلك Salicylic acid مع

(أ) 20,00 مل ماء .

(ب) 20,00 مل NaOH-F-0,0500 .

(ج) 30,00 مل NaOH-F-0,0800 .

(د) 20,00 مل NaOH-F-0,0200 .

(هـ) 19,00 مل NaOH-F-0,1200 .

(و) 14,00 مل F-0,100 سالييلات الصوديوم .

(ز) 20,00 مل HCl-F-0,5000 .

8 — احسب pH المحلول المحضر من مزج 400 مل F-0,2000 ايثانول امين
مع ethanolamine

(أ) 600 مل ماء .

(ب) 600 مل HCl-F-0,1200 .

(ج) 600 مل HCl-F-0,1334 .

(د) 600 مل HCl-F-0,1600 .

(هـ) 600 مل NaOH-F-0,0500 .

(و) 600 مل HCl-F-0,0500 .

(ز) 600 مل F-0,0500 هيبوكلوريد ايثانول امين .

9 — ماهي pH المحلول

(أ) الحاروي على 0,0140 غم حامض البنزويك و 0,0260 غم بنزوات
الصوديوم في 100 مل ؟ .

(ب) المحضر من اضافة 10,0 مل HCl-F-1,00 الى 1,00 لتر
F-0,0500 بنزوات الصوديوم ؟ .

(ج) المحضر بأذابة 3,60 غم حامض البنزويك في 200 مل
NaOH-F-0,200 .

10 — ماهي pH المحلول المحضر من

(أ) إضافة 0,0470 غم هايدرازين Hydrazine الى 75 مل
HCl-F-0,0300 .

(ب) مزج 400 مل F-0,150 هايدرازين مع 300 مل HCl-F-0,200 .

(ج) إضافة 2.75 غم HCl و 5,02 غم هايدرازين الى الماء وتخفيفه الى
750 مل ؟ .

* 11 — احسب pH المحلول المنظم

(أ) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -F-0,0216 و NH_3 -F-0,0405 .

(ب) F-0,0176 فينول و F-0,0254 فينولات الصوديوم .

(ج) F-1,00 ثلاثي كلورو حامض الخليك و F-0,500 ثلاثي كلورونحلات
الصوديوم .

(د) F-0,164 اثلين امين و F-0,272 هيدروكلوريد اثلين امين .

12 — احسب pH المحلول المنظم .

(أ) F-0,0157 انيلين و F-0,0123 هيدروكلوريد الانيلين .

(ب) F-0,347 حامض السلفاميك Sulfamic acid و F-0610
سلفامات الصوديوم .

(ج) F-0,177 بيريدين و F-0,264 هيبوكلوريد البيريدين .

(د) F-0,700 حامض الفورميك و F-0,660 فورمات الصوديوم .

* 13 — احسب النسبة المولارية للقاعدة الى الحامض المرادف او للحامض الى

القاعدة المرادفة عندما تكون pH المحلول المنظم 9,80 ويحتوي على

(أ) NH_4Cl و NH_3 .

(ب) CH_3NH_2 و $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$.

(ج) HCN و NaCN .

(د) HOCl و NaOCl .

14 — احسب النسبة المولارية للقاعدة الى الحامض المرادفة او للحامض الى

القاعدة المرادفة عندما تكون pH المحلول المنظم 4,75 ويحتوي على

- (أ) NaNO_2 و HNO_2 .
- (ب) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ و $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$.
- (ج) $\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$ و $\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}$.
- (د) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$ و $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.
- 15* — احسب pH المحلول المنظم الحاوي على $\text{NH}_3\text{-F-0,200}$ و $\text{NH}_4\text{Cl-F-0,100}$.
- (أ) باستخدام التراكيز.
- (ب) باستخدام معاملات الفعالية.
- 16 — احسب pH المحلول المنظم المتكون من F-0,05000 بنزوات الصوديوم و F0,0800 حامض البنزويك.
- (أ) باستخدام التراكيز.
- (ب) باستخدام معاملات الفعالية.
- 17* — احسب مقدار تغير pH الناتج من تخفيف المحاليل التالية بعامل 100:
- (أ) $\text{HNO}_2\text{-F-0,0400}$.
- (ب) $\text{HNO}_2\text{-F-0,0400}$ و $\text{NaNO}_2\text{-F-0,0400}$.
- (ج) $\text{HNO}_2\text{-F-0,400}$ و $\text{NaNO}_2\text{-F-0,400}$.
- 18 — احسب مقدار تغير pH الناتج من تخفيف المحاليل التالية بعامل 50:
- (أ) $\text{NH}_3\text{-F-0,0500}$.
- (ب) $\text{NH}_4\text{Cl-F-0,0500}$ و $\text{NH}_3\text{-F-0,0500}$.
- (ج) $\text{NH}_4\text{Cl-F-}^{-4}\text{-}10 \times 5,00$ و $\text{NH}_3\text{-F-}^{-4}\text{-}10 \times 5,00$.
- 19* — احسب مقدار تغير pH الناتج من اضافة 50,0 مل HCl-F-0,0200 الى 50,0 مل من كل من المحاليل غير المخففة في المسألة 17.
- 20 — احسب مقدار تغير pH الذي يحدث عند اضافة 50,0 مل HCl-F-0,0200 الى 50,0 مل من كل من المحاليل غير المخففة في المسألة

- * 21 _ احسب مقدار تغير pH الذي يحدث عند اضافة 50 مل من NaOH-F-0,0200 الى 50,0 مل من كل من المحاليل غير المخففة في المسألة 17 .
- 22 _ احسب مقدار تغير pH الذي يحدث عند اضافة 50,0 مل من NaOH-F-0,0200 الى 50,0 مل من كل من المحاليل غير المخففة في المسألة 18 .
- * 23 _ احسب عدد غرامات NH_4Cl الواجب اضافتها الى 500 مل من NH_3 -F-0,137 لتنتج محلول منظم ذو pH مساوية الى 10,34 (افرض عدم تغير الحجم) .
- 24 _ احسب عدد غرامات نخلات الصوديوم الواجب اضافتها الى 2,00 لتر من F-0,316 حامض الخليك لتنتج محلول منظم ذو pH مساوية الى 4,87 (افرض عدم تغير الحجم) .
- * 25 _ صف تحضير 250 مل من المحلول المنظم ذو pH مساوية الى 4,50 من مزج F-0,200 فورمات الصوديوم مع F-0,300 حامض الفورميك .
- 26 _ صف تحضير 50,00 مل من المحلول المنظم ذو pH مساوية الى 9,75 من مزج F-0,311 ايثانول امين مع HCl-F-0,222 .
- * 27 _ صف تحضير 300 مل من المحلول المنظم ذو pH مساوية الى 5,60 من مزج F-0,229 بيريدين و $HClO_4$ -F-0,100 .
- 28 _ صف تحضير 1,00 لتر من المحلول المنظم ذو pH مساوية الى 5,55 من F-0,375 نخلات الصوديوم و HCl-F-0,300 .
- * 29 _ احسب pH المحلول الناتج من اضافة 0,00 ، و 5,00 ، و 20,00 ، و 35,00 ، و 39,00 ، و 40,00 ، و 41,00 ، و 45,00 ، و 50,00 مل من HCl-F-0,1000 في معايرة
- (أ) 50,00 مل NH_3 - F-0,0800 .
- (ب) 50,00 مل F-0800 بايريدين .

(ج) 50,00 مل F-0,0800 هيدروكسيل امين .

(د) 50,00 مل F-0,0800 فينولات الصوديوم .

30 حسب pH المحلول الناتج من اضافة 0,00 ، و 5,00 ، و 20,00 ، و 35,00 ، و 39,00 ، و 40,00 ، و 41,00 ، و 45,00 ، و 50,00 مل من

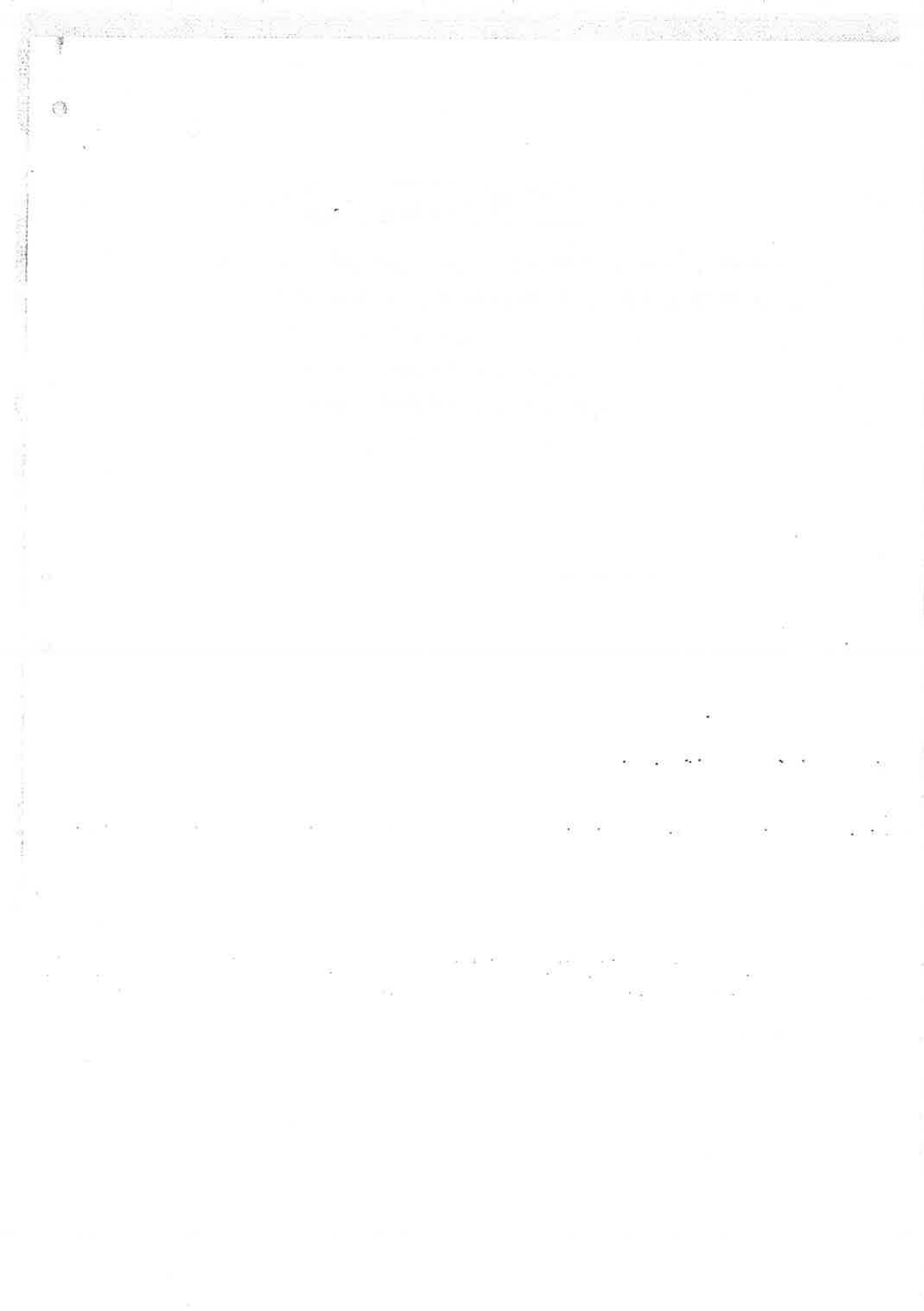
NaOH-F-0,100 في معايرة

(أ) 50,00 مل F-0,0800 حامض البروبونيك .

(ب) 50,00 مل F-0,0800 حامض الهيدروكلوروز .

(ج) 50,00 مل F-0,0800 حامض ثلاثي كلوروالخليك .

(د) 50,00 مل F-0,0800 هيدروكلوريد هيدروكسيل امين .



الفصل 10

منحنيات

معايرة أنظمة

الحوامض — القواعد المعقدة

يهم هذا الفصل بحالات الاتزان الموجودة في المحاليل الحاوية على حامضين أو أكثر، أو قاعدتين أو أكثر، ذات قوى مختلفة. يجب اعتبار نوعين من المحاليل، بنوع اخص المحاليل التي لا يوجد فيها علاقة كيميائية بين المذابين، و المحاليل الحاوية على فصل واحد متعدد المجاميع ينتج أكثر من مول واحد ايون الهيدرونيوم أو ايون الهيدروكسيد لكل وزن فورمالي. كما في الفصلين السابقين، يمثل منحني المعايرة جوهر المناقشة.

منحنيات معايرة مزيج حامضين قوي وضعيف او مزيج

قاعدتين قوية وضعيفة

لتوضيح اشتقاق منحنيات مزائج الحوامض او القواعد القوية والضعيفة، تصور معايرة محلول يحوي حامض الهيدروكلوريك وحامض ضعيف HA .

خلال مراحل المعايرة الأولية، يمكن التعبير عن تركيز ايون الهيدرونيوم

بالمعادلة

$$[H_3O^+] = F_{HCl} + [A^-] + [OH^-]$$

يعبر الحد الاول بعد اشارة المساواة على الطرق الايمن من المعادلة عن الكمية الناتجة من الحامض القوي كما يعبر الحد الثاني عن الكمية الناتجة من الحامض الضعيف . يمثل الحد الثالث كمية ايونات الهيدرونيوم الناتجة من تفكك المذيب ، ان هذا الحد قليل جداً في معظم (ان لم يكن في جميع) المحاليل الحامضية ولهذا يمكن اهماله في جميع الحسابات .

كما هو موضح في المثال التالي، يكتب حامض الهيدروكلوريك تفكك الحامض الضعيف الحامض في مراحل المعايرة الأولية . هكذا، $[A^-] \ll F_{HCl}$ ويصبح تركيز ايون الهيدرونيوم مساو لتركيز الحامض القوي .

مثال : احسب pH المزيج المتكون من F-0,1200 حامض الهيدروكلوريك و F-0,0800 حامض HA الضعيف ($K_a = 1.00 \times 10^{-4}$)

$$[H_3O^+] = 0.1200 + [A^-]$$

لنفرض ان $[A^-]$ اقل بكثير من 0,1200، فعليه

$$[H_3O^+] = 0.1200$$

للتأكد من صحة هذه الفرضية، تعرض قيمة $[H_3O^+]$ المحسوبة في معادلة ثابت تفكك HA لتعطي

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{1.00 \times 10^{-4}}{0.1200} = 8.33 \times 10^{-4}$$

$$0.0800 = F_{HA} = [HA] + [A^-]$$

وبما ان

$$0.0800 = \frac{[A^-]}{8.33 \times 10^{-4}} + [A^-] \quad \text{فعلية}$$

$$[A^-] = 6.66 \times 10^{-6}$$

هكذا نجد ان الفرضية صحيحة ، $[A^-] \ll 0.1200$.

يمكن استعمال التقريب المستخدم في هذا المثال لحد تعادل معظم حامض الهيدروكلوريك من قبل المسحوق . لهذا يكون المنحني في هذه المنطقة مماثلاً لمنحني معايرة الحامض القوي لوحده .

على أية حال ، يجب الاخذ بالحسبان وجود HA عندما يصبح تركيز حامض الهيدروكلوريك قليلاً .

مثال : احسب pH المحلول المتكون من اضافة 29,00 مل NaOH-N-0,1000 الى 25,00 مل من محلول المثال السابق .

$$F_{HCl} = \frac{25.00 \times 0.1200 - 29.00 \times 0.1000}{54.00} = 1.85 \times 10^{-3} \quad \text{هنا}$$

$$F_{HA} = \frac{25.00 \times 0.0800}{54.00} = 3.70 \times 10^{-2}$$

هكذا

$$[H_3O^+] = F_{HCl} + [A^-] = 1.85 \times 10^{-3} + [A^-] \quad (1-10)$$

عند اضافة الى انه يمكننا كتابة

$$[HA] + [A^-] = F_{HA} = 3.70 \times 10^{-2} \quad (2-10)$$

يمكن اعادة ترتيب معادلة ثابت اتزان الحامض HA لتقرأ

$$[HA] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{1.00 \times 10^{-4}} \quad (3-10)$$

بدج المعادلتين الاخيرتين نحصل على

$$\frac{[H_3O^+][A^-]}{1.00 \times 10^{-4}} + [A^-] = 3.70 \times 10^{-2}$$

التي يمكن اعادة ترتيبها الى

$$[A^-] = \frac{3.70 \times 10^{-6}}{[H_3O^+] + 1.00 \times 10^{-4}}$$

بتمريض عن $[A^-]$ و F_{HCl} في المعادلة 1-10 ينتج .

$$[H_3O^+] = 1.85 \times 10^{-3} + \frac{3.70 \times 10^{-6}}{[H_3O^+] + 1.00 \times 10^{-4}}$$

$$[H_3O^+]^2 - 1.75 \times 10^{-3}[H_3O^+] - 3.88 \times 10^{-6} = 0$$

$$[H_3O^+] = 3.03 \times 10^{-3}$$

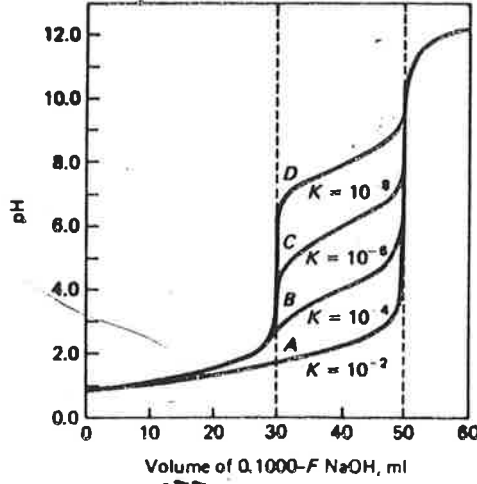
$$pH = 2.52$$

لاحظ بأن مقدار ماينتجه HCl من ايون الهيدروجينوم ($10^{-3} \times 1.85$) مقارب لما ينتجه HA ($10^{-3} \times 3.03 - 10^{-3} \times 1.85$) .

عندما تصبح كمية القاعدة المضافة مكافئة لكمية حامض الهيدروكلوريك الموجود اصلاً يصبح المحلول مماثلاً من جميع الاعتبارات للمحلول المحضر من اذابة كميات مقيسة من حامض ضعيف وكلوريد الصوديوم في كمية مناسبة من الماء . على اية حال ، لا يؤثر الملح على pH (بأهمال تأثير الزيادة في الشدة الايونية) . لهذا يصبح ما تبقى من منحنى المعايرة مماثلاً لمنحنى معايرة محلول HA المنخفض .

يعتمد شكل منحنى مزيج الحامض القوي والحامض الضعيف والمعلومات المستحصلة منه لدرجة كبيزة على قوة الحامض الضعيف . في الشكل 1-10 رسم بياني لمعايرات مزائج حامض الهيدروكلوريك مع عدة حوامض ضعيفة مختلفة . لاحظ عدم وجود انكسار في منحنى المعايرة في نقطة التكافؤ الاولى عندما يكون تفكك الحامض الضعيف عال نسبياً (منحنى A) . في مثل هذه المزائج يمكن الحصول فقط على الحامضية الكلية (اي HCl + HA) من المعايرة . بالعكس ، عندما يكون ثابت تفكك الحامض الضعيف صغيراً جداً يمكن تعيين محتوى الحامض القوي فقط . بالنسبة للحوامض وسطية القوى الحامضية يحتمل وجود نقطتي نهاية مفيدتين .

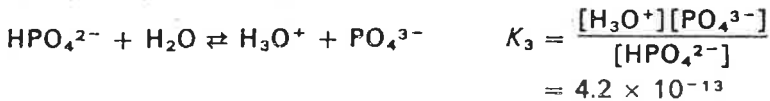
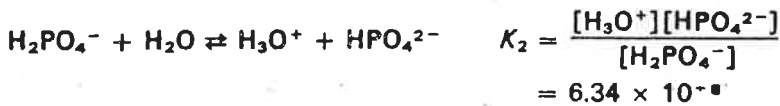
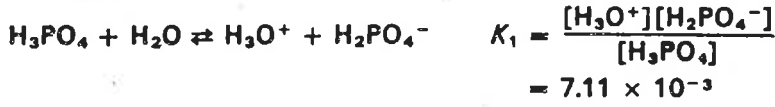
من الممكن ايضاً تعيين كل مكون من مكونات المزيج الحاوي على قاعدة قوية وقاعدة ضعيفة بشرط ان يكون ثابت اتزان الاخير اقل من 10^{-4} تقريباً . ان اشتقاق منحنى مثل هذه المعايرة مماثل لمعايرة مزيج الحوامض .



الشكل 1-10 منحنيات معايرة مزيج حامض قوي - حامض ضعيف مع
 NaOH-F-0,1000 . تتضمن كل معايرة 25,00 مل HA-F-0,0800 + HCl-F-0,1200 .

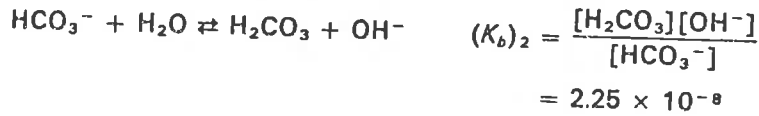
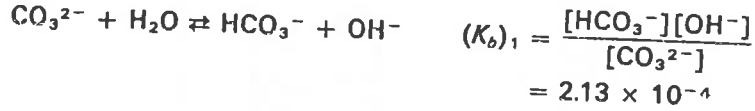
حسابات الاتزان لانظمة الحامض - القاعدة متعددة الجوامع

يظهر من تفحص الملحق 4 بأن العديد من الحوامض الضعيفة التي تعد مهمة للكيميائي تحوي بروتونين او ثلاثة بروتونات قابلة للتأين. على سبيل المثال، توجد ثلاث حالات اتزان في محلول حامض الفسفوريك المائي:



مع هذا الحامض، كما في بقية الحوامض الأخرى، يصبح كل من التفكك المتعاقب أقل ملاءمة، هكذا $K_3 < K_2 < K_1$.

القواعد متعددة الحامضية شائعة ايضاً، على سبيل المثال، Na_2CO_3 .
 يشترك ايون الكاربونات، القاعدة المرادفة لايون الكاربونات الهيدروجيني، في حالتها
 الاتزان الخطوي:



للقيمتين العدديتين لثابتي تفكك Na_2CO_3 علاقة بثابتي تفكك الحامض الخطوي
 للحامض الكاربونيك (الصفحة) . اي ان

$$(K_b)_1 = \frac{K_w}{(K_a)_2}$$

$$(K_b)_2 = \frac{K_w}{(K_a)_1}$$

حيث ان $(K_a)_1$ و $(K_a)_2$ هما ثابتا تفكك H_2CO_3 الاول والثاني .

يمكن حساب pH المحاليل الحاوية على حامض متعدد القاعدية او مزيج
 المحلول المنظم لمثل هذا الحامض باستعمال الطريقة النظامية في المسائل متعددة
 حالات الاتزان المذكورة في الصفحة 146 . على أية حال، تعد اعتيادياً طريقة حل
 بضع معادلات انية ناتجة من هذه الطريقة صعبة ومضيفة للوقت بدون استعمال
 الحاسبة الالكترونية . من حسن الحظ، يمكن استعمال الفرضيات لتقليل الجهد
 وتبسيط حل مسائل الحوامض والقواعد عندما تختلف قيمتا ثابتي الاتزان المتعاقبين
 بعامل 10^3 تقريباً (او اكثر) . في معظم المناقشة التالية سندرس امثلة من الممكن
 تطبيق هذا التقريب فيها . بالنتيجة، يتطلب اجراء نوع واحد جديد من حسابات
 pH وهو لمحلول الملح من النوع NaHA .

محاليل الاملاح من النوع NaHA

يمد المذاب من النوع NaHA -حامضاً وقاعدة . لهذا يمكن كتابة تفاعل تفكك
 الحامض على شكل



وهو أيضاً قاعدة مرادفة إلى H_2A . أي أن



ينتج من التفاعل الأول أيونات الهيدرونيوم بينما ينتج من التفاعل الثاني أيونات الهيدروكسيد. يكون محلول HA^- اما حامضي او قاعدي وذلك حسب القيمة النسبية لثابتي الاتزان لهاتين العمليتين :

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} \quad (4-10)$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_1} = \frac{[\text{H}_2\text{A}][\text{OH}^-]}{[\text{HA}^-]} \quad (5-10)$$

عندما تكون K_b اكبر من K_2 يكون المحلول قاعدياً، وبالعكس يكون حامضياً. تسمى المادة، مثل NaHA ، التي تستطيع التفاعل اما على شكل حامض او على شكل قاعدة بالامفوتيرية.

من الممكن وصف محلول NaHA بدلالة موازنة المادة وبدلالة موازنة

الشحنة :

$$F_{\text{NaHA}} = [\text{HA}^-] + [\text{H}_2\text{A}] + [\text{A}^{2-}] \quad (6-10)$$

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

بما ان تركيز ايون الصوديوم يساوي تركيز الملح الفورمالي، يمكن اعادة كتابة المعادلة الاخيرة على شكل

$$F_{\text{NaHA}} = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (7-10)$$

غالباً ما يكون من غير الممكن اهمال تركيز ايون الهيدروكسيد أو تركيز ايون الهيدرونيوم في هذا النوع من المحاليل. لهذا يتطلب معادلة نهائية لكي نستطيع ايجاد المجاهيل الخمسة. يمكن استعمال معادلة ثابت التفاضل الأيوني للماء:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

من الصعب اشتقاق معادلة دقيقة لتركيز ايون الهيدرونيوم من هذه

المعادلات الخمسة. على اية حال ، يمكن الحصول على تقريبات معقولة قابلة للتطبيق في محاليل معظم الاملاح الحامضية. يجعل المعادلة 7-10 مساوية للمعادلة 6-10 نحصل على

$$[H_2A] = [A^{2-}] + [OH^-] - [H_3O^+]$$

بمساعدة المعادلتين 4-10 و 5-10 ، نستطيع التعبير عن

$$\frac{K_w[HA^-]}{K_1[OH^-]} = \frac{K_2[HA^-]}{[H_3O^+]} + [OH^-] - [H_3O^+]$$

بالتعويض عن $[OH^-]$ بما يكافئه $K_w/[H_3O^+]$ ينتج :

$$\frac{[H_3O^+][HA^-]}{K_1} = \frac{K_2[HA^-]}{[H_3O^+]} + \frac{K_w}{[H_3O^+]} - [H_3O^+]$$

بضرب طرفي المعادلة في $[H_3O^+]$ وبأعادة الترتيب ينتج :

$$[H_3O^+]^2 \left(\frac{[HA^-]}{K_1} + 1 \right) = K_2[HA^-] + K_w$$

اخيراً

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 [HA^-] + K_1 K_w}{[HA^-] + K_1}} \quad (8-10)$$

في اغلب الاحيان من الممكن الفرض بأن

$$[HA^-] \cong F_{NaHA} \quad (9-10)$$

وتأخذ المعادلة 8-10 الشكل

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 F_{NaHA} + K_1 K_w}{F_{NaHA} + K_1}} \quad (10-10)$$

تمد المعادلة 9-10 معقولة التقريب بشرط ان يكون ثابتا الاتزان الحاويا على $[HA]$ قليلين وان لا يكون تركيز $NaHA$ الفورمالي واطعاً جداً .

غالباً ما تكون K_1 اصغر بكثير من F_{NaHA} بحيث يمكن اهمالها في المقام وهكذا نحصل على تبسيط اضافي للمعادلة 10-10 . علاوة على ذلك ، غالباً ما تكون $K_1 K_w$ اصغر بكثير من $K_1 K_2 F_{NaHA}$. هكذا وبشرط كون $(K_1 \ll F_{NaHA})$ و $(K_1 K_w \ll K_1 K_2 F_{NaHA})$ يمكن تبسيط المعادلة 10-10 الى :

(11-10)

$$[H_3O^+] \approx \sqrt{K_1 K_2}$$

لاحظ بأن للمحاليل من هذا النوع pH ثابتة ضمن مدى تراكيز مهمة .

مثال : احسب تركيز ايون الهيدرونيوم لمحلول $NaHCO_3$ -F-0,100 .

يجب التأكد أولاً من الفرضيات اللازمة للمعادلة 11-10 . ان ثابتي التفكك K_1 و K_2 بالنسبة الى H_2CO_3 هما $4,45 \times 10^{-7}$ و $4,7 \times 10^{-11}$ على التوالي . من الواضح ان K_1 اقل بكثير من F_{NaHA} ، وان $K_1 K_w$ يساوي $4,45 \times 10^{-21}$ بينما $K_1 K_2 F_{NaHA}$ هو 10^{-18} تقريباً . لذلك نستطيع استعمال المعادلة المبسطة . هكذا

$$[H_3O^+] = \sqrt{4.45 \times 10^{-7} \times 4.7 \times 10^{-11}}$$

$$[H_3O^+] = 4.6 \times 10^{-9}$$

مثال : احسب تركيز ايون الهيدرونيوم لمحلول Na_2HPO_4 -F- $10^{-3} \times 1.0$.

هنا ، ان ثابتي الاتزان الملائمين (اللذان يحويان $[HPO_4^{2-}]$) هما K_2 و K_3 بالنسبة الى H_3PO_4 وقيمتها $6,34 \times 10^{-8}$ و $4,2 \times 10^{-13}$ على التوالي . لتأكد مرة اخرى من الفرضيات اللازمة للمعادلة 11-10 ، نجد ان المقدار $6,34 \times 10^{-8}$ صغير جداً مقارنة بتركيز Na_2HPO_4 وعليه يمكن تبسيط المقام مرة اخرى . من ناحية اخرى ، فان المقدار $K_2 K_w$ ليس صغيراً جداً مقارنة بمقدار $K_2 K_3 F_{NaHPO_4}$. ان الاول هو حوالي 6×10^{-22} والاخير حوالي 3×10^{-23} . لذلك يجب استعمال المعادلة المبسطة جزئياً للمعادلة 10-10 .

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{6.34 \times 10^{-8} \times 4.2 \times 10^{-13} \times 1.0 \times 10^{-3} + 6.34 \times 10^{-22}}{1.0 \times 10^{-3}}}$$

$$= 8.1 \times 10^{-10}$$

باستعمال المعادلة 11-10 نحصل على $1,6 \times 10^{-10}$ M .

مثال : ماهو تركيز ايون الهيدرونيوم لمحلول NaH_2PO_4 -F-0,0100 .

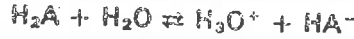
هنا يكون ثابتي الاتزان المهمان (اللذان يحويان $[H_2PO_4^-]$) هما K_1 و K_2 الى H_3PO_4 وقيمتها $7,11 \times 10^{-3}$ و $6,34 \times 10^{-8}$ على التوالي . لايمكن تبسيط مقام المعادلة 10-10 لان قيمة K_1 و K_2 ليست اصغر بكثير من $F_{NaH_2PO_4}$. انما يمكن تبسيط بسط المعادلة الى $K_1 K_2 F_{NaH_2PO_4}$. فعليه تصبح المعادلة 10-10

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{7.11 \times 10^{-3} \times 6.34 \times 10^{-9} \times 1.0 \times 10^{-2}}{0.010 + 7.11 \times 10^{-3}}}$$

$$= 1.6 \times 10^{-6}$$

محاليل الحوامض متعددة القاعدة

يتفكك الحامض ثنائي القاعدة H_2A بخطوتين ، يمكن كتابتهما على شكل



بتطبيق قانون الكتلة نحصل على ثابتي الاتزان

$$K_1 = \frac{[H_3O^+][HA^-]}{[H_2A]} \quad (12-10)$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \quad (13-10)$$

إذا كان تركيز H_2A الفورمالي معلوماً ، فتتطلب موازنة الكتلة

$$F_{H_2A} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad (14-10)$$

كما تتطلب موازنة الشحنة

$$[H_3O^+] \cong [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] \quad (15-10)$$

لاحظ بأنه فرض بان تركيز ايونات الهيدروكسيد في المحلول الحامضي مهملاً في المعادلة 15-10 .

تسمح هذه المعادلات الجبرية الاربعة المستقلة بحساب التراكيز الاربعة المتبقية $[H_2A]$ و $[HA^-]$ و $[A^{2-}]$ و $[H_3O^+]$. من الممكن اجراء تبسيط اضافي اذا كانت النسبة K_1/K_2 كبيرة . تحت هذه الظروف نستطيع اعتمادياً الفرض بأن ايونات الهيدرونيوم الناتجة من خطوة التفكك الاولى تكبح تفكك الخطوة الثانية ، الاقل مناسبة ، بحيث يمكن اهمال البروتونات من المصدر الاخير . ان هذه الفرضية مماثلة للقول بأن $[A^{2-}]$ اقل بكثير من $[H_2A]$ و $[HA]$ في المعادلتين 14-10 و 15-10 . اذا كان من الممكن اجراء هذه الفرضية ، تصبح المعادلة 14-10

$$F_{H_2A} \cong [H_2A] + [HA^-] \quad (16-10)$$

وتبسط المعادلة 10-15 الى

$$[H_3O^+] \cong [HA^-] \quad (17-10)$$

بتعويض المعادلتان 10-16 و 10-17 في المعادلة 10-12 ينتج

$$\frac{[H_3O^+]^2}{F_{H_2A} - [H_3O^+]} = K_1 \quad (18-10)$$

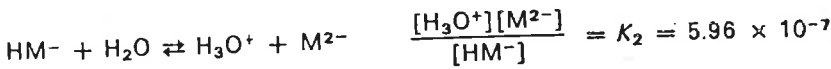
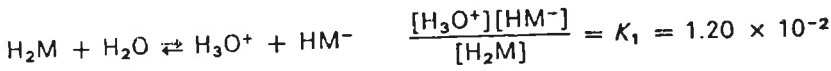
المعادلة 10-18 ماثلة للمعادلة المستعملة سابقاً لحساب تركيز ايون الهيدرونيوم للحامض الضعيف البسيط (الصفحة ٤١). كالسابق، يمكن حلها اما بطريقة الدستور او باجراء فرضية اضافية يجعل $[H_3O^+]$ صغير جداً مقارنة الى F_{H_2A} .

يمكن التأكد من صحة فرضية اهمال التفكك الثاني الى تركيز ايون الهيدرونيوم بتعويض المعادلة 10-17 في المعادلة 10-13 مما ينتج.

$$[A^{2-}] \cong K_2$$

والحصول على تركيز تقريبي بالنسبة الى $[A^{2-}]$ ومقارنته مع قيمة $[H_3O^+]$ أو قيمة $[HA^-]$. بصورة عامة ينتج من اهمال خطوة التفكك الثاني خطأ مهماً فقط عندما تكون قيمة النسبة K_1/K_2 صغيرة أو عندما يكون المحلول مخففاً جداً. اذا كانت الفرضية غير صحيحة يصبح حل المعادلات الاربعة الاولى مملاً ومتعباً.

مثال: احسب pH محلول حامض المالك Maleic acid. اذا رمزنا للحامض بـ H_2M . نستطيع ان نكتب



بأهمال تأثير التفكك الثاني وباستعمال المعادلة 10-18 نحصل على

$$\frac{[H_3O^+]^2}{0.100 - [H_3O^+]} = K_1 = 1.20 \times 10^{-2}$$

نظراً لكون ثابت التفكك الاول للحامض المالك كبيراً جداً، فيجب حل المعادلة من الدرجة الثانية للحصول على قيمة $[H_3O^+]$. اي ان

$$[H_3O^+]^2 + 1.20 \times 10^{-2}[H_3O^+] - 1.20 \times 10^{-3} = 0$$

$$[H_3O^+] = 2.92 \times 10^{-2} = [HM^-]$$

$$pH = -\log(2.92 \times 10^{-2}) = 1.54$$

للتأكد من صحة الفرضية بأن $[M^{2-}]$ اصغر بكثير من $[HM^-]$ ، يجب تعويض العلاقة
من $[H_3O^+] = [HM^-]$ في معادلة K_2 . أي ان

$$\frac{[H_3O^+][M^{2-}]}{[HM^-]} = 5.96 \times 10^{-7}$$

$$[M^{2-}] = 5.96 \times 10^{-7}$$

من الواضح ان هذا التقريب لا يؤدي الى خطأ معنوي.

مثال: احسب تركيز ايون الهيدرونيوم لمحلول H_2SO_4 $F=0.0400$.

يتفكك كلياً البروتون الأول من H_2SO_4 ولا يتفكك الثاني. بفرض اهمال تفككك

HSO_4^- نحصل على

$$[H_3O^+] = [HSO_4^-] = 0.0400$$

على اية حال، يمكن الحصول على قيمة تقريبية الى $[SO_4^{2-}]$ المستندة على هذا التقريب من استعمال معادلة K_2

$$\frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} \cong 1.20 \times 10^{-2}$$

من الواضح ان $[SO_4^{2-}]$ ليس صغيراً مقارنة الى $[HSO_4^-]$. لهذا يتطلب حلاً أكثر دقة.

من الاعتبارات النسبية يكون من الضروري ان

$$[H_3O^+] = 0.0400 + [SO_4^{2-}]$$

حيث يمثل الحدان على الطرف الايمن من المعادلة مقدار $[H_3O^+]$ الناتج من التفكك الاول والتفكك الثاني على التوالي. بأعادة ترتيب المعادلة نحصل على

$$[SO_4^{2-}] = [H_3O^+] - 0.0400$$

تتطلب اعتبارات موازنة الكتلة بأن

$$F_{H_2SO_4} = 0.0400 = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$$

بدمج المعادلتين الاخيرتين نحصل على

$$[HSO_4^-] = 0.0800 - [H_3O^+]$$

بتعويض هاتين المعادلتين لـ $[SO_4^{2-}]$ و $[HSO_4^-]$ في معادلة K_2 نحصل على

$$\frac{[H_3O^+][H_3O^+] - 0.0400}{0.0800 - [H_3O^+]} = 1.20 \times 10^{-2}$$

التي يمكن إعادة ترتيبها الى

$$[H_3O^+]^2 - 0.0280[H_3O^+] - 9.60 \times 10^{-4} = 0$$

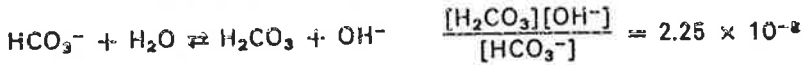
$$[H_3O^+] = 0.0480$$

محاليل القواعد متعددة الحامضية

تكون محاسبات pH لمحلول القاعدة متعددة الحامضية مماثلة لحسابات pH الحامض الضعيف .

مثال : احسب pH لمحلول Na_2CO_3 -F=0,100 .

هنا يجب الاهتمام بالثاني الاتزان



اذا كانت كمية OH^- الناتجة من التفاعل الاول كافية لكبح الاتزان الثاني ، فعليه ($[CO_3^{2-}]$)
أو $[H_2CO_3] \ll [HCO_3^-]$. هكذا

$$[HCO_3^-] = [OH^-]$$

$$[CO_3^{2-}] = F_{Na_2CO_3} - [OH^-] \cong F_{Na_2CO_3}$$

بتعويض هاتين الكميتين في معادلة ثابت الاتزان الاول ينتج

$$[OH^-]^2 = 2.13 \times 10^{-4} \times 0.100 = 2.13 \times 10^{-5}$$

$$[OH^-] = 4.62 \times 10^{-3}$$

$$pH = 14.00 - (-\log 4.62 \times 10^{-3}) = 11.66$$

للتأكد من الفرضية بأن $[H_2CO_3]$ مهمل ، نعوض $[HCO_3^-] = [OH^-]$ في معادلة ثابت الاتزان الثاني .

$$\frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]} = 2.25 \times 10^{-8}$$

من الواضح ان $[H_2CO_3]$ اصغر بكثير من تركيز كلاً فصلي الكاربونات الاخرين يوماً تسبب الفرضية $[CO_3^{2-}] \cong F_{Na_2CO_3}$ خطأ يقل عن 5% .

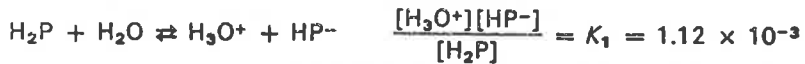
المحاليل المنظمة الحاوية على سوامض متعددة القاعدية

يمكن تحضير نظامين من المحاليل المنظمة من حامض ثنائي القاعدة وملحة. يتكون النظام الاول من الحامض الطليق H_2A والملح $NaHA$. بينما يتكون النظام الثاني من $NaHA$ وقاعدته المرادفة Na_2A . تكون pH النظام الاخير هي الاعلى لان ثابت تفكك الحامض HA^- دائماً اقل من ثابت تفكك H_2A .

من السهولة كتابة عدد كاف من المعادلات لكي تسمح بحساب دقيق لتركيز ايون الهيدرونيوم لكلا النظامين. على اية حال، يسمح اعتيادياً بأجراء فرضيات لتبسيط الحل بحيث تبقى بحالة أوزان واحدة فقط مهمة في تعيين تركيز ايون الهيدرونيوم وتحوي فصائل المذاب الرئيسية. هكذا، يعد ثابت تفكك H_2A مهماً فقط بالنسبة للمحلول المنظم المتكون من H_2A و $NaHA$ ، يهمل تفاعل HA^- الاضافي لانتاج A^{2-} . بهذا التبسيط، يتم حساب تركيز ايون الهيدرونيوم بالطريقة المذكورة في الصفحة 299 للمحلول المنظم البسيط. كالسابق، من السهولة التأكد من صحة الفرضية بحساب تركيز A^{2-} التقريبي ومقارنته مع تركيزي H_2A و HA^- .

مثال: احسب تركيز ايون الهيدرونيوم للمحلول المنظم المتكون من F-0,100 حامض الفثاليك (H_2P) و F-0,200 فثالات البوتاسيوم الهيدروجينية (KHP).

الاذتان الاساسي في هذا المحلول هو تفكك H_2P :



يفرض بأن تفكك HP^- الاضافي مهم. اي ان $[H_2P]$ أو $[HP^-] \ll [P^{2-}]$ ، فعليه وكما في الصفحة 300

$$[H_2P] \cong F_{H_2P} = 0.100$$

$$[HP^-] \cong F_{KHP} = 0.200$$

$$[H_3O^+] = \frac{1.12 \times 10^{-3} \times 0.100}{0.200} = 5.60 \times 10^{-4}$$

قيمة $[P^{2-}]$ التقريبية الناتجة من تعويض القيمتان $[H_3O^+]$ و $[HP^-]$ في معادلة K_2 تؤكد صحة فرضية اهمال خطوة ثابت التفكك الثانية.

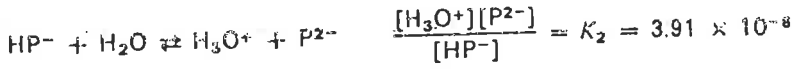
يعد تفاعل التفكك الثاني متغلباً ومهماً بالنسبة للمحلول المنظم المحض من Na_2A و $NaHA$. بصرف النظر عن التفاعل



لاستطيع ان نفرض بأن تركيز H_2A مهمل مقارنة بكل من تركيز HA^- و A^{2-} .
 ايضاً يمكن حساب تركيز ايون الهيدرونيوم من ثابت التفكك الثاني بأتباع طريقة
 المحلول المنظم البسيط. للتأكد من صحة الفرضية نقارن قيمة تركيز H_2A التقريبية
 مع تركيز كل من HA^- و A^{2-} .

مثال: احسب تركيز ايون الهيدرونيوم للمحلول المنظم المتكون من 0.0500 مولات البوتاسيوم
 الهيدروجينية و 0.150 مولات البوتاسيوم.

عنا الاتزان الاساسي هو تفكك HP^-



شروط ان يكون تركيز H_2A مهملاً في هذا المحلول. فعليه

$$[HP^-] \cong F_{K_1P} = 0.0500$$

$$[P^{2-}] \cong F_{K_2P} = 0.150$$

$$[H_3O^+] = \frac{3.91 \times 10^{-6} \times 0.0500}{0.150} = 1.30 \times 10^{-6}$$

للتأكد من صحة الفرضية الاولى، نحسب قيمة $[H_2P]$ التقريبية بتعويض القيمتان العاديتان الى
 K_1 و $[HP^-]$ في معادلة K_1

$$\frac{(1.30 \times 10^{-6})(0.0500)}{[H_2P]} = 1.12 \times 10^{-3}$$

$$[H_2P] \cong 6 \times 10^{-6}$$

تؤكد هذه النتيجة صحة الفرضية القائلة بأن $[H_2P]$ اصغر بكثير من $[HP^-]$ و
 $[P^{2-}]$ ، اي انه يمكن اعمال تفاعل تفكك HP^- القاعدي.

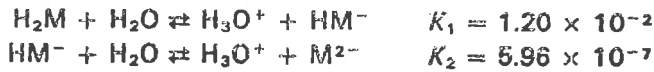
في جميع الحالات عدا ماندر، تؤدي الفرضية بأن الاتزان الاساسي
 المفرد، كما هو موضح في هذه الامثلة، الى قيمة pH تقريبية مقبولة لمزائج المحاليل
 المنظمة المشتقة من الحوامض متعددة القاعدية. على اية حال، يحدث خطأ ملموس
 عندما يكون تركيز الحامض او الملح قليلاً جداً او عندما يكون ثابتا الاتزان متقاربين
 عددياً. فعليه يتطلب حسابات مضنية اكثر دقة.

اشتقاق منحنيات المعايرة للحوامض متعددة القاعدية

تعد اعتيادياً منحنيات المعايرة لمحاليل الحوامض متعددة القاعدية أكثر تعقيداً من المنحنيات التي تمت دراستها لحد الآن. يلاحظ عدة نقاط انقلاب عندما تختلف قوة مكونات الحامض اختلافاً ملحوظاً، ويحتمل وجود أكثر من نقطة تكافؤ واحدة مفيدة إذا حدث تغير pH فجأة بما فيه الكفاية في مناطق نقاط الانقلاب هذه.

تسمح طريقة التقريب المذكورة انفاً باشتقاق، بدقة معقولة، منحنيات المعايرة النظرية للحوامض متعددة القاعدية، بشرط ان تكون النسبة K_1/K_2 اكبر من 10^3 تقريباً. اذا كانت النسبة اقل من هذا الرقم، يصبح الخطأ وخاصة في منطقة نقطة التكافؤ الأولى مخطوياً ويتطلب علاقات ايزان أكثر دقة.

في المثال التالي سوف نشق نقاط منحنى معايرة حامض المالك، الحامض العضوي الثنائي القاعدة ذو الصيغة الوضعية $H_2C_4H_2O_4$. باستعمال H_2M كرمز للحامض الطليق يكون ثابتي الاتزان



بما ان النسبة K_1/K_2 كبيرة، 2×10^4 ، يكون من الملائم اجمال خطوة التفكك الثانية عند اشتقاق نقاط الجزء الاول من المنحني. أي اننا نفرض أن $([H_2M])$ أو $([HM^-]) \ll ([M^{2-}])$

في المنطقة. نستطيع ان نبين بأن هذه الفرضية ومحدود بضع اعشار المليمتر من نقطة التكافؤ الأولى لا تؤدي الى خطأ مهم. بعد نقطة التكافؤ الأولى بقليل، يصبح الاتزان الثاني متغلباً كفاية بحيث ان تفاعل HM القاعدي



لا يؤثر معنوياً على قيمة pH. هنا نفرض بأن $([M^{2-}])$ و $([HM^-]) \ll ([H_2M])$

مثال: اشتق منحنى معايرة 25,00 مل F-0,1000 حامض المالك مع NaOH-F-0,1000.

pH الأولية . طريقة الحساب هذه مبنية في المثال على الصفحة 335 ، قيمة pH

تساوي 1,54 .

pH بعد اضافة 5,00 مل من القاعدة . بعد اضافة القاعدة يتكون محلول منظم من الحامض الضعيف H_2M وقاعدته المرادفة HM^- . يمكن معاملة المحلول على شكل نظام محلول منظم بسيط للحمض الذي يصبح عنده تفكك HM^- منتجاً M^{2-} مهلاً .

$$F_{H_2M} \cong \frac{25.00 \times 0.1000 - 5.00 \times 0.1000}{30.00} = 6.67 \times 10^{-2}$$

$$F_{HM^-} \cong \frac{5.00 \times 0.1000}{30.00} = 1.67 \times 10^{-2}$$

باستعمال المعادلتين 9-9 و 10-9 (الصفحة) .

$$[H_2M] \cong 6.67 \times 10^{-2}$$

$$[HM^-] \cong 1.67 \times 10^{-2}$$

بتمويض هاتين القيمتين في معادلة ثابت الاتزان ، نحصل على قيمة $[H_3O^+]$ التقريبية المساوية الى $4,8 \times 10^{-2}$ مول / لتر . على اية حال ، من الواضح بأن الفرضية (F_{HM^-} أو $F_{H_2M} \ll [H_3O^+]$) غير صحيحة . لذلك يجب استعمال المعادلتين 7-9 و 8-9

(الصفحة 299) .

$$[HM^-] = 1.67 \times 10^{-2} + [H_3O^+] - [OH^-]$$

$$[H_2M] = 6.67 \times 10^{-2} - [H_3O^+] + [OH^-]$$

لكون المحلول حامضياً يصبح بالتأكيد التقريب بأن $[OH^-]$ قليل جداً . بتمويض هاتين المعادلتين في معادلة ثابت الاتزان نحصل على

$$\frac{[H_3O^+](1.67 \times 10^{-2} + [H_3O^+])}{6.67 \times 10^{-2} - [H_3O^+]} = 1.20 \times 10^{-2} = K_1$$

$$[H_3O^+]^2 + 2.87 \times 10^{-2}[H_3O^+] - 8.00 \times 10^{-4} = 0$$

$$[H_3O^+] = 1.74 \times 10^{-2}$$

$$pH = 1.76$$

يمكن حساب النقاط الأخرى في منطقة المحلول المنظم الأولى بنفس الطريقة .

نقطة التكافؤ الأولى . في نقطة التكافؤ الأولى

$$[HM^-] \cong \frac{2.500}{50.00} = 5.00 \times 10^{-2}$$

من الواضح ان تبسيط البسط في المعادلة 10-10 صحيح. ومن الناحية الاخرى، فإن تركيز HM^- مقارب نسبياً لقيمة K_1

$$[H_3O^+] \cong \sqrt{\frac{K_1 K_2 F_{HM^-}}{K_1 + F_{HM^-}}} = \sqrt{\frac{(1.20 \times 10^{-2})(5.96 \times 10^{-7})(5.00 \times 10^{-2})}{(5.00 \times 10^{-2} + 1.20 \times 10^{-2})}}$$

$$= 7.60 \times 10^{-5}$$

$$pH = 4.12$$

منطقة المحلول المنظم الثانية. ينتج من الاضافات الاخرى من القاعدة للمحلول محلولاً منظماً جديداً يتكون من HM^- و M^{2-} . عند اضافة كمية كافية من القاعدة بحيث يصبح تفاعل HM^- مع الماء الذي ينتج OH^- مهملاً (يضع اعشار الميلىتر)، نحصل بسهولة على قيمة pH المرغوب من K_2 . على سبيل المثال، بعد اضافة 25.50 مل $NaOH$

$$F_{Na_2M} \cong \frac{(25.50 - 25.00)0.1000}{50.50} = \frac{0.050}{50.50}$$

ويصبح تركيز $NaHM$ الفورمالي مساوياً الى

$$F_{NaHM} \cong \frac{(25.00 \times 0.1000) - (25.50 - 25.00)0.1000}{50.50}$$

$$= \frac{2.45}{50.50}$$

$$\frac{[H_3O^+](0.050/50.50)}{(2.45/50.50)} = 5.96 \times 10^{-7}$$

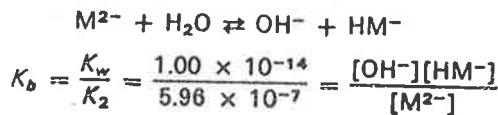
هكذا

$$[H_3O^+] = 2.92 \times 10^{-5}$$

فعلية تكون الفرضية بأن $[H_3O^+]$ قليل بالنسبة الى التركيزين الفورماليين صحيحة، و

$$pH = 4.54$$

نقطة التكافؤ الثانية. بعد اضافة 50.0 مل من القاعدة يصبح تركيز Na_2M في المحلول 0.0333 F. يصبح تفاعل القاعدة M^{2-} مع الماء هو الاتزان المتغلب في النظام الذي يجب ان يستعمل في الحسابات. هكذا.



$$[\text{OH}^-] \cong [\text{HM}^-]$$

$$[\text{M}^{2-}] = 0.0333 \quad \text{--} \quad [\text{OH}^-] \cong 0.0333$$

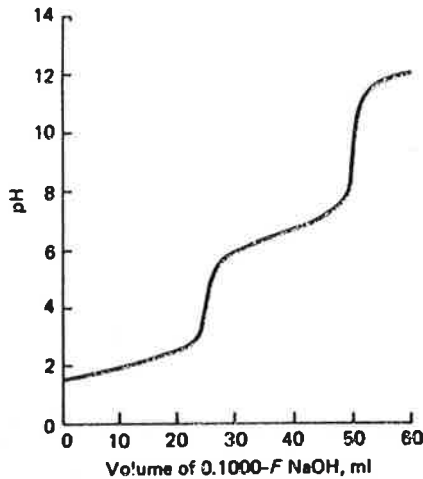
$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{0.0333} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{5.96 \times 10^{-7}}$$

$$[\text{OH}^-] = 2.36 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 14.00 \quad \text{--} \quad (-\log 2.36 \times 10^{-5}) = 9.37$$

pH بعد نقطة التكافؤ الثانية. تسبب الإضافات الأخرى من هيدروكسيد الصوديوم كبح تفكك M^{2-} القاعدي وتحسب pH من تركيز NaOH المضاف الفائض عن الكمية المطلوبة لتعادل H_2M التام.

يوضح الشكل 2-10 معايرة F-0,1000 حامض المالك مع NaOH-F-0,100. تم اشتقاق هذا المنحني بالحسابات الموضحة في المثال السابق. يوجد نقطتا نهاية واضحتان. مبدئياً ومن خلال اختيار الدليل المناسب نستطيع معايرة اما الهيدروجين الحامضي الأول او كلا الهيدروجينين الحامضيين في حامض المالك. على اية حال من الواضح بأن استعمال نقطة النهاية الثانية افضل لكون التغير في pH اكثر وضوحاً.

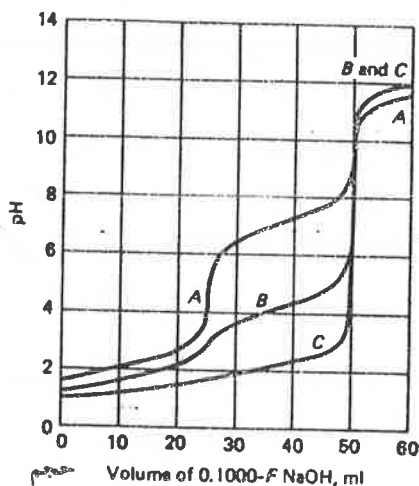


الشكل 2-10 منحني معايرة 25,00 مل F-0,1000 حامض المالك H_2M .

يوضح الشكل 3-10 منحنيات معايرة ثلاثة حوامض أخرى ثنائية القاعدة وتبين هذه المنحنيات بأن نقطة النهاية الواضحة جداً التي تعود لنقطة التكافؤ

الأولى تلاحظ فقط عندما تكون درجة تفكك الحامضين مختلفة كفاية .

ان نسبة K_1 الى K_2 لحامض الأوكزاليك هي 1000 تقريباً (منحنى B) . تمثل نقطة انقلاب منحنى هذه المعايرة نقطة التكافؤ . على اية حال ، يكون مقدار تغير pH صغيراً جداً بحيث لايسمح بتعيين نقطة التكافؤ هذه بواسطة الدليل . لهذا يمكن فقط استعمال نقطة التكافؤ الثانية للتحليل المضبوط .



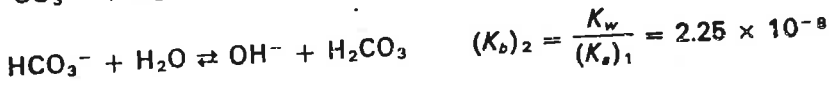
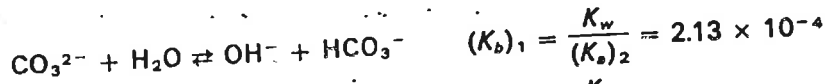
الشكل 3-10 منحنيات معايرة الحوامض ثنائية القاعدية . استعمال NaOH-F-0,1000 في معايرة 25,00 مل H_3PO_4 -F-0,1000 (منحنى A) ، حامض الأوكزاليك (منحنى B) ، و H_2SO_4 -F-0,1000 (منحنى C)

يوضح المنحنى A منحنى معايرة نظرية لحامض الفوسفوريك الثلاثي القاعدية . هنا نسبة K_1 الى K_2 هي 10^5 تقريباً . هذا الرقم أكبر 100 مرة من رقم حامض الأوكزاليك . يلاحظ هنا نقطتا نهاية واضحتين جداً وتصلح كل منها لأغراض التحليل . عند استعمال دليل ذي مدى تحول حامضي ، يستهلك مكافئ واحد من القاعدة لكل مول من الحامض . اما عند استعمال دليل يظهر تغيراً في اللون في المنطقة القاعدية ، فيستهلك مكافئان من القاعدة . يكون تفكك الهيدروجين الثالث لحامض الفوسفوريك قليلاً جداً $K_3 = 4,2 \times 10^{-13}$ بحيث لاينتج نقطة نهاية ذات قيمة عملية . على اية حال يمكن ملاحظة تأثير المحلول المنظم للتفكك الثالث مما يسبب في كون pH المنحنى A اوطيء من pH المنحنين الآخرين في المنطقة التي تلي نقطة التكافؤ الثانية .

بصورة عامة، تنتج معايرة الحوامض متعددة القاعدية او القواعد متعددة الحمضية نقاط نهاية مستقلة ذات فائدة عملية فقط عندما تكون نسبة ثابتي الاتزان مساوية الى 10⁴ على الاقل. عندما تكون النسبة اقل بكثير من هذا الرقم، يكون تغير pH في نقطة التكافؤ الاولى صغيراً جداً بحيث يصعب اكتشافه بالضبط — وتصبح نقطة النهاية الثانية مقبولة فقط.

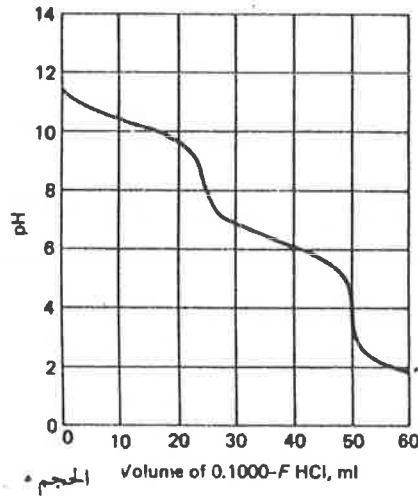
منحنيات معايرة القواعد متعددة الحمضية

لا يتضمن اشتقاق منحنى معايرة القاعدة متعددة الحمضية على اسس جديدة. لغرض التوضيح، تصور معايرة محلول كاربونات الصوديوم مع حامض الهيدروكلوريك القياسي. ان ثابتي الاتزان المهمين هما



يتحكم تفاعل ايون الكاربونات مع الماء بقيمة pH الاولى للمحلول، تستعمل الطريقة المذكورة في الصفحة 337 لحساب pH. مع اول اضافة من الحامض، يتكون محلول منظم من الكاربونات والكاربونات الهيدروجينية وبحسب تركيز ايون الهيدروكسيد من $(K_b)_1$ [او تركيز ايون الهيدرونيوم من $(K_a)_2$]. تعد كاربونات الصوديوم الهيدروجينية الفصيل المذاب الرئيسي في نقطة التكافؤ الاولى وبحسب تركيز ايون الهيدرونيوم لهذا المحلول من المعادلة 10-11. بالاضافات الاخرى من الحامض، يتكون محلول منظم اخر، من الكاربونات الهيدروجينية وحامض الكاربونيك، ويتحكم بقيمة pH. يتم الحصول على تركيز ايون الهيدروكسيد من $(K_b)_2$ [او تركيز ايون الهيدرونيوم من $(K_a)_1$]. في نقطة التكافؤ الثانية، يتكون المحلول من حامض الكاربونيك وكلوريد الصوديوم. يحسب تركيز ايون الهيدرونيوم بالطريقة الاعتيادية للحامض الضعيف البسيط من $(K_a)_1$. اخيراً بعد اضافة فائض من حامض الهيدروكلوريك الذي يكبح تفكك الحامض الضعيف بحيث ان تركيز ايون الهيدرونيوم يصبح اساساً مساوياً الى التركيز الفورمالي للحامض القوي.

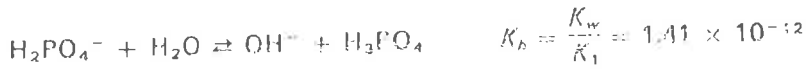
يوضح الشكل 4-10 منحنى معايرة محلول كربونات الصوديوم. يلاحظ نقطتا نهاية وان الثانية اوضح من الأولى. يظهر بأنه من الممكن تحليل مزائج كربونات الصوديوم وكربونات الصوديوم الهيدروجينية بطرق التعادل. هكذا، فإن المعايرة لحد نقطة النهاية للدليل الفينولفثالين تعطي عدد اوزان مليصيغة الكربونات الموجودة بينما تتطلب المعايرة لحد تغير لون دليل البروموكريسول الاخضر كمية من الحامض تساوي ضعف عدد اوزان مليصيغة الكربونات زائداً عدد اوزان مليصيغة البيكربونات في النموذج.



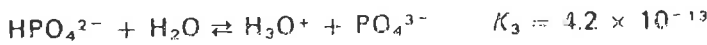
الشكل 4-10 منحنى معايرة 25,00 مل $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-F-0,100}$ مع HCl-F-0,1000

منحنيات معايرة الفصائل الامفوتيرية

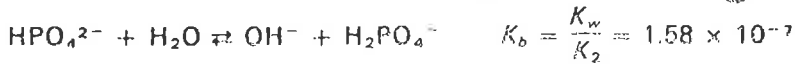
لقد سبق وان لاحظنا في الصفحة 331 بأن المادة الامفوتيرية تتصرف كحامض ضعيف وكقاعدة ضعيفة عند اذابتها في مذيب مناسب. عند التغلب الكافي اما للخواص الحامضية او للخواص القاعدية، تصبح معايرة الفصيل مع القاعدة القوية او الحامض القوي ملائمة. على سبيل المثال، توجد حالتا الاتزان الاتيين في محلول فوسفات الصوديوم ثنائية الهيدروجين.



نلاحظ بأن مقدار K_b صغير جداً بحيث لا يسمح بمعايرة H_2PO_4^- مع الحامض. من ناحية أخرى، نلاحظ أن مقدار K_2 كبير للدرجة بحيث يجعل معايرة الأيون مع محلول القاعدة القياسي ناجحة. يكون الوضع مختلفاً تماماً في المحاليل الحاوية على فوسفات ثنائية الصوديوم الهيدروجينية، هنا

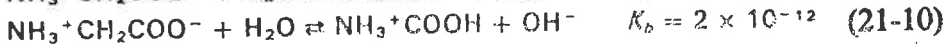
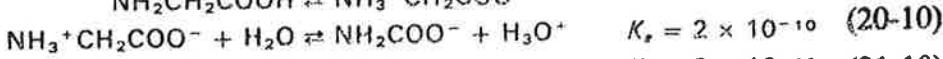


تصبح المعايرة مع قاعدة غيز مقبولة. من ناحية أخرى

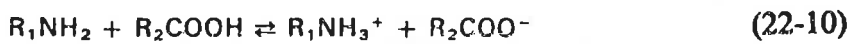


يمكن معايرة HPO_4^{2-} مع محلول حامض الهيدروكلوريك القياسي.

الحوامض الأمينية البسيطة تمثل صنفاً مهماً من المركبات الأمفوتيرية وتدين بمجموعها الحامضية — القاعدية لمجموعتي الحامض الضعيف والقاعدة الضعيفة. توجد ثلاث حالات اتزان مهمة في المحلول المائي للحامض اميني نموذجي وهي:



التفاعل الأول يكون نوع من تفاعل الحامض — القاعدة الداخلي وهو مماثل للتفاعل الملاحظ بين حامض الكاربوكزليك والأمين أي أن



للأمين الاليفاتي النموذجي ثابت تأين قاعدي مساوٍ إلى 10^{-4} إلى 10^{-5} (لاحظ الملحق 5). لعدة حموض كاربوكزيلية نفس القيم تقريباً لثوابت التفكك الحامضية. النتيجة هي توجه غالبية كلا التفاعلين 19-10 و 22-10 نحو اليمين مما يؤدي إلى تغلب فصائل المواد الناتجة في المحلول.

يحمل فصيل الحامض الاميني المذكور في المعادلة 10-19 كلتا الشحنتين الموجبة والسالبة ويسمى ايون هجين Zwitterion. كما هو مبين في المعادلة 10-20 و 10-21 تكون حامضية ايون الكلايسين الهجين اكثر بقليل من قاعدته. هكذا، يكون المحلول المائي للكلايسين قليل الحامضية.

لايميل ايون الحامض الهجيني الذي يحوي الشحنتين الموجبة والسالبة، للهجرة في المجال الكهربائي. من ناحية اخرى، يهاجر فصيل الكاتيون الذي يحمل الشحنة الموجبة نحو القطب السالب، بينما يهاجر فصيل الايون الذي يحمل الشحنة السالبة نحو القطب الموجب. لاتحدث هجرة نهائياً للحامض الاميني في المجال الكهربائي في pH المذيب التي يتساوى عندها تركيز فصيل الكاتيون مع تركيز فصيل الايون. تسمى pH التي لاتحدث عندها الهجرة نهائياً بنقطة تساوي الكهربائية isoelectric وتعد ثابتاً فيزيائياً مهماً لتمييز الحوامض الامينية. يمكن ببساطة ايجاد العلاقة بين نقطة تساوي الكهربائية وثوابت تأين الفصائل. هكذا، بالنسبة الى

$$\frac{[H_3O^+][NH_2COO^-]}{[NH_3^+CH_2COO^-]} = K_a$$

$$\frac{[OH^-][NH_3^+COOH]}{[NH_3^+CH_2COO^-]} = K_b$$

الكلايسين :

في نقطة تساوي الكهربائية

$$[NH_2CH_2COO^-] = [NH_3^+CH_2COOH]$$

بتقسيم K_a على K_b نحصل على

$$\frac{[H_3O^+][NH_2CH_2COO^-]}{[OH^-][NH_3^+CH_2COOH]} = \frac{[H_3O^+]}{[OH^-]} = \frac{K_a}{K_b}$$

بتعويض $[OH^-]$ بدلاً من $K_w/[H_3O^+]$ واعادة الترتيب. ينتج

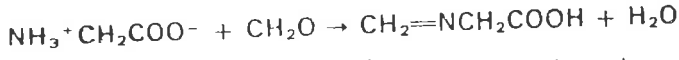
$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_a K_w}{K_b}}$$

تحدث نقطة تساوي الكهربائية للكلايسين عندما تكون $pH = 6,00$.

$$[H_3O^+] = \left[\frac{2 \times 10^{-10}}{2 \times 10^{-12}} \times 1 \times 10^{-14} \right]^{1/2} = 1 \times 10^{-6}$$

بصورة عامة تكون قيم K_a و K_b للحوامض الامينية البسيطة قليلة جداً بحيث يستحيل تعيينها من معايرة التعادل المباشرة. على اية حال، يضاف الفورمالديهايد

للتخلص من المجموعة القاعدية بينما يبقى حامض الكاربوكزليك قابلاً للمعايرة مع القاعدة القياسية. على سبيل المثال، بالنسبة للكلايسين.



يكون منحنى معايرة المادة الناتجة مماثلاً لمنحنى معايرة حامض الكاربوكزليك النموذجي.

مكونات الحامض متعدد القاعدية بدلالة pH

لكي نفهم بوضوح تغير المكونات التي تحدث اثناء معايرة الحامض متعدد القاعدية، يكون من المفيد رسم منحنى للكميات النسبية من الحامض الطليق وكذلك انيوناته مقابل pH المحلول. لهذا الغرض سوف نعرف مايسمى بقيمة α لكل من الفصائل الحاوية على الانيونات. تعد قيمة α جزءاً من التركيز الكلي للحامض الضعيف، وتمثل بفصيل معين. بالعودة مرة اخرى لنظام حامض المالك، واذا عرفنا C_T كمجموع تراكيز الفصائل الحاوية على الماليات maleate فتتطلب موازنة الكتلة مالي:

$$C_T = [\text{H}_2\text{M}] + [\text{HM}^-] + [\text{M}^{2-}]$$

بالتعريف

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{M}]}{C_T}$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HM}^-]}{C_T}$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{M}^{2-}]}{C_T}$$

يجب ان يساوي مجموع قيم α للنظام واحداً. اي ان

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$$

يمكن بسهولة التعبير عن α_0 ، و α_1 ، و α_2 بدلالة $[\text{H}_3\text{O}^+]$ و K_1 و K_2 . من اعادة ترتيب معادلتى ثابتي التفكك، نحصل على

$$[HM^-] = \frac{K_1[H_2M]}{[H_3O^+]}$$

$$[M^{2-}] = \frac{K_1K_2[H_2M]}{[H_3O^+]^2}$$

بتعويض هاتين الكميتين في معادلة موازنة الكتلة ينتج

$$C_T = [H_2M] + \frac{K_1[H_2M]}{[H_3O^+]} + \frac{K_1K_2[H_2M]}{[H_3O^+]^2}$$

التي يمكن تحويلها الى

$$[H_2M] = \frac{C_T[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_1[H_3O^+] + K_1K_2}$$

بتعويض قيمة $[H_2M]$ هذه في معادلة تعريف α_0 ينتج

$$\alpha_0 = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_1[H_3O^+] + K_1K_2} \quad (23-10)$$

بنفس الطريقة نحصل على

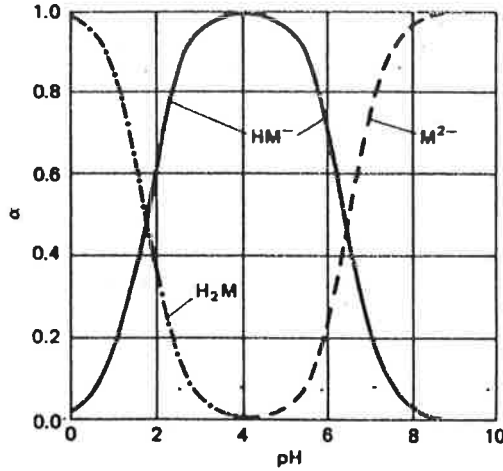
$$\alpha_1 = \frac{K_1[H_3O^+]}{[H_3O^+]^2 + K_1[H_3O^+] + K_1K_2} \quad (24-10)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1K_2}{[H_3O^+]^2 + K_1[H_3O^+] + K_1K_2} \quad (25-10)$$

لاحظ بأن المقام نفسه في جميع المعادلات، فعليه يكون حساب قيم α لاية pH مطلوبة بسيط نسبياً. هذا اضافة الى ان هذه المعادلات تبين بأن الكمية الجزئية للفصائل في اية pH لاتعتمد على التركيز الكلي C_T .

تبين المنحنيات الثلاثة المرسومة في الشكل 5-10 تبين قيم α لكل فصيل يحوي المايلات بدلالة pH. من مقارنة هذه المنحنيات الثلاث مع منحني معايرة حامض المالك (الشكل 2-10) نحصل على صورة واضحة لجميع تغيرات التراكيز التي تحدث اثناء المعايرة. على سبيل المثال، يتضح من الشكل 2-10 بأن قيمة pH المحلول هي 1,5 قبل اضافة اية كمية من القاعدة، بينما يتضح من الشكل 5-10 بأنه في قيمة pH هذه، تكون قيمة α_0 الى H_2M هي 0,7 تقريباً وان قيمة α_1 الى HM^- هي 0,3 تقريباً، وقيمة α_2 صفرأ لجميع الاغراض العملية. هكذا، يتواجد 70% تقريباً من حامض المالك بشكل غير متفكك و 30% على شكل HM^- . بعد اضافة القاعدة، ترتفع قيمة pH وكذلك ترتفع قيمة الجزء HM^- . في نقطة

التكافؤ الأولى ($\text{pH} = 4.12$)، أساساً تكون جميع المائيات موجودة على شكل HM^- ($\alpha_1 \rightarrow 1$). بعد نقطة التكافؤ الأولى تقل قيمة HM^- بينما تزداد قيمة M^{2-} . في نقطة التكافؤ الثانية ($\text{pH} = 9.37$) تتواجد جميع المائيات على شكل M^{2-} .



الشكل 5-10 مكونات محاليل H_2M بدلالة pH

المسائل

1 - احسب pH محلول $\text{F} = 0,0600$ بالنسبة الى .

- (أ) كبريتيد الهيدروجين .
- (ب) حامض الكبريتيك .
- (ج) كبريتيد الصوديوم .
- (د) ايثيلين امين .

2 - احسب pH محلول $\text{F} = 0,0600$ بالنسبة الى

- (أ) حامض الفوسفوريك .
- (ب) حامض الاوكزاليك .
- (ج) كبريتيد الصوديوم .

(د) فوسفات ثلاثية الصوديوم .

* 3 — احسب pH محلول F-0,0400 بالنسبة الى

- (أ) كبريتيد الصوديوم الهيدروجيني .
- (ب) اوكزالات الصوديوم الهيدروجينية .
- (ج) كبريتات الصوديوم الهيدروجيني .
- (د) هيدروكلوريد اثيلين امين $(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl})$.

4 — احسب pH محلول F-0,0400 بالنسبة الى

- (أ) فيومارات الصوديوم الهيدروجينية .
- (ب) كبريتات الصوديوم الهيدروجينية .
- (ج) زرنبيخات ثنائية الصوديوم الهيدروجينية .
- (د) زرنبيخات الصوديوم ثنائية الهيدروجين .

* 5 — احسب pH المحلول المتكون من

- (أ) HCl-F-0,0100 و F-0,0200 حامض البكريك *picric acid* .
- (ب) HCl-F-0,0100 و F-0,0200 حامض البنزويك .
- (ج) NaOH-F-0,0100 و $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-F-0,0100}$.
- (د) NaOH-F-0,0100 و $\text{NH}_3\text{-F-0,100}$.

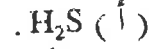
6 — احسب pH المحلول المتكون من

- (أ) $\text{HClO}_4\text{-F-0,0100}$ و F-0,0300 حامض احادي كلور الخليك .
- (ب) HCl-F-0,0100 و $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-F-0,0150}$.
- (ج) NaOH-F-0,0100 و $\text{Na}_2\text{S-F-0,0300}$.
- (د) NaOH-F-0,0100 و F-0,0300 -خلات الصوديوم .

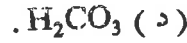
* 7 — شخص زوج الحامض — القاعدة المرادف الرئيسي، واحسب النسبة بينهما في المحلول المنظم ذو pH مقدارها 6,00 للفصائل المشتقة من

- (أ) H_3AsO_4 .
- (ب) حامض الستريك .
- (ج) حامض المالونيك .
- (د) حامض التارتريك .

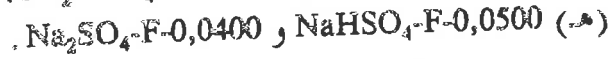
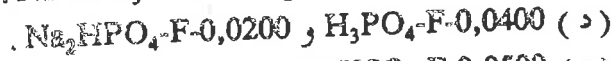
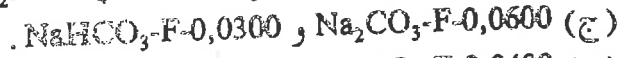
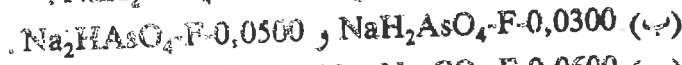
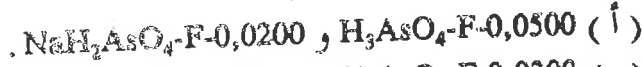
8 - شذخص زوج الحامض - القاعدة المرادف الرئيسي، واحسب النسبة بينهما في المحلول المنظم ذو pH مقدارها 9,00 للفضائل المشتقة من



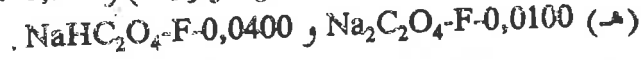
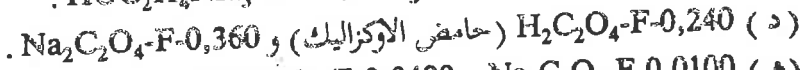
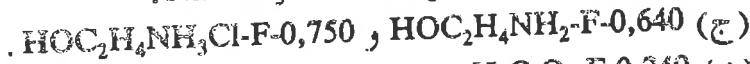
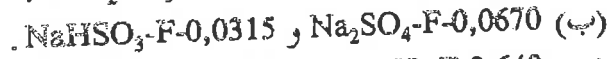
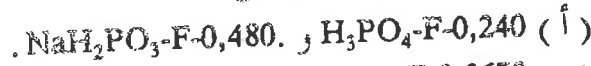
(ب) ثنائي هيدروكازريد اثيلين امين .



9 * - احسب pH المحلول المتكون من



10 - احسب pH المحلول المتكون من



11 * - احسب pH المحلول المنظم المتكون من مزج 50,0 مل



12 - احسب pH المحلول المنظم المتكون من اضافة 100 مل F-0,150 فئات

البوتاسيوم الهيدروجينية الى



- 13 * -- صفى تحضير 1.00 لتر من المحلول المنظم ذو $\text{pH} = 9,60$ من $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-F-0,300}$ و HCl-F-0,200 .
- 14 -- صفى تحضير 1,00 لتر من المحلول المنظم ذو $\text{pH} = 7,00$ من NaOH-F-0,160 و $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-F-0,200}$.
- 15 -- صفى تحضير 1,00 لتر من المحلول المنظم ذو $\text{pH} = 6,00$ من HCl-F-0,400 و $\text{Na}_3\text{AsO}_4\text{-F-0,05}$.
- 16 * -- ماهو عدد غرامات $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ الواجب اضافتها الى 400 مل من $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-F-0,200}$ لتعطي محلول منظمًا ذو $\text{pH} = 7.30$ ؟
- 17 -- ماهو عدد غرامات فثالات ثنائية البوتاسيوم الواجب اضافتها الى 750 مل من F-0,0500 حامض الفثاليك لتعطي محلولاً منظمًا ذو $\text{pH} = 5.75$ ؟
- 18 -- اشتق منحني معايرة 50,00 مل F-0,1000 محلول المركب A مع F-0,2000 محلول المركب B. لكل معايرة احسب pH بعد الاضافات التالية من المركب B : 0,00 ، 12,50 ، 20,00 ، 24,00 ، 25,00 ، 26,00 ، 37,50 ، 45,00 ، 49,00 ، 50,00 ، 57,00 ، و 60,00 .

A	B	
Na_2CO_3	HCl	(أ)*
اثيلين امين	HCl	(ب)
H_2SO_4	NaOH	(ج)*
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	NaOH	(د)

- 19 -- في قيم pH 2,00، 4,00، 6,00، 8,00، 10,00، 12,00 احسب لكل فصيل في المحلول المائي من

- (أ) حامض الفثاليك .
 (ب) حامض الفوسفوريك .
 (ج) حامض الستريك .
 (د) حامض الزرنيخيك .

الفصل

11

تطبيقات

معايير التعادل

تتضمن الطرق الحجمية المستندة على التعادل معايرة ايونات الهيدرونيوم او ايونات الهيدروكسيد الناتجة مباشرة او غير مباشرة من النموذج. تستخدم طرق التعادل بكثرة في التحليل الكيميائي. يحتفل الماء كمذيب مناسب في معظم التطبيقات. على اية حال، يجب التحقق من تعيين الخاصية الحامضية او الخاصية القاعدية للمذاب حسب طبيعة المذيب المذاب فيه ويحتمل ان يكون ابدال الماء ببعض المذيبات الاخرى كافياً لانتاج المعايرة التي لا يمكن انجازها بنجاح في الوسط المائي. تجد في الفصل 12 شرحاً للمعايير في الأوساط اللامائية.

كواشف تفاعلات التعادل

لقد سبق وان لاحظنا في الفصل 9 بان معظم تغيرات PH الواضحة تحدث في معايرة الحوامض القوية او القواعد القوية. لهذا السبب تحضر المحاليل القياسية لمعايرات التعادل من مثل هذه الحوامض او القواعد.

تحضير محاليل الحوامض القياسية

يعد حامض الهيدروكلوريك اكثر الحوامض القياسية استعمالاً في التحليل الحجمي. تكون محاليله المخففة مستقرة لفترة غير محدودة، ويمكن استعمالها بوجود معظم الكاتيونات دون حدوث تفاعلات الترسيب المعقدة. من المعروف بان محاليل 0,1 N- يمكن غليانها لمدة ساعة تقريباً دون فقدان الحامض شرط التعويض المستمر للساء المفقود نتيجة التبخر. كما يمكن غليان محاليل N-0,5 لمدة عشرة دقائق على الأقل دون فقدان ملموس.

تكون ايضاً محاليل حامض البيروكلوريك وحامض الكبريتيك مستقرة ويمكن استعمالها ككواشف قياسية في المعايرات، بينما يسبب وجود ايون الكلوريد مصاعب الترسيب. قلما تستعمل محاليل حامض النتريك القياسية بسبب خصائصها التأكسدية.

يحضر اعتيادياً محلول الحامض القياسي بتخفيف حجم معين من الكاشف المركز ومعايرته مقابل المعيار الاولي من القاعدة. في بعض الاحيان يتم تعيين مكونات الحامض المركز من خلال القياسات الدقيقة للكثافة ومن ثم تخفيف كمية موزونة منه الى الحجم المضبوط (جداول علاقة كثافة الكواشف بمكوناتها موجودة في معظم مصادر الكيمياء او الهندسة الكيميائية). يمكن ايضاً تحضير محلول خزين من حامض الهيدروكلوريك بتركيز معلوم بالضبط من تقطير الكاشف المركز. تحت ظروف معينة يكون للربع المتقطر الاخير مكونات معلومة وثابتة، وتعتمد محتوياته من الحامض على الضغط الجوي فقط. للضغط P الواقع بين 670 و 780 ملم زئبق يكون وزن المتقطر في الهواء الذي يحوي مكافئاً واحداً من الحامض بالضبط هو

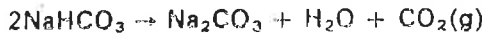
$$g \text{ constant boiling HCl} = 164.673 + 0.02039P \quad (1-11)$$

يمكن تحضير المحاليل القياسية بالتقنين وزن الحامض المحسوب الى الحجم المعلوم بالضغط .

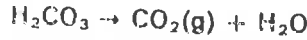
معايرة الحوامض

يمكن معايرة المحاليل المخففة لحامض الهيدروكلوريك او الحامض الكبريتيك بالطريقة الوزنية وذلك بوزن كلوريد الفضة او كبريتات الباريوم الناتجة من حجم معلوم من الكاشف. بالطبع تفرض هذه الطريقة وجود علاقة نسبية بين الايون وايون الهيدرونيوم. الطريقة الاكثر شيوعاً هي معايرة الحوامض مقابل المعيار الاولي من القاعدة.

كاربونات الصوديوم. غالباً ما تستعمل كاربونات الصوديوم كمحلول قياسي للمحاليل الحامض. تتوفر كاربونات الصوديوم تجارياً بدرجة نقاوة المعيار الاولي. يمكن تحضيرها ايضاً بتسخين كاربونات الصوديوم الهيدروجينية النقية بدرجة 270-300 مئوية لمدة ساعة واحدة:



كما هو واضح من الشكل 10-4 بانه توجد نقطتا نهاية في معايرة كاربونات الصوديوم. تعود الاولي الى تحول الكاربونات الى الكاربونات الهيدروجينية وتحدث عند $\text{pH} = 8,4$ تقريباً، بينما تتضمن الثانية تكون حامض الكاربونيك وتحدث عند $\text{pH} = 4,0$ تقريباً. تستعمل نقطة النهاية الثانية دائماً في المعايرة لان التغير في pH عندها يكون كبيراً. يمكن جعل مقدار تغير نقطة النهاية هذه اكثر وضوحاً بغلي المحلول لفترة وجيزة لتفكيك ناتج التفاعل، حامض الكاربونيك. ثم تعير عينة لحد ظهور اواثل لون الدليل الحامضي (مثل البروسوكريسول الازرق او الميثيل البرتقالي). في هذه النقطة يحوي المحلول كمية كبيرة من حامض الكاربونيك وكمية قليلة من الكاربونات الهيدروجينية غير المتفاعلة. يعطلم الغليان الفعال هنا المحلول المنظم وذلك بالتخلص من حامض الكاربونيك:



ونتيجة لذلك تصبح pH المحلول مرة اخرى قاعدية بسبب ايون الكاربونات الهيدروجينية التثقي، ثم تكمل المعايرة بعد ان يبرد المحلول. على اية حال، الان تصاحب الاضافات الاخيرة من الحامض تغيرات في pH اكبر فعليه يلاحظ تحول اوضح في لون الدليل . .

الطريقة البديلة هي باضافة كمية من الحامض كافية للحصول على زيادة قليلة على الكمية اللازمة لتحويل كاربونات الصوديوم الى حامض الكاربونيك. كالسابق، يغلي المحلول للتخلص من ثاني اوكسيد الكاربون. بعد التبريد تتم المعايرة الراجعة للفائض من الحامض مقابل محلول القاعدة المخفف. يمكن استعمال اي دليل مناسب لمعايرة الحامض القوي - القاعدة القوية. يجب تعيين نسبة حجم الحامض الى حجم القاعدة بمعايرة مستقلة.

المعايير الاولية الاخرى للحوامض. ترس (هيدروكسيمثيل) امينوميثان Tris (hydroxymethyl) aminomethane $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$ المعروف ايضاً بأسم ترس TRIS او ثام THAM متوفر تجارياً بدرجة نقاوة المعيار الاولي. للترس فائدة جوهرية وهي ان وزنه المكافئ اكبر من الوزن المكافئ لكاربونات الصوديوم.

من المعايير الاولية الاخرى. ز عي بورات الصوديوم، واوكسيد الزئبقيك، واكزالات الكالسيوم. يمكن ايجاد التفاصيل المتعلقة باستعمالاتها في بعض المصادر¹.

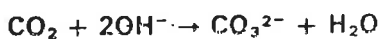
تحضير محاليل القاعدة القياسية

يعد هيدروكسيد الصوديوم الكاشف القاعدي الأكثر شيوعاً، بالرغم من ان كلا من هيدروكسيد البوتاسيوم وهيدروكسيد الباريوم يستعملان ايضاً. لايمكن الحصول على جميعها بدرجة نقاوة المعيار الاولي، وانما يجب معايرة محاليلها بعد تحضيرها بتركيز تقريبي.

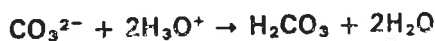
¹ See, for example, I. M. Kolthoff and V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, vol. 2, pp. 74-94. New York: Interscience Publishers, Inc., 1947; L. Meites, *Handbook of Analytical Chemistry*, p. 3-34. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1953.

تعد محاليل القاعدة القياسية مستقرة لفترة معقولة مادامت محمية من التعرض للزجاج او التماس المباشر مع المحيط الخارجي لفترة طويلة. يتفاعل هيدروكسيد الصوديوم ببطء مع الزجاج ليكون السليكات. هكذا، يجب ان يخزن المحلول القياسي الذي يستعمل لفترة اطول من اسبوع او اسبوعين في قنينة بوليأثيلين او قنينة زجاجية مطلية بالبارافين.

تأثير ثاني اوكسيد الكربون على محاليل القاعدة القياسية. في المحاليل وكذلك في الحالة الصلبة، تتفاعل هيدروكسيدات الصوديوم والبوتاسيوم والباريوم بشراهة مع ثاني اوكسيد الكربون في الجو منتجة الكاربون

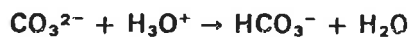


ليس بالضرورة ان يؤدي امتصاص الغاز من قبل محلول القاعدة القياسي الى تغير معايره الحامضي. على سبيل المثال، اذا استعمل محلول هيدروكسيد البوتاسيوم او هيدروكسيد الصوديوم واذا سمحت الظروف باستعمال دليل ذي مدى تحول حامضي (على سبيل المثال، البروموكريسول الاخضر)، يتفاعل كل ايون كاربونات من الكاشف مع ايوني هيدرونيوم من الاناليت (لاحظ الشكل 4-10)، اي ان



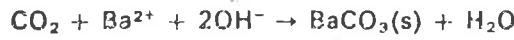
الكمية المستهلكة مكافئة كيميائياً لكمية القاعدة المستعملة لتكوين الكاربونات ولا تسبب خطأ ما.

لسوء الحظ، تتطلب معظم تطبيقات القاعدة القياسية استعمال دليل ذي مدى تحول قاعدي (فينولفثالين، على سبيل المثال). هنا يستهلك ايون كاربونات واحد لكل ايون هيدرونيوم عند تغير لون الدليل.



هكذا تقل عيارية القاعدة الفعالة وينتج خطأ (يسمى خطأ الكاربون).

عند امتصاص ثاني اوكسيد الكربون من قبل محلول هيدروكسيد الباريوم القياسي، ترسب كربونات الباريوم:



هكذا، يقلل معاير الحامض بغض النظر عن الدليل المستعمل في معايرة القاعدة وينتج خطأ الكربونات ايضاً.

تعد الكواشف الصلبة المستعملة في تحضير محاليل القاعدة القياسية مصدراً اضافياً لايون الكربونات. غالباً ما يكون تلوثها عالياً بسبب امتصاص المادة الصلبة لثاني اوكسيد الكربون. نتيجة لذلك، يحتمل ان تحوي المحاليل حتى المحضرة حديثاً على كميات لا بأس بها من الكربونات. لا يسبب وجودها خطأ الكربونات شرط ان يتم التحليل بنفس الدليل المستعمل في المعايرة. على اية حال، يفقد الكاشف دوره بوجود ايون الكربونات.

توجد طرق عديدة لتحضير محاليل الهيدروكسيدات الخالية من الكربونات. يمكن استعمال هيدروكسيد الباريوم ككاشف، يمكن تقليل الكربونات الشحيحة الذوبان اكثر بأضافة ملح الباريوم المتعادل مثل الكلوريد او النترات. كما يمكن ايضاً استعمال ملح الباريوم للتخلص من الكربونات الموجودة في محلول هيدروكسيد الصوديوم او هيدروكسيد البوتاسيوم. على اية حال، غالباً ما يكون وجود ايون الباريوم غير مرغوب فيه بسبب ميله للانيونات المحتمل وجودها في الاناليت لتكوين الاملاح الشحيحة الذوبان.

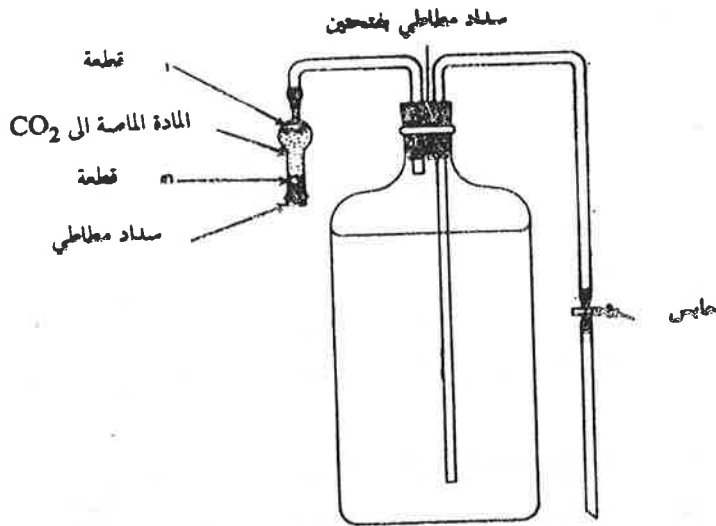
يمكن تحضير هيدروكسيدات الفلزات القلوية الخالية من الكربونات باذابة الفلزات المنظفة حديثاً مباشرة. الا انه يعتقد معظم الكيميائيين بأن احتمالية حدوث حريق او انفجار خلال عملية الاذابة مخاطرة غير مقبولة.

الطريقة المفضلة لتحضير محاليل هيدروكسيد الصوديوم هي بالاستفادة من الذائبية القليلة. جداً لكربونات الصوديوم في محاليل القلويات المركزة. يحضر (او يشتري من مصادر تجارية) محلول 50 % هيدروكسيد الصوديوم المائي بعد ترسيب كربونات الصوديوم أولاً ومن ثم تخفيف الكمية اللازمة من السائل النقي الطاف الى

التركيز المطلوب. ان يخلص من طهرتة العمل هذه المذكورة في الفصل 31، التجربة 11. الطهرتة الباهية هي ترشيح بمول هيدروكسيد الصوديوم المركز للتخلص من كاربونات الصوديوم.

يجب ان يحضر محلول القاعدة الخالي من الكاربونات من الماء الخالي من ثاني اوكسيد الكربون. يجب غلي الماء المقطر، الذي يكون اعتيادياً مشبعاً بغاز ثاني اوكسيد الكربون، لفترة وجيزة للتخلص من الغاز. ثم يبرد الى درجة حرارة الغرفة قبل اضافة القاعدة لان المحاليل القلوية الحارة تمتص ثاني اوكسيد الكربون بسرعة.

يوضح الشكل 1-11 احدى الترتيبات الخاصة بحفظ وتخزين المحاليل القاعدية من التلوث بثاني اوكسيد الكربون الموجود في الجو. يمرر الهواء قبل دخوله الوعاء خلال مادة صلبة ماصة لثاني اوكسيد الكربون مثل هيدروكسيد الصوديوم او الاسكرايت². بعد التلوث الذي يحدث نتيجة نقل المحلول الى السحاحة مهملًا. يمكن تقليل التلوث اثناء المعايرة بتغطية نهاية السحاحة المفتوحة بانبوبة اختبار أو دورق زجاجي (بيكر).



الشكل 1-11 ترتيب تخزين محاليل القاعدة القياسية.

² يتكون الاسكرايت من هيدروكسيد الصوديوم المترسب على الاسبستوس.

اعتيادياً يكون الخزن في قنينة بوليأثيلين مغطاة بأحكام كافية لحماية القاعدة القياسي من التلوث بثاني اوكسيد الكاربون اذا كان استعمال المحلول لا يتجاوز الاسبوع. يجب ابقاء القنينة محكمة الاغلاق عدا فترات نقل المحتويات الى السحاحة والتي يجب ان تكون قضيصة جداً.

تناسك اجزاء السداد الزجاجي اذا تعرضت للمحاليل القلوية لفترة طويلة. لهذا السبب، يجب عدم استعمال اوعية بسدادات زجاجية لخزن القواعد القلوية. كما يجب ان تفرغ وتغسل جيداً السحاحات المزودة بحابسات زجاجية بعد استعمالها مباشرة لازالة اثر الكواشف. من الافضل استعمال سحاحات مزودة بحابسات تيفلون.

معايرة القواعد

توجد عدة معايير اولية ممتازة لمعايرة القواعد، معظمها حوامض عضوية ضعيفة تتطلب استعمال دليل ذي مدى تحول قاعدي.

فثالات البوتاسيوم الهيدروجينية $KHC_8H_4O_4$. تمتلك فثالات البوتاسيوم الهيدروجينية عدة ميزات تجعلها مرغوبة بمقياس المعايير الاولية. ان فثالات البوتاسيوم الهيدروجينية مادة صلبة متبلورة غير متميعة ذات وزن مكافئ عالٍ. بالنسبة لمعظم الاغراض، يمكن استعمال الملح التجاري بدرجة النقاوة التحليلية دون الحاجة الى تنقية اضافية. بالنسبة لمعظم الاعمال الدقيقة، يمكن الحصول على فثالات البوتاسيوم الهيدروجينية مع شهادة النقاوة من National Bureau of Standard.

المعايير الاولية الاخرى للقواعد. يمكن الحصول على حامض البنزويك بدرجة نقاوة المعيار الاولي ليستعمل في معايرة القواعد. بسبب ذائبيته المحدودة في الماء. تتم اذابة الكاشف اعتيادياً في الكحول الاثيلي قبل التخفيف والمعايرة. يستعمل ايضاً حامض الوكزاليك ثنائي ماء التبلور كمعيار اولي للقواعد. كذلك تعد يودات البوتاسيوم الهيدروجينية $KH(IO_3)_2$ معياراً اولياً ممتازاً ذا وزن مكافئ عالٍ، وهي ايضاً حامض قوي. نتيجة لذلك يتم تفضيلها بسبب امكانية استعمال اي دليل ذي مدى تحول pH ما بين 4 و 10.

تطبيقات نموذجية لمعايير التعادل

تنحصر معظم التطبيقات الواضحة لطرق التعادل بتعيين الفصائل اللاعضوية والعضوية والبايولوجية التي تمتلك الخواص الحامضية او الخواص القاعدية . على اية حال ، بنفس الدرجة من الامة تتضمن تطبيقات عديدة تحول الاناليت الى الحامض او القاعدة بواسطة معاملة كيميائية مناسبة ومن ثم معايرته مع محلول القاعدة القوية القياسي او محلول الحامض القوي القياسي .

بصورة عامة يستخدم نوعان من نقاط النهاية في معايرت التعادل . لقد سبق التعامل مع النوع الاول في الفصول السابقة الذي يستند على تغير لون الدليل . يتضمن النوع الثاني على قياس pH مباشرة خلال المعايرة باستعمال نظام القطب الزجاجي — قطب الكالوميل . هنا يتناسب جهد القطب الزجاجي تناسباً طردياً مع pH . من رسم المنحني المناسب للبيانات نستطيع تعيين نقطة النهاية . طريقة العمل المجهدية هذه مشروحة في الفصل 17 .

تحليل العناصر

ان افضل طرق تعيين عناصر مهمة عديدة موجودة في الانظمة العضوية والبايولوجية هي الطرق التي تتضمن كخطوة نهائية معايرة الحامض — القاعدة . بصورة عامة ، تكون اللافلزات عرضة لهذا النوع من التحليل ، ومنها الكاربون و النتروجين و الكلور و البروم و الكبريت و الفسفور و الفلور . هذا بالاضافة لوجود طرق مماثلة للفصائل الاقل شيوعاً . في كل حالة يتحول العنصر الى حامض لاعضوي او قاعدة لاعضوية يمكن معايرتها بعدئذ . فيما يلي بعض الامثلة .

النتروجين . يوجد النتروجين في مواد عديدة مهمة للبشرية منها البروتين و الادوية المصنعة و الاسمدة و المتفجرات ، والماء الصالح للشرب . هكذا يكون تحليل النتروجين مهماً في البحث والصناعة .

تعد طريقة دumas method ، وطريقة كيلدال Kjeldahl methon من الطرق المهمة في تعيين النتروجين المتأخر عضوياً . تجد شرحاً للطريقة الاولى في الفصل 28 . سنشرح فيما يلي الطريقة الثانية التي تستند على معايرة التعادل .

تم وصف طريقة كيلدال لأول مرة في سنة 1833 وتعد واحدة من أكثر طرق التحليل الكيميائي استعمالاً. لاحتياج هذه الطريقة الى اجهزة خاصة ومن السهولة التعود على التحليل الروتيني لاعداد كبيرة من النماذج. تعد طريقة كيلدال (او واحدة من تطويراتها) وسيلة قياسية لتعيين نيتروجين البروتين في الحبوب واللحوم والمواد البايولوجية الأخرى .

بأختصار، يؤكسد النموذج في حامض الكبريتيك المركز الساخن، في هذا الوقت يتحول النيتروجين المتأصر الى ايون الامونيوم. بعدئذ يعامل المحلول مع فائض من القاعدة القوية، من ثم تقطر وتعابير الامونيا المتحررة .

الخطوة الحرجة في طريقة كيلدال هي التأكسد مع حامض الكبريتيك. يتحول الكربون والهيدروجين في النموذج الى ثاني اوكسيد الكربون والماء. على اية حال، يعتمد مصير النيتروجين على حالة اتحادة في المركب الاصيلي. اذا كان موجوداً على شكل امين او اميد كما في المواد البروتينية، يتحول كميأ ودائماً تقريباً، الى ايون الامونيوم. اما النيتروجين الموجود بحالات تأكسد عالية مثل النيترو والازو وبمجاميع الازوكسي فيتحول لحالة العنصر او الى اكاسيد النتروجين خلال عملية التأكسد ولا تبقى في حامض الكبريتيك. يمكن تجنب النتائج الواطئة من هذا المصدر بمعاملة النموذج مع عامل مختزل قبل خطوة او عملية الهضم. هكذا يتحول الفلز الى حالة التأكسد التي تنتج ايون الامونيوم بعد عملية الهضم مع حامض الكبريتيك. تدعو احدى عمليات ما قبل الاختزال الى اضافة حامض الساليسيليك **Salicylic acid** وثيوكبريتات الصوديوم الى المحلول المركز من حامض الكبريتيك الحاوي على النموذج، ومن ثم تتم عملية الهضم بالطريقة الاعتيادية .

تقاوم بعض المركبات الاروماتية الحلقية غير المتجانسة مثل البريدين ومشتقاته التأكسد التام من قبل حامض الكبريتيك. هكذا، اذا لم تتبع تحفظات خاصة، تحصل من التحليل على نتائج واطئة للنيتروجين في النماذج الحاوية على هذه الفصائل، (لاحظ الشكل 4-1، الصفحة 81) .

تعد عملية التأكسد اكثر الخطوات مستهلكة للوقت في طريقة كيلدال، قد تستغرق ساعة او اكثر في النماذج المعقدة. من التطويرات الهادفة لتحسين ميكانيكية العملية، فأن ما اقترحه كينك **Gunning** هو الان تقريباً الاكثر استعمالاً عالمياً. هنا يضاف ملح متعادل مثل كبريتات البوتاسيوم لرفع درجة غليان

محلول سنامض الكبريتيك وكذلك رفع درجة الحرارة التي تحدث عندها عملية التأكسد. على أية حال، يجب العناية جيداً لأنه من الممكن ان يحدث تأكسد ايون الامونيوم اذا كان تركيز الملح عالياً جداً. تتفاقم المشكلة اذا كان تبخر حامض الكبريتيك كبيراً خلال عملية الهضم.

فشلت جميع المحاولات لاسراع عملية التأكسد في طريقة كيلدال باضافة بعض العوامل المؤكسدة القوية مثل حامض البيركلوريك او برمنغنات البوتاسيوم او بيروكسيد الهيدروجين بسبب التأكسد الجزئي لايونات الامونيوم الى اكاسيد النيتروجين المتطايرة.

تحفز مواد عديدة خطوة التأكسد. يكون الزئبق والنحاس والسيلينيوم فعالاً اما بحالة العنصر او متحداً. في حالها وجود ايون الزئبق، يجب ترسيبه اولاً بكبريتيد الهيدروجين قبل خطوة التقطير، وبعكسه يبقى جزء من الامونيا على شكل امونيا معقدة.

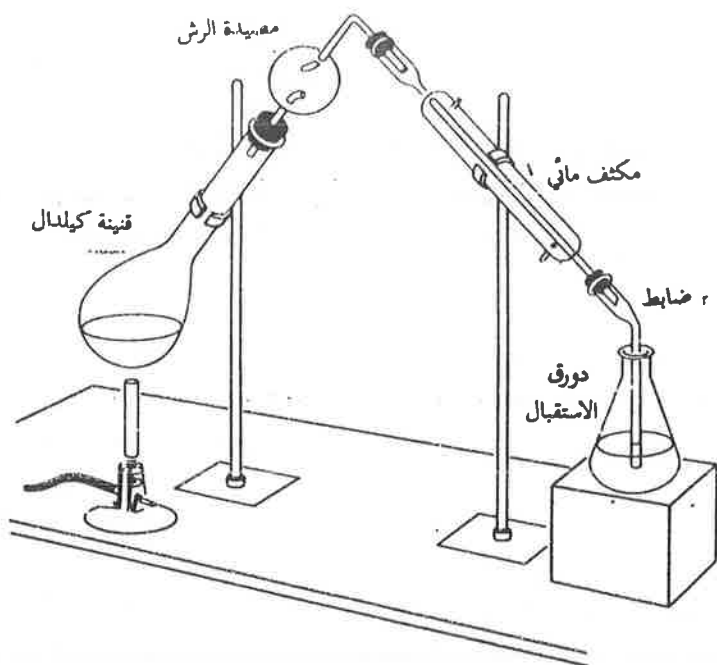
يوضح الشكل 11-2 جهاز التقطير النموذجي لطريقة كيلدال. يسمى الدورق الطويل العنق المستخدم للتأكسد والتقطير بدورق كيلدال. بعد التأكد من اكتمال التأكسد، تبرد محتويات الدورق وتخفف مع الماء ويعدئذ تجعل قاعدية حتى تنحصر الامونيا:



لتجنب فقدان الامونيا خلال التعادل، يسكب باعتناء على جدار الدورق محلول هيدروكسيد الصوديوم الاكثف من مزيج التأكسد المخفف ليكون طبقة فوق قاعدته. من ثم يربط الدورق بسرعة بجهاز التقطير وعندها فقط تمزج الطبقتان بتحريك الدورق برفق.

اضافة لدورق كيلدال يحوي الجهاز الموضح بالشكل 11-2 مصيدة الرش spray trap التي تمنع حمل قطرات المحلول القاعدي القوي بواسطة سيل البخار، ومكثف مائي. خلال التقطير تمد نهاية انبوب الضابط تحت سطح المحلول الحامضي في دورق التجميع.

توجد طريقتان لمعايرة الامونيا المتقطرة. في الاولى يحوي دورق التجميع كمية معلومة من الحامض القياسي. بعد اكتمال التقطير، يعاير فائض الحامض مع

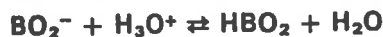


الشكل 2-11 جهاز تقطير وجمع الامونيا

محلول القاعدة القياسي . تتطلب هذه المعايرة الراجعة استعمال دليل ذي مدى تحول حامضي بسبب وجود ايونات الامونيوم عند التكافؤ . تتطلب الطريقة البديلة محلولاً قياسياً واحداً فقط ، وتتضمن استخدام كمية فائضة غير مقيسة من حامض البوريك في دورق التجميع . يتفاعل حامض البوريك مع الامونيا حسب المعادلة التالية :



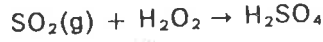
بما ان ايون البورات الناتج قاعدة قوية مقبولة فيمكن معايرته مع محلول حامض الهيدروكلوريك القياسي :



في نقطة التكافؤ ، يحوي المحلول حامض البوريك وايونات الامونيوم . فعليه يتطلب استعمال دليل ذي مدى تحول حامضي .

تجد تفاصيل طريقة كيلدال في الفصل 31 ، التجربة 13 .

الكبريت. يعين الكبريت في المواد العضوية والبايولوجية بحرق العينة في سبيل من الاوكسجين. تجد شرحاً للجهاز المستعمل لخطوة التحليل هذه في الفصل 28. يجمع ثاني اوكسيد الكبريت (وثالث اوكسيد الكبريت) المتكون خلال التأكسد في محلول بيروكسيد الهيدروجين المخفف :



بعدئذ يعاير حامض الكبريتيك مع محلول القاعدة القياسي.

العناصر الاخرى. يحوي الجدول 1-11 عناصر اخرى يمكن تعيينها بطرق التعادل.

الجدول 1-11 تحليل العناصر المستند على معايرات التعادل

العنصر	يتحول الى	نواتج الترسيب او الامتصاص	المعايرة
N	NH ₃	NH ₃ (g) + H ₃ O ⁺ → NH ₄ ⁺ + H ₂ O	Excess HCl with NaOH
S	SO ₂	SO ₂ (g) + H ₂ O ₂ → H ₂ SO ₄	NaOH
C	CO ₂	CO ₂ (g) + Ba(OH) ₂ → BaCO ₃ (s) + H ₂ O	Excess Ba(OH) ₂ with HCl
Cl(Br)	HCl	HCl(g) + H ₂ O → Cl ⁻ + H ₃ O ⁺	NaOH
F	SiF ₄	SiF ₄ (g) + H ₂ O → H ₂ SiF ₆	NaOH
P	H ₃ PO ₄	12H ₂ MoO ₄ + 3NH ₄ ⁺ + H ₃ PO ₄ → (NH ₄) ₃ PO ₄ · 12MoO ₃ (s) + 12H ₂ O + 3H ⁺ (NH ₄) ₃ PO ₄ · 12MoO ₃ (s) + 26OH ⁻ → HPO ₄ ²⁻ + 12MoO ₄ ²⁻ + 14H ₂ O + 3NH ₃ (g)	Excess NaOH with HCl

تعيين المواد اللاعضوية

يمكن تعيين عدة فصائل لاعضوية بالمعايرة مع الحوامض القوية او القواعد القوية وفيما يلي بعض الامثلة.

املاح الامونيوم. الطريقة الملائمة لتعيين الامونيوم هي بتحرير الامونيا مع

القاعدة القوية وتقطيرها بجهاز كيلدال الموضح في الشكل 11-2. بعدئذ تجمّع
الأمونيا وتعاير حسب طريقة كيلدال.

النترات والنترت. يمكن أيضاً تطبيق الطريقة المذكورة انفاً لتعيين نترات
ونترت المواد اللاعضوية بأختزال هذه الفصائل الى ايون الامونيوم. تستعمل اعتمادياً
سبيكة ديفاردا Davarda's alloy (Cu %50 و Al %45 و Zn %5)
كعامل مختزل. تضاف حبيبات السبيكة الى محلول النموذج القوي القاعدية في دورق
كيلدال. بعد اكتمال التفاعل تقطر الأمونيا. يمكن أيضاً استعمال سبيكة أرند
Arnd's alloy (Mg %40, Cu %60) كعامل مختزل.

الكاربونات ومزائج الكاربونات. يزودنا التعيين الوصفي والتعيين الكمي
لمكونات المحلول الحاوي على كاربونات الصوديوم و كاربونات. الصوديوم الهيدروجينية
وهيدروكسيد الصوديوم منفردة او ممزوجة بأمثلة لمعايرات التعادل. لا يمكن ان يتواجد
اكثر من مكونين من هذه المكونات الثلاثة في كمية مناسبة من محلول ما لان التفاعل
يحذف المكون الثالث. هكذا، ينتج من مزج هيدروكسيد الصوديوم مع كاربونات
الصوديوم الهيدروجينية تكوين كاربونات الصوديوم وينتهي التفاعل بانتهاء احدى
المادتين المتفاعلتين الاصيلتين. في حالة انتهاء هيدروكسيد الصوديوم، فالمحلول يحوي
كاربونات الصوديوم و كاربونات الصوديوم الهيدروجينية. في حالة انتهاء كاربونات
الصوديوم الهيدروجينية تبقى كاربونات الصوديوم وهيدروكسيد الصوديوم. أخيراً، في
حالة مزج كميات فورمالية متساوية تصبح كاربونات الصوديوم فضيل المنجاب
الرئيسي.

يتطلب تحليل مثل هذه المزائج معايرتين مع الحامض القياسي. يستعمل
في احدها دليلاً ذا مدى تحول pH ما بين 8 و 9. بينما يستعمل في الاخرى دليلاً ذا
مدى تحول حامضي. يمكن اشتقاق مكونات المحلول من الحجم النسبية للحامض
اللازمة لمعايرة الحجم المتساوية من النموذج (لاحظ الجدول 11-2 والشكل 10-4).
حال معرفة المكونات يمكن استعمال بيانات الحجم لتعيين تركيز كل مكون في
النموذج.

الجدول 2.11 علاقة الحجم في تحليل المزائج الحاوية على ايونات الكاربونات وايونات الكاربونات الهيدروجينية وايونات الهيدروكسيد.

العلاقة بين حجم الحامض اللازم للحصول الى نقطة نهاية الفينولفثالين V_{ph} ، والى نقطة نهاية البروميوكريسول الاخضر V_{bg}

الكميات الموجودة

NaOH
Na₂CO₃
NaHCO₃
NaOH, Na₂CO₃
Na₂CO₃, NaHCO₃

$V_{ph} = V_{bg}$
 $V_{ph} = \frac{1}{2}V_{bg}$
 $V_{ph} = 0$
 $V_{ph} > \frac{1}{2}V_{bg}$
 $V_{ph} < \frac{1}{2}V_{bg}$

مثال: يتوي محلول على فصل واحد او اكثر من الفعائل التالية: Na₂CO₃ و NaHCO₃ ، و NaOH . احتياج 50,0 مل مرفج على 22,1 مل HCl-N-0,100 عند المعايرة لحد نقطة نهاية الفينولفثالين . كما تمت معايرة 50,0 مل اخرى باستخدام دليل البروميوكريسول الاخضر ووجد بأنها تحتاج الى 48,4 مل HCl . معاني المكونات الغورمالية للمحلول الاصلي ٢ .

اذا كان المحلول حاوياً NaOH فقط، يجب ان يكون حجم الحامض اللازم في المعايرتين متساوي يمتص النظر عن النليل المستعمل . [اي ان، $(V_{ph} = V_{bg})$. في الحقيقة ، احتاجت المعايرة الثانية الى 48,8 مل، بينما احتاجت المعايرة الاولى الى اقل من نصف هذه الكمية . لذلك يجب ان يكون المحلول حاوياً على NaHCO₃ اضافة الى Na₂CO₃ . بعد معرفة المكونات، نستطيع الان حساب تركيزهما . عند الوصول لنقطة نهاية الفينولفثالين ، تحول ايونات CO₃⁻ الموجودة الى ايونات HCO₃⁻ . هكذا .

$$\text{عدد اوزان مليصيفة Na}_2\text{CO}_3 = 22,1 = 0,100 \times 2,21$$

تتضمن المعايرة من الفينولفثالين الى نقطة نهاية البروميوكريسول الاخضر، 48,4 - 22,1 = 26,3 مل، الكاربونات الهيدروجينية الموجودة اصلاً والمتكونة من معايرة الكاربونات . فعليه

$$\text{عدد اوزان مليصيفة NaHCO}_3 + \text{عدد اوزان مليصيفة NaCO}_3 = 0,10 \times 26,3$$

لذلك .

$$\text{عدد اوزان مليصيفة NaHCO}_3 = 2,63 - 2,21$$

يسهولة تحسب التراكيز الغورمالية من هذه البيانات :

$$F_{H_2CO_3} = \frac{2.21}{50.0} = 0.0442 \text{ mfw/ml}$$

$$F_{NaHCO_3} = \frac{0.42}{50.0} = 0.0084 \text{ mfw/ml}$$

بالممارسة، تجب ان المعايير المستعملة في هذا المثال غير مقنعة تماماً لان تغير pH في نقطة تكافؤ الكاربونات الهيدروجينية غير كافٍ لاحداث تغير حاد وواضح في لون الدليل الكيميائي (لاسط الشكل 10-4). تساعد المعايير لمطابقة اللون مع المحلول الحاوي تقريباً على كمية مكافئة من كاربونات الصوديوم الهيدروجينية، ومع ذلك يجب توقع خطأ 1% او اكثر.

من الممكن استخدام كاربونات الباروم المحدودة الذائبة لفتح عين معايرة مزيج الكاربونات - الهيدروكسيد او مزيج الكاربونات - الكاربونات الهيدروجينية. تتضمن طريقة ونكر Winkler method لتحسين مزيج الكاربونات - الهيدروكسيد معايرة كلا المكونات في النموذج باستعمال دليل ذي مدى تحول حامضي. بعدئذ، يضاف فائض من كلوريد الباروم المتعادل الى النموذج الثاني لترسيب ايون الكاربونات، من ثم يعاير ايون الهيدروكسيد الى نقطة نهاية دليل الفينولفثالين. بشرط ان يكون تركيز فائض ايون الباروم F-0,1 تقريباً، تصبح ذائبية كاربونات الباروم قليلة جداً بحيث لا تتداخل مع المعايرة.

يمكن انجاز التحليل الدقيق لمزيج الكاربونات - الكاربونات الهيدروجينية وذلك بتعيين المكافئات الكلية من خلال معايرة نموذج لحد نقطة النهاية الحامضية لدليل ما مثل البروكريسول الاخضر. تحول الكاربونات الهيدروجينية في النموذج الثاني الى الكاربونات اضافة فائض معلوم من محلول القاعدة القياسي. بعد اضافة فائض كبير من كلوريد الباروم، يعاير فائض القاعدة مع محلول الحامض القياسي لحد نقطة نهاية الفينولفثالين.

لا يعرقل وجود كاربونات الباروم الصلبة كشف نقطة النهاية في الطريقتين.

تعيين المجاميع الوظيفية العضوية

تعد معايير التعادل مناسبة للتعيين المباشر او غير المباشر لعدة مجاميع وظيفية عضوية . فيما يلي شرحاً مختصراً للطرق المستعملة لبعض المجاميع الشائعة .

مجموعتا حامضي السلفونيك والكاربوكزليك . تعد مجموعتا حامضي السلفونيك والكاربوكزليك من اكثر التراكيب شيوعاً التي تظفي الحامضية على المركبات العضوية . لمعظم الحوامض الكاربوكزليكية ثابته تفكك ما بين 10^{-4} و 10^{-6} ، فعليه يمكن معايرتها بسهولة باستعمال دليل ذي مدى تحول قاعدي . يستعمل الفينولفثالين بكثرة لهذا الغرض .

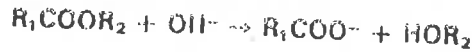
لايكون ذوبان معظم الحوامض الكاربوكزليكية في الماء كافياً لكي يسمح بالمعايرة المباشرة في هذا الوسط . عند ظهور هذه المشكلة ، غالباً ما يذاب الحامض في الكحول الايثيل ويعاير مع محلول القاعدة المائي . الطريقة البديلة هي باذابة الحامض في فائض من القاعدة القياسية وبعدئذ يتم تعيين القاعدة غير المتفاعلة بواسطة المعايرة الراجعة مع محلول الحامض القياسي .

بصورة عامة ، تعد حوامض السلفونيك حوامض قوية تذوب بسهولة في الماء وعليه تكون سهلة المعايرة مع القاعدة . غالباً ما تستخدم معايير التعادل لتعيين الاوزان المكافئة للحوامض العضوية النقية ، كما تستخدم كمساعد في التشخيص الوصفي .

مجموعة الامين . بصورة عامة ، للامينات الالفاتية ثابته تفكك قاعدية بحدود 10^{-5} . لهذا يمكن معايرتها مباشرة مع محلول الحامض القوي . اما الامينات الاروماتية مثل الاثيلين ومشتقاته فتكون اعتيادياً ضعيفة جداً لكي تعاير في الوسط المائي ($10^{-10} \sim K_a$) تكون هذه المناقشة صحيحة ايضاً للامينات الحلقية ذات الخاصية الاروماتية مثل البيدين ومشتقاته . من ناحية اخرى ، غالباً ما تكون الامينات الحلقية المشبعة ماثلة للامينات الالفاتية .

بسهولة يتم تعيين معظم الامينات غير السامة لمعايرة التعادل في الوسط المائي في المذيبات اللامائية التي تزيد من قاعدتها (لاحظ الفصل 12) .

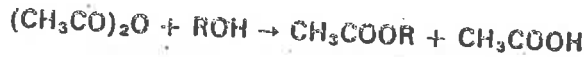
مجموعة الامتزاز . تعيين الامترات بصورة عامة بصورتها مع كمية مقبولة من محلول القاعدة القياسي :



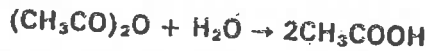
بعدئذ ، يعاير فائض القاعدة مع محلول الحامض القياسي .

تغير فعالية الامترات تغيراً كبيراً نحو القلوبات . يحتاج بعضها الى تسخين عدة ساعات بوجود القاعدة لاكمال عملية الصبونة . بينما يتفاعل قلة منها بسرعة كافية لكي تسمح بالمعايرة المباشرة مع محلول القاعدة القياسي . من الناحية النموذجية ، تتم عملية تصعيد reflux الاستر مع N-0,5 محلول القاعدة القياسي لمدة ساعة او ساعتين . بعد التبريد يعين فائض القاعدة مع محلول الحامض القياسي .

مجموعة الهيدروكسيل . يمكن تعيين مجموعة الهيدروكسيل في المركبات العضوية بعملية الاسترة مع مختلف انهدريدات الحوامض الكاروكزليك او كلوريداته . يعد انهدريد الخليك acetic anhydrid وانهدريد الفثاليك من اكثر الكواشف شيوعاً . يكون تفاعل انهدريد الخليك كما يلي



تتم عملية الاستلة اعتيادياً بزوج العينة مع الحجم المقيس من انهدريد الخليك في البردين . بعد التسخين ، يضاف الماء ليحلل مائياً الانهدريد غير المتفاعل :

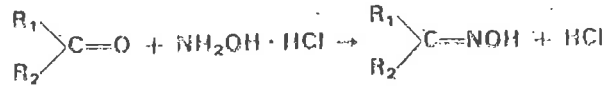


ثم يعاير حامض الخليك مع محلول هيدروكسيد الصوديوم الكحولي القياسي او هيدروكسيد الصوديوم الكحولي القياسي . بعد ذلك تجري معايرة المحلول الصوري خلال التحليل لتعيين الكمية الاصلية من الانهدريد .

تتحول كميّاً معظم الامينات الى الاميدات بواسطة انهدريد الخليك . غالباً

ما يكون من الممكن إجراء تصحيح لهذا النوع من التداخل بمايرة مباشرة -لجزء آخر من العينة مع محلول الحامض القياسي.

مجموعة الكاربونيل . يمكن تمييز معظم الالديهيدرات والكيونات مع محلول هيدروكلوريد هيدروكسيل امين . التفاعل ، الذي ينتج الاوكزين Oxine ، هو



يمكن ان تكون R_2 ذرة هيدروجين ، يعاير حامض الهيدروكلوريك مع القاعدة . هنا للمرة الثانية ، تتغير الظروف الضرورية للتفاعل الكمي . فبينما تكون مدة 30 دقيقة كافية للالديهيدرات ، تحتاج الكيونات الى عملية تصعيد مع الكاشف لمدة ساعة او اكثر .

المسائل

- 1* - صف تحضير 2,00 لتر مما يلي
 - (أ) KOH-N-0,15 من المادة الصلبة .
 - (ب) $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ -N-0,015 من المادة الصلبة .
 - (ج) HCl-N-0,200 من الكاشف ذو الكثافة 1,0579 غم/مل الذي يحتوي 11.50% HCl .
 - (د) N-0,150 كاشف من HCl ذو درجة غليان ثابتة والمقطر تحت ضغط 750 ملم زئبق .
- 2 - صف تحضير 500 مل مما يلي
 - (أ) H_2SO_4 -N-0,250 من الكاشف ذو كثافة 1,1539 غم/مل الذي يحتوي 21,8% H_2SO_4 .
 - (ب) NaOH-N-0,30 من المادة الصلبة .
 - (ج) HCl-N-0,500 من HCl ذو درجة غليان ثابتة والمقطر تحت ضغط 770 ملم زئبق .

(د) $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-N-0,0800}$ من المادة الصلبة النقية (التي تستعمل مع دليل ذو حامضي).

* 3 - تم الحصول على البيانات التالية من معايرة HCl مقابل نماذج من رباعي بورات الصوديوم $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$:

غم في النموذج	مل HCl
0.6442	33.74
0.7102	37.56
0.5934	31.26

(أ) احسب معدل العيارية للمجموعة.
(ب) احسب الانحراف القياسي للعيارية.

4 - (أ) احسب معدل عيارية محلول Ba(OH)_2 من بيانات المعايرة التالية :

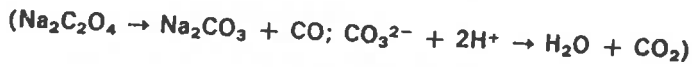
g $\text{KH(IO}_3)_2$ Taken	ml Ba(OH)_2
0.2574	26.77
0.2733	28.45
0.2885	30.11

(ب) احسب الانحراف القياسي للعيارية.

5 - اقترح مدى اوزان النماذج للمعايير الأولية ادناه اذا كان حجم المسحح المطلوب بين 35 و 45 مل.

* (أ) HCl-N-0,030 مقابل Na_2CO_3 (الناتج CO_2).

(ب) HCl-N-0,075 مقابل $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$



(ج) NaOH-N-0,020 مقابل حامض البنزويك.

(ح) $\text{Ba(OH)}_2\text{-F-0,030}$ مقابل $\text{KH(IO}_3)_2$.

* (هـ) $\text{HClO}_4\text{-N-0,010}$ مقابل ثام.

(و) $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-N-0,080}$ مقابل $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (لاحظ المسألة 3).

6 * ... ينتج 25,0 مل نموذج من حامض H_2SO_4 المخفف 0,347 غم $BaSO_4$.
احسب عيارية الحامض.

7 ... ينتج 50,0 مل نموذج من حامض HCl المخفف 0,477 غم AgCl.
ماهي عيارية الحامض ؟

8 * ... يحتاج 50,0 مل من النيذ الابيض الى 21,4 مل من NaOH-N-0,0377
للوصول الى نقطة نهاية الفينولفثالين. عبر عن حامضية النيذ بدلالة عدد
غرامات حامض التارتاريك ($H_2C_4O_6$)، وزن الصيغة الغرامي = 150) في
100 مل (افرض انه تمت معايرة ذرتي الهيدروجين في الحامض).

9 ... خفف 25,0 مل نموذج من محلول التنظيف المنزلي الى 250 مل بالضبط في
القنينة الحجمية. احتاج 50,0 مل نموذج من هذا المحلول المخفف الى
40,3 مل من HCl-N-0,250 للوصول الى نقطة نهاية البروموكريسول
الانحضر. احسب نسبة وزن ... حجم NH_3 المئوية في النموذج (افرض ان
جميع القاعدية ناتجة من المحلول المنظف).

10 * ... احتاج 0,229 غم نموذج من حامض عضوي الى 29,8 مل من
NaOH-N-0,100 للوصول الى نقطة نهاية الفينولفثالين. ماهو الوزن
المكافئ للحامض ؟

11 ... لفرض تشخيص الكاتيون في الكاربونات النقية، اذيب 0,140 غم نموذج
في 50,0 مل من HCl-N-0,114 وغي للتخلص من CO_2 . من المعايرة
الراجعة وجد بانه يحتاج الى 24,2 مل من NaOH-N-0,0980. شخص
الكاربونات.

12 * ... ان مادة تركيب انتابس Antabuse الفعالة، الدواء المستعمل لمعالجة
الدمنين على الكحول، هي ثنائي كبريتيد رباعي اثيل ثاروم
tetraethylthiuram disulfide

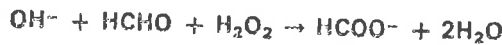


(وزن الصيغة الجرامية = 298) . أكسيد الكبريت الموجود في 0,432 غم عينة من الانتابس المحضر الى SO₂ ، الذي امتص من قبل H₂O₂ لينتج H₂SO₄ . تمت معايرة الحامض مع 22,1 مل N-0,0373 قاعدة . احسب نسبة مادة التركيب الاصلية الفعالة في التحضير .

13 --- يمد نيوهترا امين Neohetramine C₁₆H₂₁ON₄ (وزن الصيغة الجرامية = 285) من الانتهيشامينات antihistamine الشائعة . سجلت عينة وزنها 0,124 غم تحوي هذا المركب بطريقة كيلدال . جمعت الامونيا الناتجة في HBO₂ ، ثم تمت معايرة BO₂⁻ الناتج مع 26,1 مل HCl-N-0,0147 . احسب نسبة نيوهترا امين المعوية في العينة .

14 * --- للحصول على نسبة البروتين المعوية في منتج الحنطة ، اعتيادياً تضرب نسبة النيتروجين المعوية للموجود بالعدد 5,70 . سجلت عينة وزنها 0,909 غم من طحين الحنطة بطريقة كيلدال . قطرت الامونيا المتكونة فوق 50,0 مل HCl-N-0,0506 ، وجد من المعايرة الراجعة بانه احتاج الى 7,46 مل N-0,0491 قاعدة . احسب نسبة البروتين المعوية في الطحين .

15 --- عين محتوى الفورمالديهايد في قاتل الحشرات المحضر بوزن 2,87 غم من النموذج السائل في قنينة تحوي 50,0 مل NaOH-N-0,996 و 50 مل 3% H₂O₂ . بالتسخين حدث التفاعل التالي



بعد التبريد ، وجد بالمعايرة بان فائض القاعدة يحتاج الى 23,3 مل H₂SO₄-N-1,01 . احسب نسبة HCHO المعوية في النموذج .

16* --- امرر 3,00 لتر من هواء اربان Urban air خلال محلول يحوي 50,00 مل Ba(OH)₂-N-0,0116 ، فترسب BaSO₄ . من المعايرة الراجعة وجد بان فائض القاعدة يحتاج الى 23,6 مل HCl-N-0,0108 للوصول الى نقطة نهاية الفينولفثالين . احسب اجزاء CO₂ بالمليون في الهواء (اي مل CO₂/10⁶ مل هواء) اذا علمت بان كثافة CO₂ هي 1,98 غم/لتر .

17 --- امرر هواء بمعدل 30 لتر / دقيقة خلال وعاء يحوي 75 مل من

1% H_2O_2 ($H_2O_2 + SO_2 \rightarrow H_2SO_4$) بعد 10,0 دقائق،
تمت معايرة H_2SO_4 مع 11.1 مل $NaOH-N-0,00204$. احسب
اجزاء SO_2 بالمليون (اي، مل $SO_2/10^6$ مل هواء) اذا علمت بان
كثافة SO_2 هي 0,00285 غم/مل.

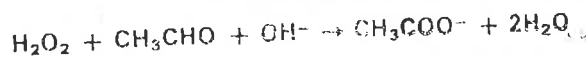
18* ما هي عيارية محلول $Ba(OH)_2$ اذا كان معايره 1,00 مل HCl / مل ؟

19 ما هو معاير H_3AsO_4 لمحلول $NaOH-N-0,0676$ اذا كان الدليل
المستعمل هو الفينولفثالين ؟

20* عينة وزنها 0,816 غم تحوي فثالات ثنائي الامين $C_6H_4(COOCH_3)_2$
(وزن المصنفة الفراصي = 194)، تمت صبونة الفصائل غير المتفاعلة
بتصديدها مع 50,0 مل $NaOH-N-0,103$. بعد اكتمال التفاعل، وجد
بالمعايرة الراجعة بان فائض $NaOH$ يحتاج الى 24,2 مل
 $HCl-N-0,164$. احسب نسبة فثالات ثنائي الامين المتبقي في العينة.

21 50,0 مل نموذج يحوي مثيل اثيل كيتون $CH_3COC_2H_5$ ، عوملت
المكونات غير المتفاعلة مع فائض هيدروكلوريد هيدروكسيل امين
 $NH_2OH.HCl$. بعد اكتمال تكون الاوكسيم، تمت معايرة HCl المتحرر
مع 19.1 مل $NaOH-N-0,0112$. احسب عدد مليغرامات الكيتون في
لتر من العينة.

22* خفف 50,0 مل عينة الاسيتالديهيد واخلط بالايثيل ومواد غير متفاعلة الى
250 مل بالماء. مزج 50,0 مل نموذج من العينة المخففة مع 40,0 مل
 $NaOH-N-0,0545$ و 20 مل 3% H_2O_2 . بتصعيد المزيج لمدة
نصف ساعة، تمت عملية صبونة الاستر كيمياً، بنفس الوقت تمت عملية
تأكسد الاسيتالديهيد، الى نخلات الصوديوم.



استهلكت كمية $NaOH$ غير المتفاعلة 10,1 مل $HCl-N-0,0251$

تمت معاملة 25,5 مل من محلول العينة مع $NH_2OH.HCl$

لتحويل الاستيتالديهيد الى الاوكسيم . استهلك HCl المتحرر 10,9 مل من محلول القاعدة القياسي .

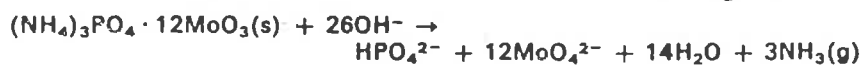
احسب النسبة المئوية الى وزن — حجم الاستيتالديهيد وخرلات الاثيل في العينة .

23 — اذيت عينة وزنها 1,21 غم تحوي NH_4NO_3 و $(NH_4)_2SO_4$ ومواد غير متفاعلة وخففت الى 200 مل في قنينة حجمية . جعل 50,0 مل نموذج قاعدياً باضافة محلول قوي القلوية وتم تقطير NH_3 المتحررة فوق 30,0 مل HCl-N-0,0842 . احتاج فائض الحامض الى 10,1 مل NaOH-N-0,0880 .

جعل 25,0 مل من محلول العينة قاعدياً باضافة سبيكة ديفاردا، فحدث اختزال NO_3^- الى NH_3 . تم تقطير الامونيا من NH_4^+ و NO_3^- فوق 30,0 مل حامض قياسي . من المعايرة الراجعة وجد انه يحتاج الى 14,1 مل من القاعدة .

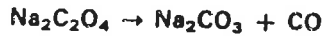
احسب النسبة المئوية لكل من $(NH_4)_2SO_4$ و NH_4NO_3 في العينة .

24 * — تم هضم 0,141 غم عينة من مركب يحوي الفسفور في مزيج من H_2SO_4 و HNO_3 فتكون CO_2 و H_2O و H_3PO_4 . نتج من اضافة موليبيدات الامونيوم مادة صلبة ذو الصيغة $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12H_2O$. رشح الراسب وغسل واذيب في 50,0 مل NaOH-F-0,200 .



بعد غلي المحلول للتخلص من الامونيا، وجد بالمعايرة بان فائض NaOH يحتاج الى 14,1 مل HCl-N-0,174 . احسب نسبة P المئوية في العينة .

25 — تمت معايرة عينة وزنها 0,841 غم تحوي $NaHC_2O_4$ و $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ وفصائل غير متفاعلة الى نقطة نهاية الفينولفثالين مع 30,170 مل NaOH-N-0,114 . بعدئذ، بخر المحلول الناتج لحد الجفاف وحرق لتفكك اوكتلات الصوديوم



غلي المتبقي مع 50,0 مل HCl-N-0,130 . بعد التبريد وجد من المعايرة الراجعة بان فائض الحامض يحتاج الى 3,33 مل من القاعدة . احسب النسبة المئوية لكل من $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ و $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ في العينة الاصلية .

26 * — اذيت عينة وزنها 1,21 غم من KOH التجارية الملوثة بـ K_2CO_3 في الماء، ثم خفف المحلول الناتج الى 500 مل . تمت معاملة 50,0 مل نموذج من هذا المحلول مع 40,0 مل HCl-N-0,0530 . من ثم غلي للتخلص من CO_2 . استهلك فائض الحامض 4,74 مل NaOH-N-0,0498 (دليل الفينولفثالين) . اضيف فائض من BaCl_2 المتعادل الى 50,0 مل نموذج اخر لترسيب الكاربونات على شكل BaCO_3 . بعدئذ، تمت معايرة المحلول مع 28,3 مل من الحامض لنقطة نهاية الفينولفثالين . احسب النسبة المئوية لكل من KOH و K_2CO_3 والماء في العينة على فرض بانها المكونات الوحيدة الموجودة في العينة .

27 — اذيت عينة وزنها 0,500 غم تحوي NaHCO_3 و Na_2CO_3 و H_2O وخففت الى 250,0 مل بالضبط . غلي 25,0 مل نموذج من العينة مع 50,00 مل HCl-N-0,0125 . بعد التبريد، احتاج فائض الحامض في المحلول الى 2,34 مل NaOH-N-0,0106 عند معايرته لحد نقطة نهاية الفينولفثالين . تمت معاملة 25,0 مل نموذج اخر مع فائض BaCl_2 و 25,0 مل من القاعدة، فنتج ترسيب الكاربونات واحتاج 7.63 مل من HCl لمعايرة فائض القاعدة . احسب مكونات المزيج .

28 * — احسب حجم HCl-N-0,0612 اللازم لمعايرة

(أ) 20,0 مل Na_3PO_4 -N-0,555 لحد نقطة نهاية ثيمولفثالين .

(ب) 25,0 مل Na_3PO_4 -F-0,0555 لحد نقطة نهاية بروموكريسول

الاخضر .

(ج) 40,0 مل المحلول المتكون مسن $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-F-0,0210}$

و $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-F-0,0165}$ لحد نقطة نهاية البروموكريسول الاخضر .

(د) 20,0 مل المحلول المتكون مسن $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-F-0,020210}$

و NaOH-F-0,0165 لحد نقطة نهاية ثيمولفتالين .

29 — احسب حجم NaOH-N-0,0773 اللازم لمعايرة

(أ) 25,0 مل المحلول المتكون مسن $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-F-0,0100}$

و HCl-F-0,0333 لحد نقطة نهاية بروموكريسول الاخضر .

(ب) محلول (أ) لحد نقطة نهاية ثيمولفتالين .

(ج) 30,0 مل محلول $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-F-0,06040}$ لحد نقطة نهاية

ثيمولفتالين .

(د) 25,0 مل المحلول المتكون مسن $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-F-0,0200}$

و $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-F-0,300}$ لحد نقطة نهاية ثيمولفتالين .

* 30 — تمت معايرة سلسلة من المحاليل تحوي NaOH و Na_2CO_2 و

NaHCO_3 اما منفردة او مختلفة المزج مع HCl-N-0,120 . في الجدول

ادناه حجوم الحامض اللازمة لمعايرة 25,00 مل نماذج لكل المحلول (1) لحد

نقطة نهاية فينولفتالين و (2) لحد نقطة نهاية بروموكريسول الاخضر . استعمل

هذه المعلومات لتعيين مكونات المحاليل ، واحسب عدد المليغرامات لكل

مذاب في مليلتر من المحلول .

(1)	(2)
(a) 22.42	22.44
(b) 15.67	42.13
(c) 29.64	36.42
(d) 16.12	32.23
(e) 0.00	33.33

31 — تمت معايرة سلسلة من المحاليل تحوي NaOH ، Na_2AsO_4

و Na_2HAsO_4 اما منفردة او مختلفة المزج مع HCl-N-0,0860 . في

الجدول ادناه حجوم الحامض اللازمة لمعايرة 25,00 مل نماذج لكل من

المحلول (1) لحد نقطة نهاية فينولفتالين و (2) لحد نقطة نهاية بروموكريسول

32 - استعمل هذه المعلومات لتحديد مكونات المحاليل، واحسب عدد المليغرامات لكل مذاب في مليلتر من المحلول

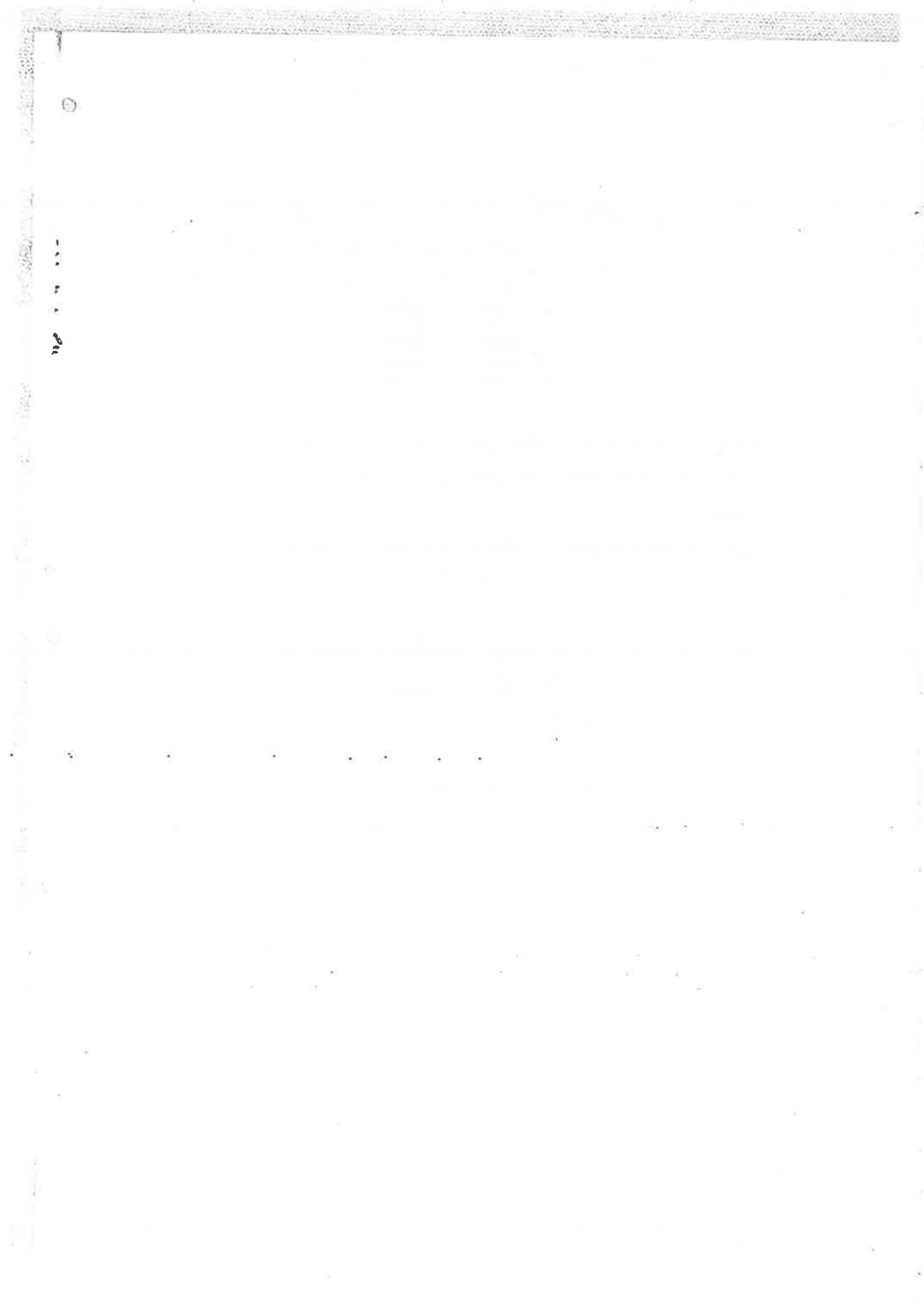
	(1)	(2)
(a)	0.00	18.15
(b)	21.00	28.15
(c)	19.80	39.61
(d)	18.04	18.03
(e)	16.00	37.37

32 - تمت معايرة سلسلة من المحاليل تحوي HCl و H_3PO_4 او NaH_2PO_4 اما منفردة او مختلفة المزج. في الجدول ادناه حجم $NaOH-N-0,1200$ اللازمة لمعايرة 25,00 مل نماذج من المحلول (1) لحد نقطة نهاية بروكريسول الاخضر و (2) لحد نقطة نهاية ثيمولفتالين. استعمل هذه المعلومات لتحديد مكونات المحاليل واحسب عدد المليغرامات لكل مذاب في مليلتر من المحلول.

	(1)	(2)
(a)	18.72	23.60
(b)	7.93	7.95
(c)	0.00	16.77
(d)	13.12	35.19
(e)	13.33	26.65

33 - تمت معايرة سلسلة من المحاليل تحوي HCl وحامض المالك وماليات الصوديوم الهيدروجينية اما منفردة او مختلفة المزج. في الجدول ادناه حجم $NaOH-N-0,0994$ اللازمة لمعايرة 25,00 مل نماذج لكل من المحلول (1) لحد نقطة نهاية بروكريسول الاخضر و (2) لحد نقطة نهاية ثيمولفتالين. استعمل هذه المعلومات لتحديد مكونات المحاليل واحسب عدد المليغرامات لكل مذاب في مليلتر من المحلول.

	(1)	(2)
(a)	0.00	27.67
(b)	7.34	23.34
(c)	7.34	14.68
(d)	9.99	29.00
(e)	12.70	12.70



الفصل 12

معايرات

حامض - قاعدة

في الاوساط اللامائية

لاحظنا في الفصل 9 عدم صلاحية معايرات الحوامض والقواعد ذات ثوابت التفكك التي تقل عن 10^{-8} وذلك لعدم اكتمال التفاعلات لغرض انتاج نقاط نهاية مقبولة. على اية حال، يصبح العديد من هذه الفصائل قابلاً للمعايرة في أنظمة المذيبات اللامائية، التي تؤكد امتلاكها للخاصية الحامضية او للخاصية القاعدية. لأنظمة المذيبات اللامائية فائدة اخرى وهي امكانية معايرة مواد عديدة تعد شحيحة القويان في الماء¹.

¹ لمناقشة اكثر شمولية حول معايرات التعادل في الاوساط اللامائية لاحظ.

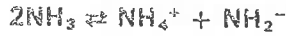
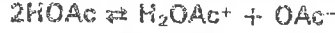
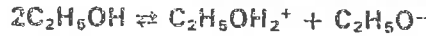
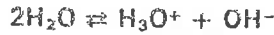
¹ For more extensive discussions of nonaqueous neutralization titrations, see J. Kuchersky and L. Safarik, *Titration in Non-Aqueous Solvents*. New York: American Elsevier Publishing Company, Inc., 1963; J. S. Fritz and G. S. Hammond, *Quantitative Organic Analysis*, chapter 3. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1957; H. A. Laitinen and W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2d ed., pp. 68-92 and 112-121. New York: McGraw-Hill Book Company, 1975; W. Huber, *Titration in Nonaqueous Solvents*. New York: Academic Press, Inc., 1967.

لسوء الحظ فإن المعلومات الكمية والبيانات اللازمة لاشتقاق منحنيات المعايرة غير مكتملة اعتيادياً بالنسبة للمذيبات الالامائية. نتيجة لذلك يجب ان تستند الاستنتاجات المتعلقة بصلاحيه المقاربات على المفاهيم الوصفية فقط. غالباً ما تساعد هنا نظرية برونشتد (الصفحة 22).

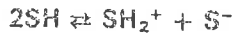
المذيبات للمعايرات الالامائية

من المناسب تقسيم المذيبات لثلاثة اقسام استناداً إلى خصائصها.

المذيبات الالاموتريه amphiprotic solvents. تمتلك كلنا الخاصيتين الحامضية والقاعدية ويحدث لها تفكك ذاتي autoprotolysis. يسهل الماء من أكثر المذيبات الالاموتريه شيوفاً، كما لمذيبات متعددة اخرى تصرفات مماثلة. هكذا،



او بصورة عامة



حيث تمثل SH جزيئة المذيب الالاموتريه، و SH_2^+ البروتون المتناوب، و S^- أنيون القاعدة. في الجدول 1-12 قائمة بثوابت التفكك الذاتي لمذيبات شائعة عديدة.

بعكس الماء والكحولات، تكون الخاصية الحامضية في بعض المذيبات الالاموتريه أكثر وضوحاً من الخاصية القاعدية مثل حامض الخليك وحامض الفورميك وحامض الكبريتيك. بينما تكون الخاصية القاعدية أكثر وضوحاً من الخاصية الحامضية في مذيبات اخرى، مثل الامونيا او اثيلين ثنائي امين.

ليس للمذيبات غير البروتونية aprotic او المذيبات الحاملة خاصية حامضية او قاعدية واضحة ولا يحدث فيها تفكك ذاتي للدرجة التي يمكن كشفه. من ضمن هذه المجموعة البنزين ورباعي كلوريد الكاربون وبتان Pentane.

المجموع، 1-12 ثابت التفكك الذاتي لبعض المذيبات المائية العالقة بدرجعة 25 ° مئوية

المذيب	K_a	ثابت التزل
Water	1.01×10^{-14}	78.5
Methanol	2×10^{-17}	32.6
Ethanol	8×10^{-20}	24.3
Formic acid	6×10^{-7}	58.5
Acetic acid	3.6×10^{-5}	6.2
Sulfuric acid	1.4×10^{-4}	> 84
Ammonia*	1×10^{-33}	22
Ethylenediamine	5×10^{-16}	14.2

بنرجعة - 50 ° مئوية

اختياراً، يوجد عدد من المذيبات مثل الكيتونات والاسترات والديترات ومشتقات البيثيلين ذات خواص قاعدية ولكنها لا تملك للدهوامنض اطلاقاً. لا يحدث تفكك ذاتي في المذيبات من هذا النوع.

تفاعلات التعادل في المذيبات الأملورية

غالباً ما يكون لتبديل المذيب تأثير كبير على اكتمال تفاعل التعادل. سوف نشرح في هذا الجزء تأثير المذيبات الأملورية على اكتمال تفاعلات الدهوامنض القواعد.

اكتمال تفاعلات التعادل في الماء، يمكن التعبير عن معايرة قاعدة ضعيفة B مع محلول الحامض القوي القياسي كما يلي:



يمكن استعمال قيمة ثابت اتزان هذا التفاعل كمقياس لاكمال التفاعل، اي ان

$$K_{\text{a,eq}} = \frac{[BH^+]}{[B][H_3O^+]} = \frac{K_a}{K_w} \quad (2-12)$$

لاحظ ان ثابت اتزان التفاعل يساوي حاصل قسمة ثابت تفكك القاعدة B على ثابت الحاصل الأيوني للماء.

بطريقة مماثلة، يمكن التعبير عن اكتمال التفاعل بين الحامض الضعيف HIA و القاعدة القوية بثابت الاتزان

$$K_{\text{equil}} = \frac{[A^-]}{[HA][OH^-]} = \frac{K_a}{K_w} \quad (3-12)$$

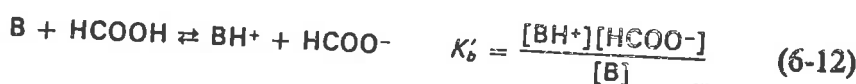
يمكن اشتقاق علاقات مماثلة للتفاعلات في المذيبات الالامائية. على سبيل المثال، عند معايرة قاعدة ضعيفة B مع حامض قوي في حامض الفورميك الجاف، نستطيع كتابة



حيث ان HCOOH_2^+ تمثل البروتون المتزاوب المماثل الى H_3O^+ في المحلول المائي. هنا

$$K_{\text{equil}} = \frac{[\text{BH}^+]}{[B][\text{HCOOH}_2^+]} = \frac{K'_b}{K_a} \quad (5-12)$$

حيث يمثل K'_b ثابت تفكك القاعدة في حامض الفورميك، اي ان

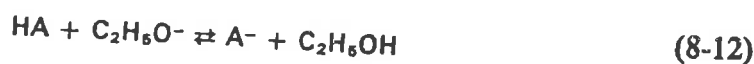


يمثل الثابت K'_b ثابت التفكك الذاتي لحامض الفورميك



كما في ثابت الحاصل الايوني للماء، فان تركيز المذيب HCOOH لايتغير اطلاقاً، فعليه يدخل ضمن K_a .

يمكن التعبير بسهولة عن معايرة الحامض الضعيف HA مع ايثواوكسيد الصوديوم sodium ethoxide في الكحول الايثيلي كما يلي



هنا محلول القاعدة القوية القياسي هو محلول ايثواوكسيد الصوديوم $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ في الكحول الايثيلي. كما ذكرنا في الامثلة السابقة، يمكن ان يقاس اكتمال التفاعل بثابت الاتزان

$$K_{\text{equil}} = \frac{[A^-]}{[HA][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]} = \frac{K'_a}{K_a} \quad (9-12)$$

حيث يمثل K'_e ثابت تفكك الحامض في الكحول الايثيلي



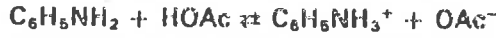
ويمثل K_e ثابت التفكك الذاتي للكحول الايثيلي



يتضح من هذه الامثلة بأن اكمال التفاعل هو دالة لكل من ثابت التفكك للمادة المعيارية وثابت التفكك الذاتي للمذيب . ربما يمكن فهم ظهور الثابتين في المعادلة بصورة افضل بما يمثله كل تفاعل تعادل من منافسة للبروتونات . هكذا ، على سبيل المثال ، يتحكم بمقدار التفاعل 4-12 مدى نجاح تنافس كل من جزيئات المذيب HCOOH وجزيئات القاعدة B للعدد النسبي المحدود من ايونات الهيدروجين H^+ . تقاس فعالية كل مكون مشارك في هذه المنافسة بثابت تفككه K_e و K_b على التوالي . بنفس الطريقة ، يمكن التفكير بالتفاعل 8-12 كمنافسة بين ايونات A^- وايونات $C_2H_5O^-$ على H^+ وتقاس فعالية كل منهما بواسطة K_e و K_b .

يتضح من هذه المنافسة فائقة انجاز معايرات الحامض - القاعدة في المذيبات ذات ثوابت التفكك الذاتي الواطئة . هذا بالاضافة لكون تفاعلات الحامض - القاعدة اكثر اكتمالاً في المذيبات التي يكون فيها K_b و K_e كبيرين . يتحكم هذان المفهومان اللذان لايعتمد الواحد منهما على الاخر تماماً ، في اختيار المذيبات الامفوترية للمعايرات الالامائية .

تأثير حامضية او قاعدية المذيب على تصرفات المذاب . تكون قابلية عدد من المذيبات الامفوترية ومنها حامض الفورميك وسامض الخليك وحامض الكبريتيك على سحب البروتون اكثر من قابليتها على اكتسابه ، لذلك تصنف هذه على شكل مذيبات حامضية . في مثل هذه المذيبات ، تترابذ الخواص القاعدية للمذاب وتتناقص الخواص الحامضية . هكذا ، على سبيل المثال ، لايمكن معايرة الانيلين $C_6H_5NH_2$ في المحلول المائي لان ثابت تفكك القاعدة له 10^{-10} تقريباً . على اية حال ، يكون الانيلين قاعدة اقوى في حامض الخليك الثلجي بسبب قابليته المتزايدة على التفاعل مع المذيب . هكذا فان ثابت الاتزان K_e للتفاعل



اكبر من K_a للتفاعل المماثل في الماء :



فبينما يميل المذيب الحامضي لزيادة قاعدية القاعدة، يكون تأثيره معكوساً على الحوامض اذ يقلل من حامضيتها. هكذا، يتفكك حامض الهيدروكلوريك، الحامض القوي في الماء، جزئياً في حامض الخليك الثلجي، الحامض الضعيف في الماء ويصبح اضعف في المذيب الحامضي.

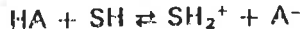
لمذيبات مثل ايثيلين ثنائي امين ومسالل الامونيا القوة نحو البروتون، لذلك تصنف على شكل مذيبات قاعدية. في هذه الاوساط، تزداد الخاصية الحامضية للمذاب. هكذا يصبح الفينول، ثابت تفككه في الماء 10^{-10} تقريباً قوياً كفاية في ايثيلين ثنائي امين بحيث يمكن معايرته مع محلول القاعدة القياسي. بالطبع تقل قوة القواعد في المذيبات من هذا النوع.

الماء والكحولات الاليفاتية مثل الكحول المثيلي والكحول الايثيلي، تعد امثلة للمذيبات الامفوتورية المتعادلة. تمتلك هذه المذيبات قابلية اقل وضوحاً من حيث وهيب البروتون او اكتسابه، من المذيبات المذكورة انفاً. على اية حال، من المهم التأكيد بأن هذه التسمية لا تتضمن بالضرورة المساواة المضبوطة بين الخاصيتين الحامضية والقاعدية.

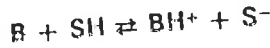
تأثير ثابت العزل على تعريف المواد المذابة. يقيس ثابت عزل المذيب قابليته على فصل الدقائق المتعاكسة الشحنة. في مذيب ذي ثابت عزل عال مثل الماء ($D_{\text{H}_2\text{O}} = 78.5$) يتطلب عمل شغل قليل لفصل الايونات الموجبة الشحنة عن الايونات السالبة الشحنة، بينما يتطلب صرف طاقة كبيرة لانجاز هذه العملية في المذيب ذي ثابت العزل الواطىء مثل حامض الخليك ($D_{\text{HOAc}} = 6.2$). ان ثابت عزل كل من الكحول المثيلي والكحول الايثيلي هما 33 و 24 على التوالي ويعدان من المذيبات الوسطية من حيث التصرف. في الجدول 1-12 قائمة بثوابت عزل مذيبات عديدة.

يلعب ثابت عزل المذيب دوراً مهماً في تعيين قوة الحوامض المذابة او قوة القواعد المذابة من حيث عملية التأين التي تنتج فصائل متعاكسة الشحنة. على

سبيل المثال، عند اذابة الحامض الضعيف HA بدون شحنة في مذيب امفوتيري SH فتتطلب عملية التفكك فصل الشحنتين المشحونة SH_2^+ و A^- :

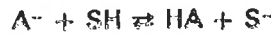
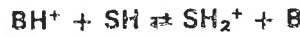


يكون نفس الشيء صحيحاً بالنسبة للمحول القاعدة B بدون شحنة :



يتوقع لتفاعلات من هذا النوع الاستمرار نحو اليمين في مذيب مثل الماء اكثر من استمرارها في الكحول المثيلي او الكحول الايثيلي لانه يتطلب شقلاً اقل لعملية التفكك. يمكن ان يكون مقدار هذا التأثير اكبر، فعلى سبيل المثال، ان ثابت تفكك حموض الخليك في الماء هو 10^{-5} تقريباً بينما قيمة هذا الثابت اقل من 10^{-10} في الكحول الايثيلي. يظهر نفس النقصان في حموض اخرى من هذا النوع.

لاتتأثر قوة الحامض او القاعدة بثابت عزل المحيط عندما لا يتضمن تفاعل التفكك على فصل الشحنتات. على سبيل المثال، لا يتغير الاتزان التالي بتغير ثابت عزل المذيب SH :



انحياز المذيبات الامفوتيرية لمعايير العادل. لقد سبق وان بينا بأن اكمال تفاعل التبادل يتناسب تناسباً طردياً مع ثابت تأين الحامض المذاب او القاعدة المتأينة وعكسياً مع ثابت التفكك الذاتي للمذيب. هذا بالإضافة الى اعتماد العامل المؤثر، ثابت التأين، على الخصائص الحامضية او القاعدية وعلى ثابت عزل المذيب. وهكذا، فإن الاختيار الاكثر فائدة للمذيب لمعايرة ما يعتمد على ثلاث خصائص متداخلة :

- 1 - ثابت التفكك الذاتي، يفضل ذو القيمة المنهجية الصغيرة.
- 2 - خاصية وهب او اكتساب البروتون. بالنسبة لمعايرة القاعدة الضعيفة يكون المذيب ذو القابلية الاكثر على وهب البروتون هو المفضل (اي، المذيب الحامضي). اما بالنسبة لتحليل الحامض الضعيف فيكون المذيب ذو القابلية الاكثر على اكتساب البروتون هو المفضل.
- 3 - ثابت العزل، تكون اكثر القيم فائدة هي الاعلى.

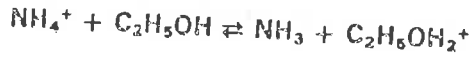
هذا بالإضافة طبعاً الى انه يجب ان تكون ذاتية المذاب في المذيب

مقبولة .

غالباً ما يختار حامض الخليك الثلجي كمذيب لمعايرة القواعد الضعيفة جداً لانه يميل الى وهب البروتون وعليه يزيد من قوة القواعد المذبابة . ايضاً ثابت تفككه الذاتي $3,6 \times 10^{-15}$ افضل نوعاً من ثابت تفكك الماء . من ناحية اخرى ، يعاكس جزئياً هاتين الفائدتين قلة ثابت العزل لهذا المذيب . ترجح الخاصيتان المفيدتان على الضرر المنفرد . على اية حال ، يعد حامض الخليك بصورة عامة مذيباً ممتازاً لمعايرات القواعد الضعيفة . من الواضح انه دون الماء لمعايرات الحوامض الضعيفة بسبب ضعفه ككاسب للبروتون .

من المفيد دراسة دور حامض الفورميك كمذيب حامضي . كحامض الخليك فإنه افضل بكثير من الماء كواهب للبروتون . بعكس حامض الخليك ، لحامض الفورميك ثابت عزل مقارب لثابت عزل الماء . فعليه وبناء على هاتين النقطتين يعد مذيباً مثالياً لمعايرات القواعد الضعيفة . على اية حال ، من سوء حظه فإن ثابت تفككه الذاتي اكبر بكثير من كلا ثابتي تفكك الماء وحامض الخليك . نتيجة لذلك وبالرغم من الفائدتين الممتازتين ، فإن لحامض الفورميك فائدة قليلة مقارنة بالماء .

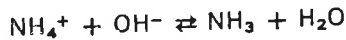
يستعمل الكحول المثيلي والكحول الايثيلي بكثرة كمذيبات لمعايرات الحامض — القاعدية . تصنف على شكل مذيبات متعادلة ، لان خاصيتي الوهب والاكسب للبروتون لا يختلفان كثيراً عن الماء . لكليهما ثابت تفكك ذاتي مفيد . من ناحية اخرى ، فإن فائدة ثابتي تفككهما الذاتي القليلين غالباً ما يعاكسهما ضرر ثابتي العزل الواطئين . على سبيل المثال ، تكون ثابت تفكك معظم الحوامض بدون شحنة مثل حامض البنزويك حوالي 10^{-6} وبكبر الثوابت في الماء . بنفس الوقت تكون نسبة ثابتي التفكك الذاتي اقل بموالي نفس العامل وهو 8×10^{-6} . هكذا ، فإن نسبة K_a/K_b هي افضل بقليل في الكحول الايثيلي منها في الماء . يكون التحسن في نقاط النهاية الحاصلة من استعمال هذا المذيب معتدلاً . من ناحية اخرى ، يلاحظ تحسن ملحوظ عند استعمال الكحول الايثيلي في معايرة الحامض الضعيف ذي شحنة مثل ايون الامونيوم . هنا لا يحدث فصل شحنات في عملية التفكك :



بمكس حامض البنزويك لا يقل تفكك الحامض NH_4^+ بشكل ملحوظ في الكحول الايثيلي. على اية حال، يكون تفاعل NH_4^+ مع القاعدة القوية اكثر اكتمالاً في الكحول الايثيلي بسبب ثابت التفكك الذاتي الواطء للمذيب. نتيجة لذلك يمكن معايرة NH_4^+ بشكل مرضي في الكحول الايثيلي وليس في الماء.

مثال: احسب النسبة المئوية لايون NH_4^+ غير المتفاعل في نقطة التكافؤ عند معايرة NH_4^+ -F-0,20 مع (1) NaOH -F-0,20 محلول مائي و (2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ -F-0,20 في الكحول الاثيل الجاف.

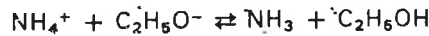
ان ثابتي التفكك الذاتي للمذيين هما 1×10^{-14} و 8×10^{-20} على التوالي، وان ثابت تفكك الحامض NH_4^+ هو 6×10^{-10} تقريباً في الماء و 1×10^{-10} في الكحول الايثيلي. بالنسبة للمعايرة في الماء



معادلة ثابت الاتزان هي

$$K_{\text{equil}} = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_a}{K_w} = \frac{6 \times 10^{-10}}{1 \times 10^{-14}} = 6 \times 10^4$$

بالتماثل بالنسبة للمعايرة في الكحول الايثيلي



$$K_{\text{equil}} = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]} = \frac{K'_a}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-10}}{8 \times 10^{-20}} = 1.2 \times 10^9$$

في نقطة تكافؤ كل معايرة، يصبح تركيز NH_3 الفورمالي 0,10.

في المعايرة المائية

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+] &= [\text{OH}^-] \\ [\text{NH}_3] &= 0.10 - [\text{NH}_4^+] \end{aligned}$$

بينما في محلول الكحول الايثيلي

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+] &= [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] \\ [\text{NH}_3] &= 0.10 - [\text{NH}_4^+] \end{aligned}$$

اذا فرضنا ايضاً بأن في كلا الوسطين $[\text{NH}_4^+] \ll [\text{NH}_3]$ نحصل على

$$\frac{0.10}{[\text{OH}^-]^2} \cong 6 \times 10^4$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = 1 \times 10^{-3}$$

$$\frac{0.10}{[\text{OH}^-]^2} \cong 1.2 \times 10^8$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = 9 \times 10^{-6}$$

هكذا، يبقى 1% تقريباً NH_4^+ غير متفاعل في نقطة تكافؤ المعايرة المائية بينما يبقى فقط 0,01% تقريباً في معايرة الكحول الايثيل.

تستعمل عدة مذيبات قاعدية امفوترية لمعايرة الحوامض الضعيفة جداً. بعد اثيلين ثنائي امين $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ من اكثها قاعدية ولهذا الافضل من حيث زيادة حامضية المذاب. ان ثابت تفككه الذاتي هو 5×10^{-16} تقريباً. الخاصيتان المفيدتان لهذا المذيب هما ميله لكسب البروتونات وثابت التفكك الذاتي يقابلها عيب جزئي هو قلة ثابت عزله. اثبتت فورمايد ثنائي الميثيل $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ، القاعدة الاضعف من اثيلين ثنائي امين، بأنها مفيدة ايضاً، وان ثابت عزلها هو 27.

تفاعلات التبادل في المذيبات غير البروتونية ومزائج المذيبات

للمذيبات بدون الخصائص الامفوترية فائدة عام تنافسها على البروتون مع المواد المتفاعلة في المعايرة، اي ان هذه المذيبات ثوابت تفكك ذاتي قريبة من الصفر. فطية يجب ان تكون تفاعلات التبادل مكتملة عندما تجري في مذيبات من هذا النوع.

تكون المواد المذابة اللاعضوية شحيحة الذوبان في المذيبات غير البروتونية. لذلك تمت دراسة مزائج عديدة من المذيبات غير البروتونية مع مذيبات عديدة مستقطبة. من الامثلة مزيج البنزين - الكحول الميثيلي ومزيج ايثان كلايكول - هيدروكربون. للاسف فان المعلومات الامامية المتعلقة بخصائص وتصرفات الحوامض والقواعد في مثل هذه الانظمة صحيحة. هكذا فان تطبيق مزيج مذيبين لمشكلة معينة يمكن تعيينه تجريبياً فقط.

كشف نقطة النهاية في المعايرات اللامائية

بدون شك تتضمن افضل طريقة لكشف نقطة النهاية في المعايرة اللامائية على قياس جهد القطب الزجاجي الحساس لتركيز البروتون المتناوب. تجب ان الفصل 17 شرحاً مفصلاً للقطب الزجاجي.

يمكن استعمال عدة دلائل حامض - قاعدة والمستعملة في المعايرات المائية ايضاً في المذيبات اللامائية. للتأكد، لا يمكن استقراء خواص هذه الدلائل في الوسط المائي لتضمن خواصها في المحاليل اللامائية. ان المعلومات القليلة المتوفرة بالنسبة لهذه الخواص في المذيبات غير الماء تجعل اختيار الدلائل مسألة تجريبية ونجوة وملاحظات وضعية.

تطبيقات المعايرات اللامائية

ان تطبيقات معايرات الحامض - القاعدة اللامائية عديدة²، منشرح فيما يلي بعضاً منها.

المعايرات في حامض الخليك الثلجي

يمكن معايرة عدة قواعد، ضعيفة جداً للمعايرة في الماء، بسهولة في حامض الخليك الثلجي. يكون المسحج هنا محلول حامض البركلوريك القياسي، وهو أقوى من حامض الهيدروكلوريك او حامض الكبريتيك في هذا المذيب. تتصرف خلاصات الصوديوم في -حامض الخليك الثلجي كقاعدة مثل تتصرف هيدروكسيد الصوديوم في الوسط المائي. هكذا، يمكن استعمال محاليل خلاصات الصوديوم القياسية في المعايرات الراجعة عند الضرورة.

² C. A. Streuli, *Anal. Chem.*, 34, 302R (1962); 36, 363R (1964). G. A. Harlow and D. H. Morrison, *Anal. Chem.*, 38, 485R (1966); 40, 418R (1968). J. J. Logowski, *Anal. Chem.*, 42, 306R (1970); 44, 524R (1972); 46, 460R (1974).

يعامل التمدد لمحاليل حامض الخليك الثلجي. كمعظم المذيبات العضوية، لحامض الخليك معامل تمدد اكبر من معامل الماء (0,11 % لكل درجة مئوية مقارنة مع 0,025 %). لذلك، يجب العناية اكثر لتجنب الخطأ الناتج من تراوح درجة الحرارة اثناء القياسات الحجمية. الممارسة الشائعة هي قراءة درجة حرارة كاشف حامض البيركلوريك اثناء معايرته، ومن ثم قراءة درجة حرارته مرة اخرى عند استعماله في التحليل. بعدئذ يصحح الحجم لدرجة حرارة المعايرة حسب المعادلة

$$V_{std} = V[1 + 0.0011(T_{std} - T)] \quad (12-12)$$

حيث ان T_{std} هي درجة حرارة الكاشف اثناء معايرته و T درجة حرارته عند استعماله في التحليل و V حجم الكاشف المقيس و V_{std} هو الحجم بعد التصحيح.

تأثير الماء. يتصرف الماء كقاعدة ضعيفة في حامض الخليك ويميل لمنافسة المذيب على البروتونات. بالنتيجة يؤدي وجوده الى تقليل مقدار تغير pH في منطقة نقطة التكافؤ في معايرة التعادل مما يؤدي لنقطة نهاية اقل ملائمة. تتغير كمية الماء المسموح بها في المعايرة، بالنسبة للقواعد الضعيفة جداً يتطلب ذلك حافة تقريباً. من ناحية اخرى، لا يضر وجود ماء لحد 3 % حجماً على معايرة القواعد القوية نسبياً في هذا المذيب.

من حين الحظ، يمكن الحصول على حامض الخليك الجاف تقريباً باضافة انهدريد الخليك. يتفاعل الماء مع الانهدريد ليكون حامض الخليك. اعتيادياً يتجنب اضافة فائض من انهدريد الخليك بسبب احتمال تداخله في المعايرة.

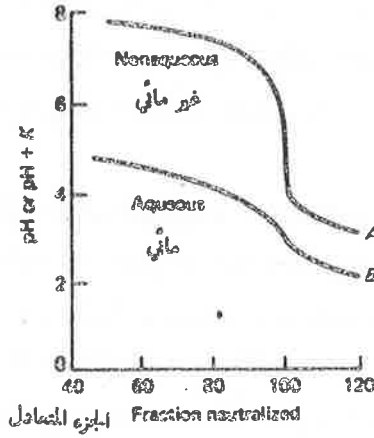
نقاط النهاية في حامض الخليك. يوجد دليلان مفيدان للمعايرات في حامض الخليك وهما البلورة البنفسجية crystal violet والمثيل البنفسجي، يظهر كلاهما تغيرات معقدة في اللون. على سبيل المثال، يتغير لون المثيل البنفسجي من البنفسجي الى الاحضر الى الاصفر بازدياد حامضية المحلول، ان اختفاء اللون البنفسجي يكشف نقطة النهاية. ان تغير اللون ليس واضحاً كما هو مطلوب، الا انه

بالممارسة يمكن تجنب الخطأ المهارة المنوية عند معايرة القواعد القوية. يصبح غير عملياً استعمال نقطة النهاية المرئية عند معايرة القواعد الضعيفة جداً. هنا يجب استخدام نقطة النهاية الجهدية وذلك باستعمال القطب الزجاجي (الفصل 17).

المعايير الأولية لمحاليل حامض البيركلوريك. تعد فحالات البوتاسيوم الهيدروجينية من أكثر المعايير الأولية الشائعة الاستعمال في معايرة محاليل حامض البيركلوريك في حامض الخليك. لقد سبق وان ذكرنا مواصفات هذه المادة في الفصل 11 وكذلك استعمالها لمعايرة محاليل القاعدة المائية. تعد فحالات البوتاسيوم الهيدروجينية قاعدة قوية في حامض الخليك الثلجي ويمكن استعمالها لمعايرة المحلول الحامضي. بالطبع يتضمن التفاعل تحول ملح الحامض الى الحامض غير المتفكك.

كما تستعمل أيضاً كاربونات الصوديوم لمعايرة محاليل حامض البيركلوريك في حامض الخليك.

تطبيقات للمعايرات في حامض الخليك. يسمح استعمال حامض الخليك الجاف بتمييز املاح عضوية ولاعضوية عديدة غير القابلة للمعايرة في المحلول المائي. على سبيل المثال، يمكن تصنيف جميع املاح الصوديوم للانيونات اللاعضوية مثل الكلوريد والبروميد واليوديد والنترات والكلورات والكبريتات بمعايرتها في حامض الخليك الثلجي، باستعمال كواشف من محاليل قياسية من حامض البيركلوريك في حامض الخليك او ثنائي اوكسين الجاف anhydrous dioxane. يمكن ايضاً تمييز املاح الامونيوم واملاح الفلزات القلوية لمعظم الحوامض الكاربوكسيلية في هذا الوسط. تشمل الامثلة النموذجية على بنزوات الامونيوم وساليسيلات الصوديوم وخلات الصوديوم وتارتارات البوتاسيوم وسيترات الصوديوم. يمثل المنحني A في الشكل 1-12 منحنى معايرة نموذجياً لمعايرة محلول خلات الصوديوم في حامض الخليك الجاف مقابل محلول حامض البيركلوريك القياسي في نفس المنحني، باستعمال القطب الزجاجي (لاحظ الفصل 17) لقياس الكمية $(K + pH)$ حيث تمثل K الثابت خلال المعايرة. لنرض المقارنة تجد ايضاً في الشكل منحنى المعايرة النظري B لنفس تركيز خلات الصوديوم في الماء.



الشكل 1-12 منحنيات معايرة F-0,075 محلات الصوديوم مع $HClO_4-N-0,100$. المنحني A: المنحني التجريبي للكاشف والتوضيح مدهانان في حامض الخليك الجاف، القياس العمودي هو $pH + K$ حيث K ثابت التجريبي. المنحني B: منحنى المعايرة النظرية للمحلول المائي، القياس العمودي هو pH

لقد اثبت حامض الخليك الجاف كونه وسطاً مفيداً لمعايرة المركبات العضوية الحاوية على مجموعة الامين او مجموعة الاميد. فضلاً عن ذلك، فإن هذا المذيب يعكس الماء يسمح بمعايرة مباشرة لمعظم الحوامض الامينية مع محلول الحامض القياسي. لقد سبق وان بينا (الصفحة 346) بأن هذه المركبات تتواجد في الوسط المائي بكميات كبيرة على شكل ايون هجين وهو ليس حامضاً قوياً او قاعدة قوية بما فيه الكفاية بحيث يمكن معايرتها. على اية حال، في حامض الخليك الناتج يمكن تفكك مجموعة حامض الكاربوكزليك اساساً وبذلك تبقى مجموعة الامين متوفرة للمعايرة مع محلول حامض البيركلوريك.

في عدة تطبيقات سألقة، استخدم المحلول القياسي من محلات الصوديوم في حامض الخليك كقاعدة لكي يسمح بالمعايرة الراجعة. تمهد طرق العمل المنجزة في الفصل 31 (التجارب 14-16) التي توضح تطبيقات هذه الكواشف.

المعايرة في المذيبات القاعدية

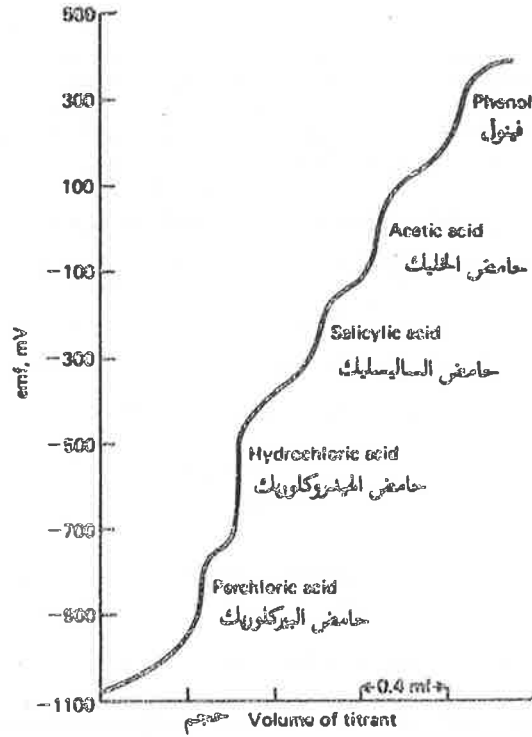
تتضمن مذيبات قاعدية عديدة لتعيين الحوامض الضعيفة جداً للمعايرة في الماء. من هذه المذيبات اثيلين ثنائي امين، وبيبيدين، وثنائي مثيل فورمامايد، واسيتون، وميثيل ايسوبيوتيل كيتون، واسيتونيترال ومزيج 1:1 اثيلين كلايكول وكحول ايسوبروبيل. تتضمن عدة مواد مذابة قوية القاعدية مع هذه المذيبات. لقد اثبت المحلول القياسي من ميثاوكسيد الصوديوم في مزيج البنزين - الكحول الميثيلي بأنه مفيد لمعايرة الحوامض الضعيفة المذابة في العديد من هذه المذيبات³ باستعمال امينو ايثاوكسيد الصوديوم في اثيلين ثنائي امين. نستطيع تعيين عدد من الفينولات وكذلك معظم الحوامض الكاربوكسيلية⁴. بتعضير محلول هيدروكسيد رباعي بيوتل الامونيوم $(C_4H_9)_4NOH$ ، القاعدة القوية في البنزين - الكحول الميثيلي، او كحول ايسوبروبيل او الكحول الايثيلي نحصل على محلول القاعدة القياسي المناسب للمعايرات اللامائية.

بسهولة يمكن تعيين معظم الحوامض الكاربوكسيلية في المذيبات القاعدية، كما تكون ايضاً فينولات عديدة عرضة للتحويل في مثل هذا الوسط. ان هذها من املاح القواعد القوية ومنها املاح الامونيوم واملاح الامينات الاليفاتية او الأروماتية تعطي نقاط نهاية مقبولة عند معايرتها في اثيلين ثنائي امين او ثنائي مثيل فورمامايد. كما يمكن ايضاً معايرة الانولات والاميدات في هذه المذيبات القاعدية القوية.

يوضح الشكل 12-2 المنحني التجريبي لمعايرة مزيج من الحوامض المذابة في ميثيل ايسوبيوتيل كيتون مقابل $N=0.2$ محلول هيدروكسيد رباعي بيوتل الامونيوم في كحول ايسوبروبيل. يمثل الاحداثي العمودي جهد نظام القطب الزجاجي (الفصل 17) الذي يتغير خطياً مع pH. لاحظ بأن حامض البيروكلوريك اقوى من حامض الهيدروكلوريك في هذا المذيب وعليه نحصل على نقطتي نهاية مستقلتين. لاحظ ايضاً بان الفينول الضعيف جداً للمعايرة في الماء، يعطي نقطة نهاية حادة وواضحة جيداً في الوسط اللامائي.

³ J. S. Fritz and N. M. Lisicki, *Anal. Chem.*, **29**, 699 (1951).

⁴ M. L. Moss, J. H. Elliott, and R. T. Hall, *Anal. Chem.*, **20**, 764 (1948).



الشكل 2-12 منحني معايرة مزيج الحوامض في مثل ايسوبيرتول كميون

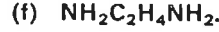
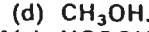
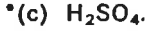
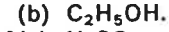
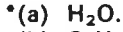
المعايرات في المذيبات المتعادلة او غير البروتونية

قلما تستعمل المذيبات غير البروتونية لوحدها بسبب الذائبية الرافعة للكواشف والنماذج في هذه المذيبات. على اية حال، غالباً ما تستعمل بمزوجة مع مذيبات اخرى متعادلة. على سبيل المثال، مزائج 1:1 من ايثيلين كلايكول او بروبيلين كلايكول مع الهيدروكربون او الهيدروكربون الكلور تعد مذيبات ممتازة للاملاح القلوية للحوامض العضوية. تستعمل محاليل حمض البيركلوريك القياسية في نفس المذيبات لمعايرة هذه الاملاح⁵. تعد ايضاً معايرات الحوامض الضعيفة في الكحول المثلي والكحول الايثلي شائعة ايضاً.

⁵ S. R. Palit, *Anal. Chem.*, **18**, 248 (1949).

المسائل

1 — اكتب معادلات ثابت التفكك الذاتي لكل من المذيبات التالية :



2 — احسب pH لكل من محاليل المسألة 1 حيث ان $pH = -\log[H_3O^+]$ او $pH = -\log[C_2H_5OH_2^+]$ وهلما جرا .

3* — (أ) اشتق منحني معايرة 50,0 مل $HClO_4-N-0,0500$ مع $C_2H_5ONa-N-0,100$ عندما يكون الكاشفان مذابان في الكحول الايثيلي الجاف . افرض التفكك التام لكل من الحامض والقاعدة في هذا المذيب . احسب ($pH = -\log[C_2H_5OH_2^+]$) بعد اضافة 0,00 و 12,5 و 24,9 و 25,0 و 25,1 و 26,0 و 30,0 مل من القاعدة .

(ب) قارن التغير في pH من 49,9 الى 50,1 مل في (أ) مع تغير pH لنفس المدى اذا كان المذيب ماءً والقاعدة NaOH .

4 — انجز حسابات المسألة 3 للمعايرة في الكحول الميثيلي الجاف مع $NaOCH_3$ كقاعدة .

5* — احسب pH كل من المحاليل التالية في الماء وفي الكحول الايثيلي ($pH = -\log[C_2H_5OH_2^+]$) . اذا علمت بأن ثابت التفكك الذاتي

لحامض الخليك في الكحول الايثيلي الجاف هو $5,6 \times 10^{-11}$.

(أ) F-0,0500 محلول حامض الخليك .

(ب) المحلول المتكون من F-0,0500 حامض الخليك و F-0,0500 خلات

الصوديوم .

(ج) F-0,0500 محلول خلات الصوديوم .

6 — احسب pH كل من المحاليل التالية في الماء وفي الكحول الميثيلي ($pH = -\log[CH_3OH_2^+]$) . اذا علمت بأن ثابت تفكك حامض

الخليك في CH_3OH الجاف هو $3,0 \times 10^{-10}$

- (أ) F-0,200 حامض الخليك .
 (ب) F-0,200 حامض الخليك و F-0,100 خلاصة الصوديوم .
 (ج) F-0,200 خلاصة الصوديوم .

7* - احسب pH كل من المحاليل التالية في الماء وفي الكحول الايثيلي الجاف
 $(\text{pH} = -\log [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+])$. استعمال 4.0×10^{-14} لثابت تفكك قاعدة الانيلين $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ في الكحول الايثيلي .

- (أ) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ -F-0,0100 .
 (ب) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ -F-0,0200 و $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ -F-0,0100 .
 (ج) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ -F-0,010 .

8 - استعمال N-0,100 محلول ايثواوكسيد الصوديوم $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ في الكحول الايثيلي الجاف لمعايرة 50,0 مل محلول حامض الخليك في الكحول الايثيلي .

(أ) اشتق منحني هذه المعايرة . احسب $(\text{pH} = -\log [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+])$ بعد اضافة : 0,0 و 10,0 و 25,0 و 40,0 و 49,0 و 49,9 و 50,0 و 50,0 و 60,0 مل من القاعدة . (لاحظ المسألة 5 لثوابت الاتزان الضرورية) .

(ب) قارن البيانات في (أ) مع البيانات المماثلة لمعايرة N-0,100 حامض الخليك في الماء مع NaOH-N-0,100 المائي .

9* - استعمال N-0,100 محلول ايثواوكسيد الصوديوم $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ في الكحول الايثيلي الجاف لمعايرة 50,0 مل محلول كلوريد الانيلين في الكحول الايثيلي $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$.

(أ) اشتق منحني هذه المعايرة . احسب $(\text{pH} = -\log [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+])$ بعد اضافة 0,0 و 10,0 و 25,0 و 40,0 و 49,0 و 49,9 و 50,0 و 51,0 و 60,0 مل من القاعدة . (لاحظ المسألة 7 لثوابت الاتزان الضرورية) .

(ب) قارن البيانات في (أ) مع البيانات المماثلة لمعايرة N-0,100 كلوريد الانيلين المائي مع NaOH-N-0,100 المائي .

الفصل

13

معايير

تكوين المعقد

تفاعل ايونات فلزية عديدة مع مانح المزدوج الالكتروني لتكوين مركبات تناسقية او ايونات معقدة. يجب ان يكون لدى الفصيل المانح او الليغاند ligand على الاقل زوج واحد من الالكترونات غير مشترك ومتوفر لتكوين الاصرة. تعد جزيئة الماء وجزيئة الامونيا وايونات الهاليدات من الليغاندات الشائعة.

بالرغم من وجود الشواذ، يكون اعتيادياً كاتيون معين او اصر تناسقية كحد اقصى اثنان او اربعة او ستة، يساوي عدده التناسقي هذا الحد الاقصى. من الناحية الكهربائية، يمكن ان يكون الفصيل الناتج من التناسق اما موجياً او متعادلاً او سالباً. على سبيل المثال، يكون النحاس (II) ذو العدد التناسقي اربعة، كاتيون الامين المعقد $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ، والمعقد المتبادل مع الكلايسين $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$ ، وانيون المعقد مع ايون الكلور CuCl_4^{2-} .

استعملت طرق المعايرة المستندة على تكوين المعقد (وتسمى أحياناً بالطرق المعقدة complex methods) منذ قرن على الأقل . الا ان التطور الحقيقي الجدير بالاعتبار في تطبيقاتها التحليلية هو حديث العهد . ويستند على مجموعة من المركبات التناسقية تسمى بالمخلبيات او الكلايات chelates . تنتج الكلايات من تناسق ايون الفلز مع مجموعتين مانحة (او اكثر) لليغاند واحدة . يعد معقد النحاس للكلايسين المذكور سابقاً مثالاً على ذلك . هنا يتأصر النحاس مع كلا اوكسجيني مجموعة الكاربوكزليك ونيتروجين مجموعة الامين . يسمى الكاشف المخلبي الذي يملك مجموعتين واهتين متوفرتين للتأصر التناسقي بثنائي التأصر او ثنائي السن bidentate ، كما يسمى الذي يملك ثلاث مجاميع ثلاثي التأصر او ثلاثي السن terdentate . الكواشف المخلبية رباعي وثمانسي وستاسمي التأصر معروفة ايضاً .

من وجهة نظر التحليل الحجمي ، فان الفضل الكبير للكاشف الذي ينتج مركباً كلاياً على الكاشف الذي يكون معقداً مع ايون الفلز هو في الحقيقة ان العملية المخلبية او الكلاية هي عملية تتم بخطوة واحدة ، بينما عملية تكوين المعقد قد تتضمن انتاج فصيل واحد او اكثر من الفصائل الوسطية . تصور على سبيل المثال الاتزان الحاصل بين ايون الفلز M ، ذي العدد التناسقي اربعة ، والليغاند رباعية السن¹ .



معادلة الاتزان لهذه العملية هي

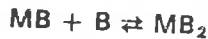
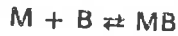
$$K_r = \frac{[MD]}{[M][D]}$$

حيث ان K_r يمثل ثابت التكوين .

بالمثل يمكن التعبير عن الاتزان بين M والليغاند B ثنائية التأصر بالمعادلة



على اية حال ، ان هذه المعادلة ، وكذلك ثابت التكوين العائد لها ، هي مجموع عملية بخطوتين وتتضمن تكوين المادة الوسطية MB .



¹ تعين التغيرات الكهروستاتيكية المشتركة مع M و D شحنة المادة الناتجة ولكنها غير مهمة في المناقشة الحالية .

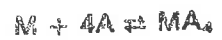
ان ثابتي التكوين هما

$$K_1 = \frac{[MB]}{[M][B]} \quad \text{and} \quad K_2 = \frac{[MB_2]}{[MB][B]}$$

يتبع من حاصل ضرب K_1 و K_2 ثابت اتزان العملية النهائي²

$$\beta_2 = K_1 K_2 = \frac{[MB]}{[M][B]} \times \frac{[MB_2]}{[MB][B]} = \frac{[MB_2]}{[M][B]^2}$$

بنفس الطريقة فان التفاعل بين M والليغاند A احاديية التآصر يشمل حالة الاتزان النهائية



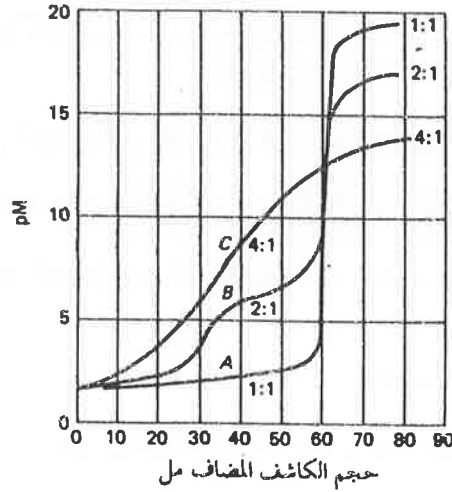
وثابت الاتزان B_4 لتكوين MA_4 من M و A يساوي عددياً حاصل ضرب ثوابت الاتزان للعمليات الاربعة المكونة .

يستند كل من منحنيات المعايرة المرسومة في الشكل 1-13 على التفاعلي بثابت الاتزان النهائي 10^{20} . اشتق المنحني A لتكوين MD بخطوة واحدة، واشتق المنحني B لتكوين MB_2 بخطوتين ثابت تكوينا الخطوي $10^{12} = K_1$ و $10^{10} = K_2$. يمثل المنحني C تكوين MA_4 وان ثابت اتزان الخطوات الاربعة المستقلة هي 10^6 و 10^8 و 10^9 و 10^{10} على التوالي. تبين هذه المنحنيات بوضوح افضلية الليغاند التي تتحد مع ايون الفلز بنسبة 1:1 بسبب كون التغير في PM في منقطة نقطة التكافؤ هو الاكبر في مثل هذا النظام. وهكذا تكون الليغاندات متعددة التآصر التي تتحد بسهولة عامة بنسب اوطأ مع ايونات الفلزات كواثقف مفضلة لمعايرات تكوين المعقدات .

بغض النظر عن نوع التفاعل يقل الخطأ المشترك مع المعايرة كلما زاد التفاعل اكتمالاً والذي تستند عليه المعايرة. على هذا الاساس يكون اعتمادياً لليغاندات متعددة التآصر فائدة متميزة على المسحومات الاحادية التآصر. تكون ثوابت التكوين للتفاعلات بين ايونات الفلزات والليغاندات الاولية اكبر من ثوابت التكوين للاخيرة .

² تبين اعتمادياً B تشير الى ثابت التكوين النهائي . وهكذا وعلى سبيل المثال

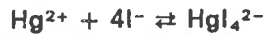
$$B_2 = K_1 K_2, B_3 = K_1 K_2 K_3, B_4 = K_1 K_2 K_3 K_4 \text{ وهكذا}$$



الشكل 1-13 منحنيات معايرات تكوين المعقدات. معايرة 60,0 مل M-F-0,020 مع (المنحنى A) محلول الليغاند B ثنائية التأصر لتتبع MB_2 ، و (المنحنى C) محلول F-0,080 الليغاند A احادية التأصر لتتبع MA_4 . ان ثابت التكوين النهائي لكل مادة ناتجة هو 10×10^{20} .

المعايرات مع كواشف المعقدات اللاعضوية

تعد معايرات المعقدات من بين الطرق الحجمية القديمة³. على سبيل المثال، استعملت معايرة ايون اليوديد مع الزئبق (II)



لاول مرة في سنة 1834، كما تم وصف تعيين السيانيد المستند على تكوين ايون ثنائي سيانيد الفضة $Ag(CN)_2^-$ من قبل ليبيغ Liebig في سنة 1851. في الجدول I-13 قائمة بكواشف المعقدات النموذجية غير الخيلية وكذلك بعض استعمالاتها.

³ For further information, see I. M. Kolthoff and V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, vol. 2, pp. 282, 331. New York: Interscience Publishers, Inc., 1947.

الجدول 1-13 معايرات تكوين المعقدات اللاعضوية النموذجية (a)

المسح	الاناليت	الملاحظات
Hg(NO ₃) ₂	Br ⁻ , Cl ⁻ , SCN ⁻ CN ⁻ , thiourea	نواتج متعادلة لمعقدات الزئبق (II) باستخدام دلائل مختلفة
AgNO ₃	CN ⁻	الناتج هو Ag(CN) ₂ ، الدليل هو I ⁻ ، يعاير حتى ظهور أول عكازة من AgI
NiSO ₄	CN ⁻	الناتج هو Ni(CN) ₄ ²⁻ ، الدليل هو AgI، يعاير حتى أول ظهور عكازة من AgI
KCN	Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , Ni ²⁺	نواتج هي Cu(CN) ₄ ²⁻ , Hg(CN) ₂ , Ni(CN) ₄ ²⁻ باستخدام دلائل مختلفة

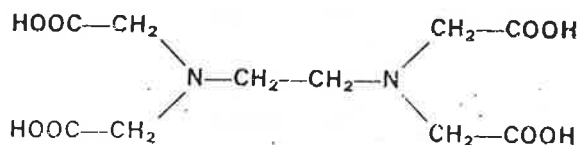
* For further applications and selected references, see L. Meites, *Handbook of Analytical Chemistry*, p. 3-226. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1963.

المعايرات مع حوامض كربوكسيلية امينية

تكون مركبات ثلاثية الامين الحاوية على مجموعة حامض الكربوكسيل معقدات مستقرة مع العديد من الايونات الفلزية. اكتشفت امكانياتها ككواشف تحليلية للمرة الاولى في سنة 1945 من قبل العالم شوارزينباغ Schwarzenbach. منذ ذلك الوقت تجري عليها دراسات مكثفة. يمكن ان يعزى التطور المهم في طرق تكوين المعقد لهذه الكواشف⁴.

الكواشف

ثنائي ايلين ثنائي امين رباعي حامض الخليك ethylenediaminetetra acetic acid
 يسمى ايضاً اثيلين ثنائي نيترالورباعي الخلات ethylenedinitrilotetraacetate
 وغالباً ما يختصر على شكل EDTA (التركيب التالي :



⁴ تعد هذه الكواشف موضوع مقالات علمية ممتازة عديدة. راجع على سبيل المثال.

⁴ These reagents are the subject of several excellent monographs. See, for example, G. Schwarzenbach and H. Flashka (trans. by H. M. N. H. Irving), *Complexometric Titrations*, 2d ed. London: Methuen & Co., Ltd., 1969; F. J. Welcher, *The Analytical Uses of Ethylenediaminetetraacetic Acid*. Princeton, N.J.: D. Van Nostrand Co., Inc., 1958; A. Ringbom, *Complexation in Analytical Chemistry*. New York: Interscience Publishers, Inc., 1963.

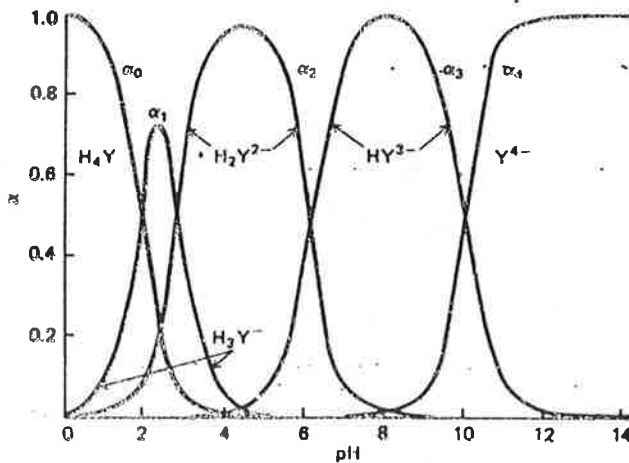
مكونات محاليل EDTA بدلالة pH. يجوي محلول EDTA المائي حمسة فصائل مختلفة، تعتمد الكمية النسبية لكل منها في محلول معين على pH. تتضمن الطريقة المناسبة لايضاح هذه العلاقة على رسم قيم α (لاحظ الصفحة 351) للفصائل المختلفة بدلالة pH، حيث ان

$$\alpha_0 = \frac{[H_4Y]}{C_T}$$

$$\alpha_1 = \frac{[H_3Y^-]}{C_T}$$

وهلما جرا. تمثل C_T مجموع تراكيز الاتزان لجميع الفصائل. هكذا، تمثل قيم الكسور المولية لاي فصيل معين. يصف الشكل 2-13 طريقة اعتماد قيم α لهذا الكاشف على قيم pH. من الواضح بأن H_2Y^{2-} هو الفصيل الرئيسي المسيطر في الوسط معتدل الحامضية (pH من 3 الى 6). يكون الفصيل HY^{3-} المكون الرئيسي للمحلول عندما تكون قيم pH ما بين 6 و 10. فقط عندما تصبح قيم pH اكثر من 10 يصبح الفصيل Y^{4-} المكون الرئيسي في المحلول.

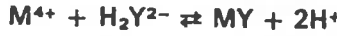
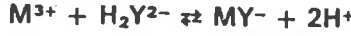
لهذه العلاقات تأثير كبير على حالات الاتزان الموجودة في المحاليل الحامضية على EDTA وكاتيونات مختلفة.



الشكل 2-13 مكونات محاليل EDTA بدلالة pH.

معقدات EDTA مع ايونات الفلزات

خاصية EDTA القيمة كمسحح هي اتحادها مع ايونات الفلزات بنسبة 1:1 بغض النظر عن شحنة الكاتيون. يمكن كتابة هذه التفاعلات في المحلول معتدل الحمضية

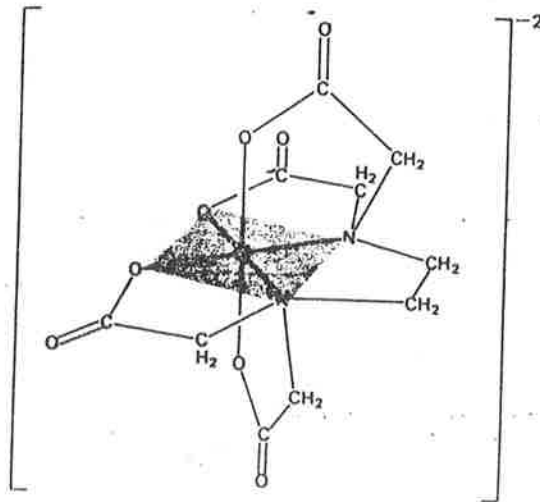


على شكل⁵

يستدل من الشكل 2-13 على ان التفاعلات التي تتم في المحاليل معتدلة القاعدية تكتب بشكل افضل كما يلي



يعد EDTA جديراً بالاعتبار من ناحية الاستقرار العالية لمعقداته الفلزية وكذلك وجودها بكثرة. تتفاعل جميع الكاتيونات على الاقل للدرجة ما، عدا الفلزات القلوية، لتكوين معقدات مستقرة كفاية لتكون اساس التحليل الحجمي. بدون شك تتمتع هذه الاستقرار العالية من مجاميع المعقدات العديدة ضمن الجزيء التي تعطي تراكييب تحيط بالكاتيون وتعزله بصورة فعالة. في الشكل 3-13 رسم لاحد اشكال هذه المعقدات. لاحظ بان جميع مجاميع الليغاند الستة في EDTA مشتركة في تأمير الايون الفلزي الشأني الشحنة.



الشكل 3-13 تركيب الفلز في EDTA المعقدي

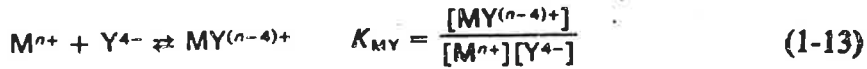
⁵ سنقتصر على استعمال H^+ كمختصر مناسب الى H_3O^+ في هذا الفصل والفصول القادمة. وبين الجين والاخر سنشير للفصل الممثل بالرمز H^+ كأيون الهيدروجين.

في الجدول 2-13 قائمة بثوابت التكوين K_{MY} لمعدّات EDTA الشائعة. لاحظ بان الثابت يشير لحالة اتزان الفصيل Y^{4-} مع ايون الفلز. اي ان

(a) الجدول 2-13 ثوابت تكوين معدّات EDTA

الكاتيون	K_{MY}	$\log K_{MY}$	الكاتيون	K_{MY}	$\log K_{MY}$
Ag ⁺	2.1×10^7	7.32	Cu ²⁺	6.3×10^{18}	18.80
Mg ²⁺	4.9×10^8	8.69	Zn ²⁺	3.2×10^{16}	16.50
Ca ²⁺	5.0×10^{10}	10.70	Cd ²⁺	2.9×10^{16}	16.46
Sr ²⁺	4.3×10^8	8.63	Hg ²⁺	6.3×10^{21}	21.80
Ba ²⁺	5.8×10^7	7.76	Pb ²⁺	1.1×10^{18}	18.04
Mn ²⁺	6.2×10^{13}	13.79	Al ³⁺	1.3×10^{16}	16.13
Fe ²⁺	2.1×10^{14}	14.33	Fe ³⁺	1.3×10^{25}	25.1
Co ²⁺	2.0×10^{16}	16.31	V ⁵⁺	7.9×10^{25}	25.9
Ni ²⁺	4.2×10^{16}	16.62	Th ⁴⁺	1.6×10^{23}	23.2

* Data from G. Schwarzenbach, *Complexometric Titrations*, p. 8. New York: Interscience Publishers, Inc., 1957. With permission. (Constants valid at 20°C and ionic strength of 0.1.)



اشتقاق منحنيات معايرات EDTA

لاختلف اساساً النظرية العامة لاشتقاق منحنى معايرة تفاعل ايون الفلز—EDTA عن طريقة اشتقاق منحنى معايرة التعادل او الترسيب. هنا على اية حال، يكون من المهم اعتيادياً حساب أكثر من حالة اتزان. نتيجة لذلك تصبح تفاصيل الحسابات نوعاً ما أكثر تعقيداً من حسابات الامثلة السابقة.

تأثير pH. يتبين من تفحص حالات الاتزان لايون الفلز — EDTA بان مدى تكوين المعقد يعتمد على pH الوسط. هكذا، يتطلب وسطاً قاعدياً لمعايرات الكاتيونات مثل الكالسيوم والمنيسيوم التي تكون معدّات ضعيفة. من ناحية اخرى، يمكن انجاز معايرات الكاتيونات مثل الحارصين والنيكل التي تكون معدّات مستقرة بنجاح في المحاليل معتدلة الحامضية.

بسبب هذا الاعتماد على pH، تجري معايرات EDTA بصورة عامة في

المحاليل المنظمة ذات pH ثابتة ومعلومة. ان تحديد ثبوت pH يسمح باجراء حسابات مبسطة.

عند اشتقاق منحنيات معايرات EDTA في المحاليل المنظمة، يكون من المناسب استعمال الحد α_4 المعروف كما يلي

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T} \quad (2-13)$$

في هذه المعادلة تمثل C_T تركيز EDTA غير المعقد الكلي. اي ان

$$C_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]$$

هكذا، تمثل α_4 جزءاً من الكاشف غير المعقد الكلي الموجود على شكل Y^{4-} .

الاشتقاق المماثل للمذكور في الصفحة 350 يظهر بان α_4 تعتمد على pH وعلى ثوابت تفكك الحامض الارباع الى EDTA وهم K_1 و K_2 و K_3 و K_4 . هكذا

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (3-13)$$

يحوي الجدول 3-13 قائمة بقيم α_4 لقيم pH المختارة والمحسوبة من المعادلة 3-13.

الجدول 3-13 قيم α_4 الى EDTA في محاليل مختلفة pH

pH	α_4	pH	α_4
2.0	3.7×10^{-14}	7.0	4.8×10^{-4}
3.0	2.5×10^{-11}	8.0	5.4×10^{-3}
4.0	3.6×10^{-9}	9.0	5.2×10^{-2}
5.0	3.5×10^{-7}	10.0	3.5×10^{-1}
6.0	2.2×10^{-5}	11.0	8.5×10^{-1}
		12.0	9.8×10^{-1}

بتمويض $\alpha_4 C_T$ بدلاً من $[Y^{4-}]$ (المعادلة 2-13) في معادلة ثابت التكوين (المعادلة 1-13) وباعادة الترتيب ينتج

$$K_{MY} = \alpha_4 K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]C_T} \quad (4-13)$$

حيث يمثل K_{MY} ثابت التكوين الفعال او ثابت التكوين الشرطي الذي يصف شروط الاتزان فقط عندما تكون قيمة pH قابلة للتطبيق في 4 .

تزداد الثوابت الشرطية بطرق بسيطة لحساب تركيز الاتزان لكل من ايون الفلز والمعدن لاية نقطة في منحنى المعايرة . لاحظ بان معادلة الثابت الشرطي تختلف عن معادلة ثابت التكوين فقط باحلال الحد C_T محل تركيز الاتزان للانيون التام التفكك $[Y^{4-}]$. على اية حال ، يعد هذا الفرق معنوياً لان تعيين C_T من التفاعل النسبي اسهل بكثير من تعيين $[Y^{4-}]$.

مثال . اشتق منحنى معايرة 50,0 مل Ca^{2+} -F-0,0100 مع EDTA-F-0,0100 في المحلول المنظم ذو $pH = 10,0$.

حساب الثابت الشرطي . يمكن الحصول على ثابت التكوين الشرطي لمعدن الكالسيوم-EDTA عندما تكون $pH = 10,0$ من ثابت تكوين المعدن (الجدول 2-13) وقيمة $pH = 10$ في EDTA (الجدول 3-13) . هكذا

$$K_{CaY} = \alpha_4 K_{CaY} = 0.35 \times 5.0 \times 10^{10} \\ = 1.75 \times 10^{10}$$

قيم pCa قبل نقطة التكافؤ . قبل الوصول الى نقطة التكافؤ ، يساوي تركيز Ca^{2+} المولاري مجموع فائض الايون غير المتمايز والكمية الناتجة من تفكك المعدن وتكون الكمية الاخيرة مساوية الى C_T صغيرة جداً مقارنة بالتركيز الفورمالي لايون الكالسيوم غير المعدن . هكذا ، على سبيل المثال ، بعد اضافة 25,0 مل من الكاشف

$$[Ca^{2+}] = \frac{50.0 \times 0.0100 - 25.0 \times 0.0100}{75.0} + C_T \cong 3.33 \times 10^{-3}$$

$$pCa = 2.48$$

في نقطة التكافؤ . يتكون المحلول هنا من CaY^{2-} بتركيز F-0,00500 ، المصدر الوحيد لانتاج ايونات Ca^{2+} هو من تفكك هذا المعدن . من الواضح بانه يجب ان يكون تركيز ايون الكالسيوم مساوياً الى مجموع تراكيز ايونات EDTA غير المعقدة C_T هكذا

$$[Ca^{2+}] = C_T$$

$$[CaY^{2-}] = 0.00500 - [Ca^{2+}] \cong 0.00500$$

ان ثابت تكوين CaY^{2-} الشرطي عندما تكون $pH = 10,0$ هو

$$\frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]C_T} = 1.75 \times 10^{10}$$

$$\frac{0.00500}{[Ca^{2+}]^2} = 1.75 \times 10^{10}$$

عند التعويض

$$[Ca^{2+}] = 5.35 \times 10^{-7}$$

$$pCa = 6.27$$

pCa بعد نقطة التكافؤ. بعد نقطة التكافؤ يتم الحصول على تركيزي CaY^{2-}

و EDTA الفورمالين مباشرة. على سبيل المثال، بعد اضافة 60,0 مل من الكاشف

$$F_{CaY^{2-}} = \frac{50.0 \times 0.0100}{110} = 4.55 \times 10^{-3}$$

$$F_{EDTA} = \frac{10.0 \times 0.0100}{110} = 9.1 \times 10^{-4}$$

بالتقريب نستطيع ان نكتب

$$[CaY^{2-}] = 4.55 \times 10^{-3} - [Ca^{2+}] \cong 4.55 \times 10^{-3}$$

$$C_T = 9.1 \times 10^{-4} + [Ca^{2+}] \cong 9.1 \times 10^{-4}$$

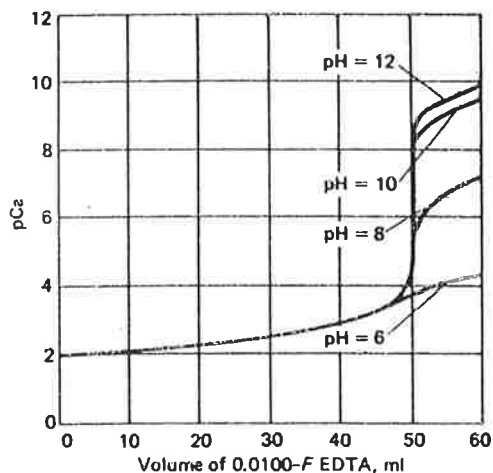
$$\frac{4.55 \times 10^{-3}}{[Ca^{2+}] \times 9.1 \times 10^{-4}} = 1.75 \times 10^{10} = K'_{CaY}$$

$$[Ca^{2+}] = 2.86 \times 10^{-10}$$

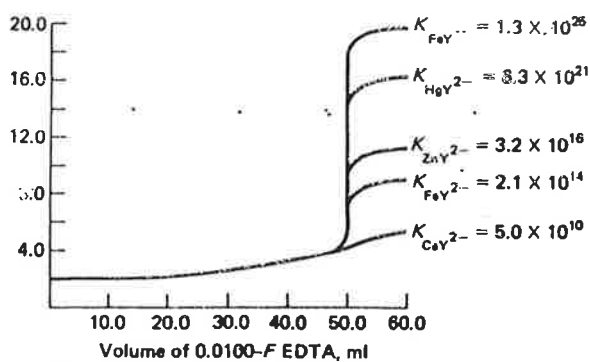
$$pCa = 9.54$$

يوضح الشكل 4-13 منحنيات معايرات ايون الكالسيوم في المحاليل المنظمة ذات pH المختلفة. من الواضح بانه يمكن الحصول على تغيرات واضحة في pCa فقط اذا تمت المحافظة على pH المحلول حوالي 8 او اكبر. كما هو واضح في الشكل 5-13 بانه كلما كانت ثوابت تكوين الكاتيونات اكبر كلما كانت نقاط النهاية افضل حتى في المحاليل الحامضية. يبين الشكل 6-13 قيم pH الدنيا المسموح بها للحصول على نقاط النهاية المقبولة لمعايرات مختلف ايونات الفلزات بغياب الكواشف المعقدة المنافسة. لاحظ بانه من الممكن معايرة العديد من كاتيونات

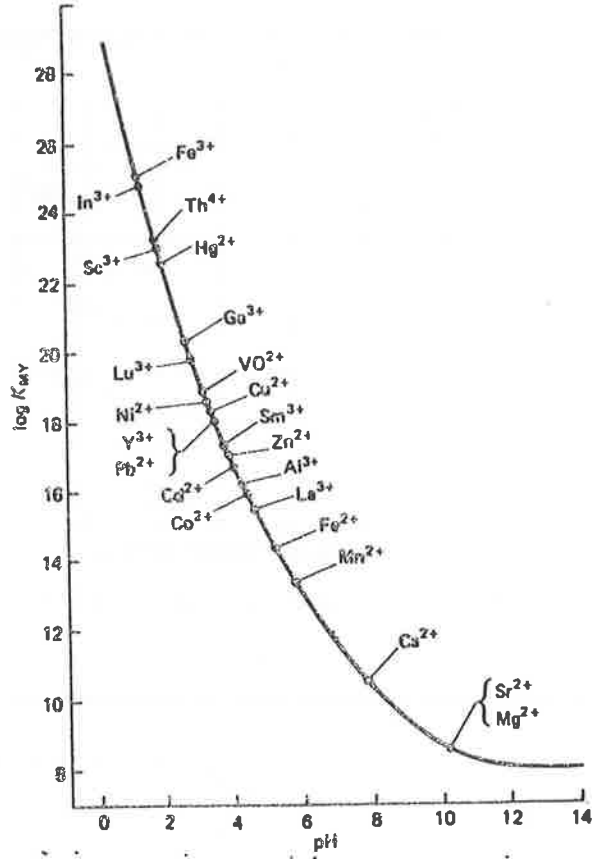
الفلزات الثقيلة الثنائية الشحنة في وسط معتدل الحامضية بينما يمكن معايرة الحديد (III) في وسط قوي الحامضية .



الشكل 4-13 تأثير pH على معايرة Ca^{2+} -F-0,0100 مع EDTA-F-0,0100

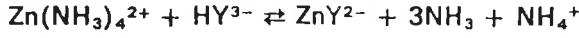


الشكل 5-13 منحنيات معايرة 50,0 مل F-0,0100 محاليل الكاتيونات عندما تكون $\text{pH} = 6,00$.



الشكل 6-13 قيم pH الدنيا اللازمة للمعايرات الملائمة لخطاف الكاتيونات مع EDTA.

تأثير الكواشف المعقدة الأخرى على معايرات EDTA. تتعدد عدة معايرات EDTA بسبب ترسب قسم من الأيونات المعايرة على شكل أوكسيد قاعدي أو هيدروكسيد في pH اللازمة للمعايرة المناسبة والمقبولة. لغرض الحفاظ على أيون الفلز في المحلول خاصة في المراحل الأولية من المعايرة يصبح من الضروري وجود كاشف معقد ثانوي. هكذا، على سبيل المثال، تم اعتيادياً معايرة الحارصين (II) بوجود تراكيز عالية من الأمونيا وكلوريد الأمونيوم. تنظيم هذه الفصائل pH المحلول للقياس المناسبة. علاوة على ذلك، فإن الأمونيا تمنع ترسب هيدروكسيد الحارصين لتكوينها معقدات الأمين. فعلى يمكن التعبير عن المعايرة مع EDTA بما يلي



وفي مثل هذا النظام، لا يعتمد اكتمال التفاعل ونوعية نقطة النهاية على pH فقط وإنما على تركيز الامونيا الموجودة أيضاً.

يمكن ان يعامل تأثير الكاشف المعقد الثانوي بنفس طريقة معاملة تأثير pH على تركيز الفصيل EDTA. تعرف الكمية β كما يلي

$$\beta = \frac{[M^{n+}]}{C_M} \quad (5-13)$$

الكمية C_M هي مجموع تراكيز الفصائل الحاوية على ايون الفلز خاصة المتحددة مع EDTA. للمحاليل الحاوية على الخارصين (II) والامونيا

$$C_M = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \quad (6-13)$$

يمكن التعبير عن قيمة β بسهولة بدلالة تركيز الامونيا وثوابت تكوين المعقدات المختلفة. هكذا، على سبيل المثال

$$K_1 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]}$$

او

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] = K_1[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]$$

بالتماثل، من السهولة اثبات ان

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = K_1K_2[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^2$$

وهلما جرا.

بتعويض هذه القيم في المعادلة 6-13 ينتج

$$C_M = [\text{Zn}^{2+}](1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2 + K_1K_2K_3[\text{NH}_3]^3 + K_1K_2K_3K_4[\text{NH}_3]^4)$$

بدمج هذه المعادلة مع المعادلة 5-13 (هنا $[M^{n+}] = [\text{Zn}^{2+}]$) ينتج

$$\beta = \frac{1}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2 + K_1K_2K_3[\text{NH}_3]^3 + K_1K_2K_3K_4[\text{NH}_3]^4} \quad (7-13)$$

اخيرا نحصل على الثابت الشرطي لحالة الاتزان بين EDTA والخاصين (II) في المحلول المنظم من الامونيا — كلوريد الامونيوم بتعويض المعادلة 5-13 في المعادلة 4-13 واعادة الترتيب

$$K_{ZnY}^* = \alpha_4 \beta K_{ZnY} = \frac{[ZnY^{2-}]}{C_M C_T} \quad (8-13)$$

حيث تمثل K_{ZnY}^* الثابت الشرطي الجديد الذي يطبق في حالة pH مفردة وتركيز امونيا مفرد. يوضح المثال التالي كيفية استخدام الثابت الشرطي في اشتقاق منحنيات المعايرة.

مثال: احسب pZn للمحلول المخفف من مزج 40,0 و 50,0 و 60,0 مل EDTA-F-0,00100 مع 50,0 مل Zn^{2+} -F-0,00100. افترض بان كلا محلولي Zn^{2+} و EDTA هما في NH_3 -F-0,100 و NH_4Cl -F-0,167 مما يجعل pH المحلول 9,00. ان ثوابت تكوين معقدات $Zn-NH_3$ هي

$$K_1 K_2 = 4.2 \times 10^4, K_1 K_2 K_3 = 1.04 \times 10^7, \text{ and } K_1 K_2 K_3 K_4 = 1.14 \times 10^9.$$

1. حساب الثابت الشرطي. يمكن الحصول على قيمة β بفرض $[NH_3] = F_{NH_3}$ ، بتعويض ثوابت التكوين الخطوية K_1 و K_2 و K_3 و K_4 وكذلك F_{NH_3} في المعادلة 7-13 نحصل على

$$\beta = \frac{1}{1 + 19 + 420 + 1.04 \times 10^4 + 1.14 \times 10^6} = 8.0 \times 10^{-6}$$

نحصل على قيمة K_{ZnY}^* من الجدول 2-13، كما نحصل على قيمة α_4 عندما تكون $pH = 9,0$ من الجدول 3-13. بالتعويض في المعادلة 8-13 نجد ان

$$K_{ZnY}^* = 5.2 \times 10^{-2} \times 8.0 \times 10^{-6} \times 3.2 \times 10^{10} = 1.33 \times 10^{10}$$

2. حساب pZn بعد اضافة 40,0 مل EDTA. يمكن حساب تركيز Zn^{2+} غير

المتفاعل في هذه النقطة بتقريب ممتاز من المعادلة

$$C_M \approx \frac{50.0 \times 0.00100 - 40.0 \times 0.00100}{90.0} = 1.11 \times 10^{-4}$$

هنا نفترض أهمل تفكك معقدات عديدة. يمكن استعمال الكمية C_M التي تمثل مجموع تراكيز

الاتزان لجميع فصائل Zn غير المعقدة في المعادلة 5-13 لتعطي $[Zn^{2+}]$. هكذا

$$\begin{aligned} [Zn^{2+}] &= C_M \beta = (1.11 \times 10^{-4})(8.0 \times 10^{-6}) \\ &= 8.9 \times 10^{-10} \\ pZn &= 9.05 \end{aligned}$$

3. حساب pZn بعد اضافة 50.0 مل EDTA. في نقطة تكافؤ هذه المعايرة، يكون تركيز ZnY^{2-} مساوياً الى $5.00 \times 10^{-4} F$. مجموع تراكيز فصائل الخارصين المختلفة الغير متحدة مع EDTA يساوي مجموع تراكيز فصائل EDTA غير المعقدة. اي ان

$$C_M = C_T$$

بالتعويض في المعادلة 8-13 $[ZnY^{2-}] = 5.00 \times 10^{-4} - C_M \cong 5.00 \times 10^{-4}$

$$K_{ZnY} = 1.33 \times 10^{10} = \frac{5.00 \times 10^{-4}}{C_M^2}$$

$$C_M = 1.94 \times 10^{-7}$$

باستخدام المعادلة 5-13 نحصل على

$$\begin{aligned} [Zn^{2+}] &= C_M \beta = (1.94 \times 10^{-7})(8.0 \times 10^{-6}) \\ &= 1.55 \times 10^{-12} \\ pZn &= 11.81 \end{aligned}$$

4. حساب pZn بعد اضافة 60.0 مل EDTA. يحوي المحلول الآن فائض من EDTA.

هكذا

$$F_{EDTA} = C_T = \frac{60.0 \times 0.00100 - 50.0 \times 0.00100}{110} = 9.1 \times 10^{-5}$$

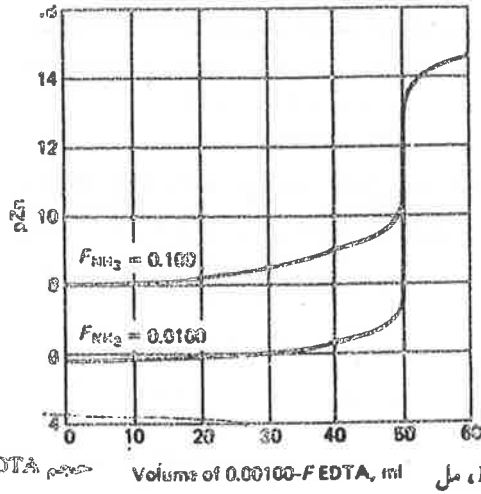
$$[ZnY^{2-}] = \frac{50.0 \times 0.00100}{110} = 4.55 \times 10^{-4}$$

بالتعويض في المعادلة 8-13

$$C_M = \frac{4.55 \times 10^{-4}}{(9.1 \times 10^{-5})(1.33 \times 10^{10})} = 3.76 \times 10^{-10}$$

$$\begin{aligned} [Zn^{2+}] &= C_M \beta = (3.76 \times 10^{-10})(8.0 \times 10^{-6}) = 3.01 \times 10^{-16} \\ pZn &= 14.52 \end{aligned}$$

يوضح الشكل 7-13 منحنيين نظريين لمعايرة الخارصين (II) مع EDTA في $pH = 9.0$. ان تركيز الامونيا في حالة الاتزان هو $F=0.100$ في المعايرة الاولى و $F=0.0100$ في المعايرة الثانية. يستدل على ان لوجود الامونيا تاثير في تقليل التغير في



الشكلي 7-13 تأثير تركيز الامونيا على معايرة Zn^{2+} -F-0,0010 مع EDTA-F-0,00100. المجاليل منظمة في PH = 9,0

في منطقة نقطة التكافؤ. هكذا يتطلب الاحتفاظ بتركيز اي كاشف ثانوي باقل كمية لازمة لمنع تكوين الهيدروكسيد. لاحظ بان قيمة β لا تؤثر على pZn بعد نقطة التكافؤ. من ناحية اخرى، يجب ان تذكر (الشكلي 4-13) بان قيمتي و PH تلعبان دوراً مهماً في تعريف هذه المنطقة من منحنى المعايرة.

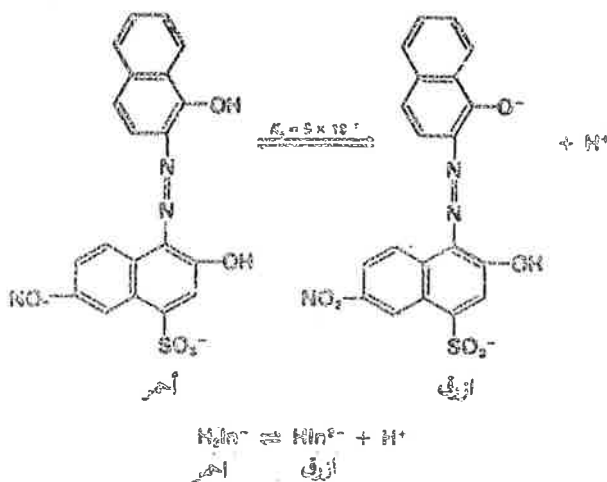
نقاط النهاية لمعايرات EDTA

دلائل ايون فلز. لقد تم تطور العديد من دلائل ايون فلز لاستعمالها في معايرات المعقدات مع EDTA والكواشف الكلاسيكية الاخرى. بصورة عامة، فان هذه الدلائل اصباغ عضوية تكون مخاليبات ملونة مع الايونات الفلزية بمدى PM خاص بالكاتيون المعني والصبغة. غالباً ما تكون هذه المعقدات غامقة اللون بحيث تستطيع العين من تمييزها بالمدى ما بين 10^{-6} و 10^{-7} M.

تأصغر معظم دلائل ايون فلز مع البروتونات ايضاً نتيجة فصائل تضيفي على المجاليل الواناً مماثلة للوان معقدات الفلزات. هكذا، تعمل هذه الاصباغ

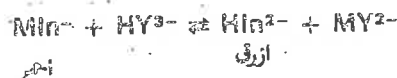
كدلائل الحامض ... القاعدة أيضاً وهي مفيدة فقط كدلائل لأيونات الفلزات عندما يكون التنافس مع البروتون مهملاً في ذلك المدى من pH .

تتوفر هذه الخصائص في الأيروكروم الأسود T ، دليل أيون — الفلز الشائع الاستعمال . في المحاليل الحامضية والمحاليل معتدلة القاعدية تكون حالة الاتزان المتغيرة للحامض ... القاعدة لهذا الدليل كما يلي :



يتواجد كلا الشكلين HIn^{2-} و In^{3-} بأشكال رنينية resonance forms مختلفة. عندما تصبح قيم pH عالية جداً، يفتكك HIn^{2-} إلى In^{3-} البرتقالي اللون.

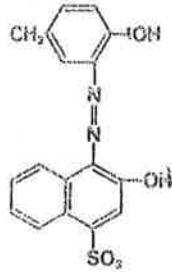
تكون معقدات الفلزات للأيوكروم الأسود T حمراء اللون اعتمادياً. للملاحظة تغير اللون مع هذا الدليل، يصبح من الضروري تعديل pH المحلول إلى 7 أو أكثر ليصبح شكل الدليل الأزرق HIn^{2-} متغلباً. فعليه يصبح التفاعل في نقطة النهاية.



يكون دليل الأيوكروم الأسود T معقدات حمراء اللون مع أكثر من درجتين من الأيونات الفلزية المختلفة لكن فقط مع كاتيونات معينة تكون استقرارية المواد الناتجة ملائمة لكشف نقطة النهاية. لكي يكون مناسباً للمعايرة مع EDTA يجب ان

يكون ثابت تكوين معقد الفلز - الدليل اقل 0,1 من ثابت تكوين معقد الفلز - EDTA. بعكسه تلاحظ نقطة النهاية قبل اوانها. اذا اصبحت هذه النسبة صغيرة جداً، كما في حالة ايون الكالسيوم، تلاحظ نقطة النهاية بعد اوانها. يمكن معرفة امكانية تطبيق دليل ما لمعايرة EDTA من مقدار تغير pM في منطقة نقطة التكافؤ شرط ان يكون ثابت تكوين معقد الفلز - الدليل معلوماً⁶.

من عيوب دليل الايروكروم الاسود T تفكك محلوله ببطء بمرور الزمن. ويقال بان محاليل الكالماكيت calmagite، الدليل المتماثل الخصائص لجميع الاعراض العملية، لاتعاني من هذا العيب ان تركيب دليل الكالماكيت مماثل لدليل الايروكروم الاسود T.



لقد تم تطوير عدة دلائل فلزية اخرى⁷ لمعايرات EDTA، يصرف معظمها بطريقة مماثلة. بعكس الايروكروم الاسود T، يمكن استعمال بعضها في الاوساط قوية الحمضية.

طرق المعايرة باستعمال EDTA

يستخدم العديد من طرق العمل في تطبيقات EDTA للتحليل الحجمي. سوف نشرح فيما يلي الطرق الشائعة الاستعمال.

طريقة عمل المعايرة المباشرة. نشر وشر⁷ Welcher قائمة بـ 25 ايوناً فلزياً

⁶ لمناقشة اسس اختيار الدليل لمعايرات تكوين المعقدات، راجع Seilley and R. W. Schmid, *Anal. Chem.*, 31, 687 (1959).

⁷ F. J. Welcher, *The Analytical Use of Ethylenediaminetetraacetic Acid*, chapter 3. New York: D. Van Nostrand Co., Inc., 1958.

يمكن تمييزها بواسطة المعايرة المباشرة مع EDTA باستعمال دلائل الايون — الفلز لكشف نقطة النهاية. تنحصر طرق عمل المعايرة المباشرة بالتفاعلات التي توجد لها طريقة لتشخيص نقطة النهاية وتتفاعلات الايونات الفلزية السريعة مع EDTA. في حالة فشل الطرق المباشرة، وغالباً ما يمكن انجاز التحليل بالمعايرة الراجعة او معايرة الازاحة displacement titration.

المعايرة الراجعة. ان طرق عمل المعايرة الراجعة مفيدة في تحليل الكاتيونات التي تكون معقدات EDTA المستقرة جداً ولا يوجد لها دلائل مناسبة. في مثل هذا التحليل، يتم تمييز فائض EDTA بالمعايرة الراجعة مع محلول المغنيسيوم القياسي باستعمال دليل الايروكروم الاسود T او الكالماكيت. يجب ان يكون معقد الفلز EDTA اكثر استقراراً من معقد المغنيسيوم — EDTA والا فان المعايرة الراجعة تزعج ايون الفلز.

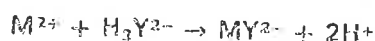
هذه الطريقة مفيدة ايضاً في معايرة الفلزات بوجود الايونات التي بدونها تتكون راسب شحميعة الذوبان مع الكاتيون في ظروف التحليل، وان وجود EDTA يمنع ترسبها.

معايرات الازاحة. في معايرات الازاحة، يضاف فائض من محلول يحوي EDTA على شكل معقد المغنيسيوم (او النحاسين). اذا كون ايون الفلز معقداً غير استقراراً من معقد المغنيسيوم (او النحاسين)، يحدث التفاعل التالي :



ثم يتاير المغنيسيوم المتحرر مع محلول EDTA القياسي. تعتبر هذه الطريقة مفيدة عند عدم توفر الدليل المناسب المرصني لايون الفلز المعاير.

المعايرات القلوية. في المعايرات القلوية يضاف فائض من Na_2H_2Y الى المحلول المتبادل من ايون الفلز



ثم يتاير ايونات الهيدروجين المتحررة مع محلول القاعدة القياسي.

بمجال معايرات المعقدات

في الواقع تم نشر معايرات المعقدات مع EDTA لتحليل كل كاتيون . بسبب ميل الكاشف لتكوين مخلبيات مع معظم الكاتيونات ، يظهر لاول وهلة وكأن EDTA يفتقر الى الانتقائية تماماً . في الحقيقة ، على اية حال ، يمكن السيطرة على تصرف EDTA وكذلك تصرف الكواشف الخلية الاخرى من خلال تنظيم pH المحلول . هكذا وعلى سبيل المثال ، يمكن اعتمادياً تعيين الكاتيونات الثلاثية الشحنة دون تداخل وعلى سبيل المثال ، يمكن اعتمادياً تعيين الكاتيونات الثلاثية الشحنة دون تداخل الفصائل ثنائية الشحنة بالمعايرة في الوسط ذي pH مساوية الى واحد تقريباً . تحت هذه الظروف لا تتكون المخلبيات الثنائية الشحنة الاقل استقراراً لدرجة ملحوظة ، بينما تكون الايونات الثلاثية الشحنة المعقدات كسبياً . بالتمائل ، يمكن تعيين الكاديوم الذي يكون مخلبيات EDTA اكثر استقراراً من مخلبيات المنيسيوم ، بوجود المنيسيوم بتنظيم pH المزيج الى 7 قبل المعايرة . يستعمل دليل الايروكروم الاسود T لكشف نقطة نهاية الكاديوم دون تداخل المنيسيوم بسبب عدم تكون مخلبيات الدليل المنيسيوم في pH هذه . احياناً ، يمكن تجنب تداخل كاتيون ما من خلال اضافة عامل الحجب المناسب suitable masking agent ، الليفاند الثانوية التي تفضل تكوين معقدات مستقرة جداً مع التداخلات الممكنة . على سبيل المثال ، يستعمل في الغالب ايون السيانيد كعامل حجب لكي يسمح بمعايرة ايونات المنيسيوم وايونات الكالسيوم بوجود ايونات اخرى مثل الكاديوم والكوبلت والنحاس و النيكل والبالاديوم . تكون جميع كاتيونات هذه معقدات مستقرة تكفي لمنع تداخلها مع EDTA .

تجد في الفصل 31 ، التجربة 17 توجيهات خاصة في تحضير واستعمال

عالي EDTA .

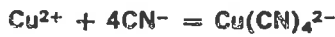
(9) For further information, see G. D. Perrin, *Masking and Demasking of Chemical Reactions*, New York: Wiley-Interscience, 1970.

المسائل

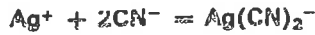
1. — يحوي محلول سيانيد البوتاسيوم 1,62 غم KCN في 550 مل. عبر عن تركيز هذا المحلول بدلالة

(أ) الفورمالتني .

(ب) المعايرة بالنسبة الى التفاعل :



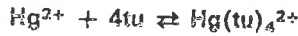
(ج) المعايرة بالنسبة الى التفاعل :



(د) المعاير على شكل ملغم $\text{Ag}^+/\text{مل}$.

(هـ) المعاير على شكل ملغم $\text{Cu}_2\text{O}/\text{مل}$.

2 — يمكن استعمال ثيوبوريا $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CS}$ (وزن الصيغة الجرامية = 76,1) لمعايرة الزئبق (II) المعقدة . التفاعل :



حيث تمير tu عن جزيئة ثيوبوريا . يحوي المحلول 1,91 غم

ثيوبوريا في 500 مل . احسب تركيز هذا المحلول بدلالة :

(أ) الفورمالتني .

(ب) المعايرة .

(ج) المعاير على شكل ملغم $\text{Hg}^{2+}/\text{مل}$.

(د) المعاير على شكل ملغم $\text{HgO}/\text{مل}$.

3* — لمحلول EDTA معاير 1,08 ملغم $\text{CaO}/\text{مل}$. عبر عن تركيز هذا المحلول بدلالة :

(أ) الفورمالتني .

(ب) المعاير على شكل ملغم $\text{MgO}/\text{مل}$.

(ج) المعاير على شكل ملغم $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{مل}$.

4 - تم تحضير محلول EDTA باذابة 8,64 غم من H_4Y النقي (وزن الصيغة الغرامية = 292) في حجم قليل من هيدروكسيد الصوديوم ثم خفض الى 500 مل بالضبط . عبر عن تركيز المحلول بدلالة :

(أ) الفورماتي .

(ب) المعايير على شكل Ca^{2+} /مل .

(ج) المعايير على شكل ملغم $MgCO_3$ /مل .

5* - تم تحضير محلول EDTA باذابة 3,85 غم من $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ المجففة النقية في 1,000 لتر . احسب التركيز الفورمالي اذا علمت بان المذاب يحتوي 0,3% رطوبة فائضة (لاحظ الصفحة 406) .

6 - تم تحضير محلول EDTA باذابة 3,0 غم تقريباً $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ في 1 لتر تقريباً من الماء . احسب التركيز الفورمالي لهذا المحلول اذا تطلب كمعدل 32,2 مل لمعايرة 50,0 مل من Mg^{2+} -F-0,00451 .

7* - احسب تركيز محلول EDTA من بيانات المعايرة التالية .

محتويات السحاحة	محلول EDTA	محلول Mg^{2+} -F-0,0147
الحجم النهائي، مل	46.39	31.69
الحجم الاولي، مل	0,04	0,00

8 - احتاج 50,0 مل نموذج من محلول يحتوي الحديد (II) والحديد (III) الى 13,7 مل من EDTA-F-0,0120 عند معايرته في pH = 10.0 فان احتاج الى 29,6 مل عند معايرته في $PH = 6,0$. عبر عن تركيز المحلول بدلالة اجزاء في المليون لكل المذابان .

9 * عينة من البول، تخففت الى 2,00 لتر بعد 24 ساعة. بعد تنظيم pH المحلول الى 10، تمت معايرة 10,0 مل نموذج مع 26,8 مل EDTA-F-0,00347. تم عزل الكالسيوم في 10,0 مل نموذج آخر على شكل CaC_2O_4 الصلب، ومن ثم اذيب في الحامض وعود مع 11,6 مل من محلول EDTA.

على فرض ان 15 - 300 ملغم مغنيسيوم و 50 - 400 ملغم كالسيوم طبيعية. فهل ان هذه الصيغة تقع ضمن هاذان المدان ؟

10 تم تحضير محلول EDTA باذابة 4 غم تقريباً من ملح ثنائي الصوديوم في 1 لتر من الماء تقريباً. كمعدل احتياج 42,3 مل من هذا المحلول معايرة 50,0 مل نموذج من المحلول القياسي الحاوي على 0,768 غم $MgCO_3$ في اللتر.

وجد بالمعايرة بان 25,0 مل نموذج من المياه المعدنية في pH = 10 تحتاج الى 18,8 مل من محلول EDTA.

اعيد 50,0 مل نموذج من المياه المعدنية قوي القاعدية لترسيب المغنيسيوم على شكل $Mg(OH)_2$. وجد بالمعايرة مع دليل الكالسيوم المناسب بانه يحتاج الى 31,5 مل من محلول EDTA. احسب

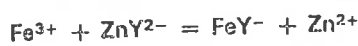
(أ) معاير محلول EDTA بدلالة ملغم $MgCO_3$ /مل وكذلك ملغم $CaCO_3$ /مل.

(ب) جزء $CaCO_3$ في المليون في نموذج المياه المعدنية.

(ج) جزء $MgCO_3$ في المليون في نموذج المياه المعدنية.

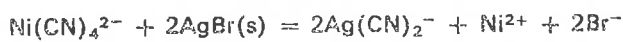
11 * تم ترسيب الكبريتات في 1,515 غم عينة بشكل متجانس باضافة 50,0 مل F-0,0264 محلول EDTA-Ba وزيادة الحمضية ببطء لتحرير Ba^{2+} . بعد اكمال الترسيب نظم pH المحلول الى 10 وتخففت الى 250 مل بالضبط. وجد بالمعايرة بان 25,0 مل نموذج من المحلول الراقط الطاف تحتاج الى 28,7 مل من محلول F-0,0154 محلول Mg^{2+} . عبر عن نتائج هذا التحليل بدلالة نسبة $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ المائية.

12 — الكالين، الذي يستعمل لعلاج التهابات الجلد، مزيج من اوكسيد الحارصين وازوكسيد الحديد. اذيب 1,022 غم عينة من الكالين الجاف في الحامض وتخفت الى 250 مل بالضبط. اضيف فلوريد البوتاسيوم الى 10,0 مل نموذج من المحلول الخفيف لحجب الحديد، وبعد تعديل مناسب لـ pH استهلك Zn^{2+} حجماً مقداره 38,7 مل من EDTA-F-0,129. تمت معايرة 50,00 مل نموذج اختبر في المحلول المنظم مع 2,40 مل ZnY^{2-} -F-0,00272. التفاعل



احسب النسبة المئوية لكل من ZnO و Fe_2O_3 في العينة.

13 * — اذيت عينة وزنها 3,65 غم تموي البرومات والبروميد في ماء كاف ليغطي 250 مل بالضبط. بعد التحميض، اضيفت نترات الفضة الى 25,0 مل نموذج، ثم رشع $AgBr$ المترسب وغسل واعيد اذابة الراسب في محلول الايونيا لرباعي سيانويكالات (II) البوتاسيوم. التفاعل:



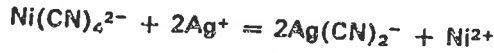
وجد بان النيكل المتحرر يحتاج الى 26,7 مل EDTA-F-0,0208.

اختزلت البرومات الى البروميد في 10,0 مل نموذج مع الزرنيخ (III) قبل اضافة نترات الفضة، فاحتاج الى 21,9 مل من محلول EDTA لمعايرة أيون النيكل المتحرر لاحقاً. احسب النسبة المئوية لكل من $NaBr$ و $NaBrO_3$ في العينة.

14 — اذيب الكروم (الكثافة = 7,10 غم/سم³) المتللي على سطح 9,75 سم² في حامض الهيدروكلوريك ثم خفف المحلول الى 100 مل بالضبط. اضيف 50,0 مل EDTA-F-0,00862 الى 25,0 مل نموذج في المحلول المنظم ذو $pH = 5$. وجد بالمعايرة بان فائض الكاشف الكلايبي يحتاج 7,36 مل Zn^{2+} -F-0,01044. احسب معدل سمك طبقة طلاء الكروم.

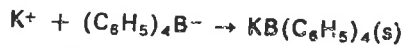
15 ° - حول ايون الفضة في 25,0 مل عينة الى ايون ثنائي سيانيد الفضة (I)
 باضافة 30,0 مل Ni(CN)_4^{2-} -F-0,0800 .

التفاعل :

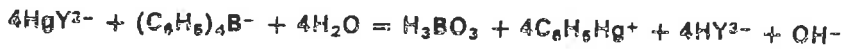


بعدئذ تمت معايرة ايون النيكل المتحرر مع 43,7 مل
 EDTA-F-0,0240 . احسب تركيز محلول الفضة .

16 - تم ترسيب ايون البوتاسيوم في 250 مل عينة من الماء المعدنية برباعي فينيل
 بورون الصوديوم

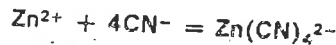


رشح الراسب وغسل واعيد اذابته في مذيب عضوي . اضيف فائض من
 مخاليات EDTA - الزئبق (II)

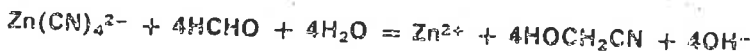


بعدئذ تمت معايرة EDTA المتحرر مع 29,64 مل Mg^{2+} -F-0,0558 .
 احسب تركيز ايون البوتاسيوم بوحدهات جزء في المليون .

17 - اذيت عينة وزنها 0,408 غم تحوي الرصاص والمغنيسيوم والحارصين ثم
 عوملت مع السيانيد لتعقيد الحارصين



احتاجت معايرة الرصاص والمغنيسيوم 42,2 مل EDTA-F-0,0206 . ثم
 حجبت الرصاص مع BAL (3,2 ثاني ميركاتوبروبانول) وعمير EDTA
 المتحرر مع 19,3 مل F-0,00765 محلول المغنيسيوم . اخيراً اضيف
 الفورمالدهايد لحجب الحارصين



بعدئذ تمت معايرته مع 28,6 مل EDTA-F-0,0206 . احسب النسبة
 المئوية للمخازات الثلاثة في العينة .

18 - الكروميل Chromel عبارة عن سبيكة متكون من النيكل والحديد والكروم. اذيت عينة وزنها 0,647 غم وخففت الى 250 مل بالضبط. عند مزج 50,0 مل EDTA-F-0,0518 مع حجم متساو من العينة المخففة، اصبحت جميع الايونات الثلاثة مخفية، بالمعايرة الراجعة احتاجت الى 5,11 مل 0,0624 - النحاس (II). تم سحب الكروم في 50,0 مل نموذج اخر باضافة سداسي مثيلين رباعي امين، وجد بالمعايرة بان الحديد والنيكل يحتاجان الى 36,2 مل EDTA-F-0,0518. تم سحب الحديد والكروم بمادة بيروفوسفات pyrophosphate في 50,0 مل نموذج ثالث واحتاج النيكل الى 25,9 مل محلول EDTA. استحصبت النسبة المئوية لكل من النيكل والكروم والحديد في السبيكة.

19 * - اذيت عينة وزنها 0,328 غم من البراس في حامض النتريك. تم فصل حامض الميتازنيخيك الشحيح الذويان بالترشيح، ثم خففت مزيج الراشح والغسيل الى 500 مل بالضبط.

تمت معايرة نموذج 10,00 مل في المحلول المنظم المناسب فاحتاج الرصاص والحارصين والنحاس في هذا النموذج الى 37,5 مل EDTA-F-0,00250

حجب النحاس في 25,00 مل نموذج ثان بالثيوكبريتات، ثم تمت معايرة الرصاص والحارصين مع 27,6 مل من محلول EDTA.

اضيف ايون السيانيد لحجب النحاس والحارصين في 100,0 مل نموذجاً ثالثاً ووجد بالمعايرة بان ايون الرصاص يحتاج الى 10,80 مل من محلول EDTA.

عين مكونات عينة البراس واحسب نسبة القصدير المئوية بالفرق.

20 * - احسب الثوابت الشرطية لتكوين معقد EDTA - Mn^{2+} في

(أ) $pH = 6,0$

(ب) $pH = 8,0$

الفصل

14

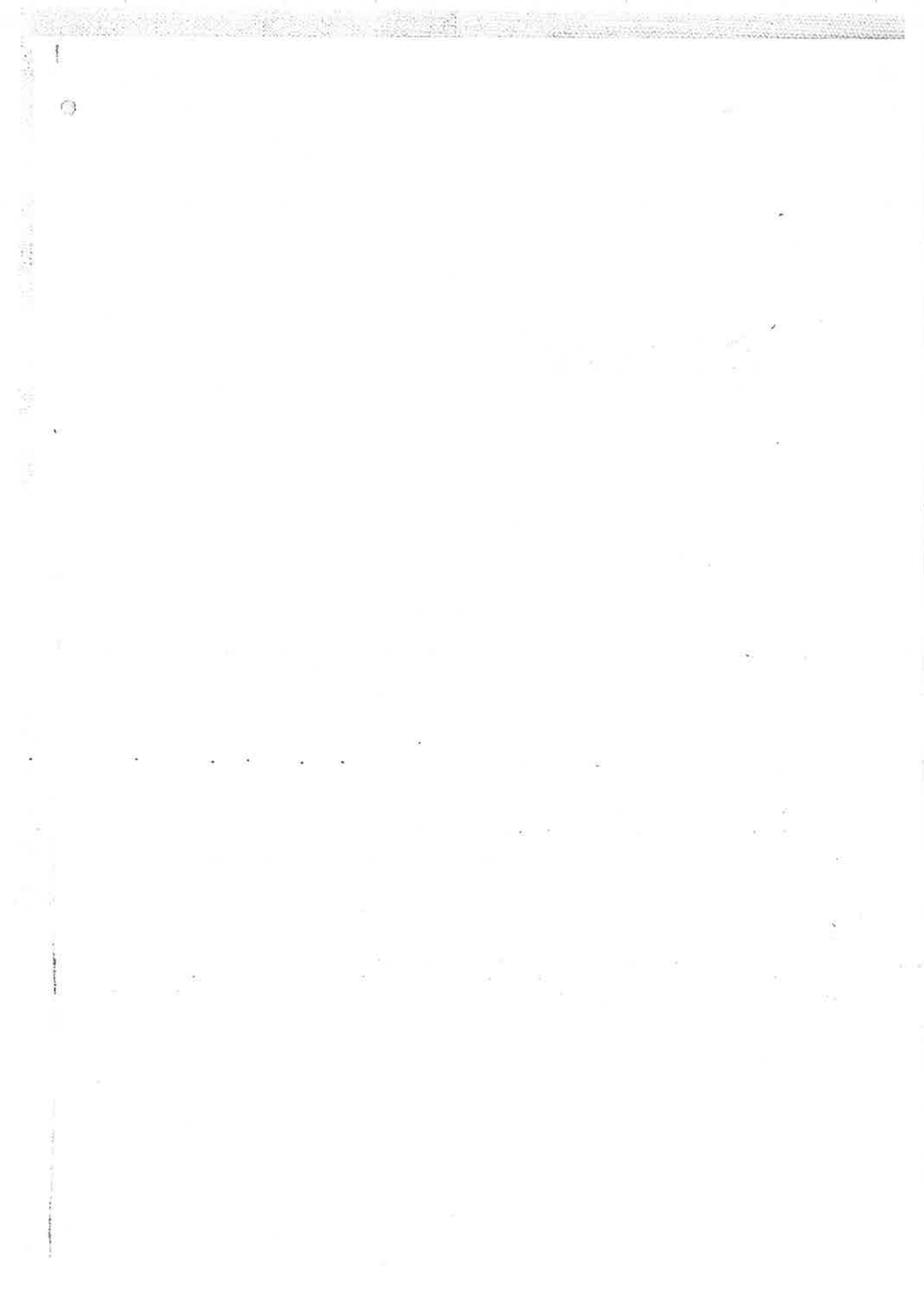
حالات

الانزاح في

انظمة التأكسد - الاختزال

تتضمن عمليات التأكسد - الاختزال انتقال الالكترونات من احدى المواد المتفاعلة الى الأخرى. الطرق الحجمية المستندة على انتقال الالكترونات أكثر عدداً وأكثر اختلافاً من الطرق الحجمية لجميع أنواع التفاعلات الأخرى.

يقصد بالتأكسد فقدان المادة للالكترونات، كما يقصد بالاختزال اكتساب المادة للاكترونات. في أي تفاعل تأكسد - اختزال تكون النسبة المولية بين المادة المتأكسدة والمادة المختزلة بحيث أن عدد الالكترونات المفقودة من قبل فصيل واحد يساوي عدد الالكترونات المكتسبة من قبل فصيل آخر. يجب الانتباه دائماً لهذه الحقيقة عند موازنة معادلات التأكسد - الاختزال.



(ج) $\text{pH} = 10,0$.

21 ... احسب الثوابت الشرطية لتكوين معقد $\text{Sr}^{2+} - \text{EDTA}$ في

(أ) $\text{pH} = 7,0$.

(ب) $\text{pH} = 9,0$.

(ج) $\text{pH} = 11,0$.

22 ... اذا علمت بان ثوابت تكوين معقدات الكاديوميوم — الامين المتعاقبة هي 320 و 20 و 6,2 على التوالي . احسب الثوابت الشرطية لتفاعل Cd^{2+} مع Y^{4-} عندما يكون

(أ) تركيز NH_3 الفورمالي 0,050 عندما تكون $\text{pH} = 9,0$.

(ب) تركيز NH_3 الفورمالي 0,050 عندما تكون $\text{pH} = 11,0$.

(ج) تركيز NH_3 الفورمالي 0,50 عندما تكون $\text{pH} = 9,0$.

(د) تركيز NH_3 الفورمالي 0,50 عندما تكون $\text{pH} = 11,0$.

23 ... اذا علمت بان ثوابت تكوين معقدات النيكل — اثيلين ثنائي امين (en) المتعاقبة هي $4,6 \times 70$ و $2,5 \times 10^6$ و $3,4 \times 10^4$ على التوالي . احسب الثوابت الشرطية لتفاعل Ni^{2+} مع Y^{4-} عندما يكون

(أ) تركيز en هو F-0,025 و $\text{pH} = 9,0$.

(ب) تركيز en هو F-0,025 و $\text{pH} = 11,0$.

(ج) تركيز en هو F-0,25 و $\text{pH} = 9,0$.

(د) تركيز en هو F-0,25 و $\text{pH} = 11,0$.

24 * ... اشتق منحني معايرة 50,00 مل $\text{Sr}^{2+} - \text{F}-0,1000$ مع $\text{EDTA}-\text{F}-0,02000$ في pH المحلول المنظم 11,0 . احسب قيم pSr بعد اضافة 0,00 و 10,00 و 24,0 و 24,90 و 25,00 و 25,10 و 26,00 و 30,00 مل من المسحوق .

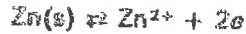
25 ... اشتق منحني معايرة 50,00 مل $\text{Fe}^{2+} - \text{F}-0,0150$ مع $\text{EDTA} - \text{F}-0,0300$ في pH المحلول المنظم 7,0 . احسب قيم pFe بعد

اضافة 0,00 و 10,00 و 24,00 و 24,90 و 25,00 و 25,10 و 26,00
و 30,00 مل من المسحوق.

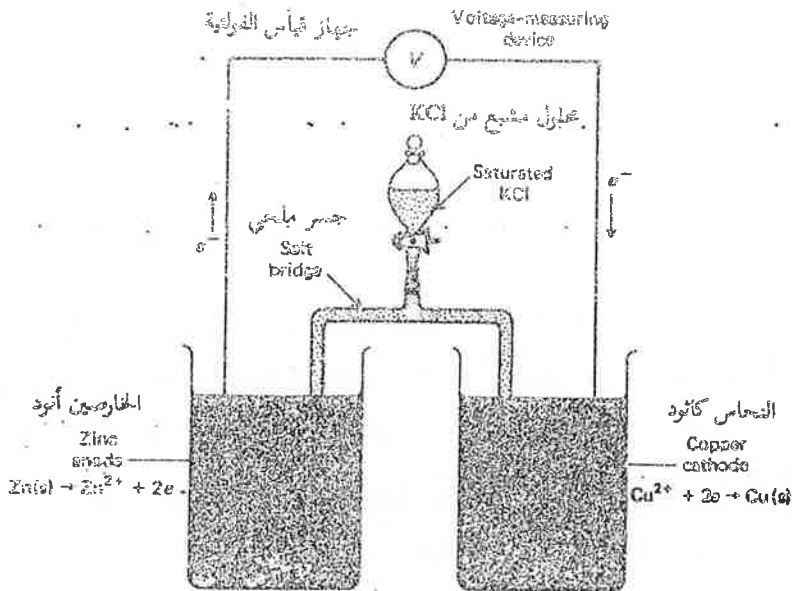
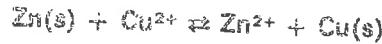
26 - اشتق منحني معايرة 25,0 مل Co^{2+} -F-0,0400 مع
 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ -F-0,0500 في المحلول الذي يحافظ على $\text{pH}=9,0$ بواسطة
المحلول المنظم $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$. افرض بان تركيز NH_3 يبقى ثابتاً ومقداره
M-0,0400 خلال المعايرة. احسب قيم pCo بعد اضافة 0,00 و 5,00
و 10,00 و 18,0 و 20,0 و 22,0 و 30,0 مل من الكاشف.

27 - اشتق منحني معايرة 25,00 مل Ni^{2+} -F-0,0200 مع
 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ -F-0,0100 في المحلول الذي يحافظ على $\text{pH}=10,0$ بواسطة
المحلول المنظم $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$. افرض بان تركيز NH_3 يبقى ثابتاً ومقداره
M-0,100 خلال المعايرة. احسب قيم pNi بعد اضافة 10,0 و 25,0
و 40,0 و 45,0 و 50,0 و 55,0 و 60,0 مل من الكاشف.

وتتأكسد كمية مكافئة كيميائياً عن الخارصين



العملية الاجمالية هي مجموع هذين التفاعلين النصفيين. الناحية المميزة لتفاعلات التأكسد - الاختزال هي انتقال الالكترونات. لذلك يكون صفائي التفاعل النهائي نفسه. ويمكن ان يتم عندما يكون المائع والمكتمسب بعيداً الواحد عن الاخر. في الترتيب المبين في الشكل 1-14 يمنع الجسر الملحي الاتصال المباشر بين الخارصين والنحاس (II). يتكون الجسر الملحي من محلول كلوريد البوتاسيوم المشبع في انبوبة على شكل U. بالرغم من كون المواد المتفاعلة منفصلة، تنتقل الالكترونات من فلز الخارصين الى ايونات النحاس. ويكون الموصل المعدني الخارجي واسطة هذا الانتقال. يتوقع ان يستمر تفاعل التأكسد - الاختزال الى ان يحصل تركيز ايون اطارصين وتركيز ايون النحاس (II) مستوى حالة اتزان التفاعل



الشكل 1-14 رسم تخطيطي للخلية الكلفانزية

عند الوصول لهذه الحالة لا يحدث صافي سريان اضافي للالكترونات. من المهم ملاحظة ان التفاعل الاجمالي وكذلك موضع الاتزان هو نفسه بغض النظر عن اي الطريقتين تمت فيها العملية.

أسس الكيمياء الكهربائية

بالطبع يمثل الجهاز المرسوم في الشكل 1-14 خلية كهروكيميائية. ينتج الجهد الكهربائي من قابليات الفصائل المتفاعلة على انتقال الالكترونات وهذا تقترب من حالة الاتزان. يمثل الجهد الموجود بين قطبي الخارصين والنحاس مقياساً للقوة الدافعة لهذا التفاعل ويمكن قياسه بسهولة باستعمل جهاز مناسب لقياس الفولتية V يوضع في الدائرة الكهربائية كما هو موضح في الشكل. سنرى بان الفولتية الناتجة في الخلية الكهربائية تتناسب تناسباً طردياً مع ثابت اتزان التأكسد - الاختزال لعملية ما، وكذلك مع مدى اختلاف التراكيز الموجودة للمواد المشتركة في التفاعل عن قيمها عند الاتزان. في الحقيقة، يبيىء قياس مثل هذه الجهود مصمداً مهماً للقيم العددية لثوابت اتزان تفاعلات التأكسد - الاختزال. لذلك يفضل تفحص أكثر قرناً تركيب وتصرفات الخلايا الكهروكيميائية وكذلك لقياس الجهود المتكونة.

الخلايا

تتكون الخلايا من زوج من الموصلات أو الاقطاب، اعتماداً معدنية، كل منهما مغمور في محلول الكتروليتي. عند وضع القطبين كما في الشكل 1-14 والسماح للتيار الكهربائي بالمرور خلال الموصل، يحدث تأكسد كيميائي على سطح احد القطبين كما يحدث اختزال على سطح القطب الاخر.

الخلية الكلفانية أو الفولتية خلية منتجة للطاقة الكهربائية. بالعكس من ذلك، تتطلب الخلية الالكتروليتية مصدراً خارجياً للطاقة الكهربائية لعملها. تشترط الخلية المبينة في الشكل 1-14 على السريان التلقائي للالكترونات من قطب الخارصين الى قطب النحاس خلال الدائرة الخارجية فعلية تعد خلية كلفانية.

يمكن تشغيل نفس الخلية على شكل خلية كهروكيميائية. وهنا يصبح من الضروري اضافة بطارية او مصدر كهربائي آخر في الدائرة الخارجية لأجبار سريان الالكترونات بعكس الاتجاه خلال الخلية. في هذه الظروف يتم سحب الحارصين ويذوب النحاس وكلتا هاتين العمليتين تستهلك طاقة من البطارية.

الخلايا العكوسة وغير العكوسة. في الغالب، كما في الخلية المرسومة في الشكل 1-14 يؤدي تغيير اتجاه التيار الكهربائي بكل بساطة الى انعكاس اتجاه التفاعلات الكيميائية التي تحدث على الأقطاب. تسمى مثل هذه الخلية بالخلية الكهروكيميائية العكوسة. في خلايا أخرى، يؤدي تغيير اتجاه سريان التيار الى تفاعلات مختلفة تماماً على احد الأقطاب او على كليهما. تسمى مثل هذه الخلايا بالخلايا غير العكوسة.

يمرر التيار خلال الخلية. ينتقل التيار الكهربائي بثلاث عمليات مختلفة في اجزاء الخلية المختلفة المرسومة في الشكل 1-14. في الأقطاب والموصل الخارجي، تكون الالكترونات واسطة النقل من الحارصين الى النحاس. في المحلول، يتضمن سريان التيار هجرة كل من الايون الموجب والايون السالب. هكذا، تهاجر ايونات الحارصين وايونات الهيدروجين والفضة الموجبة الاخرى بعيداً عن قطب الحارصين حال تأكسدها. بالمقابل، يتم اجتذاب الايونات السالبة نحو هذا القطب من قبل فائض الايونات الموجبة الناتجة من العملية الكهروكيميائية. في الجسر الملحي، ينتقل التيار بصورة رئيسية من قبل ايونات البوتاسيوم المتحركة باتجاه قطب النحاس وايونات الكلوريد المهاجرة نحو قطب الحارصين.

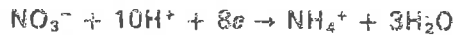
يحدث النوع الثالث في عملية نقل التيار على سطحي القطبين. هنا يزودنا تفاعل التأكسد او تفاعل الاحتزال بميكانيكية يزودنا من خلالها التوصيل الايوني للمحلول مع التوصيل الالكتروني للأقطاب لتعطي دائرة متكاملة يسري خلالها التيار.

عمليات الأقطاب

اعتبرت الخلية لحد الان مكونة من نصفي - الخلية، يشترك كل منهما مع العملية التي تحدث على احد القطبين. يجب التأكيد، على اية حال، على انه من المستحيل ان تعمل الخلية النصفية لوحدها دون الاعتماد على الخلية النصفية الثانية. كذلك من غير الممكن قياس جهد الخلية النصفية لوحدها دون الاشارة الى الخلية النصفية الثانية.

الانود والكاثود. في الخلية الكهروكيميائية، يسمى القطب الذي يحدث التأكسد عليه بالانود، كما يسمى القطب الذي يحدث الاختزال عليه بالكاثود.

فيما يلي بعض معادلات تفاعلات الكاثود الشائعة:



يمكن ان تحدث جميع هذه التفاعلات على يسطح الكاثود الخامل مثل كاثود البلاتين. غالباً ما يتحرر الهيدروجين في المحاليل التي لا تحتوي على فصائل اخرى سهلة الاختزال.

تشتمل تفاعلات الانود النموذجية على:



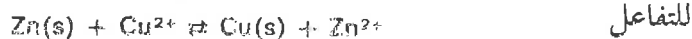
غالباً ما يلاحظ التفاعل الاخير في المحاليل التي لا تحتوي على فصائل سهلة التأكسد.

أشارة القطب. غالباً ما يعطى للقطب اشارة سالبة او موجبة للدلالة على مجرى الالكترونات اثناء عمل الخلية. تقود هذه الممارسة الى الفموض وخاصة عند محاولة ربط هاتين الاشارتين بعمليات الانود او بعمليات الكاثود. في الخلية

الكلفانية، القطب السالب هو القطب الذي تجري منه الإلكترونات الى الدائرة الخارجية (لاحظ الشكل 1-14). في الخلية الكتروليتية، القطب السالب هو القطب الذي تفرض عليه الإلكترونات من المصدر الخارجي. هكذا، يكون القطب السالب في الخلية المستعملة لفصل الخارصين بالتحليل الكهربائي هو القطب الذي يترسب عليه فلز الخارصين، اي الكاثود. من الواضح، ان الإشارة المعطاة، قل، الى الانود تعتمد على ما اذا كانت الخلية كلفانية أو الكتروليتية. بغض النظر عن الإشارة، على اية حال، يعتبر الانود القطب الذي يحدث التأكسد عليه والكاثود القطب الذي يحدث الاختزال عليه. غالباً ما يفضل استعمال هذين المصطلحين، بدلاً من الإشارة الموجبة والسالبة، في وصف عمل القطب لازالة السموم.

جهد القطب

بالعودة مرة ثانية للخلية الكلفانية المرسومة في الشكل 1-14، فان القوة الدافعة



تظهر كقوة كهربائية أو كهولتية بين القطبين قابلة للقياس. هذه القوة هي مجموع جهدين يسميان جهدا الخليتين النصفيتين أو جهدا القطبين المستقلين. يشترك احدهما مع التفاعل النصفى الذي يحدث على الانود بينما يشترك الاخر مع التفاعل النصفى الذي يحدث على الكاثود.

ليس من الصعب ملاحظة كيفية حصولنا على معاومات حول القيم التنبؤية لجهد الخلية النصفية. على سبيل المثال، اذا تم ابدال جهة الخلية اليسرى المرسومة في الشكل 1-14 بقطب الكاديوم المغمر في محلول كبريتات الكاديوم، تصبح قراءة الفولتامتر اقل بحوالي 0,4 V من فولتية الخلية الاصلية. بما ان قطب النحاس لم يتغير، فمن الناحية المنطقية ان يعزى نقصان الفولتية الى الاختلاف في تفاعل الانود. هكذا نستنتج بان جهد الخلية النصفية لتأكسد الكاديوم اقل بحوالي 0,4 V من جهد الخلية النصفية لتأكسد الخارصين. بابدال جهة الخلية اليسرى نستطيع مقارنة القوة الدافعة الكيمائية للتفاعلات النصفية الاخرى نسبة الى نصف تفاعل النحاس بقياسات كهربائية مماثلة.

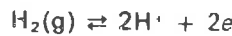
لا يمكن الحصول على قيم مطلقة لجهود الخلايا النصفية بمثل هذه الطريقة .
 في الحقيقة لا توجد طريقة لتحديد القيم المطلقة لأن جميع أجهزة قياس الفولتية الموجودة
 تقيس الفرق في الجهد فقط . لغرض قياس فرق الجهد يربط أحد قطبي الجهاز
 بالقطب المطلوب كما يربط القطب الأخر بموصل آخر مغمور في المحلول . على
 أية حال ، الاتصال الأخير لا بد منه إذ يتضمن تداخل الصلب - المحلول وعليه يحصل
 كخلية نصفية ثانية . يجب أيضاً اعتبار تفاعلها الكيميائي إذا كان يجري التيار اللازم
 لقياس الجهد ممكناً . هكذا لا نحصل على قياس مطلق لجهد الخلية النصفية المعنية
 دائماً وإنما نحصل على المجموع المتكون من جهد الخلية النصفية المعنية وجهد الخلية
 النصفية للاتصال بين جهاز قياس الفولتية والمحلول .

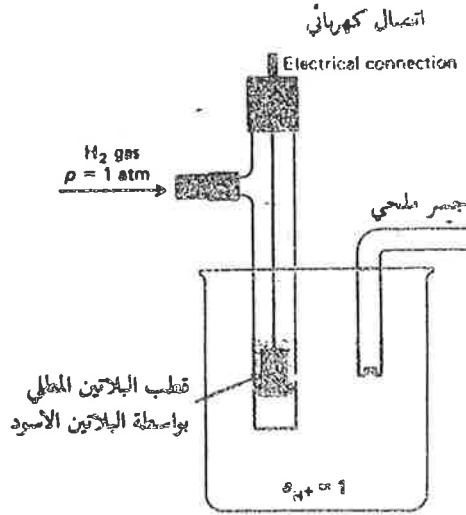
لا تعتبر عدم إمكانية قياس الجهود المطلقة لعمليات الخلايا النصفية عائقاً
 مهماً لأن للجهود النسبية للخلايا النصفية نفس الفائدة بالضبط . يمكن دمج الجهود
 النسبية للحصول على جهود الخلايا . علاوة على ذلك فهي مفيدة في حساب ثوابت
 الاتزان

قطب الهيدروجين القياسي . للحصول على بيانات مناسبة لجهد الخلايا
 النصفية النسبية ، من الضروري مقارنة جميع جهود الأقطاب مع مرجع شائع . يجب
 أن يكون قطب هذا المرجع سهل التركيب نسبياً ، ويكون تصرفه عكوساً وذو جهد
 ثابت لمجموعة ما من ظروف التجربة .

يفي قطب الهيدروجين القياسي (SHE) الموضح في الشكل 2-14
 بهذه المتطلبات ويعترف به عالمياً كمرجع نهائي ، وهو قطب غازي نموذجي .

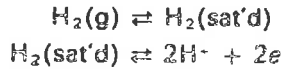
يتكون قطب الهيدروجين من قطعة من صفيحة البلاتين (مغطاة بطبقة
 من البلاتين المحبب لزيادة المساحة السطحية) مغمورة في محلول محوري أيونات
 الهيدروجين بفعالية ثابتة ويمرر باستمرار سيل من غاز الهيدروجين تحت ضغط ثابت .
 لا يشترك البلاتين في التفاعل الكهروكيميائي ويستعمل فقط كوسيلة لانتقال
 الإلكترونات . تفاعل الخلية النصفية المسؤول عن انتقال التيار عبر طرفين هو





الشكل 2-14 قطب الهيدروجين القياسي

تشمل هذه العملية بدون شك على حلول الهيدروجين الجزئي كخطوة أولية . هكذا يتكون ثابت الاتزان النهائي من معالتي الاتزان الخطوية



يبقى السيل المستمر للفاز تحت ضغط ثابت تركيز الهيدروجين الجزئي في المحلول ثابتاً .

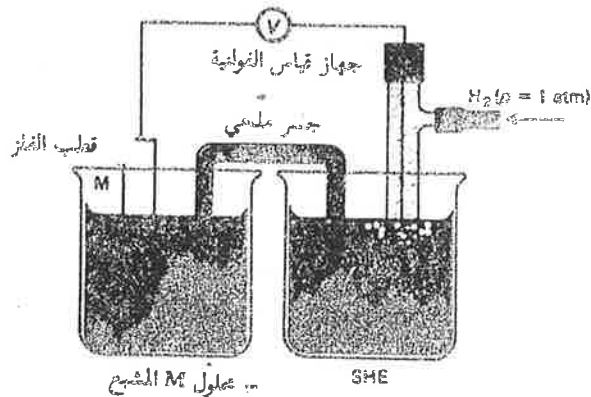
يمكن لقطب الهيدروجين ان يعمل كأنود او ككاتود ويعتمد على الخلية النصفية المربوطة منه . في الحالة الأولى يتأكسد الهيدروجين الى ايونات الهيدروجين ، وفي الحالة الثانية يحدث ممكوس التفاعل . لذلك يكون قطب الهيدروجين عكوساً من الناحية الكهروكيميائية تحت ظروف مناسبة .

يعتمد جهد قطب الهيدروجين على درجة الحرارة وعلى تركيز ايون الهيدروجين (الأصح ، فعالية) في المحلول وعلى ضغط الهيدروجين على سطح القطب . يجب تعريف قيم هذه المتغيرات جيداً لكي يمكن استخدام عملية الخلية النصفية كمرجع . من مواصفات قطب الهيدروجين القياسي (المعروف ايضاً باسم العياري) ان تكون فعالية أيون الهيدروجين واحداً وان يكون ضغط الفاز الجزئي جو

واحد . بالاتفاق ، اعتبرت قيمة قطب الهيدروجين القياسي صفراً بالاضبط في جميع درجات الحرارة . توجد عدة اقطاب مرجعية ثانوية شائعة الاستعمال وهي ملاتمة اكبر للعمل الروتيني . نجد شرحاً لبعضها في الفصل 17 .

قياس جهود الاقطاب . يمكن استعمال خلية مثل المرسومة في الشكل 3-14 لقياس جهود الخلايا النصفية النسبية . هنا تتكون الخلية النصفية الاولى من قطب الهيدروجين القياسي بينما تتكون الخلية النصفية الاخرى من القطب المطلوب تعيين جهده . تربط الخليتان النصفيتان بواسطة الجسر الملحي كوسط موصل وكذلك لمنع التداخل المباشر بين محتويات الخليتين النصفيتين . يكون اعتمادياً تأثير الجسر الملحي على فولتية الخلية قليلاً جداً .

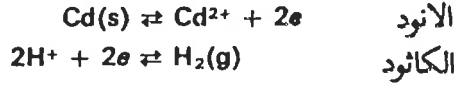
تتكون الخلية النصفية اليسرى في الشكل 3-14 من فلز نقي باتصال مع محلول أيوناته . تتفاعل القطب هو



الشكل 3-14 مخطط لقياس جهود الاقطاب مقابل قطب الهيدروجين القياسي .

أو معكوسة . اذا كان الفلز كاديوم والمحلول واحد مولاري تقريباً النسبة الجهدات الكاديوم يؤثر جهاز قياس V تقريباً 0,4 فولت . فضلاً عن ذلك يتمريف الكاديوم كانود وتسري الالكترونات من هذا القطب الى قطب الهيدروجين خلال

الدائرة الخارجية. وهكذا يمكن كتابة تفاعلي الخليتين النصفيتين لهذه الخلية الكلفانية كما يلي:



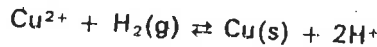
تفاعل الخلية الاجمالي هو مجموع التفاعلين، أو



عند ابدال قطب الكاديوم بقطب الخارصين المغمور في محلول واحد مولاري بالنسبة لأيونات الخارصين، يلاحظ بأن الجهد أقل بقليل من 0,8V. مرة اخرى يتصرف القطب الفلزي كأنود. تعزى هذه الفولتية الكبيرة الى قابلية الخارصين العالية على التأكسد. يعد الفرق بين هذا الجهد وجهد الكاديوم مقياساً كميّاً لقوة الفلزين كهوامل مختزلة.

بما ان قيمة جهد قطب الهيدروجين القياسي اعتبرت صفراً، فان جهدي الخليتين النصفيتين تصبهما ان لذلك 0,4 و 0,8V نسبة لهذا المرجع. على اية حال، يجب ان نفهم بان هذه القيم تمثل الجهود الفعلية للخللايا الكهروكيميائية باستخدام قطب الهيدروجين كمرجع شائع.

اذا كانت الخلية النصفية في الشكل 14-3 متكونة من قطب النحاس المغمور في محلول واحد مولاري من أيونات النحاس (II) ينتج جهد 0,3 فولت تقريباً. على أية حال، يعكس الفلزين السابقين، يميل النحاس للترسب فاذا سمح بانتقال الالكترولونات في الدائرة الخارجية فانها تنتقل من قطب الهيدروجين الى قطب النحاس. لذلك يكون تفاعل الخلية التلقائي معكوس تفاعل الخليتين المذكورتين سابقاً:



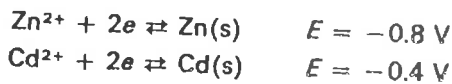
هكذا، فان فلز النحاس اقل فاعلية بكثير كهامل مختزل من كل من الخارصين أو الكاديوم أو أيون الهيدروجين. كما لاحظنا سابقاً يعد الجهد الملاحظ مقياساً كميّاً لهذه القوة.

عند مقارنة جهد قطب النحاس مع جهد كل من قطب الخارصين وقطب الكاديوم، تبرز ضرورة إضافية وهي وصف الفرق في اتجاه التفاعل النصفى نسبة الى القطب المرجعي. تمييزها يكون من المناسب اعطاء الاشارة الموجبة او السالبة للجهود. فعليه تكون اشارة جهد التفاعل النصفى للنحاس عكس اشارة جهد التفاعلين النصفين الاخرين. ان مسألة اختيار ايها موجب وايها سالب مسألة اعتبارية. على اية حال، مهما كانت اتفاقية الاشارة المختارة، فيجب استعمالها بصورة مستمرة.

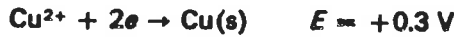
اتفاقية الاشارة لجهود الاقطاب. ليس غريباً ان يؤدي الوصف الاعتباطي للاشارات الى التباسات وتعقيدات كثيرة نتيجة تطور الكيمياء الكهربائية. في سنة 1953 حاول الاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة والتطبيقية (ايوباك IUPAC) المعقود في استكهولم حل هذه الالتباسات. تسمى اتفاقية الاشارة المتبنية في هذا الاجتماع باتفاقية استكهولم أو اتفاقية ايوباك. يظهر بوجود امل في تبنيها بصورة عامة في السنوات القادمة. سوف نستعمل دائماً اتفاقية ايوباك.

يجب ان تستند اية اتفاقية اشارة على عمليات الخلايا النصفية المكتوبة بطريقة مستقلة — أي اما على شكل تأكسد او على شكل اختزال. حسب اتفاقية ايوباك يقتصر استعمال مصطلح جهد القطب (بدقة اكثر، جهد القطب النسبي) على التفاعلات النصفية المكتوبة على شكل اختزال. لا يوجد اعتراض على استعمال مصطلح جهد التأكسد للدلالة على العملية في الاتجاه المعاكس ولكن يجب عدم تسمية جهد التأكسد بجهد القطب.

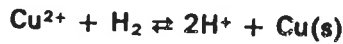
تعين اشارة جهد القطب بالاشارة الفعلية للقطب المطلوب بعد ربطه مع قطب الهيدروجين القياسي في الخلية الكلفانية. هكذا يتصرف قطب الخارصين أو قطب الكاديوم كأنود، تتقل منهما الالكترونات خلال الدائرة الكهربائية الى قطب الهيدروجين القياسي. فعليه يمثل هاذان الفلزان النهاية السالبة للخلايا الكلفانية وتعطى الجهود قطبيهما قيم سالبة.



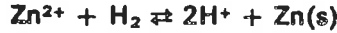
من ناحية اخرى، يعطى الجهد لقطب النحاس اشارة موجبة لان النحاس يتصرف على شكل كاثود في الخلية الكلفانية المتكونة من هذا القطب وقطب الهيدروجين. تنتقل الالكترونات نحو قطب النحاس خلال الدائرة الخارجية. لذلك يعد النهاية الموجبة للخلية الكلفانية



من المهم ملاحظة ان جميع التفاعلات النصفية التي تصف جهد القطب مكتوبة على شكل أختزال. على اية حال، يكون تفاعل التأكسد هو التفاعل التلقائي بالنسبة الى التفاعلين النصفيين الاولين. من الواضح بان اشارة جهد القطب تدل على ما اذا كان تفاعل الأختزال تلقائياً ام لا نسبة الى قطب الهيدروجين القياسي. أي ان الاشارة الموجبة لقطب النحاس تعني بان التفاعل



يستمر نحو اليمين في الظروف الاعتيادية. من الناحية الاخرى، تعني الاشارة السالبة لقطب الحارصين بان التفاعل المماثل



لا يحدث تلقائياً. في الحقيقة فان الاتزان يفضل الفصائل على اليسار.

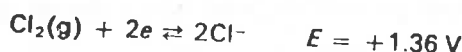
لقد تم تبني اتفاقية أيوباك في سنة 1953، الا ان بيانات جهود الاقطاب الموجودة في العديد من الكتب أو المصادر لا تتطابق دائماً معها. على سبيل المثال في مصدر برايم prime بيانات جهود التأكسد التي جمعها لاتيمر¹ Latimer، نجد ان



لتحويل جهود التأكسد هذه الى جهود الاقطاب كما معرفة باتفاقية أيوباك، يجب ذهنياً (1) التعبير عن التفاعلات النصفية على شكل أختزال و (2) تغيير اشارة الجهود.

¹ W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*. 2d ed. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, Inc., 1952.

يحتمل ان تكون اتفاقية الاشارة المستخدمة في جدول الجهود القياسية غير واضحة النص. على اية حال، يمكن تعيين هذه المعلومات بسهولة من التفاعل النصفى المؤلف لدينا وملاحظة اتجاه التفاعل واطارة الجهد. مهما كانت التغييرات، ان وجدت، ضرورة للتحويل الى اتفاقية ايوباك فانها تطبق لاحقاً على بقية بيانات الجدول. على سبيل المثال، كل ما يحتاج ان تذكره انه في اتفاقية ايوباك تكون جهود اقطاب العوامل المؤكسدة القوية مثل الكلور موجبة وكبيرة. اي ان التفاعل



يميل للحدوث تلقائياً نسبة الى قطب الهيدروجين القياسي. يمكن استخدام اشارة واتجاه هذا التفاعل في جدول ما كمفتاح لاجراء اي تغيير يمكن ان تحتاجه لتحويل جميع البيانات الى اتفاقية ايوباك.

تأثير التركيز على جهود الاقطاب. بسبب كون جهد القطب، مقياساً للقوة الدافعة الكيميائية للتفاعل النصفى فإنه يتأثر بالتركيز. هكذا فان قابلية ايونات النحاس (II) للاختزال الى الحالة الفلزية هي اساساً اكبر في المحلول المركز بما هي عليه في المحلول المخفف. لذلك، يجب ان يكون ايضاً جهد قطب هذه العملية اكبر في المحلول المركز. بصورة عامة، لتراكيز المواد المتفاعلة والناجمة في التفاعل النصفى تأثيراً واضحاً على جهد القطب، فعليه يجب دراسة النواحي الكمية لهذا التأثير.

لندرس مثلاً تفاعل الخلية النصفى العكوس العام



حيث تمثل الحروف الرومانية الكبيرة صيغ الفصائل المتفاعلة (فيما اذا كانت بشحنة أو بدون شحنة)، وتمثل e الالكترونات، وتشير الحروف الصغيرة الى عدد مولات الفصيل المشترك في التفاعل. يمكن اثبات المعادلة التالية للجهد لعملية القطب نظرياً وعملياً

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d \dots}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b \dots} \quad (1-14)$$

حيث أن

$$\begin{aligned}
E^\circ &= \text{ثابت ، يسمى جهد القطب القياسي ، ميزة التفاعل النصفى المعين .} \\
R &= \text{ثابت الغازات} = 8,314 \text{ فولت كولومب مطلقة}^{-1} \text{ مول}^{-1} \\
T &= \text{درجة الحرارة المطلقة .} \\
n &= \text{عدد الالكترونات المشتركة في التفاعل كما معرفة بمعادلة وصف تفاعل} \\
&\quad \text{الخلية النصفى .} \\
F &= \text{فاراداي} = 96493 \text{ كولومب .} \\
\ln &= \text{اللوغاريتم الطبيعي} = (2.303 \log_{10}) .
\end{aligned}$$

بتعويض القيم العددية للثوابت المختلفة وتحويل اللوغاريتم للاساس 10 تصبح المعادلة 1-14 في درجة 25 مئوية

$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad (2-14)$$

تمثل الحروف داخل [] فعالية الفصائل المختلفة. بالنسبة لمعظم الحسابات لايسبب تبديل الفعالية بالتركيز خطأ كبيراً. هكذا اذا كان الفصيل مذاباً [] \cong التركيز بالمول لكل لتر .

اذا كانت المادة المتفاعلة غازاً

$$[] \cong \text{ضغط الغاز الجزئي بوحدات جو .}$$

اذا وجدت المادة المتفاعلة بطور ثان على شكل مادة صلبة نقية أو سائلة نقية، بالتعريف

$$[] = 1$$

ان اسس النص الاخير هي نفس الاسس المذكورة سابقاً، خاصة ان تركيز المركب في الحالة الصلبة النقية (أو السائلة النقية) ثابتاً. لذلك، ما دام قسم من الصلب موجوداً فلا يتغير تأثيره على الاتزان ويمكن ادخاله ضمن الثابت E° . بالتماثل وبالرغم من احتمالية وجود الماء في تفاعل الخلية النصفى فان تركيزه كمذيب كبير جداً اعتيادياً مقارنة بالمواد المتفاعلة الاخرى. أي انه يمكن اعتباره ثابتاً ولايتغير بالنسبة لجميع الاغراض العملية. اعتيادياً يدخل تركيزه ايضاً في الثابت E° . هكذا، اذا وجد الماء في المعادلة 2-14

$$[H_2O] = 1$$

تسمى المعادلة 1-14 بمعادلة نيرنست Nernst equation تكريماً لعالم الكيمياء الكهربائية في القرن التاسع عشر. تبين الأمثلة التالية تطبيقات معادلة نيرنست.



$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[Zn^{2+}]}$$

بالتعريف، فعالية فلز الخارصين تساوي واحداً وعليه يتغير جهد القطب مع لوغاريتم مقلوب تركيز أيون الخارصين المولاري في المحلول.



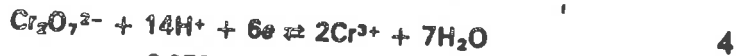
$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

يمكن قياس جهد هذا القطب باستعمال قطب فلز خامل مغمور في محلول يحوي الحديد (II) والحديد (III). يعتمد الجهد على نسبة تركيزي هذين الأيونين المولارية.



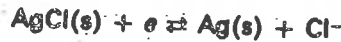
$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^{+}]^2}$$

في هذا المثال يمثل P_{H_2} الضغط الجزئي للهيدروجين، بوحدات جو، على سطح القطب. اعتيادياً تكون قيمة P_{H_2} قريبة جداً من الضغط الجوي.



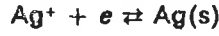
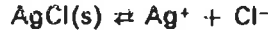
$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{6} \log \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^{+}]^{14}}$$

هنا لا يعتمد الجهد على تركيز أيونات الكروم (II) وأيونات ثنائي الكروم فقط وإنما أيضاً على pH المحلول.



$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{1} \log \frac{[Cl^{-}]}{1}$$

هذا التفاعل التصفيفي يصف تعرف قطب الفضة المغمور في محلول أيونات الكلوريد المشبع بكلوريد الفضة وهو مجموع تفاعلين هما



بالتعريف، هنا تساوي فعالية كل من فلز الفضة وكلوريد الفضة واحداً. يعتمد جهد قطب الفضة على تركيز ايون الكلوريد.

نحتاج لاجراء ملاحظة اضافية اخرى بالنسبة لتطبيقات معادلة نيرنست، رغم انها غير واضحة في المناقشة السابقة وهي ان خارج قسمة حد اللوغاريتمات كمية بدون وحدات. ان كل حد مفرد في خارج القسمة يمثل في الحقيقة نسبة فعالية الفصائل الحالية الى فعاليته في الحالة القياسية، التي اعتبرت اعتباطياً مساوية الى واحد (لاحظ الملاحظة 1، الصفحة 49). هكذا، بالنسبة للتفاعل النصفى في المثال الثالث

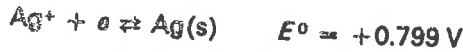
$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}/(P_{\text{H}_2})_0}{[\text{H}^+]^2/[\text{H}^+]_0^2} = E^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}/1.00}{[\text{H}^+]^2/(1.00)^2}$$

هنا يمثل $(P_{\text{H}_2})_0$ ضغط الهيدروجين الجزئي في الحالة القياسية المساوي لواحد. بالتماثل، يمثل $[\text{H}^+]_0$ فعالية ايون الهيدروجين في الحالة القياسية ويساوي 1,00 مول / لتر. لذلك تختصر الوحدات.

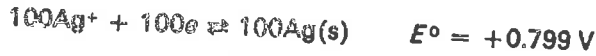
جهد القطب القياسي E° . يظهر من تفحص المعادلة 1-14 أو المعادلة 2-14 بان الثابت E° يساوي جهد الخلية النصفى عندما يساوي حد اللوغاريتمات صفرأ. تحدث هذه الحالة عندما يكون خارج قسمة الفعالية مساو لواحد. احدى هذه الحالات عندما تكون فعالية جميع المواد المتفاعلة والناجمة واحداً. وهكذا، يمكن تعريف الجهد القياسي بجهد قطب تفاعل الخلية النصفى (مقابل SHE) عندما تكون فعالية جميع المواد المتفاعلة والناجمة واحداً.

جهد القطب القياسي ثابت فيزيائياً مهم يصف كميأ القوة الدافعة لتفاعل الخلية النصفى. يجب ان تبقى في اذهاننا بعضاً من هذه الحقائق المتعلقة بهذا الثابت. اولاً، ان جهد القطب يعتمد على درجة الحرارة. لكي يكون له معنى، يجب ان تذكر درجة الحرارة التي تمت القياسات عندها. ثانياً، جهد القطب القياسي كمية نسبية من حيث كونه جهد الخلية الكهروكيميائية التي يكون فيها الانود قطباً

مرجعياً دقيق الوصف — أي جهد الهيدروجين القياسي الذي اعتبر جهده صفرًا. ثالثاً، يعطي جهد القطب القياسي إشارة الموصل الذي يكون باتصال مع الخلية النصفية المعنية مع ذكر قيم الفعالية عندما تعمل الخلية على شكل خلية كلفانية. أخيراً، يمثل الجهد القياسي مقياساً للقوة الدافعة للتفاعل النصفى، وعليه لا يعتمد جهد القطب القياسي على المتحولات المستعملة للتعبير عن عملية الخلية النصفية. هكذا، فإن جهد العملية



وغم انه يعتمد على فعالية أيونات الفضة، له نفس المقدار بغض النظر فيما اذا كتب التفاعل النصفى كما هو اعلاه، أو على شكل



للتأكد، يجب ان تكون معادلة نيرنست منسجمة مع التفاعل النصفى كما هو مكتوب. بالنسبة للاول

$$E = 0.799 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

وبالنسبة للثاني

$$E = 0.799 - \frac{0.0591}{100} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]^{100}}$$

جهود الاقطاب القياسية متوفرة للعديد من التفاعلات النصفية. لقد تم تعيين العديد منها مباشرة بقياس فولتية الخلايا التي يكون فيها قطب الهيدروجين القياسي القطب الاخر. كما يمكن حساب E° من دراسات الاتزان لانظمة التأكسد — الاختزال ومن بيانات الكيمياء الحرارية المتعلقة بمثل هذه التفاعلات. العديد من هذه القيم موجودة في الحيشيات² literature.

في الجدول 1-14 قائمة لعدد قليل من جهود الاقطاب القياسية، تجد في جدول الملحق 2 قائمة اكثر شمولية. في هذين الجدولين تكون الفصائل في اعلى الجزء الايسر للجدول هي الاسهل اختزالاً، كما هو واضح من قيم E° الموجبة والكبيرة،

² L. Meites, *Handbook of Analytical*

Chemistry, pp. 5-8 to 8-14. New York: McGraw-Hill Book Company, 1963; W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*, 2d ed. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, Inc., 1952.

الجدول 1-14 جهود الأقطاب القياسية (6)

التفاعل	E° at 25°C, V
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51
$Cl_2(g) + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1.359
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.799
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.771
$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	+0.536
$AgCl(s) + e \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	+0.222
$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}$	+0.010
$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2(g)$	0.000
$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd(s)$	-0.403
$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0.41
$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn(s)$	-0.763

انظر الملحق 2 لقائمة اكبر جهود

فهو لذلك اكثر العوامل المؤكسدة فعالية. باتجاه أسفل الجدول فان كمل تفصيل تالي اقل فاعلية من التفصيل الاعلى منه كما تكسب للالكتروليتات. لتفاعلات الخلايا النصفية في أسفل الجدول قابلية قليلة جداً للحدوث كما هي مكتوبة. من ناحية اخرى، فانها تميل للحدوث في الاتجاه المعاكس على شكل تأكسد. لذلك، تكون الفصائل في أسفل الطرف الايمن من جدول جهود الأقطاب القياسية اكثر العوامل المحبولة فاعلية.

تزود مجموعة الجهود القياسية الكيمياوي بصورة وصفية لمدى حدوث التفاعلات واتجاه انتقال الالكتروليتات بين الفصائل المدرجة في الجدول. على سبيل المثال باستخدام اسس الجدول 1-14 يكون تأكسد الفارصين اسهل من تأكسد الكاديوم وعليه نستنتج بانه عند غمر قطعة من الفارصين في محلول ايونات الكاديوم يترسب فلز الكاديوم. من ناحية اخرى، فان للكاديوم قابلية قليلة جداً على اختزال ايونات الفارصين. نلاحظ ايضاً من الجدول 1-14 بان الحديد (III) افضل من ايون ثلاثي يوديد كعامل مؤكسد. لذلك نتوقع أنه في المحلول الحاوي على مزيج في محاللة اتران من ايونات الحديد (III) وايونات اليود وايونات الحديد (II) وايونات ثلاثي يوديد يكون الزوج الاخير هو المتغلب.

حساب جهود الخلايا النصفية من قيم E° . تبين الأمثلة التالية بعض تطبيقات معادلة نرنست لحساب جهود الخلايا النصفية.

مثال. ما هو جهد الخلية النصفية المتكونة من قطب الكاديوم المغمور في محلول Cd^{2+} - F-0,0100 ؟

من الجدول 1-14، نجد أن $E^\circ = -0.403 \text{ V}$ $\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}(s)$

$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[\text{Cd}^{2+}]}$$

$$\begin{aligned} E &= -0.403 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{0.0100} \quad \text{بموضع تركيز } \text{Cd}^{2+} \text{ في هذه المادة نحصل على} \\ &= -0.403 - \frac{0.0591}{2} (+2.0) \\ &= -0.462 \text{ V} \end{aligned}$$

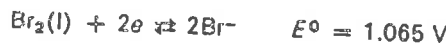
تدل إشارة الجهد على اتجاه تفاعل الخلية النصفية عند دمج هذه الخلية النصفية مع قطب الهيدروجين القياسي. إن حقيقة كون هذه الإشارة سالبة تشير إلى أن معكوس التفاعل



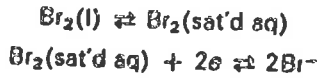
يحدث تلقائياً. لاحظ بان مقدار الجهد المحسوب أكثر سالبة من جهد القطب القياسي. هذا هو تحصيل حاصل قانون الكتلة لأن للتفاعل النصفية، كما هو مكتوب، قابلية أقل للحدوث مع تركيز أيون الكاديوم الأقل.

مثال: أحسب جهد قطب البلاتين المغمور في المحلول المخفف من اشباع F-0,0100 محلول KBr Br_2 .

هنا التفاعل النصفية هو



لاحظ استخدام المصطلح (l) للدلالة على أن المحلول مائي وبقية مشبهاً لوجود فائض من سائل Br_2 . هكذا فإن العملية الاجمالية هي مجموع الاتزانين



معادلة نيرنست لهذه العملية النهائية هي .

$$E = 1.085 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Br}^-]^2}{1.00}$$

هنا فعالية Br_2 في السائل النقي ثابتة وتعطي لها قيمة 1.00 حسب التعريف . هكذا

$$E = 1.085 - \frac{0.0591}{2} \log (0.0100)^2$$

$$= 1.085 - \frac{0.0591}{2} (-4.00)$$

$$= 1.183 \text{ V}$$

مثال . احسب جهد قطب البلاطين المغمور في المحلول المتكون من



هنا لا ينطبق التفاعل النصفى المستعمل في المثال السابق لأن المحلول غير مشبع بـ Br_2 . على أية حال ، نجد في المذيق 2 التفاعل النصفى

يشير المصطلح (aq) على ان جميع Br_2 موجود في المحلول . أي ان تساوي جهد القطب للتفاعل النصفى عندما تكون فعالية كل من Br_2 و Br^- مساوية الى 1.00 مول / لتر . من المعروف ، على أية حال ، بان ذائبة Br_2 في الماء بدرجة 25 °مئوية هي فقط 0.18 مول / لتر تقريباً . لذلك ، فان الجهد المذكور 1.087 يستند على نظام نظري لا يمكن تحقيقه عملياً . فضلاً عن ذلك ، فان هذا الجهد مفيد لانه يزودنا بمسائل للحصول على جهود الانظمة غير المشبعة . هكذا

$$E = 1.087 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{(1.00 \times 10^{-2})^2}{1.00 \times 10^{-3}}$$

$$= 1.087 - \frac{0.0591}{2} \log 0.100$$

$$= 1.117 \text{ V}$$

هنا فعالية Br_2 تساوي 1.00×10^{-3} بدلاً من 1.00 كما في حالة المحلول المشبع .

جهود الأقطاب بوجود كواشف الترسيب وكواشف تكهن المعقدات . للكواشف التي تتفاعل مع المواد المشتركة في عملية القطب تأثير ملحوظ على جهد تلك العملية . على سبيل المثال ، ان الجهد القياسي للتفاعل ($\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}(s)$)

هو 0,799 فولت . ينتج هذا الجهد في الخلية المتكونة من قطب الفضة المنغمور في محلول محوي
أيونات الفضة بفعالية مساوية لواحد وقطب الهيدروجين القياسي . تسبب إضافة أيونات الكلوريد
إلى المحلول الأول تغير تركيز أيون الفضة وعلية جهد القطب أيضاً . ان هذا التأثير واضح في المثال
التالي .

مثال : احسب جهد قطب الفضة في المحلول المشبع من كلوريد الفضة بفعالية أيون الكلوريد



$$E = +0.799 - 0.0591 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

يمكن حساب $[\text{Ag}^+]$ من ثابت حاصل الاذابة

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

بالتعويض في معادلة نيرنست

$$E = +0.799 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{[\text{Cl}^-]}{K_{sp}}$$

يمكن اعادة ترتيب هذه المعادلة على شكل

$$E = +0.799 + 0.0591 \log K_{sp} - 0.0591 \log [\text{Cl}^-] \quad (3-14)$$

بتعويض $([\text{Cl}^-] = 1,00)$ وباستعمال $K_{sp} = 1,75 \times 10^{-10}$ لحاصل اذابة AgCl

بدرجة 25 مفرية ، نحصل على

$$E = +0.222 \text{ V}$$

يبين هذا المثال بان جهد الخلية النصفية لا يعتمد على تركيز أيون الفضة يقل بوجود
أيونات الكلوريد . وصفيًا ، يتوقع هذا التأثير لأن نقصان تركيز أيونات الفضة يقلل
قابليتها على الاختزال . تبين المعادلة 3-14 العلاقة بين جهد قطب الفضة وتركيز أيون
الكلوريد . عندما تكون فعالية أيون الكلوريد 1,00 ، فإن الجهد يساوي مجموع
الثابتين . يحد هذا المجموع جهد القطب القياسي للتفاعل النصفية



$$E^{\circ} = +0.799 + 0.0591 \log K_{sp} \quad \text{حيث ان}$$

يمكن كتابة معادلة نيرنست لقطب الفضة في محلول كلوريد الفضة المشبع على شكل

$$E = E^{\circ} - 0.0591 \log [Cl^{-}] = 0.222 - 0.0591 \log [Cl^{-}]$$

هكذا، عندما يكون بانصاف مع محول كلوريد الفضة المشبع، يمكن وصف قطب الفضة اما بدلالة تركيز ايون الفضة (باستخدام جهد القطب القياسي للتفاعل النصفى البسيط للفضة) أو بدلالة تركيز ايون الكلوريد (باستخدام جهد القطب القياسي لنصف تفاعل الفضة - كلوريد الفضة) .

بطريقة مماثلة يمكن معاملة جهد قطب الفضة في محلول يحوي ايوناً يكون معقدًا ذاتياً مع أيون الفضة. على سبيل المثال، يمكن كتابة التفاعل النصفى لمحلول يحوي ايون الثيوكبريتات على شكل



جهد القطب القياسي لهذا التفاعل النصفى يساوي جهد القطب عندما تكون قيمة فعالية كل من المعقد وايون المعقد واحداً. باتباع الطريقة المذكورة في المثال السابق، نحصل على

$$E^{\circ} = +0.799 + 0.0591 \log \frac{1}{K_f}$$

حيث تمثل K_f ثابت تكوين الايون المعقد.

في جدول جهود الاقطاب القياسية في الملحق 2 بيانات جهد قطب الفضة بوجود بعض الايونات المختارة، كما تجد في الجدول ايضاً معلومات مماثلة لأنظمة الاقطاب الأخرى. غالباً ما تبسط هذه البيانات بحسابات جهود الخلايا النصفية.

الخلايا وجهود الخلايا

وصف تخطيطي للخلايا. غالباً ما يستعمل الكيميائيون رموزاً مختصرة لوصف الخلايا الكهروكيميائية. على سبيل المثال، يمكن التعبير عن الخلية الموصومة في الشكل 1-14 كما يلي



حيث ان C_1 و C_2 هما تركيزا المالحين. كالمعاد يوضع الانود على اليسار. تمثل الخطوط العمودية المستقلة الحدود الطورية في الخلية. فرق الجهد الناتج عبرها يدخل ضمن قياس جهد الخلية. يمثل الخطان العموديان الحد الطوري في كل من نهايتي الجسر الملحي. يكون احد الحدين ما بين محلول ZnSO_4 ومحلول KCl المشبع والحد الثاني بين محلول KCl المشبع ومحلول CuSO_4 . يتجج جهد يسمى بجهد التقاء السائل liquid junction potential في كلا السطحين البيئيين بسبب الاختلاف في معدلات انتشار الايونات عبر الملتقي. هذا الجهد يمكن ان يكون كبيراً قدر عدة اجزاء في المائة من قيمة الفولت. على اية حال، يميل الجهد عبر السطح البيئي لأحدى نهايتي الجسر الملحي الى حذف الجهد الناتج عبر السطح البيئي للنهاية الأخرى بحيث تصبح قيمة جهد التقاء السائل الاجمالي عدة ملليفولتات أو أقل. بالنسبة لهذا الفصل يمكن اهمال جهد الالتقاء دون حدوث اعطاء مهمة.

حسابات جهود الخلايا: احد الاستعمالات المهمة لجهد الاقطاب القياسية هو حساب الجهد الناتج من الخلية الكلفانية أو الجهد اللازم لعمل الخلية الكتروليتية. هذه الجهود المحسوبة (في بعض الاحيان تسمى بالجهود الديناميكية الحرارية) نظرية من حيث انها تشير تحليلاً لا يمر فيها التيار اطلاقاً، كما يجب حساب الفواصل الأخرى عند مرور التيار.

يمكن الحصول على القوة الدافعة الكهربائية للخلية من دمج جهدي الخليتين النصفيتين كما يلي:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

حيث ان E_{cathode} و E_{anode} هما جهدا القطبين للتفاعلين النصفيين المكونين للخلية. تصور الخلية



تتكون العملية الاجمالية للخلية من تأكسد فلز الخارصين الى ايونات الخارصين وانحزال ايونات النحاس (II) الى الحالة الفلزية. بما ان فعالية الايونين تساوي واحداً

فان الجهدين القياسيين هما ايضاً جهدا القطبين . بين الوصف التخطيطي للخلية بان قطب الحارصين هو الأنود . هكذا ، باستعمال بيانات E° من الجدول 1-14

$$E_{\text{cell}} = +0.0337 - (-0.763) = +1.100 \text{ V}$$

تشير الاشارة الموجبة لجهد الخلية بحدوث التفاعل



تلقائياً وان هذه الخلية هي خلية كلفانية .

اذا مثلنا الخلية السابقة بمثابة



فذلك يشير الى ان قطب النحاس هو الأنود . هكذا

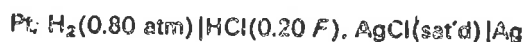
$$E_{\text{cell}} = -0.763 - (+0.337) = -1.100 \text{ V}$$

تشير الاشارة السالبة الى ان التفاعل

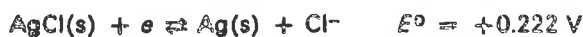


لا يحدث تلقائياً . لكي نجبر هذا التفاعل على الحدوث ، يجب تسليط جهد خارجي اكبر من 1.100 فولت .

مثال . احسب الجهد النظري للخلية



تفاعلا الخلية التصفين وجهدا القطبين القياسيين هما



بالقريب ، تعتبر فعالية الفصائل المختلفة مساوية لتراكيزها المولارية . بالتالي ، بالنسبة الى قطب الهيدروجين

$$E = 0.000 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{0.80}{(0.20)^2} = -0.038 \text{ V}$$

وبالنسبة لقطب الفضة ... كلوريد الفضة

$$E = +0.222 - 0.0591 \log 0.20 = +0.263 \text{ V}$$

بين الوصف التخطيطي للخلية بان قطب الهيدروجين هو الأتود وقطب الفضة هو الكاثود.

$$E_{\text{cell}} = +0.263 - (-0.038) = +0.301 \text{ V} \quad \text{لذلك}$$

تدل الإشارة الموجبة على ان التفاعل



يحدث عند مسح التيار من هذه الخلية.

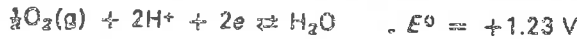
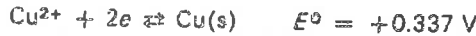
مثال . احسب الجهود اللازم لبدء ترسيب فلز النحاس من محلول CuSO_4 $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ على

كمية كافية من حامض الكبريتيك بحيث يكون تركيز ايون الهيدروجين مساوياً $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$.

من الضروري ان ترسيب الفضة على الكاثود نظراً لعدم وجود فعائل سهلة

التأكسد، فيجب ان يتضمن تفاعل الأتود تأكسد H_2O الى O_2 . من جدول الجهود القياسية

نجد ان



هكذا بالنسبة الى قطب النحاس

$$E = +0.337 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{0.010} = +0.278 \text{ V}$$

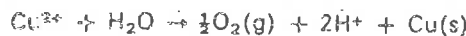
على فرض ان O_2 يتحرر تحت ضغط 1,00 جو، يكون جهد قطب الأوكسجين

$$E = +1.23 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{(1.0 \times 10^{-4})^2 (1.00)^{1/2}} = +0.99 \text{ V}$$

وعليه فان جهد الخلية هو

$$E_{\text{cell}} = +0.278 - 0.99 = -0.71 \text{ V}$$

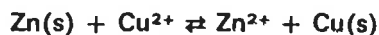
هكذا، لكي يبدأ التفاعل



يجب تسليط جهد أكبر من 0,71 فولت.

ثوابت الاتزان من جهود الاقطاب القياسية

تغير الجهد خلال ازالة طبقة الخلية. تصور مرة اخرى الخلية الكلفانية المستندة على التفاعل



في جميع الاوقات، يكون جهد الخلية

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

على اية حال، كلما سحب تيار من الخلية، ازداد تركيز ايون الخارصين وقل تركيز النحاس (II). لهذه التغييرات تأثير على جهد القطب اذ يصبح اقل سالبية لنصف خلية الخارصين وقل موجباً لنصف خلية النحاس. فعليه تكون محصلة التأثير نقصان في جهد الخلية. اخيراً، تصل قيمتا التركيزين لدرجة عدم توفر قابلية اضافية لانتقال الالكترونات. هكذا، يصبح جهد الخلية صفرأً ويصبح النظام في حالة اتزان. اي انه في حالة الاتزان

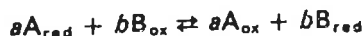
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = 0$$

$$E_{\text{cathode}} = E_{\text{anode}}$$

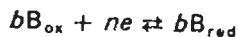
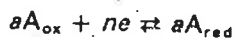
أو

هذه المعادلة عامة ومهمة: تكون جهود الاقطاب (أي جهود الاختزال) لجميع التفاعلات النصفية متساوية لنظام التأكسد - الاختزال في حالة الاتزان الكيميائي

حساب ثوابت الاتزان. تصور اتزان التأكسد - الاختزال



لهذا التفاعل يمكن كتابة نصفية -- التفاعل



عندما تكون مكونات هذا النظام في حالة اتزان كيميائي

$$E_A = E_B$$

حيث ان E_B و E_A هما جهدا قطبي الخليتين النصفيتين. للتعبير عن هذه المساواة بدلالة معادلة نيرنست نجد انه في حالة الاتزان

$$E^{\circ}_A - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[A_{red}]^a}{[A_{ox}]^a} = E^{\circ}_B - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[B_{red}]^b}{[B_{ox}]^b}$$

بدمج حدي اللوغاريتمات واعادة الترتيب نحصل على

$$E^{\circ}_B - E^{\circ}_A = \frac{0.0591}{n} \log \frac{[A_{ox}]^a [B_{red}]^b}{[A_{red}]^a [B_{ox}]^b}$$

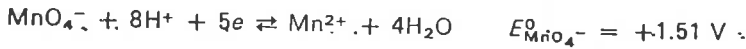
اشتقت هذه المعادلة لحالة الاتزان. لذلك فان التراكيز هي تراكيز الاتزان، ويمثل خارج القسمة ثابت اتزان التفاعل. أي أن

$$\log K_{eq} = \frac{n(E^{\circ}_B - E^{\circ}_A)}{0.0591} \quad (4-14)$$

مثال. احسب ثابت اتزان التفاعل



من جدول جهود الاقطاب القياسية (الملحق 2) نجد ان



لاحظ بانه يجب كتابة التفاعلات النصفية بحيث تحوي نفس العدد من مولات الفصائل كما في المعادلة الكيميائية المتوازنة المطلوب حساب K_{eq} لها. هنا تم ضرب مكونات التفاعل النصفية الثاني بالعدد 5.

بما انه في حالة الاتزان

$$E_{\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{MnO}_4^-}$$

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}} - \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^5}{[\text{Fe}^{3+}]^5} = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-} - \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} \quad \text{فعلية}$$

$$\frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5[\text{H}^+]^8} = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-} - E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}}$$

$$\log K_{eq} = \frac{5(1.51 - 0.77)}{0.0591}$$

$$= 62.7$$

$$K_{eq} = 10^{62.7} = 10^{0.7} \times 10^{62} = 5 \cdot 10^{62}$$

أو

مثال . وضعت قطعة من النحاس في محلول $F=0,050$ محلول $AgNO_3$.

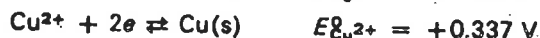
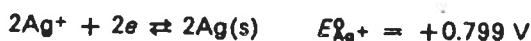
ما هي مكونات المحلول في حالة الاتزان ؟

التفاعل هو



نحسب أولاً ثابت اتزان التفاعل ومن ثم نستعمله لتحديد مكونات المحلول . من جدول الجهود

القياسية، نجد ان



$$E_{Cu^{2+}} = E_{Ag^+}$$

بما انه في حالة الاتزان

$$E_{Cu^{2+}} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]} = E_{Ag^+} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[Ag^+]^2}$$

فعليه

$$\log \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} = \frac{2(E_{Ag^+} - E_{Cu^{2+}})}{0.0591} = 15.63$$

$$\frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} = K_{eq} = 4.3 \times 10^{15}$$

بدل هذا المقدار لثابت الاتزان بان جميع Ag^+ قد استهلك تقريباً . هكذا، يكون

تركيز Cu^{2+} المولاري

$$[Cu^{2+}] = \frac{1}{2}(0.050 - [Ag^+])$$

بما ان التفاعل مكتمل تقريباً فمن الأمان ان نفرض بان $[Ag^+]$ صفر جداً . فعلية

$$[Cu^{2+}] \cong \frac{1}{2}(0.050) = 0.025$$

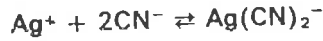
$$\frac{0.025}{[Ag^+]^2} = 4.3 \times 10^{15}$$

بالتعويض

$$[Ag^+] = 2.4 \times 10^{-9}$$

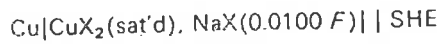
$$[Cu^{2+}] = \frac{1}{2}(0.050 - 2.4 \times 10^{-9}) \cong 0.025$$

تعيين ثوابت التفكك وثوابت حاصل الاذابة وثوابت التكوين من قياسات الجهد .
 لقد سبق وان لاحظنا بان جهد القطب يعين بتراكيز الفصائل المشتركة في تفاعل القطب . نتيجة لذلك ، غالباً ما يزدوننا قياس جهد الخلية النصفية بطريقة مناسبة لتعيين تراكيز الفصائل المذابة . من احدى الميزات المهمة لهذه الطريقة هي امكانية اجراء القياسات دون تأثير ملموس على حالة اتزان المحلول وجودها في المحلول . على سبيل المثال ، يعتمد جهد قطب الفضة في محلول يحوي معقد سيانيد الفضة على فعالية ايون الفضة فقط . باستخدام اجهزة مناسبة ، يمكن قياس هذا الجهد مع مرور تيار قليل جداً مهملاً . هكذا ، لايتغير تركيز ايونات الفضة في المحلول تغيراً ملموساً اثناء القياسات ، كما ان موضع اتزان



لا يتغير ايضاً .

مثال . يمكن تعيين حاصل اذابة CuX_2 الشحيح الذوبان باشباع F-0,0100 محلول NaX بالمادة الصلبة CuX_2 . بعد الوصول لحالة الاتزان ، يستعمل هذا المحلول كجزء من الخلية



حيث ان SHE هو قطب الهيدروجين القياسي .

على فرض ان جهد هذه الخلية يساوي 0,0103 فولت ، وان قطب النحاس هو الانود

كما هو مؤشر . فعليه نستطيع ان نكتب

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

$$0.0103 = 0.000 - \left(E_{\text{Cu}^{2+}} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \right)$$

$$0.0103 = -0.337 - \frac{0.0591}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

بحل هذه المعادلة نحصل على

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1.7 \times 10^{-12}$$

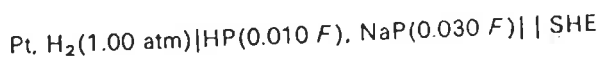
بما ان تركيز X^- هو 0,0100 مول / لتر

$$K_{\text{sp}} = (1.7 \times 10^{-12})(0.0100)^2$$

$$= 1.7 \times 10^{-16}$$

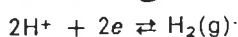
من الناحية النظرية على الأقل، يمكن استخدام أي قطب حساس لتركيز أيون الهيدروجين في المحلول في تعيين ثوابت تفكك الحوامض والقواعد. جميع الخلايا النصفية التي يشترك أيون الهيدروجين فيها تقع ضمن هذه المجموعة. على أية حال، قلة منها تطبق في المسائل نسبياً.

مثال. احسب ثابت تفكك حامض HP إذا علمت بان جهد الخلية



هو 0,295 فولت.

كما هو واضح من الخلية فان الكاثود هو قطب الهيدروجين القياسي. هكذا $E_{\text{cathode}} = 0,000 \text{ V}$. للخلية النصفية الثانية، نستطيع ان نكتب



$$E_{\text{anode}} = 0.000 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

$$\begin{aligned} 0.295 &= 0.000 - \left(0.000 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} \right) \\ &= \frac{0.0591}{2} \log \frac{1.00}{[\text{H}^+]^2} = - \frac{2 \times 0.0591}{2} \log [\text{H}^+] \end{aligned}$$

بجمل المعادلة نحصل على

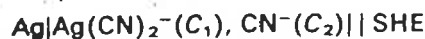
$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-5}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{P}^-]}{[\text{HP}]}$$

بما ان معظم HP غير متفكك

$$K_a \cong \frac{(1.0 \times 10^{-5})(0.030)}{0.010} = 3.0 \times 10^{-5}$$

بطريقة مماثلة، يمكن تعيين ثوابت ايونات المعقدات. هكذا، لحساب ثابت معقد $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ، نقيس جهد الخلية



تكون قيمتا C_1 و C_2 معلومتين من الكميات المستعملة لتحضير الخلية. تعوض هاتان الكميتان مع جهد الخلية المقيس في معادلة نيرنست لنصف خلية الفضة. باعادة ترتيبها نستطيع حساب الثابت المطلوب.

بعض التحديدات في استعمال جهود الاقطاب القياسية

توضح الامثلة السابقة تطبيقات معادلة نرنست النموذجية للمسائل التي تهم الكيميائي التحليلي. على اية حال، غالباً ما يوجد فرق ملحوظ بين الجهد المقيس والجهد المحسوب. تتطلب التطبيقات الدكية لحسابات جهود الاقطاب تقدير قيمة مصادر اللادقة وتأثيرها على نتيجة الحسابات.

استعمال التراكيز بدلاً من الفعاليات. من المناسب اعتمادياً التعويض عن الفعاليات بالتراكيز المولارية في معادلة نرنست رغم انه يزداد الفرق بين هاتين الكميتين كلما ازدادت الشدة الايونية (الفصل 5). للخلية الكهروكيميائية النموذجية شدة ايونية عالية. نتيجة لذلك، يتوقع ان تختلف الجهود المقيسة مباشرة بعض الشيء عن الجهود المحسوبة استناداً على التراكيز المولارية.

تأثير حالات الاتزان الاخرى. تزداد تطبيقات بيانات جهود الاقطاب القياسية لعدة انظمة معينة تعقيداً باتزان التداوب، وباتزان التفكك، وباتزان التجمع، وباتزان تكوين المعقدات التي تشتمل على فصائل تظهر في معادلة نرنست. يمكن فقط حساب تأثير هذه الظواهر اذا كان وجودها معروفاً واذا كانت بيانات ثابت الاتزان متوفرة. غالباً ما تكون هذه المعلومات ناقصة، فعلية يكون الكيميائي مجبراً على التفاؤل بان اهمال مثل هذه العوامل لا تؤثر تأثيراً ملموساً على حساباته.

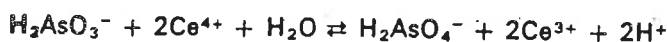
الجهد الفورمالي. لغرض التعويض الجزئي عن تأثير الفعالية على الخطأ الناتج من التفاعلات الجانبية، اقترح سويت³ استعمال كمية تعرف باسم الجهد الفورمالي بدلاً من جهد القطب القياسي. الجهد الفورمالي لنظام ما هو جهد الخلية النصفية نسبة الى جهد الهيدروجين القياسي عندما يكون تركيز كل من المواد المتفاعلة والناتجة واحد فورمالي وعندما تكون تراكيز مكونات المحلول الاخرى دقيقة الوصف. في الملحق 2 قائمة بالجهود الفورمالية للعديد من الانظمة. هكذا على صيبل المثال، فان الجهد الفورمالي لاختزال الحديد (III) الى الحديد (II) هو $+0,731$ فولت في واحد فورمال حامض البيركلوريك و $+0,700$ فولت في واحد فورمال حامض

³ E. H. Swift, A System of Chemical Analysis, p. 50. San Francisco: W. H. Freeman and Company, 1939.

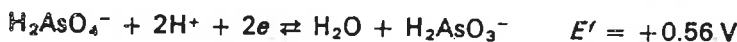
الهيدروكلوريك، بالمقارنة مع الجهد القياسي 0,771 فولت. ينتج الجهد الفورمالي الأقل في حامض البيروكلوريك من حقيقة كون معامل فعالية الحديد (III) أقل من معامل فعالية (II) في وسط ايوني عال. يكون التأثير اكبر على نتائج HCl بسبب ملامتقرارية العالية لمعدتات الكلوريد للحديد (III) من تلك للحديد (II).

في حلة استعمال الجهود الفورمالية بدلا من جهود الاقطاب القياسية في معادلة نيهوست، يكون التطابق افضل بين الجهود المحسوبة والجهود المقاسة، شرط ان يكون تركيز الالكتروليت في المحلول مقاربا لتركيزه المستعمل في قياس الجهد الفورمالي من العبث القول بان تطبيق الجهود الفورمالية بدلا من الجهود القياسية للانظمة المختلفة كثيرا من حيث النوعية وتركيز الالكتروليت تسبب اخطاء اكبر من الاخطاء التي صادفتنا مع الجهود القياسية المستعملة. لذلك سوف نستعمل الافضل حسب الحاجة.

معدل سرعة التفاعل. يستدل من حسابات الجهود القياسية فيما اذ كان تفاعل التأكسد - الاختزال مكتملا كفاية لتطبيقه في المسائل التحليلية. الا انه لسوء الحظ لا تزودنا مثل هذه الحسابات بمعلومات حول معدل سرعة الوصول الى حالة الاتزان. غالبا ما يظهر بان التفاعل ملائم جدا من ناحية الاتزان الا انه يكون غير مناسباً اطلاقاً من ناحية الكيمياء الحركية. على سبيل المثال، تأكسد الزرنيخ (III) في محلول السيريوم رباعي التكافؤ في حامض الكبريتيك المخفف:



وقيمة الجهد الفورمالي للنظامين هما.



يمكن الحصول على قيمة ثابت الاتزان وهي 10^{28} تقريباً من هذه البيانات. بالرغم من ان هذه القيمة لثابت الاتزان مناسبة، الا انه لا يمكن معايرة محاليل الزرنيخ (III) مع السيريوم (IV) دون اضافة محفز لان الوصول الى حالة الاتزان يتطلب عدة ساعات.

المسائل

1* — اكمل ووازن المعادلات التالية باضافة H^+ او OH^- او H_2O حسب الحاجة.

- (a) $Tl^{3+} + Ag(s) + Br^- \rightleftharpoons TlBr(s) + AgBr(s)$
 (b) $Fe^{2+} + UO_2^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + U^{4+}$
 (c) $N_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons N_2H_5^+$
 (d) $Cr_2O_7^{2-} + I^- \rightleftharpoons Cr^{3+} + I_3^-$
 (e) $Ce^{3+} + O_2(g) \rightleftharpoons Ce^{4+} + H_2O_2$
 (f) $IO_3^- + I^- \rightleftharpoons I_2(s)$

2 — اكمل ووازن المعادلات التالية باضافة H^+ او OH^- او H_2O حسب الحاجة.

- (a) $CuI(s) + I_3^- \rightleftharpoons Cu^{2+} + I^-$
 (b) $I_3^- + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons I^- + S_4O_6^{2-}$
 (c) $MnO_4^- + H_2SO_3 \rightleftharpoons Mn^{2+} + SO_4^{2-}$
 (d) $MnO_2(s) \rightleftharpoons MnO_4^- + Mn^{2+}$
 (e) $IO_3^- + H_3AsO_3 + Cl^- \rightleftharpoons IO_2^- + H_3AsO_4$
 (f) $SO_4^{2-} + MnO_4^- \rightleftharpoons S_2O_8^{2-} + Mn^{2+}$

3* — شخص العامل المؤكسد والعامل المختزل على الطرف الايسر من كل معادلة في المسألة 1. اكتب معادلة موزونة لكل تفاعل نصفي.

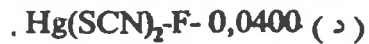
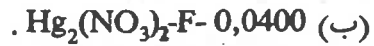
4 — شخص العامل المؤكسد والعامل المختزل على الطرف الايسر من كل معادلة في المسألة 2. اكتب معادلة موزونة لكل تفاعل نصفي.

5* — احسب ثابت اتران كل تفاعل في المسألة 1 (بالنسبة الى

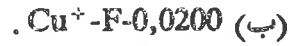
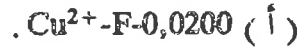


6 — احسب ثابت اتران كل تفاعل في المسألة 2.

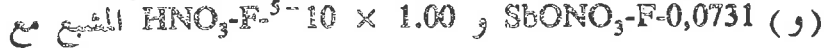
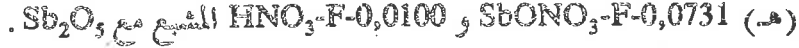
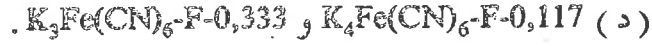
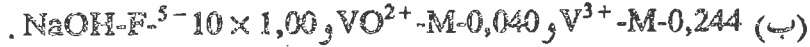
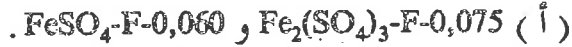
7* — احسب جهد القطب لقطب الزئبق المغمور في



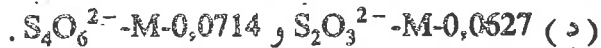
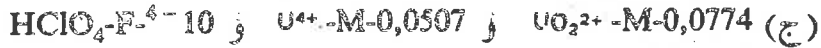
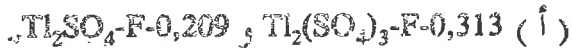
8 - احسب جهد القطب لقطب النحاس المنغمور في



9 * - احسب جهد القطب لقطب البلاتين المنغمور في المحلول المتكون من



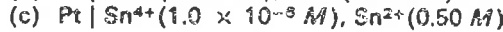
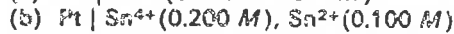
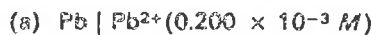
10 - احسب جهد القطب لقطب البلاتين المنغمور في المحلول المتكون من



11 * - بين فيما إذا كان تصرف التفاعلات النصفية التالية على شكل انود او

كاثود عند ربطها مع قطب الهيدروجين القياسي في الخلية الكلفانية .

احسب جهد الخلية .



- (d) Pt | Ti^{3+} (0.300 M), TiO^{2+} (0.100 M), H^+ (0.200 M)
 (e) Ag | AgBr(sat'd), KBr (1.00 × 10⁻⁴ F)
 (f) Ag | AgNO₃ (0.0100 F), KBr (0.400 F)

12 — يبين فيما اذا كان تصرف التفاعلات النصفية التالية على شكل انود او كاثود عند ربطها مع قطب الهيدروجين القياسي في الخلية الكلفانية. احسب جهد الخلية.

- (a) Pt | V^{3+} (0.50 M), V^{2+} (1.00 × 10⁻⁶ M)
 (b) Ag | AgNO₃ (0.0100 F), Na₂S₂O₃ (0.0200 F)
 (c) Ag | AgNO₃ (0.100 F), Na₂S₂O₃ (0.200 F)
 (d) Bi | BiCl₄⁻ (0.010 M), Cl⁻ (0.500 M)
 (e) Ag | Ag(CN)₂⁻ (0.200 M), CN⁻ (1.00 × 10⁻⁶ M)

13 — بين اتجاه التفاعلات في المسألة 1 اذا كانت فعالية جميع الفصائل واحداً.
 ($Ti^{3+} + Br^- + 2e \rightleftharpoons TiBr(s)$, $E^\circ = 1.44V$.)

14 — بين اتجاه التفاعلات في المسألة 2 اذا كانت فعالية جميع الفصائل واحداً

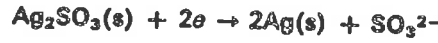
15 — احسب جهد الخلية النظري للخلايا التالية. هل تعتبر الخلية، كما هي مكتوبة، كلفانية او الكتروليتية ؟

- (a) Pb | PbSO₄(sat'd), SO₄²⁻ (0.200 M) || Sn²⁺ (0.150 M), Sn⁴⁺ (0.250 M) | Pt
 (b) Pt | Fe³⁺ (0.0100 M), Fe²⁺ (0.00100 M) || Ag⁺ (0.0350 M) | Ag
 (c) Cu | CuI(sat'd), KI (0.0100 F) || KI (0.200 F), CuI(sat'd) | Cu
 (d) Pt | UO₂²⁺ (0.100 M), U⁴⁺ (0.0100 M), H⁺ (1.00 × 10⁻⁶ M) || AgCl(sat'd), KCl (1.00 × 10⁻⁴ M) | Ag
 (e) Hg | Hg₂Cl₂(sat'd), Cl⁻ (0.0500 M) || V²⁺ (0.200 M), V³⁺ (0.300 M) | Pt
 (f) Pt | VO₂⁺ (0.250 M), V³⁺ (0.100 M), H⁺ (1.00 × 10⁻³ M) || Ti³⁺ (0.100 M), Ti⁴⁺ (0.0500 M) | Pt

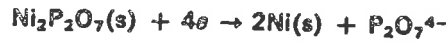
16 — احسب جهد الخلية النظري للخلايا التالية. هل تعتبر الخلية، كما هي مكتوبة، كلفانية او الكتروليتية ؟

- (a) Ag | AgBr(sat'd), Br⁻ (0.0400 M) || H⁺ (1.00 × 10⁻⁴ M) | H₂ (0.90 atm), Pt
 (b) Pt | Cr³⁺ (0.0500 M), Cr²⁺ (0.0250 M) || Ni²⁺ (0.0100 M) | Ni
 (c) Ag | Ag(CN)₂⁻ (0.240 M), CN⁻ (0.100 M) || Br₂ (1.00 × 10⁻³ M), KBr (0.200 F) | Pt
 (d) Ag | AgCl(sat'd), HCl (5.00 × 10⁻³ M) || H₂ (0.300 atm), Pt
 (e) Hg | Hg₂Cl₂(sat'd), HCl (0.0050 F) || HCl (1.50 F), Hg₂Cl₂(sat'd) | Hg
 (f) Pt | TiO₂⁺ (0.200 F), Ti³⁺ (0.100 F), H⁺ (2.00 × 10⁻³ M) || SO₄²⁻ (0.200 M), PbSO₄(sat'd) | Pb

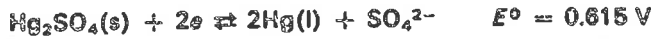
17° - إذا علمت بان ثابت حاصل اذابة Ag_2SO_3 هو $10^{-14} \times 1,5$ فاحسب E° للعملية



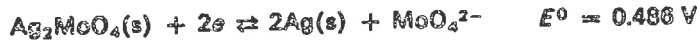
18° - إذا علمت بان ثابت حاصل اذابة $Ni_2P_2O_7$ هو $10^{-13} \times 1,7$ فاحسب E° للعملية



19° - احسب حاصل اذابة Hg_2SO_4 من الجهود القياسية التالية



20° - احسب حاصل اذابة Ag_2MoO_4 من الجهود القياسية التالية



21° - احسب E° للعملية



حيث ان Y^{4-} هو انيون EDTA غير البروتوني بالمرة، ان قيمة ثابت تكوين ZnY^{2-} هي $3,2 \times 10^{16}$.

22° - احسب E° للعملية

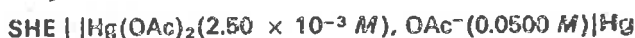


إذا كان ثابت تكوين معقد $EDTA - V^{2+}$ هو $10^{12} \times 5,0$ وثابت تكوين معقد $EDTA - V^{3+}$ هو $10^{25} \times 7,9$

23° - يعمل قطب الفضة المغمور في $10^{-10} \times 1,00$ $Na_2SeO_3 - F^{2-}$ المشبع مع Ag_2SeO_3 على شكل كاثود عند ربطه مع قطب الهيدروجين القياسي. احسب K_{sp} الى Ag_2SeO_3 اذا كان الجهد المقاس هو 0,450 فولت.

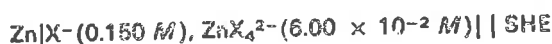
24° - يعمل قطب الرصاص المغمور في محلول $10^{-10} \times 2,00$ $KBr - F^{3-}$ المشبع مع $PbOHBr$ ذو $pH = 8,00$ على شكل انود عند ربطه مع قطب الهيدروجين القياسي. احسب K_{sp} الى $PbOHBr$ اذا كان الجهد المقاس هو 0,303 فولت.

* 25 — وجد بان جهد الخلية التالية هو 0,605 فولت :



حيث ان $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ هو معقد الخلات المتعاقل الى Hg^{2+} . احسب ثابت التكوين.

* 26 — اذا علمت بان جهد الخلية التالية هو 1,072 فولت



احسب ثابت تكوين ZnX_4^{2-} .

* 27 — استعملت الخلية التالية لتعيين ثابت تكوين معقد $\text{Cu}(\text{II})$... السترات (Cit^{3-}) :



لاحظ بان Cit^{3-} قاعدة مرادفة الى H Cit^{2-} و $\text{H}_2 \text{Cit}^-$ و $\text{H}_3 \text{Cit}$. وجد بان جهدها هو 0,091 فولت. احسب ثابت تكوين CuCit^- .

* 28 — لتعيين ثابت تكوين معقد EDTA-MY^{2-} ، مزج 25,0 مل $\text{MCl}_2 \cdot \text{F} \cdot 0,100$ مع 25,0 مل $\text{Na}_2\text{H}_3\text{Y} \cdot \text{F} \cdot 0,200$ ثم خفف المحلول الى 100,0 مل بالمحلول المعظم ذو $\text{pH} = 9,00$. وجد ان القطب يتصرف على شكل كاثود في هذا المحلول وعند ربطه مع قطب الهيدروجين القياسي وجد بان جهد الخلية هو 0,373 فولت. احسب ثابت تكوين $(E^\circ = 0,889) \text{MY}^{2-}$.

* 29 — استعملت الخلية التالية لتعيين ثابت تفكك الحامض الضعيف HA :



فكان الجهد 0,310 فولت. احسب K_a .

* 30 — استعملت الخلية التالية لتعيين ثابت تفكك الامين RNH_2 :



حيث ان RNH_3Cl هو ملح كلوريد الامين. اذا كان جهد الخلية 0,481، احسب K_b .

الفصل

15

نظرية معايرات

التأكسد - الاختزال

يتطلب التطبيق الناجح لتفاعل التأكسد - الاختزال في التحليل الحجمي، من ضمن اشياء اخرى، وسائل لكشف نقطة التكافؤ. لذلك يجب دراسة التغيرات التي تحدث اثناء المعايرة والاعتماد بالتغيرات الصحيحة الواضحة في منطقة نقطة التكافؤ.

منحنيات المعايرة

لمعد الان في جميع مناقشات منحنيات المعايرات السابقة، يرسم اللوغارتم السالب

لتركيز (دالة p) أحد الفصائل المتفاعلة مقابل حجم الكاشف المضاف . يجب ان يكون الفصيلة الذي يختار لمنحني ما احد مكونات المحلول بحيث يكون دليل التفاعل حساساً له . ان معظم الدلائل المستعملة في معايرات التأكسد — الاختزال اما عوامل مؤكسدة او عوامل مختزلة، تكون حساسة للتغيرات في جهد النظام بدلا من التغيرات في تركيز مادة معينة من المواد المتفاعلة او الناتجة . لهذا السبب من الممارسات الاعتيادية، يرسم جهد قطب النظام كأحد احداثيات منحني معايرة التأكسد — الاختزال بدلا من دالة p للتفاعل .

لكي تفهم جيداً ماهو المقصود بالمصطلح « جهد القطب للنظام » تصور معايرة الحديد (II) مع السيريوم (IV) :



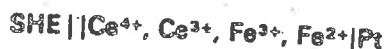
يصل التفاعل لحالة الاتزان بعد كل اضافة من المسحوق . فعليه بعد الاضافة الاولى من السيريوم (IV)، تتواجد الفصائل الاربعة بكميات حسبا عليه ثابت اتزان التفاعل . يجب ان نتذكر (الصفحة 457) بانه في حالة الاتزان يكون جهدا القطبين للتفاعلات النصفية متماثلين اي انه في اية نقطة اثناء المعايرة

$$E_{\text{Ce}^{4+}} = E_{\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{system}}$$

هذا هو الجهد المسمى بجهد النظام potential of the system . في حالة وجود دليل تأكسد — اختزال عكوس في المحلول فيجب ان يكون جهده متساوياً لجهد النظام اي ان النسبة بين شكلي الدليل تتغير الى ان

$$E_{\text{In}} = E_{\text{Ce}^{4+}} = E_{\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{system}}$$

يمكن قياس جهد النظام عملياً بقياس emf الخلية المناسبة . هكذا في معايرة الحديد (II) مع السيريوم (IV) يمكن وضع الاناليت في جزء من الخلية



يعين جهد قطب البلاطين هنا (مقابل SHE) بكل من الفة Fe^{3+} للكروونات .



والفة Ce^{4+} للالكترونات



عند الاتزان تكون نسب تركيز الشكليين المؤكسد والمختزل لكل فصيل بحيث تصبح الالفتان (ولهذا جهدهما القطبيين) متاثلين . لاحظ استمرارية تغير نسبة التركيزين لكل فصيل مع استمرار المعايرة، فعليه يجب ان تتغير E_{system} ايضاً . يزدونا التغير النوعي في هذا الوسيط بوسيلة لكشف نقطة النهاية .

عند اشتقاق بيانات E_{system} المنحني المعايرة، يستخدم اما $E_{Ce^{4+}}$ او $E_{Fe^{3+}}$ ، يختار الانسب في الحسابات المعنية . قبل نقطة التكافؤ يمكن الحصول بسهولة على تركيز كل من الحديد (II) والحديد (III) والسيريوم (III) من كمية المسحوق المضافة . اما تركيز السيريوم (IV) فيصغر جداً جداً . لهذا فان تطبيق معادلة نيرنست لزوج الحديد (III) / الحديد (II) يزدونا مباشرة بقيمة جهد النظام . نحصل على نفس الجواب باستعمال معادلة مماثلة لزوج السيريوم (IV) / السيريوم (III) الا انه يجب اولاً حساب تركيز السيريوم (IV) الذي يعتمد على حساب ثابت اتزان التفاعل . يصبح الوضع معكوساً بعد اضافة فائض من المسحوق . هنا يصبح تركيز كل من السيريوم (IV) والسيريوم (III) والحديد (III) معلوماً مباشرة، بينما يتطلب تركيز الحديد (II) حسابات اولية تتضمن ثابت الاتزان . لهذا يحسب جهد النظام مباشرة من زوج السيريوم (IV) / السيريوم (III) :

جهد نقطة التكافؤ

بعد جهد نظام التأكسد - الاختزال مهما في نقطة التكافؤ خاصة من ناحية اختيار الدليل . كما ان حساب جهد التكافؤ هو ايضاً فريد من نوعه لعدم وجود معلومات نسبية كافية لاستعمالها مباشرة في معادلة نيرنست لاي من عمليتي الخليلتين النصفيتين . على سبيل المثال، في معايرة الحديد (II) / السيريوم (IV) يمكن حساب التركيز الفورمالي للسيريوم (III) وللحديد (III) في نقطة التكافؤ بسهولة . من ناحية

اخرى نحن نعرف بان كل من تركيز السيريوم (IV) والحديد (II) صغير جداً ومتشابه عددياً. كالتالي يمكن حساب تراكيز المكونات الثانوية من معادلة ثابت الاتزان. بطريقة اخرى وكما في اية نقطة في المعايرة، نستطيع ان نكتب جهد النظام عند التكافؤ E_{eq}

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

$$E_{eq} = E_{Fe^{3+}} - 0.0591 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \quad \text{وايضاً}$$

بجمع هاتين المعادلتين نحصل على

$$2E_{eq} = E_{Ce^{4+}} + E_{Fe^{3+}} - 0.0591 \log \frac{[Ce^{3+}][Fe^{2+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{3+}]}$$

لاحظ بان النسبة في هذه المعادلة لاتمثل ثابت الاتزان. من الاعتبارات النسبية نعرف بانها في نقطة التكافؤ

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$$

$$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$$

$$2E_{eq} = E_{Ce^{4+}} + E_{Fe^{3+}} - 0.0591 \log \frac{[Ce^{3+}][Fe^{2+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{3+}]} \quad \text{هكذا}$$

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

يمكن حساب تراكيز الاتزان للفصائل المتفاعلة بسهولة من جهد نقطة التكافؤ.

مثال. احسب تركيز مختلف المواد المتفاعلة والناجمة في نقطة التكافؤ عند معايرة N-0,100 محلول Fe^{2+} مع Ce^{4+} -N-0,100 بدرجة 25 مئوية اذا كان تركيز H_2SO_4 في المحلولين F-1.0.

منا من الملائم تعويض الجهود القياسية (لاحظ الصفحة 462) في المعادلة المشتقة لجهد نقطة التكافؤ.

$$E_{eq} = \frac{+1.44 + 0.68}{2} = 1.06 \text{ V}$$

يمكن حساب نسبة Fe^{2+} الى Fe^{3+} المولارية في نقطة التكافؤ من معادلة نيرنست.

$$+1.06 = +0.68 - 0.0591 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$\log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = -\frac{0.38}{0.0591} = -6.4$$

$$\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 4 \times 10^{-7}$$

من الواضح بأنه في نقطة التكافؤ يتحول معظم Fe^{2+} الى Fe^{3+} . نتيجة للتخفيف يصبح تركيز Fe^{2+} مساو لنصف تركيز Fe^{3+} الاصيل. أي ان

$$[Fe^{3+}] = \frac{0.100}{2} - [Fe^{2+}] \cong 0.050$$

$$[Fe^{2+}] = 4 \times 10^{-7} \times 0.050 \\ = 2 \times 10^{-8}$$

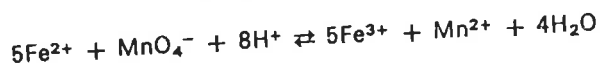
اخيراً يتطلب التفاعل النسبي بان يكون

$$[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}] \cong 2 \times 10^{-8}$$

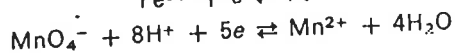
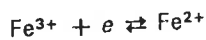
$$[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}] \cong 0.050$$

يمكن الحصول على نتائج مماثلة من تطبيق معادلة نيرنست لنظام السيريوم (IV) — السيريوم (III).

مثال. اشتق معادلة لجهد نقطة التكافؤ للتفاعل التالي الاكثر تعقيداً



يمكن كتابة نصفي التفاعل كما يلي



ان جهد هذا النظام هو

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

$$E = E_{MnO_4^-}^0 - \frac{0.0591}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

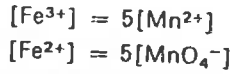
لدمج حدي اللوغاريتمات واختصار الفصائل المختلفة، يجب ضرب معادلة التفاعل النصفي للبرمنغنات بالعدد 5.

$$5E_{\text{eq}} = 5E_{MnO_4^-}^0 - 0.0591 \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

بالجمع نحصل على

$$6E_{\text{eq}} = E_{Fe^{3+}}^0 + 5E_{MnO_4^-}^0 - 0.0591 \log \frac{[Fe^{2+}][Mn^{2+}]}{[Fe^{3+}][MnO_4^-][H^+]^8}$$

يتطلب الاتحاد النسبي في نقطة التكافؤ بان يكون



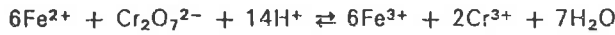
بالتعويض وإعادة الترتيب .

$$E_{\text{eq}} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}}^0 + 5E_{\text{MnO}_4^-}^0}{6} - \frac{0.0591}{6} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Mn}^{2+}][\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

$$= \frac{E_{\text{Fe}^{3+}}^0 + 5E_{\text{MnO}_4^-}^0}{6} - \frac{0.0591}{6} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^8}$$

لاحظ اعتماد جهد نقطة التكافؤ في هذه المعادلة على pH .

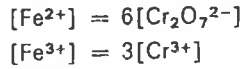
مثال . اشتق معادلة جهد نقطة التكافؤ للتفاعل



باتباع الخطوات السابقة ، نحصل على

$$7E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}^{3+}}^0 + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^0 - 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}$$

في نقطة التكافؤ



بتعويض هاتين الكميتين في المعادلة السابقة نحصل على

$$E_{\text{eq}} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}}^0 + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^0}{7} - \frac{0.0591}{7} \log \frac{2[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{H}^+]^{14}}$$

لاحظ بان جهد نقطة التكافؤ في المثال الاخير لايعتمد فقط على تركيز ايون الهيدروجين وانما يعتمد ايضا على الحاصل الايوني . بصورة عامة ، يعتمد جهد نقطة التكافؤ على تركيز احد المواد المشتركة في التفاعل حيثما تكون النسبة المولية غير مساوية لواحد بين الفصيل الحاوي على تلك المادة المشتركة في التفاعل اما كإداة متفاعلة او كإداة ناتجة .

التغيير في الجهد بدلالة حجم الكاشف

يعتمد شكل منحنى معايرة الأكسدة - الأختزال على طبيعة النظام تحت الدراسة .
 يبين اشتقاق المنحنيات النموذجية تأثير متغيرات عديدة مهمة .

مثال. اشتق منحني معايرة 50.00 مل N-0.0500 حديد (II) مع N-0.1000 سيروم (IV). افرض بان تركيز H_2SO_4 في المحلولين هو F-1.0.

هنا سوف نستعمل الجهود الفورمالية بدلا من الجهود القياسية.

1 - الجهد الأولي. لايجري المحلول ايونات السيروم وانما يجوي على كمية قليلة معلومة التركيز من الحديد (III) الناتجة من تأكسد الحديد (II) بالجو. هكذا، لانستطيع حساب الجهد الأولي بحيث يكون له اي معنى.

2 - بعد اضافة 5.00 مل من السيروم (IV). بعد اضافة حجم من العامل المؤكسد، يصبح للمحلول تراكيز لأبأس بها من الايونات الثلاث اما الايون الرابع، السيروم (IV)، فيكون تركيزه قليلا جداً.

تركيز ايون السيروم (III) يساوي تركيزه الفورمالي ناقصاً تركيز السيروم (IV) غير

المتفاعل

$$[Ce^{3+}] = \frac{5.00 \times 0.1000}{55.00} - [Ce^{4+}] \cong \frac{0.500}{55.00}$$

يظهر بان هذا التقريب مقبول لان ثابت اتزان التفاعل كبير. بالتماثل

$$[Fe^{3+}] = \frac{5.00 \times 0.1000}{55.00} - [Ce^{4+}] \cong \frac{0.500}{55.00}$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{50.00 \times 0.0500 - 5.00 \times 0.100}{55.00} + [Ce^{4+}]$$

$$\cong \frac{2.00}{55.00}$$

كما بينا سابقاً، يمكن حساب جهد النظام باستعمال احدى المعادلتين

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

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

المعادلة الثانية ملائمة اكثر لهذه الحسابات لان التركيزين الواردين فيها معلومان بدقة مقبولة.

لذلك بتعمير تركيزي الحديد (III) والحديد (II) نحصل على

$$E = +0.68 - 0.0591 \log \frac{2.00/55.00}{0.500/55.00}$$

$$= +0.64 \text{ V}$$

تُحصل على جهد مماثل باستعمال الجهد الفورمالي لنظام السيريوم (IV) - السيريوم (III) وتراكيز الاتزان لهذه الايونات .

يمكن حساب قيم الجهد اللازمة لتعريف المنحني قبل نقطة النهاية بنفس طريقة الخطوة 2. في الجدول 1-15 عدد من هذه البيانات . يجب على الطالب ان يحسب واحدة او اثنتين منها للتأكد من فهمه لكيفية الحصول عليها .

الجدول 1-15 جهود الاقطاب خلال معايرة 50.0 مل N-0.0500 محاليل الحديد^(a) (II)

حجم N-0.1 من الكاشف	الجهد ضد قطب الهيدروجين القياسي	
	Ce ⁴⁺ - التسحيح مع	MnO ₄ ⁻ مع التسحيح
5.00	0.64	0.64
15.00	0.69	0.69
20.00	0.72	0.72
24.00	0.76	0.76
24.90	0.82	0.82
25.00	1.06 ← equivalence point →	1.37
25.10	1.30	1.48
26.00	1.36	1.49
30.00	1.40	1.50

* H₂SO₄ concentration = 1.0 F throughout.

3 - جهد نقطة التكافؤ . سبق وان لاحظنا ان جهد نقطة التكافؤ لهذه المعايرة هو 1.06 فولت .

4 - بعد اضافة 25.10 مل كاشف . يحوي المحلول الان فائضاً من السيريوم رباعي التكافؤ اضافة الى كميات متكافئة من ايونات الحديد (III) وايونات السيريوم (III) ويصبح تركيز الحديد (II) قليلاً جداً . لذلك

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{25.00 \times 0.1000}{75.10} - [\text{Fe}^{2+}] \cong \frac{2.500}{75.10}$$

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{25.00 \times 0.1000}{75.10} - [\text{Fe}^{2+}] \cong \frac{2.500}{75.10}$$

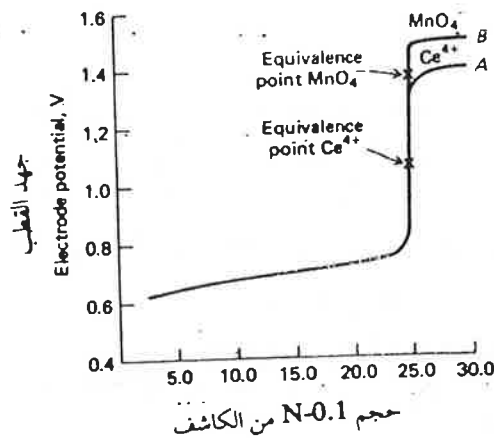
$$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{25.10 \times 0.1000 - 50.00 \times 0.0500}{75.10} + [\text{Fe}^{2+}] \cong \frac{0.010}{75.10}$$

تعد هذه التقريبات معقولة، لأن ثابت الاتزان مناسب. كالسابق، يمكن حساب الجهد المطلوب من نظام الحديد (III) - الحديد (II). على أية حال، في هذه المرحلة من المعايرة يصبح من الملائم استعمال جهد السيريوم (IV) - السيريوم (III)، بسبب التوفر المباشر لتركيز كل من الفصيلين. هكذا

$$\begin{aligned}
 E &= +1.44 - 0.0591 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \\
 &= +1.44 - 0.0591 \log \frac{2.500/26.70}{0.010/26.70} \\
 &= +1.30 \text{ V}
 \end{aligned}$$

لقد تم حساب الجهود اللاحقة لنقطة التكافؤ المذكورة في الجدول 1-15 بنفس الطريقة.

يمثل المنحني A في الشكل 1-15 معايرة الحديد (II) مع السيريوم (IV). إن شكل هذا المنحني مماثل لمنحنيات معايرات التعادل، والترسيب، وتكوين المعقد. يستدل على نقطة التكافؤ من التغير الكبير في دالة الاحداثي العمودي. بالنسبة لجميع الأغراض العملية. تنتج معايرة F-0,01 بالنسبة إلى المواد المتفاعلة منحني مماثلاً للمنحني المشتق انفاً لأن جهود الاقطاب لا تعتمد على التخفيف.



الشكل 1-15 منحني معايرتي 50,00 مل N-0,0500 الحديد (III) مع (المنحني A)
 N-0,100 السيريوم (IV) و (المنحني B) N-0,1000 KMnO₄.

يكون منحنى المعايرة المذكور سابقاً متجانساً حول نقطة التكافؤ لأن النسبة المولارية للعامل المؤكسد والعامل المختزل تساوي واحداً. إذا كانت النسبة تختلف عن هذه القيمة يكون المنحنى غير متجانساً، كما هو موضح في المثال التالي.

مثال. اشتق منحنى معايرة 50.00 مل N-0,0500 الحديد (II) مع 0.1000 N- محلول البرمنغنات. افرض بأن تركيز H_2SO_4 هو F-1.0 خلال المعايرة.

لايتوفر لدينا جهد القطب الفورمالي إلى MnO_4^- . لذلك يجب علينا استعمال جهده القياسي وهو 1.51 فولت.

التفاعل هو



يجب استعمال التركيز المولاري بدلا من التركيز العياري في معادلة نيرنست. التركيز المولاري لفصل المنغنيز في هذا التفاعل يساوي خمس العيارية.

1 - جهود ما قبل نقطة التكافؤ. نحسب جهود ما قبل نقطة التكافؤ بسهولة من تركيز الحديد (II) وتركيز الحديد (III) في المحلول. تكون القيم مائلة للمحسوبة من معايرة أيون السيزيوم (IV).

2 جهد نقطة التكافؤ. يحسب جهد نقطة تكافؤ هذا التفاعل من المعادلة التالية

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

تبين الحسابات المائلة للمذكورة في الصفحة 335 بأنه في F-1.0 محلول H_2SO_4

$$[H^+] \cong 1.0$$

$$E = \frac{0.68 + 5(+1.51)}{6} - \frac{0.0591}{6} \log \frac{1}{(1.0)^8} \quad \text{لذلك}$$

$$= 1.37 \text{ V}$$

3 جهود ما بعد نقطة التكافؤ. بعد اضافة 25.10 مل $KMnO_4$ -N-0.1000، نطلب قوانين الاتحاد الكيميائي بأن يكون

$$[Fe^{3+}] = \frac{50.00 \times 0.0500}{75.10} - [Fe^{2+}] \cong \frac{2.500}{75.10}$$

$$[Mn^{2+}] = \frac{1}{5} \left(\frac{50.00 \times 0.0500}{75.10} - [Fe^{2+}] \right) \cong \frac{0.500}{75.10}$$

$$[MnO_4^-] = \frac{1}{5} \left(\frac{25.10 \times 0.1000 - 50.00 \times 0.0500}{75.10} + [Fe^{2+}] \right) \cong \frac{2.0 \times 10^{-3}}{75.10}$$

من المفيد الآن حساب جهد القطب من الجهد القياسي لنظام المنغنيز. أي أن

$$\begin{aligned} E &= 1.51 - \frac{0.0591}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[H^+]^8 [MnO_4^-]} \\ &= 1.51 - \frac{0.0591}{5} \log \frac{0.500/75.10}{(1.0)^8 (2.0 \times 10^{-3})/75.10} \\ &= 1.48 \end{aligned}$$

يحتوي الجدول 1-15 بيانات إضافية محسوبة بنفس الطريقة.

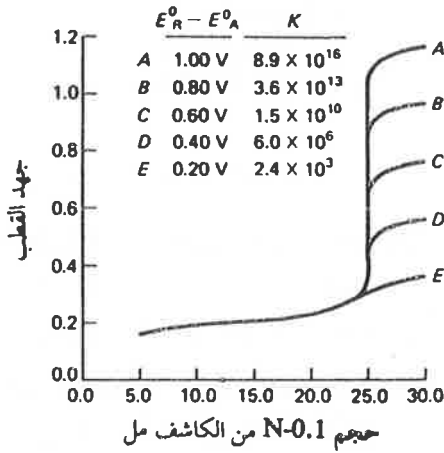
يوضح الشكل 1-15 منحنيين لمعايرة الحديد (II) مع كل من البرمنغنات والسيريوم (IV). لاحظ بأن المنحنيين متماثلان لحيد 99.9% من حيث نقطة التكافؤ، إلا أن جهدي نقطتي التكافؤ يختلفان اختلافاً كبيراً. فضلاً عن ذلك فإن منحنى البرمنغنات غير متجانس. يزداد الجهد قليلاً فقط بعد نقطة التكافؤ. أخيراً، فإن التغير الكلي في الجهد في نقطة التكافؤ أكبر نوعاً ما في معايرة البرمنغنات لكون ثابت الاتزان هنا ملائم أكثر لهذا التفاعل.

تأثير التركيز على منحنيات معايرات التأكسد - الاختزال. من الأهمية ملاحظة أن دالة الأحداثي العمودي، E_{system} في الحسابات السابقة تعين اعتمادياً بلوغايم نسبة التركيز. لذلك لا تعتمد على التخفيف لمدى لأبأس به¹. نتيجة لذلك لا تعتمد منحنيات معايرات التأكسد - الاختزال، بعكس منحنيات معايرات التفاعلات المختلفة الأخرى، على تراكيز الاناليت وتراكيز الكاشف.

تأثير احتمال التفاعل على منحنيات معايرات التأكسد - الاختزال. يزداد التغير في دالة الأحداثي العمودي في منطقتي نقطة التكافؤ في معايرات التأكسد - الاختزال

¹ عندما يصبح المحلول مخففاً كتابة بحيث يصبح التفاعل غير مكمل، تغير E_{system} في الحقيقة مع التخفيف الأضافي. يمكن تعيين مقدار هذا التأثير بالاستفادة من التقرب الاعتيادي بأن التركيز النورمالي والتركيز المولاري متماثلان.

كلما ازداد التفاعل اكتمالاً. هذا التأثير مشابه للتأثير الذي صادفنا بالنسبة لأنواع التفاعلات الأخرى. هكذا، في الشكل 2-15 رسمت بيانات المعاير المتضمنة على اناليت افتراضي ذي جهد قياسي مساو الى 0.2 فولت مقابل كواشف عديدة ذو جهود قياسية من 0.4 الى 1.2 فولت، التي تعود لثوابت اتران هذه التفاعلات (الفصل 14) من حوالي 2×10^3 الى 9×10^{16} . من الواضح بانه كلما ازداد التفاعل اكتمالاً ازداد جهد قطب النظام.



الشكل 2-15 معايرة 50.0 مل A-N-0.0500، بفرض ان E^0 تساوي 0.200 فولت. من الاعلى، E^0 للكواشف هي 1.20, 1.00, 0.80, 0.60, 0.40 فولت على التوالي. يفترض تغير الكترول واحد في كل من الكاشف والاناليت.

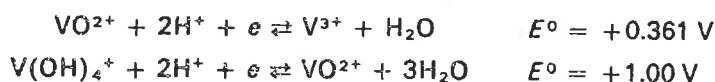
تم اشتقاق المنحنيات في الشكل 2-15 للتفاعلات التي يحدث فيها تغير الكترول واحد في كل من العوامل المؤكسدة والمختزلة. عندما يحدث تغير الكترولان في كلتا المادتين المتفاعلتين يصبح التغير في الجهد في المنطقة من 24,9 مل ولغاية 25,1 مل اكبر بحوالي 0,14 فولت.

معايرة المزائج

تنتج المحاليل الحاوية عاملين مؤكسدين او عاملين مختزلين منحنيات معايرة بنقطتي انقلاب، شرط وجود اختلاف كاف في جهدي قطبي الفصيلين القياسيين. اذا كان

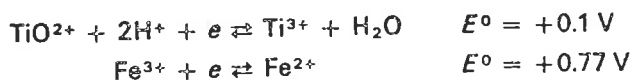
الاختلاف اكبر من 0,2 فولت تقريباً تصبح اعتمادياً نقطتنا النهائية متميزتين كفاية بحيث تسمحان بتحليل كل مكون. هذا الوضع مماثل تماماً لمعايرة حامضين عند وجود اختلاف كافٍ في ثابتي التفكك، او لمعايرة ايونين يكونان راسبين مختلفي الذائبة مقابل نفس الكاشف.

علاوة على ذلك، فان تصرف بضعة انظمة تأكسد - اختزال مماثل لتصرف الحوامض متعددة القاعدية او القواعد متعددة الحامضية. على سبيل المثال، تصور التفاعل النصفى



توجد نقطتنا انقلاب في منحنى معايرة V^{3+} مع العامل المؤكسد مثل البرمنغنات، تعود الاولى الى تأكسد V^{3+} الى VO^{2+} بينما تعود الثانية الى تأكسد VO^{2+} الى $\text{V}(\text{OH})_4^+$ كذلك التأكسد الخطوي للموليبدينوم (III) Molybdenum، الاولى الى حالة التأكسد +5 والثانية الى حالة التأكسد +6، يعتبر من الامثلة الشائعة الاخرى. هنا مرة اخرى، توجد نقطتنا انقلاب مناسبين في المنحني لأن الفرق في الجهد بين التفاعلين النصفين هو 0,4 فولت تقريباً.

ليس صعباً اشتقاق منحنى المعايرة لاي نوع من انواع المزائج اذا كان الفرق في الجهود القياسية كبيراً كفاية. على سبيل المثال، معايرة محلول يحوي ايونات الحديد (II) وايونات تيتانيوم (III) titanium مع برمنغنات البوتاسيوم. الجهدان القياسيان لهذين النظامين هما:



تستهلك الاضافات الاولى من البرمنغنات من قبل الايون الاسهل تأكسداً وهو ايون التيتانيوم (III) ومادام تركيز ايون هذا الفصيل في المحلول لا بأس به لايزداد جهد القطب كفاية بحيث يغير تركيز ايونات الحديد (II) تغيراً كبيراً. هكذا، يمكن تعريف الجزء الاول من منحنى المعايرة من التناسب النسبي لايون تيتانيوم (III) وايون تيتانيوم (IV) من المعادلة

$$E = +0.1 - 0.0591 \log \frac{[\text{Ti}^{3+}]}{[\text{TiO}^{2+}][\text{H}^+]^2}$$

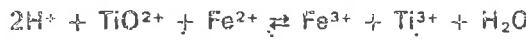
هكذا لجميع الاغراض العملية يكون الجزء الاول من هذا المنحني مماثلاً لمنحني معايرة ايون تيتانيوم (III) الموجود في المحلول لوحده . بعد نقطة التكافؤ الاول ، يحوي المحلول تراكيز لأبأس بها من ايونات الحديد (II) وايونات الحديد (III) ، ويمكن الحصول على نقاط المنحني من المعادلة

$$E = +0.77 - 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

خلال هذه المنطقة وحتى بعد نقطة التكافؤ الثانية يصبح المنحني مماثلاً لمنحني معايرة ايون الحديد (II) لوحده (لاحظ الشكل 1-15) . هكذا ، يبقى فقط الجهد في نقطة التكافؤ الاول غير معرّفاً . الطريقة المناسبة لحساب هذا الجهد هي بجمع معادلة نيرنست لجهد الحديد (II) مع معادلة نيرنست لجهد تيتانيوم (III) . بما ان جميع جهود انظمة التأكسد - الاختزال في المحلول متماثلة في حالة الاتزان ، نستطيع ان نكتب

$$2E = +0.1 + 0.77 - 0.0591 \log \frac{[\text{Ti}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{TiO}^{2+}][\text{Fe}^{3+}][\text{H}^+]^2}$$

المصدر الرئيسي لايونات الحديد (III) في المحلول في هذه النقطة هو من التفاعل



هكذا نستطيع كتابة

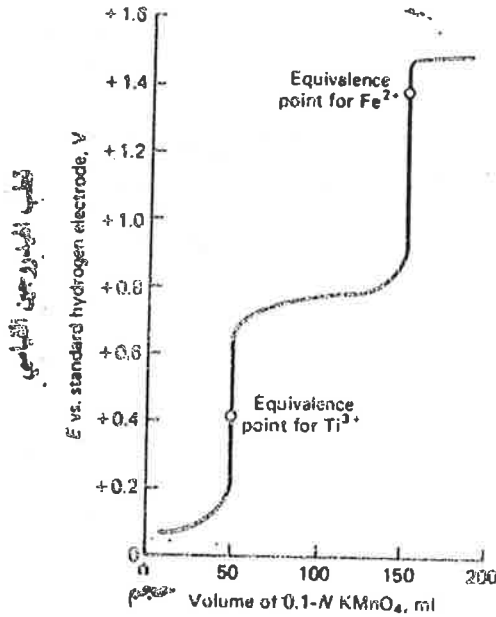
$$[\text{Fe}^{3+}] \cong [\text{Ti}^{3+}]$$

بتعويض هذه المعادلة في معادلة الجهد السابقة ينتج

$$E = \frac{+0.87}{2} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{TiO}^{2+}][\text{H}^+]^2}$$

اخيراً ، بفرض ان $[\text{TiO}_3^{2+}]$ و $[\text{Fe}^{2+}]$ متماثلان اساساً من حيث وحدات التركيز الفورمالية ، نستطيع حساب جهد نقطة التكافؤ .

منحني المعايرة لمزيج من ايونات الحديد (II) وايونات تيتانيوم (III) موضح في الشكل 3-15 .



الشكل 3-15 منحني معايرة 50.0 مل نموذج يحتوي Ti^{3+} -F- 0,100 و Fe^{2+} -F-0,200 مقابل KMnO_4 -N-0.100، على فرض ان تركيز ايونات H^+ هو M-1.00 خلال المعايرة.

دلائل التأكسد - الاختزال

لقد لاحظنا سابقاً بان نقطة التكافؤ في معايرة التأكسد - الاختزال تتميز بتغير ملحوظ في جهد القطب للنظام. توجد عدة طرق لكشف هذا التغير وتسهيل هذه لتشخيص نقطة نهاية المعايرة.

الدلائل الكيميائية

دلائل التأكسد - الاختزال نوعان. الدلائل النوعية *specific indicators* وتدين بتصرفاتها للتفاعل مع احد مكونات المعايرة. ودلائل التأكسد - الاختزال الحقيقية التي تستجيب لجهد النظام بدلا من ظهور او اختفاء فصيل معين خلال المعايرة.

الدلائل النوعية. ربما يكون النشا افضل دليل نوعي معروفاً. يكون النشا معقداً ازرق غامق اللون مع ايون ثلاثي ايودييد. يستخدم هذا المعقد كمؤشر لنقطة النهاية في المعايرات التي يكون فيها اليود اما مادة ناتجة او مستهلكة. من الدلائل النوعية الاخرى ثيوسيانات البوتاسيوم الذي يمكن استخدامه، على سبيل المثال، في معايرة الحديد (III) مع محاليل كبريتات التيتانيوم (III). تشتمل نقطة النهاية على اختفاء معقد ثيوسيانات الحديد (III) مما يسبب نقصاناً ملحوظاً في تركيز الحديد (III) في نقطة التكافؤ.

دلائل التأكسد - الاختزال الحقيقية. لدلائل التأكسد - الاختزال الحقيقية تطبيقات واسعة لان تصرفاتها تعتمد فقط على التغير في جهد النظام. يمكن كتابة التفاعل النصفى المسؤول عن تغير لون دليل التأكسد - الاختزال الحقيقي على شكل



اذا كان تفاعل الدليل عكوساً، نستطيع كتابة

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]}$$

من الناحية النموذجية، يتضمن التغير في لون شكل الدليل التأكسدي الى لون شكله الاختزالي تغيراً في نسبة تركيز المادة المتفاعلة بحدود 100. اي انه عندما

$$\frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} \cong \frac{1}{10}$$

تغير الى

$$\frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} \leq 10$$

يمكن ايجاد شروط تغير اللون النهائي للدليل النموذجي، بتعويض هاتين القيمتين في معادلة نيرنست²

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

² يجب ملاحظة ان البروتونات تشترك في اختزال بعض الدلائل. ولهذا تعتمد جهود التحول على pH.

تقترح المعادلة 1-15 بأنه يمكن كشف تغير لون الدليل التمثوذجي عندما يسبب المسحح تغيراً في جهد النظام مقداره $0,118/n$ فولت تقريباً. لمعظم الدلائل n تساوي 2، لهذا يكون تغير 0,059 فولت كافياً.

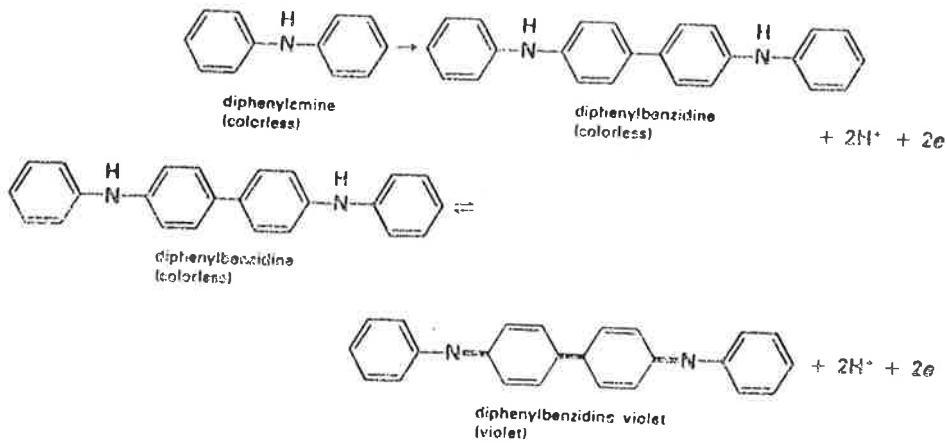
يعتمد الجهد الذي يتغير عنده اللون على الجهد القياسي لنظام دليل ما. يحوي الجدول 2-15 دلائلاً يمكن استعمالها في مدى جهد لحد + 1,25 فولت تقريباً حسب الحاجة وهي متوفرة فيما يلي دراسة لتراكيب وتفاعلات بعض منها.

الجدول 2-15 قائمة مخزونة بدلائل التأكسد — الاختزال (a)

الدلائل	اللون		Transition Potential, V	الظروف
	التأكسد	الاختزال		
5-Nitro-1, 10-phenanthroline iron(II) complex	Pale blue	Red-violet	+ 1.25	1-F H ₂ SO ₄
2,3' -Diphenylamine dicarboxylic acid	Blue-violet	Colorless	+ 1.12	7-10-F H ₂ SO ₄
1,10-Phenanthroline iron(II) complex	Pale blue	Red	+ 1.11	1-F H ₂ SO ₄
Erioglaucin A	Bluish red	Yellow-green	+ 0.98	0.5-F H ₂ SO ₄
Diphenylamine sulfonic acid	Red-violet	Colorless	+ 0.85	Dilute acid
Diphenylamine	Violet	Colorless	+ 0.76	Dilute acid
p-Ethoxychrysoidine	Yellow	Red	+ 0.76	Dilute acid
Methylene blue	Blue	Colorless	+ 0.53	1-F acid
Indigo tetrasulfonate	Blue	Colorless	+ 0.36	1-F acid
Phenosafranin	Red	Colorless	+ 0.28	1-F acid

* Data taken in part from I. M. Kolthoff and V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, 2d ed., vol. 1, p. 140. New York: Interscience Publishers, Inc., 1942.

معقدات اورثو فينا نثرو لينات الحديد (II). مجموعة من المركبات العضوية تعرف باسم 10,1 فينانثرو لينات (او اورثوفينانثرو لينات) وتكون معقدات مستقرة مع ايون الحديد (II) وبعض الأيونات الأخرى. للمركب الاصلي ذرتا نيتروجين في مواضع تسمح لها بتكوين اصرة تساهمية مع ايون الحديد (II). تتحد ثلاثة جزئيات اورثوفينانثرو لين مع كل ايون حديد لتكوين معقد بالتركيب يسمى هذا المعقد احياناً فيرون feroin. من الملائم كتابة صيغته على شكل $(Ph)_3 Fe^{2+}$.

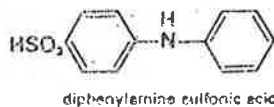


يتضمن التفاعل الاول، تكوين ثنائي فنييل بنزين العديم اللون وهو غير عكوس . ينتج من التفاعل الثاني، على اية حال، مادة بنفسجية، وهو عكوس ويعد تفاعل الدليل الواقعي .

أن جهد الاختزال للتفاعل الثاني هو 0,76 فولت تقريباً . بالرغم من اشتراك ايونات الهيدروجين في التفاعل الا انه لتغير الحمضية تأثيراً قليلاً على مقدار هذا الجهد، وربما يعود السبب لتجمع ايونات الهيدروجين مع المادة الناتجة الملونة .

ان تطبيقات فنييل امين كدليل قليلة وذلك بسبب ذائبته القليلة في الماء . على سبيل المثال، يجب تحضير الكاشف في محاليل مركزة نسبياً من حامض الكبريتيك . علاوة على ذلك يكون ناتج التأكسد راسباً شحيح الذوبان مع ايونات التنجستات Tungstate ion الذي يحول دون استعماله بوجود هذا الفلز اعتباراً .
 يكون تفاعل الدليل بطبيعاً بوجود ايونات الزئبق (II)

لاتماني مشتقات ثنائي فنييل امين حامض السلفونيك من هذه العيوب :



يمكن استعمال املاح الياريوم او الصوديوم لهذا الحامض لتحضير محاليل الدليل المائية . يكون تصرف هذان الملحان مماثلاً بالضبط لتصرف المادة الاصلية، الا ان

تغير اللون يصبح نوعاً ما أكثر وضوحاً ويتغير من عديم اللون إلى الأخضر إلى البنفسجي الفامق. أن جهد التحول هو $+0,8$ فولت تقريباً ولا يعتمد أيضاً على تركيز الحامض. تستعمل الآن مشتقات حامض السلفونيك بكثرة في معايرات التأكسد — الاختزال.

يستدل من معادلتني تفاعل دليل ثنائي فنيل امين بانه يجب ان يتصرف ثنائي فنيل بنزدين بطريقة ماثلة ويستهلك في تفاعله كمية اقل من العامل المؤكسد. لسوء الخط، فان ذاتية ثنائي فنيل بنزدين في الماء قليلة ويحول حامض الكبريتيك من انتشار استعماله.. كما هو متوقع، اثبتت مشتقات ثنائي فنيل بنزدين حامض السلفونيك بانها دلالات مناسبة ومرضية.

محلل اليود — النشا. يعد النشا من اكثر الدلائل النوعية شيوعاً. يستعمل النشا كدليل في معايرات التأكسد — الاختزال التي يكون فيها اليود المادة المتفاعلة. على اية حال، لقد بين كولثوف ³ و Stenger & Kolthoff بأنه يمكن ان يعمل محلل النشا الحاوي على كمية قليلة من اليود او ايون اليوديد كدليل تاكسد — اختزال حقيقي ايضاً. بوجود عامل مؤكسد قوي تصبح نسبة اليوديد — اليوديد عالية، ويلاحظ اللون الازرق لمعقد اليود — النشا. من الناحية الاخرى، بوجود العامل المختزل القوي يصبح ايون اليوديد هو المتغلب ويختفي اللون الازرق. هكذا، يتغير لون الدليل من عديم اللون إلى الازرق في معايرة العديد من العوامل المختزلة القوية مقابل مختلف العوامل المؤكسدة. لا يعتمد نهائياً هذا التغير في اللون على المكونات الكيميائية للمواد المتفاعلة وإنما يعتمد فقط على جهد النظام في نقطة التكافؤ.

أختيار الدلائل الكيميائية

بالقاء نظرة اخرى على الشكل 15-2 يظهر بأنه يمكن استعمال جميع الدلائل المذكورة في الجدول عدا الاول والاخير مع الكاشف A. من ناحية اخرى، يمكن استعمال فقط رباعي سلفونات اندكو مع الكاشف D، Indigo tetrasulfonat.

³ J. M. Kolthoff and V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, 2d ed., vol. I, p. 105. New York: Interscience Publishers, Inc., 1942.

ان التغير في الجهد مع الكاشف E صغير جداً بحيث لا يمكن كشفه بواسطة الدليل .
للتفاعل المتضمن انتقال الكترول واحد، يجب ان يزداد الفرق في الجهود القياسية
للكاشف والاناليت 0,4 فولت تقريباً اذا اردنا الاحتفاظ بالحد الأدنى لخطأ المعايرة .
للتفاعل المتضمن انتقال الكترولين يصبح الفرق 0,25 فولت تقريباً ضرورياً .

نقاط النهاية المجهادية

تلاحظ نقاط النهاية بسهولة في العديد من معايرات التأكسد — الأختزال يجعل
محلول الاناليت جزء من الخلية Pt | analyte solution | reference electrode

Pt / محلول الاناليت / قطب المرجع

يتغير جهد هذه الخلية بطريقة مماثلة للطريقة الموضحة في الشكلين 1-15 و 2-15 .
يمكن تعيين نقطة النهاية من رسم الجهد المقاس مقابل حجم المسحح .

من الممكن استعمال قطب الهيدروجين القياسي كقطب مرجعي ، الا انه
يستعمل اعتيادياً قطب مرجعي ثانوي اكثر ملائمة . يكون شكل منحنيات المعايرة
التجريبية مماثلاً لمنحنيات الشكلين 1-15 و 2-15 ، وتكون الازاحة على الاحداثي
العمودي مساوية للفرق بين جهد القطب المرجعي وجهد قطب الهيدروجين القياسي .
تجد في الفصل 17 شرحاً لنقاط النهاية المجهادية .

الخلاصة

الاستنتاجات المستندة على حسابات هذا الفصل مفيدة للكيميائي كمؤشرات
لاختيار شروط التفاعل والدلائل لمعايرات التأكسد — الأختزال . هكذا . على سبيل
المثال ، تعرف منحنيات الشكلين 1-15 و 2-15 بوضوح مدى الجهود التي يجب
على الدليل ان يظهر خلالها تغيراً في اللون لكي تكون المعايرة ناجحة . فضلاً عن
ذلك يجب التأكيد على ان هذه الحسابات نظرية ولا تصف بالضرورة جميع العوامل
التي تعين التطبيقات وملائمة الطريقة الحجمية . مما يجب اعتباره ايضاً معدل سرعة
حدوث التفاعلات الاصلية وتفاعلات الدلائل ، وتأثير تركيز الالكتروليت ، وتأثير
pH ، وتأثير الكاشف المعقد ، وتأثير وجود المكونات الملونة من غير الدلائل في

المحلول، وتأثير تغير اللون المميز من بين البقية. لم تقدم الكيمياء للدرجة التي يمكن تعيين تأثير جميع هذه المتغيرات من الحسابات. تستطيع الحسابات النظرية ان تحذف العجائب العديدة الفائدة وتعمل كمؤشر للتجارب المفيدة، الا ان الاختبار النهائي يأتي دائماً من المختبر.

المسائل

1 * احسب جهد القطب للنظام في نقطة التكافؤ لكل من التفاعلات التالية . عند الحاجة، افرض بانه في نقطة التكافؤ $[H^+] = 0,100$.

- (a) $2Ti^{2+} + Sn^{4+} \rightleftharpoons 2Ti^{3+} + Sn^{2+}$
 (b) $2Ce^{4+} + H_2SeO_3 + H_2O \rightleftharpoons SeO_4^{2-} + 2Ce^{3+} + 4H^+$ (in 1-F H_2SO_4)
 (c) $2MnO_4^- + 10HNO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 10NO_2^- + 4H^+$

2 احسب جهد القطب للنظام في نقطة التكافؤ لكل من التفاعلات التالية . عند الحاجة افرض بانه في نقطة التكافؤ $[H^+] = 0,100$.

- (a) $Cr^{2+} + Fe(CN)_6^{3-} \rightleftharpoons Cr^{3+} + Fe(CN)_6^{4-}$
 (b) $Ti^{3+} + 2V^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Ti^{4+} + 2VO^{2+} + 4H^+$
 (c) $5U^{4+} + 2MnO_4^- + 2H_2O \rightleftharpoons 5UO_2^{2+} + 2Mn^{2+} + 4H^+$

3 * احسب جهد القطب للنظام في نقطة التكافؤ لكل من التفاعلات التالية . افرض بان تركيز المحاليل المتفاعلة هو $N=0,100$ وفي نقطة التكافؤ

$$[H^+] = 1 \times 10^{-9} \text{ و } [I^-] = 0,300$$

- (a) $I_2^- + 2Ti^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons 3I^- + 2TiO^{2+} + 2H^+$
 (b) $I_2^- + Sn^{2+} \rightleftharpoons 3I^- + Sn^{4+}$

4 * احسب ثابت الاتزان لكل من التفاعلات في المسألة 1.

5 احسب ثابت الاتزان لكل من التفاعلات في المسألة 2.

6 احسب التركيز في نقطة التكافؤ للفصائل الخمسة الاولى المذكورة في

المسألة 1 اذا كان تركيز المحاليل المستعملة $N=0,100$.

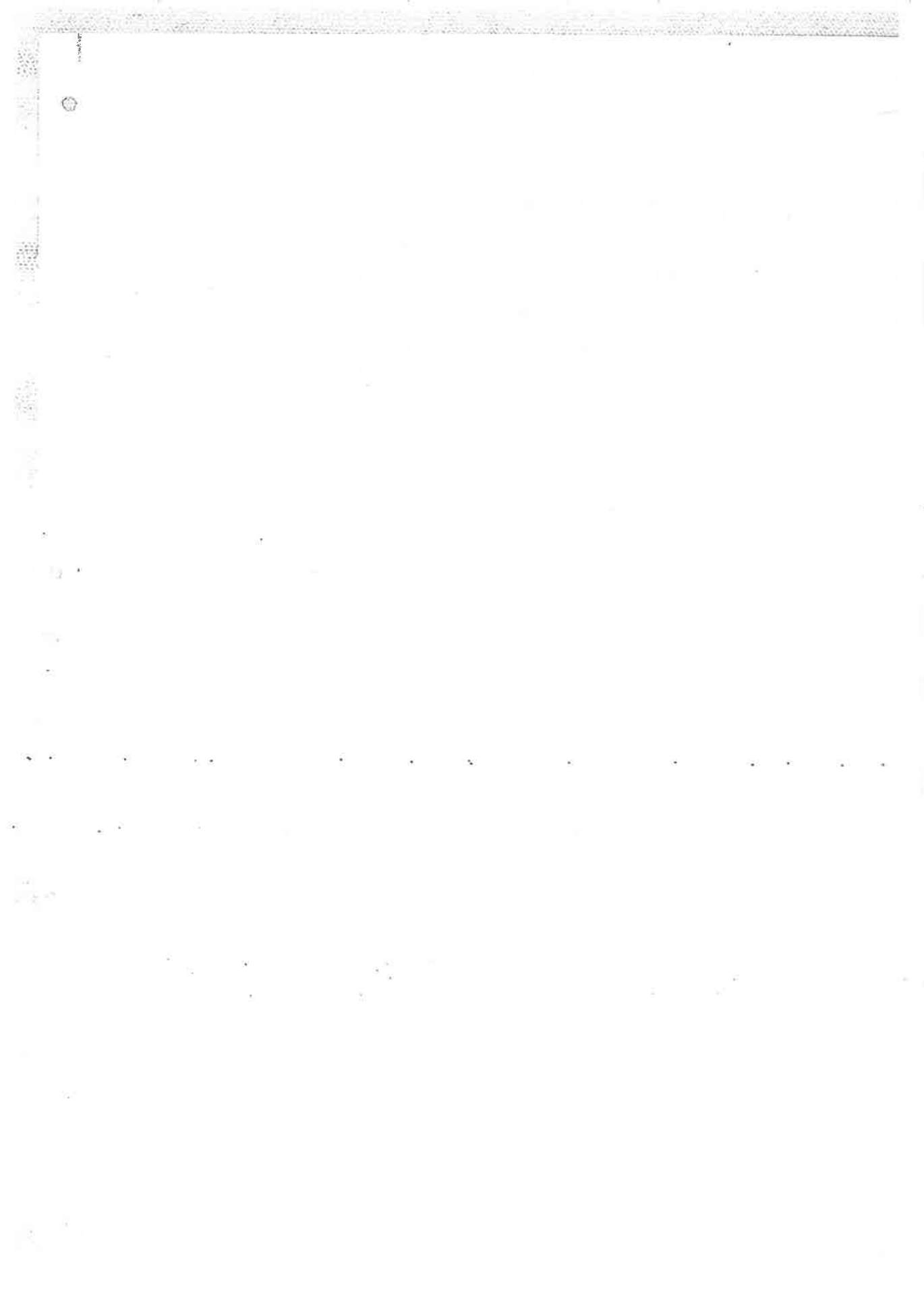
7 احسب التركيز في نقطة التكافؤ للفصائل الخمسة الاولى المذكورة في

المسألة 2 اذا كان تركيز المحاليل المستعملة $N=0,100$.

8. ارسم منحنى لكل من المعايرات التالية. احسب الجهد بعد اضافة
60,00, 51,00, 50,10, 50,00, 49,90, 49,00, 25,00, 10,00 مل

من الكاشف. عند الحاجة افرض بان $[H^+] = 1,00$ خلال المعايرة.

- (a) 50.00 ml of 0.1000-N V^{2+} with 0.1000-N Sn^{4+}
- (b) 50.00 ml of 0.1000-N $Fe(CN)_6^{3-}$ with 0.1000-N Cr^{2+}
- (c) 50.00 ml of 0.1000-N $Fe(CN)_6^{4-}$ with 0.1000-N Tl^{3+}
- (d) 50.00 ml of 0.1000-N Fe^{3+} with 0.1000-N Sn^{2+}
- (e) 50.00 ml of 0.01000-N U^{4+} with 0.01000-N MnO_4^-
- (f) 50.00 ml of 0.01000-N Sn^{2+} with 0.01000-N I_3^-
(Assume that $[I^-] = 0.500 M$ throughout the titration.)



الفصل

16

تطبيقات معايرات

التأكسد - الاختزال

تستند معايرات التأكسد - الاختزال على تفاعل الاناليت مع محلول العامل المؤكسد القياسي او محلول العامل المختزل القياسي. لكي يصبح للمعايرة معنى، يجب ان يتواجد الاناليت بحالة تأكسد واحدة في بداية المعايرة. للتأكد من هذا الشرط غالباً ما يتطلب استعمال عامل مؤكسد ثانوي او عامل مختزل ثانوي.

في هذا الفصل، سندرس اولاً الكواشف الثانوية لتنظيم حالة التأكسد. بعدئذ سنصف خواص وتطبيقات بعض العوامل المؤكسدة والمختزلة الشائعة.

غالباً ما تترك الخطوات ماقبل معايرة التأكسدة . الانهزال الانثري بأكثر من حالة
تأكسد . على سبيل المثال ، عند اذابة سبيكة الحديد في الماء ينشأ مزيج من
الحديد (II) والحديد (III) . لذلك ، قبل معايرة الحديد يجب اضافة اناثيون ما
لتحويل الحديد كـ Fe^{2+} الى Fe^{3+} . ثم معايرة الحديد كـ Fe^{3+} .

✓

Handwritten text, possibly a title or header, located at the top of the page. The text is faint and difficult to decipher.

Handwritten text, possibly a date or a specific reference, located below the first block of text.

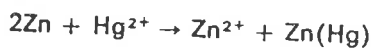
عليه موضح في الشكل 1-16 . هنا يمرر المحلول خلال انبوبة اسطوانية مملوءة بحبيبات العامل المختزل الفلزي .



الشكل 1-16 مختزل الفلز او الفلز الملمغم .

من بين المختزلات الفلزية البسيطة ، ربما يكون المختزل الحاوي على الفضة (يسمى مختزل فالدن Walden reductor) اكثرها شيوعاً في الاستعمال بسبب خصائصه الاختزالية الانتقائية . تجد في الجدول 1-16 بعض تطبيقات هذا المختزل . يستعمل مختزل الفضة دائماً تقريباً مع محاليل حامض الهيدروكلوريك بسبب ازدياد الخصائص الاختزالية للفلز نتيجة تكوين كلوريد الفضة .

من عيوب المختزلات الفعالة جداً مثل الكاديوم والحارصين قابليتها على تحرير الهيدروجين عند اتصالها بالحوامض . لا يستهلك هذا التفاعل الطفيلي مادة مختزلة فقط وانما يضيف ايضاً للمحلول كميات كبيرة من ايون الفلز . يمكن التغلب على مشكلة تحرير الهيدروجين بملغمة الفلز مع الزئبق . هكذا على سبيل المثال ، نحصل على ملمغ الحارصين من معاملة حبيبات الفلز لفترة وجيزة مع محلول كلوريد الزئبق (II) .



Walden Reductor $\text{Ag(s)} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl(s)} + e$	Jones Reductor $\text{Zn(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e$
$e + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$e + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$
$e + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$	Cu^{2+} reduced to metallic Cu
$e + \text{H}_2\text{MoO}_4 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{MoO}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	$3e + \text{H}_2\text{MoO}_4 + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{Mo}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$
$2e + \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$2e + \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$
	$3e + \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{U}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}^*$
$e + \text{V(OH)}_4^+ + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$3e + \text{V(OH)}_4^+ + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{V}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
TiO^{2+} not reduced	$e + \text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
Cr^{3+} not reduced	$e + \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$

* Taken from I. M. Kolthoff and R. Belcher, *Volumetric Analysis*, vol. 3, p. 12. New York: Interscience Publishers, Inc., 1957. With permission.

* A mixture of oxidation states is obtained. This does not, however, preclude the use of the Jones reductor for the analysis of uranium, since any U^{3+} formed can be converted to U^{4+} by shaking the solution with air for a few minutes.

يمنع وجود الزئبق تحرر الهيدروجين بحيث يمكن استعمال مختزل الكاديبيوم ومختزل الخارصين حتى في المحاليل قوية الحامضية.

يوضع الشكل 1-16 مختزل ملغم نموذجي (يسمى مختزل جونسن Jones reductor) فيه يعمل ملغم الخارصين كعامل مختزل. طول الأنبوبة من 40 الى 50 سم وقطرها حوالي 2 سم. تملأ الأنبوبة دائماً بالمائل بحيث يغطي جميع محتوياتها لكي يحميها من التأكسد بالهواء وتكوين الاملاح القاعدية التي تسبب اعاقه مرور المحلول.

يعد مختزل جونسن من اكثر المختزلات المملغمة استعمالاً. تجد في الجدول 1-16 تطبيقاته الرئيسية، كما تجد في الفصل 13، التجربة 18 شرحاً لتحضير واستعمال هذا المختزل.

المختزلات الغازية. يعتبر كلا من كبريتيد الهيدروجين وثاني اوكسيد الكبريت من العوامل المختزلة الفعالة والمعقولة ويستعملان في الاختزال المسبق. بسهولة يمكن التخلص من فائض هذين الكاشفين بغليان المحلول الحمض.

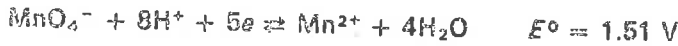
غالباً ما يكون تفاعل كلا الكاشفان بطيئاً، ويستغرق نصف ساعة او اكثر لاكتيال الاختزال والتخلص من فائض الكاشف في المحلول. علاوة على هذا العيب، فإن كلا الغازين مؤذ وسام وعليه يفضل استعمال مختزلات اخرى.

برمنغنات البوتاسيوم

ربما تكون برمنغنات البوتاسيوم، المؤكسد القوي، أكثر العوامل المؤكسدة القياسية استعمالاً. محلول البرمنغنات غامق اللون ولا يحتاج اعتيادياً إلى دليل. يتوفر الكاشف بكلفة معقولة من ناحية أخرى، تعتبر قابلية البرمنغنات على أكسدة أيون الكلوريد إحدى عيوب الكاشف لأن حامض الهيدروكلوريك مذيب مفيد. إن احتمالية الحصول على مواد ناتجة عديدة مختلفة من التفاعل يمكن أن تسبب اللادقة في نسبة تأكسد البرمنغنات. اختيراً للمحاليل البرمنغنات استقرارية محدودة.

تفاعلات أيون البرمنغنات

يعد محلول $N=0.1$ أو أكثر، برمنغنات البوتاسيوم في الحوامض المعدنية أكثر المحاليل استعمالاً. تحت هذه الظروف، ينتج أيون المنغنيز (II):



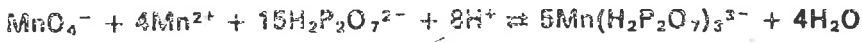
بالرغم من أن ميكانيكية تكوين أيون المنغنيز (II) غالباً ما تكون معقدة، إلا أن تأكسد معظم المواد يحدث بسرعة في المحلول المائي ماعداً التفاعل مع حامض الأوزونيك. إذ يحتاج إلى درجات حرارة عالية والتفاعل مع أوكسيد الزنبرج (III) يتطلب عاملاً محفزاً.

في المحاليل ضعيفة الحمضية (pH أعلى من 4) والمحاليل المتعادلة والمحاليل ضعيفة القاعدية، تحتزل البرمنغنات اعتيادياً بثلاثة الكهروونات مكونة راسباً قهوائياً اللون من أوكسيد المنغنيز MnO_2 . يمكن الاستفادة من معايرة فصائل معينة مع البرمنغنات تحت هذه الظروف. على سبيل المثال، يتأكسد السميانيد إلى السيانات، يتحول الكبريتيد و الكبريتات وثيوكبريتات إلى الكبريتات، ويتأكسد المنغنيز (II) إلى ثاني أوكسيد المنغنيز، ويتأكسد الهايدرازين hydrazine إلى النيتروجين.

إن محاليل المنغنيز (III) غير ثابتة بسبب التفاعل



على اية حال ، يكون ايون المنغنيز (III) معقدات عديدة مستقرة كفاية بحيث تسمح بتواجد الحالة $3+$ في المحلول المائي . لقد استعمل لغنين Lingane هذه الخاصية لمعايرة المنغنيز (II) مع البرمنغنات في المحاليل المركزة جداً من ايون بيروفسفات² . يمكن التعبير عن هذا التفاعل على شكل



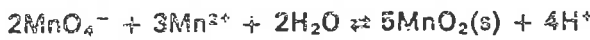
تجرى المعايرة في مدى pH ما بين 4 و 7 .

في محاليل هيدروكسيد الصوديوم الاكثر تركيزاً من واحد عياري يحدث اختزال البرمنغنات بالكبرون واحد منتج ايون المنغنات MnO_4^{2-} . لقد وجد بأن تأكسد البرمنغنات القاعدي مفيد في تعيين مركبات عضوية معينة .

نقطة النهاية

من خصائص برمنغنات البوتاسيوم الواضحة جداً لونها الارجواني الغامق الذي يستخدم اعتيادياً كدليل في المعايرات . ان مقداراً قليلاً قدر 0.01 على 0.02 مل F-0,0,1 (N-0,1) في 100 مل ماء كافي لان يظفي لوناً ملحوظاً على المحلول . في محاليل البرمنغنات المخففة جداً، يتم الحصول على نقطة نهاية حادة الوضوح باستعمال ثنائي فينيل امين حامض السلفونيك او معقد اورثو فينازولين - الحديد (II) (الفصل 15) .

ان نقطة نهاية البرمنغنات ليست دائمية وتضمحل تدريجياً وان منسب اختفاء اللون هو تفاعل فائض البرمنغنات مع ايون المنغنيز (II) العالي نسبياً الذي يتواجد عند نقطة النهاية .



ان ثابت اتزان هذا التفاعل هو 10^{47} تقريباً ويمكن حسابه بسهولة من جهدي التفاعلين النصفيين القياسيين . فعليه يكون تركيز البرمنغنات في حالة اتزان مع ايون

² J. J. Lingane and R. Ksrplus, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 191 (1946).

المنغنيز (II) قليلاً حتى في المحلول قوية الحامضية. من حسن الحظ. فإن معدل سرعة الوصول لحالة الاتزان بطيء، لذلك تضمحل نقطة النهاية تدريجياً فقط.

يسبب لون محلول البرمنغنات الغامق مشكلة في قياس حجم الكاشف في السحاحة. غالباً ما يكون أكثر عملياً استخدام سطح السائل بدلاً من أسفل القعر كنقطة مرجع.

استقرارية محاليل البرمنغنات

المحاليل المائية للبرمنغنات غير تامة الاستقرار بسبب قابلية ايون البرمنغنات على اكسدة الماء. يمكن وصف العملية بالتفاعل



بالرغم من ان ثابت هذا الاتزان يدل على افضلية تكوين المواد الناتجة في المحلول المتعادل، الا ان هذا التفاعل بطيء حيث يكون المحلول المحضر باعتناء معتدل الاستقرار. حسبها يظهر يتحفز تفكك البرمنغنات بالضوء وبالحوامض والقواعد وبيون المنغنيز (II) وثنائي اوكسيد المنغنيز. للحصول على كاشف مستقر للتحليل، يجب تقليل تأثير هذه العوامل.

يزداد تفكك محاليل البرمنغنات زيادة كبيرة بوجود ثاني اوكسيد المنغنيز. بما أنه احد المواد الناتجة من عملية التفكك، فيكون لهذا الصلب تأثير المحفز الذاتي autocatalytic على العملية.

غالباً ما يلاحظ تأثير المحفزات الكيميائية الضوئية على التفكك عند ترك محلول البرمنغنات في السحاحة لفترة طويلة. يتكون ثاني اوكسيد المنغنيز ذو الصبغة القهوائية ويستخدم للدلالة على ان تركيز الكاشف قد تغير.

بصورة عامة، يجب تجنب تسخين المحاليل الحامضية الحاوية على فائض من البرمنغنات بسبب عدم امكانية ملافاة خطأ التفكك في المحلول الصوري. بنفس الوقت، فمن المعقول تماماً معايرة محاليل المختزلات الحامضية الحارة مباشرة مع

الكاشف لانه خلال وقت المعايرة لا يكون تركيز العامل المؤكسد كبيراً لدرجة ان يسبب اللادقة في القياسات .

تحضير ومعايرة وخزن محاليل البرمنغنات

تستعمل اعتيادياً برمنغنات البوتاسيوم الصلبة في تحضير محاليل البرمنغنات، وتكون ملوثة نوعاً ما بثاني اوكسيد المنغنيز. نتيجة لذلك من غير الممكن تحضير محاليل البرمنغنات القياسية بالوزن مباشرة .

يمكن الحصول على محلول البرمنغنات باستقرارية معقولة شرط ملاحظة احتياطات معينة. ربما يكون تأثير المحفز ثاني اوكسيد المنغنيز اهم المتغيرات التي تؤثر على الاستقرارية. يحدث هذا التلوث في المواد الاولية وينتج ايضاً من استخدام البرمنغنات لاكسدة المواد العضوية في الماء عند تحضير المحلول. بالترشيح. يتم التخلص من ثاني اوكسيد المنغنيز وبذلك تزداد استقرارية محاليل البرمنغنات القياسية زيادة ملحوظة. قبل الترشيح، يجب ان يسمح بوقت كافٍ لاكتمال تأكسد الملوثات في الماء. للاستعجال في عملية التأكسد، يمكن غلي المحلول الا انه لايمكن استعمال ورق الترشيح بسبب تفاعله مع البرمنغنات مكوناً ثاني اوكسيد غير مرغوب فيه .

يجب خزن المحاليل القياسية في الظلام وعند ملاحظة وجود صلب في المحلول، فيتطلب الترشيح واعادة معايرته. في جميع الاحوال، يتطلب اعادة المعايرة مرة كل اسبوعين كاجراء احتياطي جيد .

المعايرة مع اوكزات الصوديوم. في المحلول الحامضي، تؤكسد البرمنغنات حامض الاوكزاليك الى ثاني اوكسيد الكربون والماء



هذا التفاعل معقد ويحدث ببطء في درجة حرارة الغرفة وليس سريعاً حتى في درجات الحرارة العالية الا اذا حفز بواسطة ايون المنغنيز (II). هكذا، يتطلب ثوانٍ عديدة لاختفاء لون محلول حامض الاوكزاليك الحار في بداية معايرة البرمنغنات. بعدئذ.

وعندما يصبح تركيز ايون المنغنيز (II) لأبأس به، يصبح اختفاء اللون سريعاً نتيجة للتخلف الذاتي.

لقد تمت دراسة التفاعل النسبي بين ايون البرمنغنات وحامض الاوكزاليك بالتفصيل من قبل ماكبرايد³ McBride وحديثاً من قبل فاوولر وبرايث⁴ Fowler and Bright. اقترح الاول طريقة عمل يعاير فيها حامض الاوكزاليك ببطء بدرجة حرارة ما بين 60 و 90° مئوية الى ان يبقى اللون الوردي الناتج للبرمنغنات ثابتاً. لقد بين فاوولر وبرايث، على اية حال، بأن هذه المعايير تستهلك ما بين 0,1 و 0,4 % برمنغنات اقل وربما يعود السبب لتأكسد كمية قليلة من حامض الاوكزاليك بالجو.



في المحلول الحار، يفترض تفكك البيروكسيد تلقائياً الى الاوكسجين والماء.

لقد اقترح فاوولر وبرايث طريقة عمل يضاف بها بسرعة 90 الى 95 % من كمية البرمنغنات المطلوبة الى حامض الاوكزاليك البارد. بعد ان يتفاعل جميع الكاشف، يستخن المحلول الى درجة 55-60° مئوية ثم يعاير كالمسابق. بالرغم من ان هذه الطريقة تقابل من تأكسد حامض الاوكزاليك بالجو وتعطي بيانات تظهر مضبوطة شمسب نظريات الاتحاد الكيميائي، الا انها تعاني من عيب شرط معرفة المعايرة التقريبية لمحلول البرمنغنات لكي تصبح الاضافة الاولى من الكاشف مناسبة. من هذه الناحية، لاتعد طريقة فاوولر - برايث مناسبة مثل طريقة ماكبرايد.

لاغراض عديدة، تعتبر بيانات طريقة ماكبرايد مضبوطة وملائمة (اعتمادياً 0.2 الى 0.3 اعلى). اذا كان المطلوب معايرة اكثر دقة، فمن المناسب انجاز معايرة واحدة بطريقة ماكبرايد للحصول على معايرة المحلول التقريبية، ومن ثم انجاز المعايرة مرتين بطريقة فاوولر - برايث. تجرد في الفصل 31، التجربة 19، طريقة حمل الطريقتين.

³ R. S. McBride, *J. Amer. Chem. Soc.*, 34, 393 (1912).

⁴ W. M. Fowler and H. R. Knight, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 5E, 401 (1935).

المعايير الأولية الأخرى. يمكن استعمال العديد من المعايير الأولية الأخرى لتعيين عيارية محاليل البرمنغنات ومنها اوكسيد الزونيك (III) وايوديد البوتاسيوم وفلز الحديد. في مقالة كولثوف⁵، بتشر⁵، تجد شرحاً مفصلاً لطرق عمل استعمال هذه المعايير الأولية.

تطبيقات معايرات البرمنغنات في المحاليل الحامضية.

في الجدول 2-16 عدد من التحاليل التي تستعمل محاليل البرمنغنات القياسية في الاوساط الحامضية، معظم هذه التفاعلات سريع كفاية للمعايرات المباشرة. فيما يلي سناقش تطبيقين نموذجيين لتعيين الحديد والكالسيوم.

تعيين الحديد في الحام. من خامات الحديد الشائعة: هيمات (Fe₂O₃)

hematite وماكنيت magnetite (Fe₃O₄) ولجونت (3Fe₂O₃ · 3H₂O) limonite. تتكون طرق التحليل الحجمية لعينات الحديد الحاوية على هذه الخامات من ثلاث خطوات:

(1) تحويل العينة الى محلول. و (2) اختزال الحديد الى الحالة ثنائية التكافؤ و (3) المعايرة مع مؤكسد قياسي.

غالباً ما يكون تفكك خامات الحديد تاماً في حامض الهيدروكلوريك المركز. تزداد سرعة هذا التفكك بوجود كمية قليلة من كلوريد القصدير (II) الذي يشمل بأنه يعمل على اختزال اوكسيد الحديد (III) الشمعية الذوبان على سطح اللدقائق الى فضائل الحديد (II) الاكثر ذوباناً. بسبب قابلية الحديد (III) على تكوين معقدات الكلوريد المستقرة، فعليه يكون حامض الهيدروكلوريك اكثر كفاءة من كل من حامض الكبريتيك او حامض النتريك.

⁵ I. M. Kolthoff and R. Belcher, *Volumetric Analysis*, v 3 pp. 41-59. New York: Interscience Publishers, Inc., 1957.

الجدول 2-16 تطبيقات برمنغنات البوتاسيوم في المحلول الحامضي

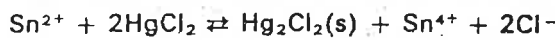
المادة المطلوب تحليلها	التفاعل النصفي	الشروط
I	$I^- + HCN \rightleftharpoons ICN + H^+ + 2e$	In 0.1-F HCN with ferroin indicator
Br	$2Br^- \rightleftharpoons Br_2 + 2e$	Boiling H_2SO_4 solution
As	$H_3AsO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e$	KI, or ICl catalyst in HCl solution
Sb	$H_3SbO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3SbO_4 + 2H^+ + 2e$	HCl solution
Sn	$Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e$	Prereduction with Zn
H_2O_2	$H_2O_2 \rightleftharpoons O_2(g) + 2H^+ + 2e$	
Fe	$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$	Prereduction with $SnCl_2$ or with Jones or Walden reductor
$Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-} + e$	
V	$VO^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons V(OH)_4^+ + 2H^+ + e$	Prereduction with Bi amalgam or SO_2
Mo	$Mo^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons MoO_4^{2-} + 8H^+ + 3e$	Prereduction with Jones reductor
W	$W^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons WO_4^{2-} + 8H^+ + 3e$	Prereduction with Zn or Cd
U	$U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e$	Prereduction with Jones reductor
Ti	$Ti^{3+} + H_2O \rightleftharpoons TiO^{2+} + 2H^+ + e$	Prereduction with Jones reductor
Nb	$Nb^{3+} + H_2O \rightleftharpoons NbO^{3+} + 2H^+ + 2e$	Prereduction with Jones reductor
$H_2C_2O_4$	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H^+ + 2e$	
Mg, Ca, Zn, Co, La, Th, Ba, Sr, Ce, Ag, Pb	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H^+ + 2e$	Sparingly soluble metal oxalates filtered, washed, and dissolved in acid; liberated oxalic acid titrated
HNO_2	$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 3H^+ + 2e$	15-min reaction time; excess $KMnO_4$ back-titrated
K	$K_2NaCo(NO_2)_6 + 6H_2O \rightleftharpoons Co^{2+} + 6NO_3^- + 12H^+ + 2K^+ + Na^+ + 11e$	Precipitated as $K_2NaCo(NO_2)_6$; filtered and dissolved in $KMnO_4$; excess $KMnO_4$ back-titrated
U	$U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e$	Precipitated as $NaZn(UO_2)_3(OAc)_6$; filtered, washed, dissolved; U determined as above

تحتوي معظم خامات الحديد على السليكات التي، في بعض الاحيان، لا تتفكك اثناء معاملتها مع حامض الهيدروكلوريك. عندما يكون التفكك تاماً، لا يتداخل الراسب الابيض من السليكات المائية المتبقي في المحلول مع التحليل. بعد الراسب الاسود المتبقي بعد المعاملة مع الحامض لفترة طويلة مؤشراً على عدم اكتمال التفكك. بما ان هذا الصلب المتبقي قد يحوي الحديد، فيجب تجزئته بمعاملة اكثر فاعلية. الطريقة الاعتيادية هي ترشيحه وحرقه ومن ثم صهره مع كاربونات الصوديوم. تحول هذه العملية المكونات الكاتيونية في الراسب المتبقي الى الكاربونات التي يمكن اذابتها في الحامض ومن ثم مزجها مع محلول العينة الاصلية.

يتواجد جزء من الحديد بالحالة ثلاثية التكافؤ بعد اكتمال الاختزال المسبق للعينة في المحلول. لذلك، يجب انجاز المعايرة مع عامل مؤكسد باستعمال احدى الطرق المذكورة انفاً — على سبيل المثال، مختزل جونز. على اية حال، يختزل ملغم الحارصين فلزات اخرى ايضاً تتواجد اعتيادياً مع الحديد ومنها تيتانيوم titanium، ونوبيوم niobium وفانديوم vandium وكروم chromium ويورانيوم uranium وتنكستن tungsten ومولبدنيوم molybdenum والزرنيخ arsenic. بحالاتها التأكسدية الواطئة، تتفاعل هذه مع البرمنغنات ايضاً. يسبب عدم اكتشاف وجودها الحصول على نتائج عالية للحديد.

لمختزل فالدين فائدة كونه خاملاً نحو التيتانيوم والكروم (III) ويحتمل وجود كليهما بكميات لا بأس بها، بينما يستمر تأثير تداخل الفانديوم.

ربما يكون كلوريد القصدير (II) من اكثر العوامل المختزلة المسبقة ملائمة للحديد. من بين الفلزات الشائعة الاخرى التي يتم اختزالها بهذا الكاشف الفانديوم والنحاس والموليبدنيوم والتنكستن والزرنيخ. يمكن التخلص من فائض العامل المختزل باضافة كلوريد الزئبق (II):



لا يستهلك كلوريد الزئبق (II) الناتج، القليل الذوبان، البرمنغنات. كما ان الزيادة منه لا تعيد تأكسد الحديد ثنائي التكافؤ. على اية حال، يجب توخي الحذر لمنع حدوث التفاعل البديل التالي



يتفاعل فلز الزئبق مع البرمنغنات مما يسبب في الحصول على نتائج عالية للحديد. يصبح تكوين الزئبق مناسباً بوجود فائض لأبأس به من القصدير (II)، ويمكن منعه بالسيطرة الدقيقة على مقدار الفائض من كلوريد القصدير (II) وسرعة اضافته. أن المؤشر على الاختزال المناسب هو ظهور قليل من راسب ابيض بعد اضافة الكاشف، بينما يدل الراسب الرمادي على وجود الزئبق كما يدل اختفاء الراسب نهائياً على ان كمية كلوريد القصدير (II) المضافة غير كافية. في الحالتين، يجب رمي العينة.

يستمر تفاعل الحديد (II) مع البرمنغنات نحو الاكتمال بسهولة وبسرعة. على اية حال، بوجود حامض الهيدروكلوريك يتم الحصول على نتائج عالية بسبب تأكسد ايون الكلوريد من قبل البرمنغنات. يتأثر هذا التفاعل، الذي لا يحدث بسرعة كافية لتسبب اخطاء مهمة، بوجود الايون ثنائي التكافؤ. يمكن تجنب تأثيره بالتخلص من الكلوريد بواسطة تبخيره مع حامض الكبريتيك او باستعمال كاشف زمران — زينهاردت Zimmermann-Reinhardt وهو عبارة عن محلول المنغنيز (II) في حامض الكبريتيك المركز وحامض الفوسفوريك المركز. يمنع المنغنيز (II) تأكسد ايون الكلوريد، ويكون حامض الفوسفوريك معقدات مع الحديد (III) الناتجة اثناء المعايرة ويمنع تداخل اللون الاصفر الغامق لمعقدات الكلوريد — الحديد (III) مع نقطة النهاية.

تعيين الكالسيوم. من الملائم ترسيب الكالسيوم على شكل اوكرالات الكالسيوم. بعد الترشيح والغسل يعاد اذابة الراسب في حامض مخفف. بعدئذ تتم معايرة حامض الاوكرالك الناتج مقابل المحلول القياسي للبرمنغنات او لبعض العوامل المؤكسدة الاخرى. تطبق هذه الطريقة على العينات الحاوية على المغنيسيوم والفلزات القلوية. على اية حال، يجب ان تكون معظم الكاتيونات الاخرى غير موجودة بسبب الترسيب او الترسيب المشترك على شكل اوكرالات مما تؤدي الى اخطاء موجبة في التحليل.

للحصول على نتائج مرضية من طريقة العمل هذه، يجب ان تكون نسبة

عولات الكالسيوم الى الاوكزالات في الراسب وكذلك في المحلول اثناء المعايرة واحداً بالاضيق. من الضروري توخي احتياطات عديدة للتأكد من هذا الشرط. على سبيل المثال، تترسب اوكزالات الكالسيوم في المحلول المتعادل او محلول الامونيا الذي يحتمل ان يكون ملوثاً بهيدروكسيد الكالسيوم او اوكزالات الكالسيوم القاعدية وان وجود ايهما يؤدي الى نتائج واطمة. يمكن تجنب هذه المشكلة باضافة الاوكزالات الى محلول العينة الحامضي وتكوين الراسب ببطء باضافة الامونيا قطرة فقطرة. تكون الحسارة نتيجة ذائبية اوكزالات الكالسيوم مهملة عندما تكون pH المحلول محدود 4، بشرط حصر النسل بتخليص الراسب من فائض حامض الاوكزاليك. يكون الراسب المتكون بهذه الطريقة اجمالاً متبلوراً وسهل الترشيح.

ان مصدر الخطأ الموجب ناتج من الترسيب المشترك لاوكزالات الصوديوم الذي يحدث عندما يكون تركيز ايون الصوديوم أكثر من تركيز ايون الكالسيوم. يمكن تجنب الخطأ الناتج من هذا المصدر بالترسيب مرتين.

يمكن للمغنيسيوم، ان وجد بتراكيز عالية، ان يلوث راسب اوكزالات الكالسيوم ايضاً. يقل هذا التداخل اذا كان فائض الاوكزالات كافٍ بحيث يسمح بتكوين معقد المغنيسيوم الذائب واذا تمت عملية الترشيح فور اكتمال الترسيب. اذا كان محتوى المغنيسيوم أكثر من محتوى الكالسيوم، فيتطلب الترسيب مرتين.

السيريوم رباعي التكافؤ

يمكن استعمال محلول السيريوم (IV) في حامض الكبريتيك، الذي هو تقريباً بنفس قدرة البرمنكنات كعامل مؤكسد، بدلاً من الاخير في معظم التطبيقات المذكورة في الجزء السابق. هذا الكاشف مستقر لفترة غير محدودة ولايؤكسد ايون الكلوريد بمعدل السرعة الذي يمكن كشفه. علاوة على ذلك، تنتج مادة واحدة فقط من عملية الاختزال وهي السيريوم ثلاثي التكافؤ. فعليه تتعرض نسبة التفاعل اقل من حيث اللادقة. من هذه الاعتبارات، للسيريوم (IV) مزايا معينة على البرمنغنات. الا انه من ناحية اخرى فإن لون السيريوم رباعي التكافؤ ليس غامقاً كفاية بحيث

يمكن استعماله كدليل. فضلاً عن ذلك، عدم امكانية استعمال الكاشف في المحاليل المتعادلة او المحاليل القاعدية. العيب الاخير هو الكلفة العالية نسبياً لمركبات السيريوم.

خواص محاليل السيريوم رباعي التكافؤ

يعتمد جهد القطب لمحلول السيريوم (IV) على الحامض المستعمل في التحضير. ان قوة تأكسد محاليل الكاشف المحضرة في حامض الكبريتيك تقريباً مقاربة لقوة تأكسد محاليل البرمنغنات، وتكون المحاليل المحضرة في حامض النتريك او حامض الكبريتيك اكثر فاعلية. كما يتأثر ايضاً جهد القطب بتركيز الحامض ولكن بدرجة اقل.

تركيب محاليل السيريوم. للمحاليل الحامضية من السيريوم رباعي التكافؤ تركيب معقد. لحد الان لم يتم تعيين طبيعة الفصائل الحاوية على السيريوم بالضبط. ان مصدر معظم ما هو معلوم الان هو من الدراسات المتعلقة بتأثير الحوامض المختلفة وتراكيزها على جهد المزدوج $Ce(IV)/Ce(III)$ وعلى لون محاليل الكاشف. في الجدول 3-16 بيانات لبعض الجهود النموذجية. لاحظ بأن الخصائص التأكسدية لفصيل السيريوم (IV) في حامض البيركلوريك أقوى من الخصائص التأكسدية لفصيل السيريوم (IV) في حامض النتريك أو حامض الكبريتيك. في الأوساط الثلاثة، يتغير جهد الاختزال الفورمالي مع تركيز الحامض. يستدل من هذه البيانات بأن ايونات السيريوم (IV) تكون معقدات مستقرة مع ايونات النترات او ايونات الكبريتات. علاوة على ذلك تتواجد فصائل مثل $Ce(OH)^{3+}$ و $Ce(OH)_2^{2+}$ في محلول حامض البيركلوريك. وأخيراً، لقد تم نشر بحث حول وجود ايون السيريوم (IV) المزدوج، وخاصة في المحاليل المركزة جداً. كما تشير جميع القرائن على ان تركيز الايون المائي البسيط $Ce(H_2O)_x^{4+}$ قليل في جميع هذه المحاليل.

استقرارية محاليل السيريوم (IV). تشتهر محاليل السيريوم (IV) في حامض الكبريتيك باستقراريتها، كما يبقى معايرها ثابتاً لسنوات. لا يحدث تغير جدير بالذكر عند تسخين المحاليل بدرجة 100° مئوية لفترة معقولة. محاليل حامض البيركلوريك

الجدول 3-16 جهود الاقطاب الفورمالية للسيريوم (IV)

تركيز الحامض N	الجهود الفورمالي مقابل قطب الهيدروجين القياسي، فولت		
	محلول HClO_4	محلول HNO_3	محلول H_2SO_4
1	1,70 +	1,61 +	1,44 +
2	1,71	1,62	1,44
4	1,75	1,61	1,43
8	1,87	1,56	1,42

ومحاليل حامض التريك للكاشف ليست بنفس الاستقرار، تفكك هذه المحاليل الماء وتقلل العيارية 0.3-1% خلال الحزن لمدة شهر واحد. يتحفز تفاعل التفكك بالضوء.

ان تأكسد الكلوريد بطييء لدرجة امكانية معايرة العوامل المختزلة الاخرى بدون اخطاء وبوجود تراكيز عالية من هذا الايون. على اية حال، فان محاليل السيريوم (IV) في حامض الهيدروكلوريك ليست مستقرة كفاية لاستعمالها كمحاليل قياسية. الدلائل لمعايرات السيريوم (IV). ان العديد من دلائل التأكسد الاختزال المذكور في الفصل 15 مناسبة للمعايرات مع محاليل السيريوم (IV). بالانحص الفينانثرولينات المختلفة لان جهودها التحولية غالباً ما تكون ملائمة لجهود نقطة تكافؤ هذه التفاعلات.

تحضير ومعايرة محاليل السيريوم (IV)

تحضير المحاليل. يتوفر تجارياً العديد من املاح السيريوم⁶ (IV)، الشائعة

⁶ For further information regarding the preparation, standardization, and use of cerium(IV) solutions, see G. Frederick Smith, *Cerate Oxidimetry*. Columbus, Ohio: G. Frederick Smith Chemical Co., 1942; I. M. Kolthoff and R. Belcher, *Volumetric Analysis*, vol. 3, pp. 121-167. New York: Interscience Publishers, Inc., 1957.

منها مدرجة في الجدول 4-16. يمكن شراء نترات امونيوم السيريوم (IV) بدرجة نقاوة المعيار الاولى. هكذا، يمكن تحضير المحاليل القياسية بالوزن مباشرة. الا انه في اغلب الاحيان تحضر المحاليل التقريبية العيارية من احد الاملاح الاقل كلفة وبدرجة نقاوة الكاشف ومن ثم تم معايرته. يمكن الحصول على محلول مستقر ومناسب تماماً للسيريوم (IV) في خامض الكبريتيك من نترات امونيوم السيريوم (IV) دون التخلص من ايون الامونيوم او ايونات النترات.

الجدول 4-16 مركبات السيريوم (IV) المفيدة في التحليل

Name	Formula	Equivalent Weight
Cerium(IV) ammonium nitrate	$Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$	548.2
Cerium(IV) ammonium sulfate	$Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$	632.6
Cerium(IV) hydroxide	$Ce(OH)_4$	208.2
Cerium(IV) hydrogen sulfate	$Ce(HSO_4)_4$	528.4

تتفاعل محاليل السيريوم (IV) مع الماء حتى في المحاليل الحامضية متتجة املاحاً قاعدية شحيحة النوبان. يجب ان تكون حامضية محاليل السيريوم (IV) N-0.1 او اكثر لمنع هذا الترسيب. لا يمكن معايرة المحاليل المتعادلة او القاعدية مع هذا الكاشف.

المعايرة مع اوكسيد الزرنيخ (III). ربما يكون اوكسيد الزرنيخ (III) من اكثر المعايير الاولية ملائمة لمحاليل السيريوم رباعي التكافؤ. وبغياب المحفز، يكون التفاعل بطيئاً بحيث يمكن معايرة الحديد (II) بدون تدخل ما وبوجود الزرنيخ الثلاثي التكافؤ. من حسن الحظ، تتوفر محفزات جيدة تسمح بالمعايرة مع هذا الكاشف المفيد، وفضلها رباعي اوكسيد الاوسميوم Osmium tetroxide وهو فعال حتى في التراكيز الواطئة جداً (10^{-5} فورمالي). يحفز احادي كلوريد اليود هذا التفاعل ايضاً. تجد في الفصل 31، التجربة 22، تعليمات المعايرة مع اوكسيد الزرنيخ (III).

المعايرة مع اوكزالات الصوديوم. توجد عدة طرق لمعايرة محاليل السيريوم

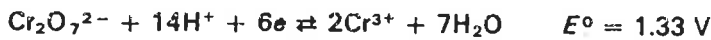
(IV) في حامض الكبريتيك مع اوكزالات الصوديوم⁷. تجرد في الفصل 31 تعليمات المعايرة بدرجة 50° مئوية في محلول حامض الهيدروكلوريك باستعمال احادي كلوريد اليود كمحفز واورثوفينانترولين كدليل.

تطبيقات محاليل السيريوم رباعي التكافؤ

تجد في الحثيات تطبيقات عديدة لمحاليل السيريوم (IV). بصورة عامة، توازي هذه التطبيقات⁸ استعمالات البرمنغنات المذكورة في الجدول 16-2. تجرد في الفصل 31 التجربة 23، تعليمات تعيين الحديد.

ثنائي كرومات البوتاسيوم

في تطبيقاته التحليلية، يختزل ايون ثنائي الكرومات الى الحالة ثلاثية التكافؤ:



ان تطبيقات ثنائي كرومات البوتاسيوم اكثر تحديداً من تطبيقات برمنغنات البوتاسيوم او السيريوم رباعي التكافؤ لكون خصائصها التأكسدية اقل ولبطء البعض من تفاعلاتها. بالرغم من هذه العيوب، يعتبر الكاشف مفيداً لكون محلوله مستقراً لفترة غير محدودة وكونه خاملاً نحو حامض الهيدروكلوريك. فضلاً عن ذلك، يمكن الحصول على الكاشف الصلب بدرجة نقاوة عالية وتكاليف معقولة كما يمكن تحضير المحاليل القياسية من الوزن مباشرة.

يمكن غلي المحاليل القياسية لثنائي كرومات البوتاسيوم لفترة طويلة دون ان تتجزأ.

تحضير وخواص محاليل ثنائي الكرومات

لمعظم الاغراض، يمكن استعمال ثنائي كرومات البوتاسيوم بدرجة نقاوة الكاشف او

⁷ I. M. Kolthoff and R. Belcher, *Volumetric Analysis*, vol. 3, pp. 132-134. New York: Interscience Publishers, Inc., 1957.

⁸ Information about these methods can be found in I. M. Kolthoff and R. Belcher, *Volumetric Analysis*, vol. 3, pp. 136-158. New York: Interscience Publishers, Inc., 1957.

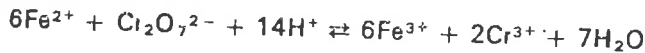
بدرجة نقاوة المعيار الأولى لتحضير المحاليل القياسية دون الحاجة الى معاملة مسبقة عدا التجفيف بدرجة ما بين 150 و 200 ° مئوية. عند الحاجة، يمكن إعادة بلورتها مرتين او ثلاث مرات من الماء للحصول بالتأكيد على نوعية ممتازة من المادة بدرجة نقاوة المعيار الأولى.

بالرغم من ان محاليل ثنائي كرومات البوتاسيوم يرتقالية اللون الا ان شدة اللون غير كافية لتعين نقطة النهاية. يعد ثنائي فنيل امين حامض السلفونيك دليلاً ممتازاً للمعايرة مع هذا الكاشف. يكون تغير اللون من الانحضر لأيون الكروم (III) الى البنفسجي لشكل الدليل المتأكسد. لا يمكن الحصول بسهولة على محلول الدليل الصوري لان ثنائي الكرومات تؤكسد الدليل ببطء عند غياب انظمة التأكسد — الاحتزال الأخرى. على اية حال، يكون الخطأ الناتج من اهمال المحلول الصوري قليلاً جداً اعتيادياً. ان تفاعل ثنائي فنيل امين حامض السلفونيك عكوس فعليه من الممكن انجاز المعايرة الراجعة لفائض ثنائي الكرومات مقابل الحديد (II). في حالة التراكيز العالية للعامل المؤكسد وفي الحامضية القليلة (اعلى من pH=2)، يتأكسد الدليل بصورة غير معكوسة الى مركبات صفرا او حمر اللون.

تطبيقات ثنائي الكرومات

تعيين الحديد. من الاستعمالات الرئيسية لثنائي الكرومات معايرة الحديد

(II)

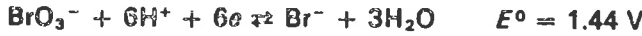


لا تؤثر كميات معتدلة من حامض الهيدروكلوريك على دقة المعايرة. تجرد في الفصل 31، طريقة عمل تحليل الحديد.

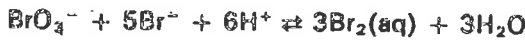
التطبيقات الأخرى. تتطلب الطريقة الشائعة لتعين العوامل المؤكسدة معاملة العينة مع زيادة معلومة من الحديد (II)، ثم معايرة الفائض مع محلول ثنائي الكرومات القياسي. من التطبيقات الناجحة لهذه الطريقة تعيين النترات، الكلورات والبيمنغنات وثنائي الكرومات والبيروكسيدات العضوية.

برومات البوتاسيوم

برومات البوتاسيوم عامل مؤكسد قوى يختزل بسهولة الى ايون البروميدي. التفاعل النصفي لهذه العملية هو



على اية حال، في المحاليل الحامضية، يكون ايون البرومات قادراً على التفاعل مع ايون البروميدي لينتج اليوم. اي ان



القيمة العددية لثابت اتزان هذا التفاعل هي

$$K = \frac{[\text{Br}_2]^3}{[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-]^5[\text{H}^+]^6} = 3 \times 10^{38}$$

لاحظ بأن موضع الاتزان يعتمد على تركيز ايون الهيدروجين للقوة ستة. ان مقدار هذا الثابت هو بحيث انه في pH واحد، تختزل البرومات كميّاً الى البروم بفائض ايون البروميدي. من ناحية اخرى في المحلول المتعادل تكون كمية البروم الناتجة تحت هذه الظروف طفيفة.

عند استعماله لمعايرة المحاليل الحامضية لمعظم الكواشف المختزلة، تختزل اولاً البرومات كميّاً الى ايون البروميدي. على اية حال، بعد اكتمال التفاعل مع الاناليت، يبدأ تأكسد البروميدي الى البروم. فعليه يمكن استخدام بواذر ظهور البروم كدليل للمعايرة.

تتوفر تجارياً برومات البوتاسيوم بدرجة نقاوة المعيار الاولى. أن محاليلها مستقرة لفترة غير محدودة.

الدلائل لمعايرات البرومات

يمكن بسهولة برومة العديد من الدلائل العضوية مثل الميثيل الازوتقالي والمثيل الاحمر (الفصل 9) منتجة مواداً تختلف في اللون عند المكونات الاصلية. من سوء الحظ، فإن هذه التفاعلات غير عكوسة تماماً. ان هذا التصرف يجعل المعايرة الراجعة

مستحيلة. وما هو اكثر اهمية تكون المعايرة المباشرة صعبة بسبب الحاجة الملححة لتجنب الزيادات الموضعية من الكاشف.

توجد ثلاثة دلائل عكوسة بالنسبة الى البروم وهي الفاس-نافثوفلافون
-naphthoflavone وبارا - ايثوكريسينودين p-ethoxychrysoidine
وكينولين الاصفر quinoline Yellow. تجعل هذه الدلائل تجعل استعمال
الكاشف اكثر جاذبية وهي متوفرة تجارياً.

المعايرة المباشرة

يمكن تعيين مختلف المواد مثل الزرنيخ (III) والانتيموني (III) والحديد (II) وبيروكسيد
الهيدروجين وكبريتات وثاني كبريتات العناصر القلوية وحامض الأوكزاليك بالمعايرة
المباشرة مع محلول البرومات القياسي. في معظم التطبيقات يكون الوسط واحد
فورمالي على الأقل بالنسبة الى حامض الهيدروكلوريك.

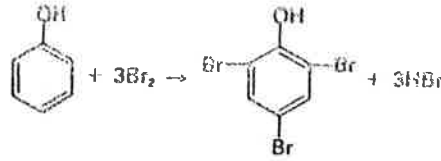
تطبيقات البرومات ككاشف بروم

يمكن استعمال محلول برومات البوتاسيوم القياسي ككاشف مناسب وثابت للبروم
لمحرض المعايرة. في هذا التطبيق، يضاف فائض من ايون البروميد الى محلول الاناليت
الحامضي. تسبب اضافة محلول البرومات القياسي تحرير كمية مكافئة من البروم من
التفاعل مع الاناليت. بهذه الطريقة غير المباشرة يتم تجنب العيب الرئيسي لاستعمال
محاليل البروم القياسية، وبالأخص عيب الاستقرار. لاحظ انه كل ايون برومات
واحد ينتج ثلاث ذرات بروم وهذا يعني تتطلب ستة الكترولونات لاستحلال البروميد. اي
ان

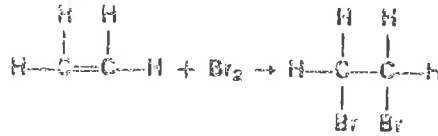


لذلك يكون الوزن المكافئ لبرومات البوتاسيوم سدس وزن الصيغة، كما في التطبيق
المباشر للكاشف.

تتفاعل المركبات العضوية مع البروم اما بطريقة الاحلال او بطريقة
الاضافة. يتضمن التفاعل الأول ابدال ذرات الهيدروجين في الحلقة الاروماتية بذرات
الهالوجين. على سبيل المثال، يتم استبدال ثلاث ذرات هيدروجين في بروم الفينول.



بما ان هذه العملية تتطلب ستة مكافئات من البروم فإن الوزن المكافئ للمنتج هو سدس وزن الصيغة. تتضمن التفاعلات الإضافية على فتح الأصرة المزدوجة الأوليفينية. على سبيل المثال، يتفاعل مكافئان من البروم مع الأثيلين:



من الواضح بأن الوزن المكافئ للأثيلين يساوي نصف وزنه صيغته في هذا التفاعل. لا تتفاعل معظم المركبات العضوية بسرعة كافية للمعايرة المباشرة. بدلاً من ذلك، تضاف زيادة محسوبة من محلول البرومات مع البروميده الى المزيج ثم يحمض المزيج. بعد التأكد من اكتمال البرومة يعين فائض البروم بواسطة المعايرة الراجعة مع محلول حامض الزرنيخوز القياسي. وبإمكاننا اكمال التحليل بإضافة زيادة من يوديد البوتاسيوم، ثم معايرة اليود المتحرر مع محلول ثيوكبريتات الصوديوم القياسي (لاحظ العتبات 530-535). بالرغم من ان الطريقة الأيودومترية (colorimetric) تظهر دقة، إلا انها من الناحية العملية بسيطة جداً.

يجب ان تكون اوعية التفاعل محكمة الاغلاق أثناء البرومة. فضلاً عن ذلك، يجب اتخاذ الاحتياطات اللازمة لتقليل الخسارة نتيجة التبخر خلال المعايرة الراجعة.

تفاعلات الأهمال. تطبق تفاعلات البرومة بنجاح في تحليل المركبات الأروماتية الحاوية على اورتو-بارا، المعوضات. الموجبة القوية في الحلقة وحمضية الأمينات والفينولات. في الجمول 5-16 بعض الأمثلة التوضيحية. تتداخل مواد عضوية مختلفة مع هذه الطريقة ومنها المركبات غير المشبعة التي يمكن ان تضيف البروم، والمجاميع المهله الأوكسيد مثل ميركابتس mercaptans والكبريتيدات والكبريتونات وquinones والمركبات الألفاتية الحاوية على الكاربونيل والكاربونيلات والشماع

الآخري التي تؤدي لتفاعلات تعويضية غير مرغوب فيها. تجد في الفصل 31 ، التجربة 32 ، طريقة عمل لتحليل الفينول بواسطة البرومة .

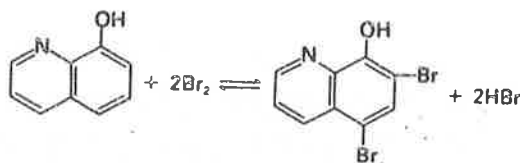
الجدول 5-16 بعض المركبات العضوية الممكن تحليلها بأحلال البروم^(a)

المركب	وقت التفاعل دقيقة	مكافآت Br ₂ مول مركب	الدقة (النسبة المئوية النظرية)
الفينول	5 - 35	6	99,89
بارا-كلوروفينول	30	4	99,87
حامض الساليسليك	30	6	99,86
حامض استيل ساليسيك	30	6	99,84
ميثا-كربول	1	6	99,75
بيتا-نافول	15 - 20	2	99,89
اثيلين	5 - 10	6	99,92
اورثو-نيترواثيلين	30	4	99,86
حامض السلفونيك	30	6	99,98
ميثا-توليدن	5 - 10	6	99,87

^a البيانات مأخوذة من A. R. Day and W. T. Taggart, *Ind. Eng. Chem.*, 20, 545 (1928)

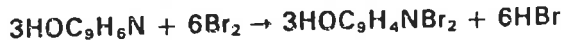
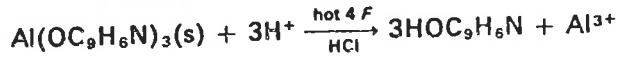
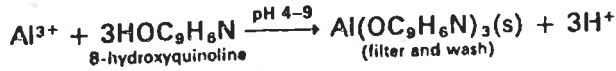
من التطبيقات المهمة لطريقة البرومة معايرة 8-هيدروكسي كوينولين

8-hydroxyquinoline



للتفاعل، الذي هو سريع كفاية بحيث يسمح بالمعايرة المباشرة في محلول حامض الهيدروكلوريك باستعمال المثيل الأحمر كدليل، أهمية خاصة لان 8 -

هيدروكسيكوينولين مرسب ممتاز للكاتيونات (الفصل 6) . باستعمال تحليل الالنيوم
كمثال ، فإن التفاعلات لتعيينه هي



كل مول واحد من الالنيوم مسؤول بصورة غير مباشرة عن تفاعل 6 مولات (او 12
مكافئ) من البروم . لذلك فإن الوزن المكافئ للفلز هو 1/12 وزن صيغته .

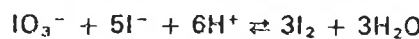
تفاعلات الاضافة . يتم تعيين الاوليفينات غير المشبعة باضافة البروم للاصرة
المزدوجة . توجد في الحثيات طرق مختلفة تستعمل عدة منها مزائج البرومات —
البروميدي⁹ . يطبق معظمها لتعيين درجة عدم الاشباع في الشحوم والدهون ومنتجات
البتروول .

يودات البوتاسيوم

توفر يودات البوتاسيوم تجارياً بدرجة نقاوة عالية ويمكن استعمالها بدون معاملة اضافية
عدا تجفيفها . تحضر محاليل يودات البوتاسيوم مباشرة وهي مستقرة لفترة غير محدودة .
لها استعمالات عديدة مهمة ومنفيدة في الكيمياء التحليلية .

تفاعل اليودات

أن تفاعل اليودات مع اليوديد مماثل لتفاعل البرومات ، البروميدي . هكذا ، يكون
موضع الاتزان للتفاعل

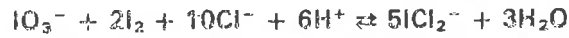


⁹ For example, see A. Polger and J. L. Jungnickel, *Organic Analysis*, vol. 3. New York: Interscience Publishers, Inc., 1966.

الى اليمين في المحاليل الحامضية، وإلى اليسار في المحاليل القاعدية .

يعد هذا التفاعل مصدراً ملائماً لكميات معلومة من اليود . تمزج كمية مناسبة من اليودات مع فائض من اليوديد في محلول 0.1 الى 1 عياري حامض . تتمحور بالنسبة ستة مكافئات من اليود لكل مول يودات . يمكن استعمال المحلول الناتج لمعايرة محاليل الثيوكبريتات (الصفحة 533) او لأغراض التحليل الأخرى .

في المحاليل قوية الحامضية، اليودات تؤكسد اليوديد او اليود للحالة + 1 شرط وجود بعض الأنيونات مثل الكلوريد او اليوريد او السيانيد لتوطيد حالة الأكسدة هذه . على سبيل المثال، عندما يكون تركيز حامض الهيدروكلوريك في المحلول أكثر من 3 عياري، يستمر التفاعل التالي نحو الأكتال :



في محاليل سيانيد الهيدروجين، تكون الحامضية الأقل (1 الى 2 عياري) كافية لتكوين اليود + 1 كميأ، لأن سيانيد اليود ICN أكثر استقراراً من ICl_2^- .

ينجز العديد من معايرات اليودات المهمة في محاليل قوية الحامضية اما من ساطع الهيدروكلوريك او من سيانيد الهيدروجين . في هذه التفاعلات تختزل اليودات أولاً الى اليود . على اية حال، باستهلاك العامل المختزل، يحدث التفاعل المذكور في الجزء السابق وان مؤشر نقطة النهاية لهذه العملية هو اختفاء اليود . ان الوزن المكافئ لليودات هو ربع وزن صيغته لأن ناتج التفاعل النهائي هو اليود بالحالة + 1 . عند استعماله بهذه الطريقة تكون اليودات أقل فاعلية كمتوكسد كل من البرمنغنات او ايون السيريوم (IV) .

نقاط النهاية في معايرات اليودات

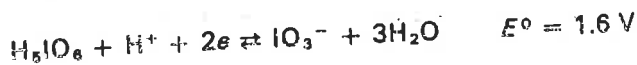
غالباً ما يكون اختفاء اليود من المحلول كافياً للدلالة على نقطة النهاية في معايرة اليودات . يتكون اليود تقريباً دائماً في المراحل الأولية من التفاعل، ويتأكسد كلياً للحالة + 1 فقط في نقطة التكافؤ . للمعايرات التي تتم بوجود سيانيد الهيدروجين، يمكن استعمال النشا كحليل ويكون مؤشر نقطة النهاية اختفاء المحلول الأزرق .

المألوف. على اية حال، يفضل الدليل في الاوساط قوية الحامضية اللازمة لتكون ICl_2^- . هنا يستعمل كدليل، كمية قليلة من مذيب عضوي لا يمتزج. في بداية المعايرة تضاف ميليلترات قليلة من رابع كلوريد الكاربون او الكلوروفورم او البنزين. بعد كل اضافة من اليودات، يرج المزيج جيداً ويتم فحص الطبقة العضوية بعد اكتمال فصل الطورين. الكمية غير المتفاعلة من اليود الباقية في الطبقة العضوية تضاف عليه اللون الاحمر - البنفسجي. يحكم على اكتمال المعايرة بالكمية الدنيا المضافة اللازمة لاختفاء هذا اللون. ان هذه الطريقة الممتازة لكشف اليود مقاربة تماماً في حساسيتها للون اليود - النشا. الا انها تعاني، على اية حال، من عيب حاجتها الى وقت اطول.

تجد في الفصل 31، التجربة 30، تعليمات معايرة اليودات لكل من محاليل اليوديد واليود. يمكن ايجاد تطبيقات اضافية في مصادر اخرى¹⁰.

حامض البيرايودك Periodic Acid

المحاليل المائية لليود $+7$ مقيدة جداً¹¹. في المحاليل قوية الحامضية، يكون حامض بارايرايودك H_5IO_6 وقاعدته المرادفة هالمتغلبان رغم وجود ميثايرايودات HIO_4 و IO_4^- في المحلول بدون شك. محاليل حامض البيرايودك عوامل مؤكسدة قوية. هكذا



تحضير وخواص محاليل حامض البيرايودك

تتوفر عدة بيرايودات لتحضير المحاليل القياسية ومنها حامض بارايرايودك الصلب المتبلور المتميع السهل الاذابة. المركب الاكثر استعمالاً وفائدة هو ميثايرايودات

¹⁰ لتفاصيل تطبيق معايرة اليودات، راجع.

¹⁰ For details on the application of iodate titrations, see I. M. Kolthoff and R. Belcher, *Volumetric Analysis*, vol. 3, pp. 449-473. New York: Interscience Publishers, Inc., 1957; R. Lang in W. Böttger, Ed., *Newer Methods of Volumetric Analysis*, pp. 69-88. New York: D. Van Nostrand, Inc., 1938.

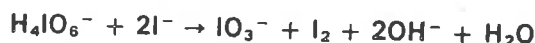
¹¹ مناقشة مكونات الحامضية لليودات، راجع. C. E. Crouthamel, A. M. Hayes, and D. S. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 82 (1951).

الصوديوم NaIO_4 الذي يذوب في الماء لحد $F=0.06$ في درجة 25° مئوية . لانتدوب بارايبيرويدات الصوديوم Na_2IO_6 كفاية لكي تحضّر المحاليل القياسية . على اية حال ، من السهل تحويلها الى ميتايريبيرويدات الاكثر ذوباناً باعادة بلورتها من حامض التريك المركز الساخن . يمكن استعمال ميتايريبيرويدات البوتاسيوم معياراً اولياً لتحضير محاليل البيروبيرويدات¹² ، الا ان ذائبته فقط 5 غم / لتر بدرجة حرارة الغرفة . على اية حال ، من السهل اذابته في درجات الحرارة العالية وباضافة القاعدة يتم تحويله الى الشكل الاكثر ذوباناً .

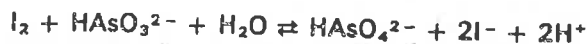
تتغير استقرارية محاليل البيروبيرويدات بصورة ملحوظة وتعتمد على طريقة التحضير والتخزين . يتفكك المحلول المحضّر من اذابة ميتايريبيرويدات الصوديوم في الماء بسرعة بضع ارقام في المائة في كل اسبوع . من ناحية اخرى ، وجد بأن محلول ميتايريبيرويدات البوتاسيوم بفائض من القاعدة لا يتغير اكثر من $0.3-0.4\%$ في 100 يوم . حسبما يظهر بأن اكثر محاليل البيروبيرويدات استقراراً هي التي تحوي فائضاً من حامض الكبريتيك اذ تقل عيارية هذا بأقل من 0.1% في اربعة اشهر .

معايرة محاليل البيروبيرويدات

ان اكثر الطرق ملائمة لمعايرة محاليل البيروبيرويدات هي اضافة زيادة من ايون اليوديد والمحلول المنظم الضعيف القاعدية مثل النوراكنس او الكاربونات الهيدروجينية الى نموذج من الكاشف فيتحرر اليود من التفاعل التالي :



اذا تمت المحافظة على المحلول متعادلاً ، لا يحدث اختزال اضافي لليودات . يمكن معايرة اليود المتحرر مباشرة مع محلول الزرنيخ القياسي



ايضاً يمكن استخدام محلول ثيوكبريتات الصوديوم القياسي (الصفحة 531) لهذا التفاعل .

¹² H. H. Willard and L. H. Greathouse, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 2869 (1938).

تطبيقات حامض البيرايودك

تتضمن اهم التطبيقات لحامض البيرايودك التأكسد الانتقائي للمركبات العضوية التي تحتوي على مجاميع وظيفية مدموجة¹³. تتم اعتيادياً هذه التأكسدات بدرجة حرارة الغرفة وبوجود كمية مقيسة من البيرايودات. لمعظم التأكسدات يتطلب ما بين 30 دقيقة وساعة واحدة. بعد اكتمال التأكسد، يعين فائض البيرايودات بطرق المعايرة الاعتيادية. الطريقة البديلة هي تعين المواد الناتجة من التفاعل مثل الامونيا او الفورمالديهاد او حامض الكاربوكزليك. هنا لا يحتاج لمعرفة كمية البيرايودات المستعملة بالضبط.

تجري عملية اكسدة البيرايودات في المحلول المائي بالرغم من اضافة مذيبات اخرى مثل الكحول الميثيلي او الكحول الايثيلي او الداىوكسين لزيادة ذائبية العينة.

المركبات التي تهاجمها البيرايودات. بدرجة حرارة الغرفة، المواد العضوية الحاوية على مجموعة الالدهيد او الكيتون او الكحول على ذرات الكربون المجاورة تتأكسد بسهولة من قبل حامض البيرايوديك. علاوة على ذلك، فان الفا - هيدروكسيل الامينات الاولى او الثانوية تهاجم بسهولة بينما لاتتأثر الفا ثنائي الامينات. باستثناء القليل، لاتتفاعل المركبات العضوية الاخرى بسرعة ملحوظة. هكذا، لاتتأثر المركبات الحاوية على مجموعة معزولة من الهيدروكسيل أو الكاربوكزيل أو الامين بحامض البيرايودك. كذلك لاتتأثر المركبات الحاوية على مجموعة حامض الكاربوكزليك المعزولة أو المجاورة لاية مجموعة فعالة. في درجات الحرارة العالية تضمحل الانتقائية غير الاعتيادية لحامض البيرايودك.

يتم تأكسد المركبات العضوية بالبيرايودات بطريقة منتظمة ومتوقعة وحسب القواعد التالية:

1 - يؤدي دائماً مهاجمة المجاميع الوظيفية المجاورة الى فتح اصرة الكاربون - الكاربون بين هذه المجاميع.

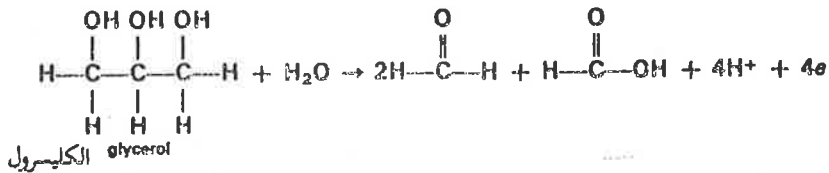
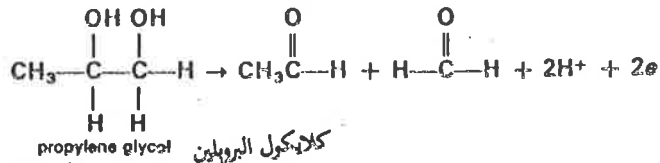
¹³ ان اول من درس استعمال حامض البيرايودك لهذا الغرض هو . L. Malaprade, Compt. rend., 186, 382 (1928).

2 -- تتأكسد ذرة الكربون الحماوية على مجموعة الهيدروكسيل الى الالديهيد او الكيتون .

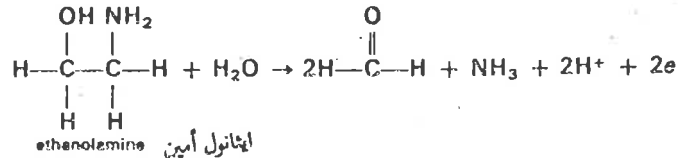
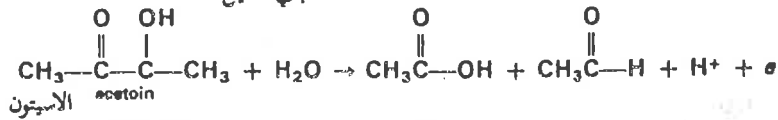
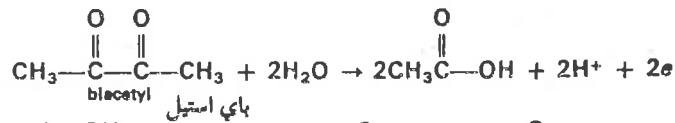
3 -- تتحول مجموعة الكربونيل الى مجموعة حامض الكاربوكزليك .

4 -- ذرة الكربون الحماوية على مجموعة الامين ، تفقد امونيا (او امين معوض) وتتحول الى الالديهيد .

توضح التفاعلات النصفية التالية هذه القواعد :



لغرض توقع المواد الناتجة من التفاعل ، تكون الخطوة الاولى في تأكسد الكليسول تكوين مول واحد من الفورمالديهيد ومول واحد من الفا-هيدروكسيل الديهيد (الديهيد كلايكول) . بعدئذ يتأكسد الاخير مرة اخرى حسب القاعدة الثانية منتجاً مولاً ثانٍ من الفورمالديهيد ومولاً واحداً من حامض الفورميك .



تحليل الكليسول . كما لاحظنا سابقاً ، ينتج من تأكسد الكليسول بحامض

البيروبيدوك مولان من الفورمالديها ومول واحد حامض الفورميك ويتطلب حوالي نصف ساعة لاكتمال التفاعل. يتم تعيين الكايسرول بسهولة من كمية البيروبيدات المستهلكة. تجرد في الفصل 31، التجربة 31، طريقة عمل هذا التحليل.

تعيين الفا - هيدروكسيل امينات. كما ذكرنا سابقاً، ينتج من اكسدة البيروبيدات للمركبات الحاوية على مجموعة الهيدروكسيل والامين تكوين الالديهيد وتشير الامونيا. يتم تقطير الامونيا بسهولة من مزيج التأكسد القاعدي ومن ثم يتم تعيينها بمحاورة التعادل (الفصل 11). طريقة العمل هذه مفيدة خاصة في تحليل مزائج الحوامض الامينية المختلفة الموجودة في البروتينات. فقط لسرين serine و ثرونين threonine والحامض بيتا - هيدروكسيكولوتامك وهيدروكسيلين تركيب ضروري لتقطير الامونيا، لهذا فان هذه الطريقة انتقائية لهذه المركبات.

الطرق الايوديمترية Iodimetric Methods

يستعمل التايد من التعليلات الحجمية على التفاعل النصفى



تقسم هذه التحليلات الى مجموعتين. تشمل المجموعة الاولى طرق عمل استعمال محلول اليود القياسي لاطيرة المواد المتأكسدة بسهولة. لهذه الطرق المباشرة او الطرق الايوديمترية تطبيقات محدودة لان اليود المتحرر عامل مؤكسد ضعيف نسبياً. تستعمل الطرق غير المباشرة او الطرق الايوديمترية iodometric methods محلول ثيوكيتات الصوديوم القياسي او محلول حامض الزرنيخوز القياسي لمحاورة اليود المتحرر عندما يسمح للمادة المؤكسدة بالتفاعل مع زيادة غير مقيسة من يوديد اليوتاسيوم. تكون كمية اليود المتكونة مكافئة كيميائياً لكمية العامل المؤكسد، وهكذا تستخدم كأساس لهذا التحليل.

يستعمل اليود، العامل المؤكسد الضعيف نسبياً في التعيين الانتقائي للعوامل المختزلة القوية. لتوفر دليل حساس وعكوس لليود فائدة كبيرة. وعيوبه تشمل الاستقرار القليلة لمحليل اليود وعدم اكتمال التفاعل بين اليود والمديد من العوامل المختزلة.

تحضير وخواص محاليل اليود

أن تركيز محلول اليود المائي المشبع هو فقط 0,001 فورمالي بدرجة حرارة الغرفة . على اية حال ، يمكن الحصول على تراكيز اعلى بوجود ايون اليوديد نتيجة تكوين المعقد ثلاثي ايوديد الذائب .



بما ان تركيز الفصيل I_2 قليل في مثل هذه المحاليل ، من المفضل الاشارة لمثل هذه المحاليل بمحاليل ثلاثي ايوديد . على اية حال ، من الناحية العملية تسمى هذه المحاليل بمحاليل اليود بسبب الملاءمة التي توفرها في كتابة المعادلات ووصف التفاعلات النسبية .

تحضير المحاليل . يمكن تحضير محاليل اليود القياسية مباشرة من العنصر المتوفر تجارياً بدرجة نقاوة الكاشف . عند الضرورة ينقى الصلب بسهولة بالتسامي . من الملائم اعتيادياً تحضير محلول اليود بتركيز مقارب للمطلوب ومن ثم معايرته مقابل المحلول القياسي المناسب .

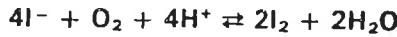
أن اليود بطيء الذوبان في محلول يوديد البوتاسيوم خاصة عندما يكون تركيز اليوديد قليلاً . نتيجة لذلك ، من الضروري اذابة الصلب تماماً في كمية قليلة من محلول اليوديد المركز قبل تخفيفه للحجم المطلوب . يجب ان يكون جميع العنصر مذاباً قبل التخفيف والا تزداد عيارية الكاشف المحضر بصورة مستمرة نتيجة الذوبان البطيء لليود المتبقي .

الاستقرارية . تحتاج محاليل اليود للمعايرة كل عدة ايام . لهذا العيب في الاستقرارية مصادر عديدة ، اولها تطاير المذاب . بالرغم من ان الزيادة في اليود كبيرة الا انه يفقد كمية لا بأس بها من اليود في فترة زمنية قصيرة نسبياً نتيجة فتح الوعاء .

يتفاعل اليود مع سداد الوعاء سواء اكان من المطاط او من الفلين كما يتفاعل مع المواد العضوية الأخرى . لذلك يجب اتخاذ الاحتياطات اللازمة لحماية محاليل الكاشف القياسية من تماس هذه المواد . كما يجب تجنب التماس بالبخرة المواد العضوية .

أخيراً، تتغير عيارية محلول اليود بسبب التأكسد الجوي لايونات اليود في

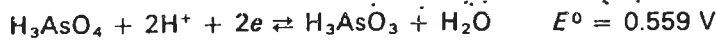
المحلول:



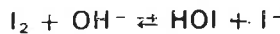
يتمحفز هذا التفاعل بالضوء وبالحرارة وبالحوامض. نتيجة لذلك، يجب تخزين الكاشف في محل مظلم وبارد. بعكس المؤثرات الأخرى، يسبب التأكسد الجوي لليوديد زيادة في العيارية.

اكتمال تأكسد اليود. بما ان اليود عامل مختزل ضعيف جداً، فيجب على الكيميائي، في اغلب الاحيان، الاستفادة من متغيرات التجربة التي تزيد من اختزال اليود الى اليوديد من قبل الاناليت. لتأثير pH ولتأثير وجود العوامل المعقدة اهمية خاصة.

في المحاليل الحامضية، يكون تأثير pH على جهد القطب المزدوج اليود اليوديد قليلاً جداً بسبب عدم اشتراك ايونات الهيدروجين في التفاعل النصفى. الا ان العديد من المواد التي تتفاعل مع اليود تكون ايونات الهيدروجين نتيجة تأكسدها. لذلك يحتمل ان يكون تأثير pH على موضع الاتزان ملموساً. من الامثلة المهمة الأخرى، نظام زرنيخ (III) - زرنيخ (V). يختلف جهد القطب لهذا النظام عند جهد القطب لنظام اليود - اليوديد بمقدار 0.02 فولت فقط:



في الوسط قوي الحامضية، يؤكسد الزرنيخ (V) اليوديد كميأ الى اليود. من ناحية أخرى، يمكن معايرة الزرنيخ (III) مع اليود بنجاح في المحلول المتعادل تقريباً. بالرغم من ان تأكسد اليود غالباً ما يصبح اكثر تقارباً نحو الاكتمال كلما ضعفت الحامضية، فعليه يجب اتخاذ الاحتياطات اللازمة لمنع تكوين هيبويودات الذي يحدث اعتيادياً في المحاليل القاعدية:



بالتالي يتفاعل هيبويودات منتجاً اليودات واليوديد:



ان حدوث هذين التفاعلين بسبب اخطاء مهمة في التحليل الايوديمتري . في بعض المعايير ، يكون تفاعل اليودات وهيبويودات مع الكاشف المختزل بطريقتاً جديداً بحيث يستهلك كمية اكبر من اليود . في معايير اخرى ، يمكن ان يغير وجود هذين الفصلين من المواد الناتجة من التفاعل ، من الامثلة المهمة على مثل هذا التصرف تأكسد الثيوكبريتات . هكذا ، لا يمكن ان تكون قيمة pH المحلول الذي يعاير مع اليود اكثر من 9 . في بعض المعايير لا يمكن ان تكون اكثر من 7 .

تستعمل الكواشف المعقدة ايضاً لاجبار تأكسدات اليود على الاكمال . على سبيل المثال من السهل الملاحظة بأن جهد اختزال اليود واطيء جداً لكي يسمح بتأكسد الحديد (II) كيميائياً الى اسديد (III) . على اية حال ، يتم التحول التام بوجود الكواشف التي تعقد الحديد (III) بقوة (راجع الصفحة 452 حول تأثير العوامل المعقدة على جهود الاقطاب) . يعتبر كل من ايون بيرو فوسفات واثايرين ثنائي امين رباعي الخلات مفيداً لهذا الغرض .

نقاط النهاية لمعايير اليود . توجد عادة طرق حساسة لكشف نقطة النهاية في معايرة اليود . غالباً ما يكون لون ايون ثلاثي اليود غامقاً كفاية لمعايرة المحاليل العديمة اللون . هكذا ، تستطيع العين المجردة كشف تركيز حوالي 10^{-6} مول ثلاثي ايوديد في معايرة نموذجية . هذا التركيز يتبع فوق المعايرة overtitration بأقل من نقطة واحدة من 0.1N محلول اليود .

يمكن الحصول على حساسية افضل باضافة عدة مليترات من مذيب عضوي لا يمتزج مثل الكلوروفورم او رباعي كلوريد الكربون الى المحلول . يتمحور جميع اليود الى الطبقة العضوية بالرج مضافاً لونا بنفسجياً غامقاً على هذه الطبقة . عند استعمال نقطة النهاية هذه ، تم المعايرة في وعاء زجاجي مغلق بأحكام . وبعد كل اضافة من الكاشف يرج الوعاء جيداً ومن ثم يميل لغرض تجمع الطبقة العضوية في ربة الوعاء الضيقة لغرض الفحص .

من الدلائل الشائعة الاستعمال في التحليل الايوديمتري محلول النشا العالق الذي يظفي لونا أزرق غامقاً على المحلول الحاوي على كمية قليلة جداً من ايون ثلاثي

ايوديد. كانت طبيعة الفصائل الملونة موضوع دراسة ومناقشة¹⁴. يعتقد الآن بأن اليود يمسك على شكل معقد امتزاز ضمن سلسلة هليكال helical الجزئية الكبيرة بيتا — اميلوس B-amylose، المكون الرئيسي للنشا. المكون الآخر، الفا — اميلوس غير مرغوب فيه لانتاجه اللون الاحمر مع اليود وهو غير عكوس بسهولة. قلما يكون تداخل الفا — اميلوس مثمماً لأن المادة تميل الى الاستقرار من العالق المائي بسرعة. حسبما يظهر بأن مكونات النشا الاخرى لاتكون معقدات ملونة مع اليود. يحتوي نشا البطاطا والرز على كميات كبيرة من الفا وبيتا اميلوس ويمكن استعمالها كدلائل. يعد نشا الذرة غير مناسباً لأنه يحتوي على كميات كبيرة من الاول. يحتوي مايسمي بالنشا الذائب المتوفر تجارياً اسامياً على بيتا — اميلوس بعد التخلص من الجزء الفا، وتحضر محاليل الدليل بسهولة من هذه المادة الناتجة.

تتجزأ عوالق النشا المائية بعد ايام عديدة، اساساً بفعل البكتريا. يحتمل ان تستهلك المواد الناتجة من التجزؤ كمية من اليود وكذلك تتداخل مع خصائص الدليل للتحضير. يمكن تقليل سرعة التجزؤ لدرجة كبيرة بتحضير وتخزين الدليل بالتعقيم وازضافة يوديد الزئبق (II) او الكلوروفورم لكي يمنع فعل البكتريا. الطريقة البديلة هي تحضير عالق جديد للنشا في يوم انجاز معايرة اليود.

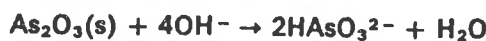
يتجزأ النشا المضاف للمحلول الجاف على تركيز عالٍ من اليود لمواد تكون خصائص دليلها غير عكوسة تماماً. لهذا توجب اضافة الدليل اذا كان المحلول يحوي كمية كبيرة من اليود الى ان تتم معايرة معظم اليود ويظهر اللون الاصفر للمحلول.

معايرة محاليل اليود

بصورة عامة تعابير محاليل اليود مقابل اوكسيد الزنرخور او ثيوكبريتات الصوديوم او تاراتات الانتمون (III) البوتاسيوم.

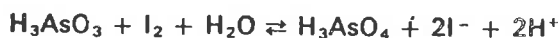
يتوفر اوكسيد الزنرخور As_2O_3 تجارياً بدرجة نقاوة المعيار الاولى. يذوب اليوكسيد ببطاء في الماء او في الحوامض الشائعة. على اي حال، يذوب اليوكسيد بسرعة في NaOH-N-1.

14) H. E. Ruesch, J. F. Foster, and W. R. Baldwin, J. Amer. Chem. Soc., 66, 2116 (1944).



في المحلول قوي القاعدية، يتأكسد الزرنيخ (III) بسهولة بالهواء الى الزرنيخ (V) بينما يكون مستقراً نحو الاوكسجين في المحاليل المتعادلة او قليلة الحامضية لفترة غير محدودة. لهذا وبعد ذوبان اوكسيد الزرنيخوز في القاعدة، يجب اضافة حامض الهيدروكلوريك مباشرة الى ان يصبح المحلول قليل الحامضية. محاليل حامض الزرنيخوز القياسية مفيدة في معايرة بيرايودك محاليل اليود.

وجدت عسلياً بأن ثابت اتزان التفاعل¹⁵.



يساوي $1,6 \times 10^{-1}$. يتضح من قيمة هذا الثابت بأنه من الممكن توقع التأكسد الكمي لحامض الزرنيخوز فقط اذا اجبر التفاعل نحو اليمين بالاحتفاظ بتركيز قليل من المواد الناتجة. من الناحية العملية يمكن السيطرة بسهولة على تركيز ايون الهيدروجين. لقد بين كولثوف¹⁶ بأن التفاعل الكمي يحدث في $\text{pH} = 3.5$ رغم ان الوصول لحالة الاتزان بطيء. بالممارسة، يفضل الاحتفاظ بـ pH المحلول اعلى من 5، ويمكن ان تكون pH الوسط عالية لحد II دون التأثير على النتائج اذا تمت معايرة الزرنيخ (III) مع اليود. على اية حال، تتطلب المعايرة الرجعة pH اقل من 9 لتجنب التحلل المائي لليود (الصفحة 525). تتفاعل اليودات وهيبويودات الناتجة فقط ببطء مع الزرنيخ (III).

يجب ان تتم المعايرة الايوديمترية لحامض الزرنيخوز في المحلول المنظم ليستوعب ايونات الهيدروجين الناتجة من التفاعل. بعكسه يحتمل ان تقل pH اقل من الحد المسموح به. من الملائم الحصول على المحلول المنظم بتحريض العينة قليلاً ثم تشبيعتها بكاربونات الصوديوم الهيدروجينية. يحافظ المحلول المنظم المتكون من حامض الكاربونيك — الكاربونات الهيدروجينية على pH ما بين 7 و 8.

¹⁵ H. A. Liebafsky, *J. Phys. Chem.*, **35**, 1648 (1931).

¹⁶ I. M. Kolthoff and R. Belcher, *Volumetric Analysis*, vol. 3, p. 217. New York: Interscience Publishers, Inc., 1957.

تطبيقات اليود القياسية

في الجدول 6-16 خلاصة بالتعليقات الشائعة التي تستعمل اليود ككاشف مؤكسد.

الجدول 6-16 التحليل مع محاليل اليود القياسية

المادة المراد تحليلها	تفاعل التفاعل
As	$H_3AsO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e$
Sb	$H_2SbO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2SbO_4 + 2H^+ + 2e$
Sn	$Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e$
H_2S	$H_2S \rightleftharpoons S(s) + 2H^+ + 2e$
SO_2	$SO_2^{2-} + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e$
$S_2O_3^{2-}$	$2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2e$
N_2H_4	$N_2H_4 \rightleftharpoons N_2 + 4H^+ + 4e$
Te	$Te(s) + 3H_2O \rightleftharpoons H_2TeO_3 + 4H^+ + 4e$
$Co^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, etc.$	$M^{2+} + H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + MS(s) \text{ (filter and wash)}$ $MS(s) \rightleftharpoons M^{2+} + S + 2e$

تعيين الزرنيخ والانتيموني والقصدير. الطريقة الملائمة لتعيين كل من الزرنيخ والانتيموني والقصدير هي المعايرة مع اليود. لقد سبق وان ناقشنا تفاعل الكاشف مع عناصر الزرنيخ في الجزء السابق.

في المحاليل الحامضية، يتأكسد القصدير (II) بسرعة الى القصدير (IV) باليود. تشكل موهولة تأكسد القصدير (II) باليود عملية أساسية في استعمال هذا الكاشف. يتم التغلب على هذه المشكلة بتغطية المحلول بغاز حامض خلال المعايرة وكذلك استعمال محاليل خالية عن الأوكسجين أثناء التحليل. يتم الانتزال المسبق للقصدير (IV) بفلز الرصاص او بفلز النيكل.

ان تفاعل الانتيموني (III) مع اليود مماثل تماماً لتفاعل الزرنيخ (III). على أية حال، يتطلب هنا خطوة إضافية لمنع ترسب الأملاح القاعدية مثل أوكسي كلوريد الانتيموني $SbOCl$ أثناء تعادل المحلول. تتفاعل هذه العناصر بصورة شير تامة مع اليود وتسبب انخفاً تؤدي الى الحصول على نتائج واطقة. يتم التغلب بسهولة على هذه المشكلة بأضافة عناصر التارتريك قبل تخفيف المحلول. يتأكسد معقد التارتارات ($SbOC_4H_4O_6^-$) بصورة تامة وبسرعة باليود.

تعيين الانتموني في مستنبت *Subalte*. يمثل تحليل تمام الانتموني الشائع، مستنبت، تطبيقاً مباشراً للطريقة الايودومترية المباشرة. المستنبت عبارة عن كبريتيد الانتموني الحاروي على السليكا والشوائب الاخرى. بشرط ان تكون المادة خالية من الحديد والزرنيخ، فان عملية تعيين محتويات الانتموني بسيطة. يتجزأ النموذج في حامض الهيدروكلوريك المركز الساخن للتخلص من الكبريتيد على شكل H_2S . تتطلب هذه الخطوة العناية التامة لمنع فقدان ثلاثي كلوريد الانتموني المتطاير. يزيد كلوريد البوتاسيوم المضاف من قابلية تكوين معقدات الكلوريد غير المتطايرة. من المحتمل ان تكون صيغتهما $SbCl_4^-$ و $SbCl_6^{3-}$.

تجد في الفصل 31، التجربة 27، طريقة عمل تعيين الانتموني في المستنبت.

الطرق الايودومترية

يعد ايون اليوديد عاملاً مختبراً لأن معتدل الفاعلية، ويستعمل بكثرة في تحليل العوامل المؤكسدة. على اية حال، لا تستخدم اعتماداً محاليل اليود للمعايرات المباشرة بسبب سرعة تأكسدها بالجو. يستعمل بدلاً منها محلول ثيوكبريتات الصوديوم القياسي (او احياناً حامض الزرنيخور) لمعايرة اليود المنحرر من تفاعل الاناليت مع الفائض غير المقيس من يوديد البوتاسيوم.

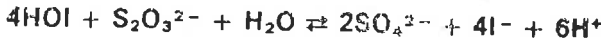
تفاعل اليود مع ايون الثيوكبريتات

تصف المعادلة التالية تفاعل اليود مع الثيوكبريتات



يتطلب تكوين رباعي ثيونات فقدان الكترونين من ايوني الثيوكبريتات. لذلك، يجب ان يكون الوزن المكافئ للثيوكبريتات في هذا التفاعل مساو لوزن صيغته الغراممي.

يعتبر تحول ثيوكبريتات الكبريت الى ايون رباعي ثيونات فريداً من نوعه مع اليود. تميل الكواشف المؤكسدة الاخرى لاتمام التأكسد كلياً او جزئياً، الى ايون الكبريتات. من الامثلة المهمة على هذا التفاعل النسبي التفاعل مع حامض هيبوايودوز:



وعليه فان وجود هيبوايوديت في محلول اليود قليل الحامضية (الصفحة 525) يظهر بصورة اساسية نسبة تفاعل اليود مع ثيوكبريتات مسبباً استعمال كمية قليلة جداً من ثيوكبريتات او كمية كبيرة جداً من اليود في المعايرة.

ان ثابت اتزان التفاعل



قليل¹⁷ حوالي 3×10^{-13} . على اية حال، يمكن ان نبين بأن تكوين هيبوايوديت يصبح لا بأس به اذا كانت pH المحلول اكبر من 7. هكذا، بين كولثوف¹⁸ بأنه عند معايرة 25 مل N-0,1 يكون الخطأ بحدود 4% بوجود 0,5 غم كربونات الصوديوم ويتسبح هذا الخطأ 10% او اكثر في المحاليل الحاوية على 2 غم تقريباً من هذا الملح. يوصي كولثوف بالمحافظة على pH اقل من 7,6 لمعايرة محاليل N-0,1 و 6,5 او اقل لمعايرة محاليل N-0,01 واقل من 5 لمعايرة محاليل N-0,001.

يتم الحصول على نتائج كمية من معايرات محاليل اليود قوية الحامضية شروط اتخاذ الاحتياطات اللازمة لمنع تأكسد ايون اليوديد بالجو.

بسهولة يمكن كشف نقطة نهاية المعايرة بواسطة محلول النشا. لقد تم شرح خواص هذا الدليل سابقاً. يجب التأكيد على ان النشا يتجزأ جزئياً بوجود كمية كبيرة من اليود. لهذا لا يضاف الدليل اطلاقاً الى محلول اليود الا بعد ان يقلل تركيز تلك المادة. يشير تغير لون اليود الاحمر الى الاصفر الفاتح الى الوقت المناسب لاضافة الدليل.

¹⁷ W. C. Bray and E. L. Connolly, *J. Amer. Chem. Soc.*, 33, 1485 (1911).

¹⁸ I. M. Kolthoff and R. Belcher, *Volumetric Analysis*, vol. 3, pp. 214-216. New York: Interscience Publishers, Inc., 1957.

تحضير ونواحي محاليل الثيوكبريتات القياسية

استقرارية محاليل الثيوكبريتات. من بين المتغيرات الرئيسية المؤثرة على استقرارية محاليل الثيوكبريتات: pH المحلول ووجود اعضاء عضوية دقيقة جداً والشوائب وتركيز المحلول ووجود الأوكسجين الجوي والتعرض لأشعة الشمس. بصورة عامة، يكون مقدار النقصان في معيار اليود كبير قدر بضعة أرقام في المائة في مدى اسابيع قليلة. الا انه يلاحظ احياناً زيادة في العيارية. بالانتباه المناسب لهذه التفاصيل يمكن تحضير محاليل ثيوكبريتات قياسية تحتاج فقط لاعادة المعايرة احياناً.

يحدث التفاعل التالي بسرعة ملحوظة عندما تكون pH محلول الثيوكبريتات 5 او اقل.



تزداد سرعة هذا التفاعل بازدياد تركيز ايون الهيدروجين. في المحلول قوي الحامضية يتكون عنصر الكبريت خلال ثوان معدودة. تتأكسد ايون الكبريتات الهيدروجيني الناتج ايضاً باليود، ويتفاعل مع ضعف كمية الكاشف على شكل ثيوكبريتات المشتق منها. من الواضح بأنه لا يمكن السماح لمحاليل الثيوكبريتات بالبقاء بتاس مع الحامض. من ناحية اخرى، يمكن معايرة محاليل اليود في حامض 3 او F-4 بدون اخطاء في حالة اتخاذ الاحتياطات اللازمة اثناء اضافة الثيوكبريتات ببطء مع المزج الجيد. في هذه الظروف، تتأكسد الثيوكبريتات بسرعة باليود. لا يحدث تفكك الحامض البطيء بالمدى الذي يمكن قياسه.

تشير التجارب على ان استقرارية محاليل الثيوكبريتات تكون اعلى ما يمكن اذا كانت pH المحلول ما بين 9 و 10 رغم ان $pH=7$ تكون مناسبة لمعظم الاغراض. غالباً ما يوصى بأضافة كميات قليلة من القواعد مثل كاربونات الصوديوم او اليوراكس او فوسفات ثنائية الصوديوم الهيدروجينية للحفاظ على محاليل الكاشف القياسية. عند اتباع طريقة العمل هذه يجب جعل محاليل اليود المراد معايرتها حامضية كفاية لكي تعادل القاعدة المضافة. بمكسه، يتحلل ان يتكون هيبويوديت قبل الوصول لنقطة التكافؤ مما يسبب تأكسداً جزئياً الى ثيوكبريتات، او الكبريتات.

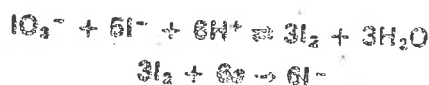
يمزى اسم سبب لعدم الاستقرار الى بيكرها معينة تدثر وتجمد ايون
 الثيوكبريتات وتحول الى كبريتات وكبريتات وعنصر الكبريت¹⁹. المحاليل الخالية من
 البيكربا مشهورة بأستقرارها. لذلك من الممارسات الشائعة اتخاذ احتياطات التحميص
 المقولة في تحضير المحاليل القياسية. يمكن اضافة مواد مثل الكلوروفورم او بنزوات
 الصوديوم او يوديد الزئبق (II) لمنع نمو البيكربا. حسبها يظهر بأن فعالية البيكربا تقل
 للحد الأدنى عندما تكون pFI المحلول ما بين 9 و 10 المسؤل، على الأقل جزئياً، عن
 الحد الأعلى لاستقرارية محاليل الثيوكبريتات بهذا الماء.

تؤثر متغيرات عديدة اخرى على استقرارية محاليل الثيوكبريتات. لقد
 نشرت بحوث حول تحفز التفكك بأيونات النحاس (II) وكذلك بالمواد الناتجة من
 التفكك. يجب اجمال المحاليل التي تصبح ممتدة نتيجة الكبريت. يزيد التعرض
 لاشعة الشمس سرعة التفكك كما يفعل الأوكسجين الجوي. أخيراً، تكون سرعة
 التفكك أكبر في المحاليل الأكثر تخفيفاً.

معايرة محاليل الثيوكبريتات

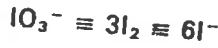
أن المعايير الأولية لمحاليل الثيوكبريتات هوامل مؤكسدة تمرر كمية معلومة من اليود
 عند معاملتها مع زيادة من ايون اليوديد. يعتمد معاير اليود مع المحلول المطلوب
 معايرته.

يودات البوتاسيوم. يتفاعل ايون اليودات بسرعة مع اليوديد في المحلول القليل
 الحامضية منتجاً اليود



ينتج ثلاثة مولات من اليود لكل وزن صيغة يودات البوتاسيوم في المعايرة. هكذا، فإن
 الوزن المكافئ هو سدس وزن صيغته، وذلك بسبب اشتراك ستة الكبرونات في اختزال
 ثلاث جزئيات من اليود، الفصيل المعايير فعلياً. أي ان

Thompson, *Anal. Chem.*, 46, 2132 (1923); F. O. Smith,
 M. Kilpatrick, Jr., and W. Lemke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1381 (1923).

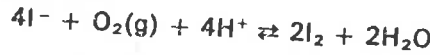


ان عيب يودات البوتاسيوم الوحيد كـمـعـيـار اولـى هـو وـزـنـها المـكـافـئ الواطـئـة
(35.67) يـمـكـن فـقـط وـزـن اكـثـر بـقـاـيـل مـن 0.1 غـم لـمـعـايـرة N-0.1 مـحـلـول
الثـيـوكـبـرـيـتـات . يـمـتـلـم ان يـكـون الخـطـأ النسـبـي الـذي يـسـبـبه وـزـن هـذه الكـمـيـة اكـبـر مـما
هـو مـعـطـلـوب مـن المـعـايـرة فـي بـعـض الـاحـيـان . يـمـكـن التـغـلـب عـلـى هـذه المـشـكـلـة بـأـذـابـة
كـمـيـة كـبـيـرة مـن المـادـة الصـلـبـة فـي حـجـم مـعـلـوم ثم مـعـايـرة نـمـاـذـج مـن المـحـلـول النـاتـج .

المـعـايـر الـأولـيـة الـآخـرى . مـن المـعـايـر الـأولـيـة الـآخـرى لـثـيـوكـبـرـيـتـات الصـوـدـيـوم
مـائـلي : ثـنـائـي كـرـومـات البـوتـاسـيـوم وپـرـومـات البـوتـاسـيـوم وپـودـات البـوتـاسـيـوم الـهـيـدروـجـيـنـيـة
[KH (IO)₃]₂ ، وفـيـرـيـسـيـانـيـد البـوتـاسـيـوم وفـلز النـحـاس . تـجـد تـفـاصـيـل اسـتـعـمـالـاتـها فـي
مـتـنـفـتـح المـصـادر²⁰ .

مـصـادر الخـطـأ فـي الطـرق الـايـودـومـتـريـة

1 . التـأكـسـد الجـوـي لـايـون الـيـودـيـد . مـن وـجـهـة نـظـر الاتـزان فـان التـفـاعـل



يـسـتـوجـب طـرـد الـوـكـسـجـين الجـوـي مـن جـمـيـع مـزائـج المـعـايـرات الـايـودـومـتـريـة . عـلـى اـيـة
مـحـال ، مـن مـحـسن الخـطـأ ان سـرـعـة حـدـوث هـذا التـأكـسـد بـطـيـئـة جـداً . بـحـيـث يـصـبـح هـذا
الـاحـتـيـاط غـيـر ضـرـوريـاً اعـتـيـادياً .

مـن دـراسـات سـرـعـة التـفـاعـلات يـتـضـح بـأن سـرـعـة التـأكـسـد الجـوـي تـزـداد
زـيـادـة كـبـيـرة بـازـديـاد تـركـيـز ايـون الـهـيـدروـجـين . يـمـكـن تـقـديـر قـيـمـتـها فـي الـاوسـاط الـتي
يـكـون فـيـها تـركـيـز ايـون الـهـيـدروـجـين اكـبـر مـن 0,4 الى F-0,5 . يـنـفـز الضـوء هـذه الـمـعـمـلـية
ايـضاً . لـهـذا يـوصـى بـالخـزن فـي مـكان مـظـلم اذـا كان التـفـاعـل بـيـن ايـون الـيـودـيـد وـالعـنـسـل
الـمـؤكـسـد يـحـتـاج الـى وـقـت لـاكتـمـاله .

²⁰ For example, see I. M. Kolthoff and R. Belcher, *Volumetric Analysis*, vol. 3, pp. 234-243. New York: Interscience Publishers, Inc., 1957.

من المعروف بأن وجود كمية قليلة جداً من ايون النحاس (II) واكاسيد النيتروجين تحفز التأكسد الجوي لايون اليوديد. يتحتم ان يكون الاخير مصدر تداخل في السجل الابدومتری الذي يستعمل حامض النتريك في الخطوات الاولى.

عندما يعتقد بأن التأكسد الجوي يسبب مشكلة، فيجب الاستعانة بحوامل فوق مزيج المعايرة. يتم ذلك بالاضافة السورية لكميات قليلة (300 ملغم) من كاربونات الصوديوم الهيدروجينية الى المحلول الحامضي اثناء المعايرة. الطريقة الاخرى هي اضافة ثاني اوكسيد الكاربون اما من الاسطوانة او على شكل قطع صغيرة من الثلج الجاف.

2. تطاير اليود المتحرر. يمكن تفادي الخطأ الناتج من تطاير اليود المتحرر باستعمال اوعية محكمة الاغلاق عندما يتطلب الامر تخزين المحلول، وبالمحافظة على فائض جيد من ايون اليوديد وتجنب درجات الحرارة العالية.

3. تجزؤ محاليل الثيوكبريتات. لقد تم مناقشة تجزؤ محاليل الثيوكبريتات في الجزء السابق.

4. التحول في نسبة تفاعل اليود مع ثيوكبريتات. كما لاحظنا سابقاً بأننا نواجه التحول في النسبة عند معايرة محاليل القاعدية.

5. اضافة دليل النشا قبل اوانه: لاحظ ان نسبة 527 للسيطرة على اضافة دليل النشا.

تطبيقات الطريقة الابدومتری غير المباشرة

يمكن تعيين العديد من المواد ابدومترياً وتجد في الجدول 16-7 ملخصاً لبعض التطبيقات الشائعة. كما تجد في الفصل 31 تفاصيل تعليمات تعيين النحاس ابدومترياً، المثال النموذجي لطريقة العمل غير المباشرة.

الجدول 7-16 بعض تطبيقات الطريقة الأيضية غير المباشرة.



المادة	التفاعل الكيميائي	الشروط الخاصة
IO_4^-	$IO_4^- + 8H^+ + 7e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 4H_2O$ $IO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + H_2O$	محلول حامضي محلول قلوي، المعالجة مع الترسيع (III)
IO_3^- BrO_3^- ClO_3^-	$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$ $BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$ $ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$	محلول قوي، تفاعل بطيء
HClO Cl_2 Br_2 I^-	$HClO + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$ $Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$ $Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$ $I^- + 3Cl_2 + 3H_2O \rightleftharpoons IO_3^- + 6Cl^- + 6H^+$	فائض Cl_2 ، التخليل بالغازات
NO_2^- H_3AsO_4 H_3SbO_4 $Fe(CN)_6^{3-}$ MnO_4^- Co^{2+} $Cr_2O_7^{2-}$ Pb^{2+} , Bi^{3+} , Sr^{2+}	$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO + H_2O$ $H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$ $H_3SbO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3SbO_3 + H_2O$ $Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$ $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ $Co^{2+} + e^- \rightleftharpoons Co^{3+}$ $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons PbCrO_4(s)$ $2PbCrO_4(s) + 2H^+ \rightleftharpoons 2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $Fe^{2+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{3+}$	HCl القوي HCl القوي رشح وغسل ونظف في $HClO_4$
Fe^{3+}	$Fe^{2+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{3+}$	محلول قوي HCl، تفاعل بطيء
Cu^{2+}	$Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftharpoons CuI(s)$	ترسب Cu^{2+} على شكل CuI
O_2	$O_2 + 4Mn(OH)_2(s) + 2H_2O \rightleftharpoons 4Mn(OH)_2(s)$ $Mn(OH)_2(s) + 3H^+ + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 3H_2O$	محلول قلوي + برزنج، وأحياناً حمض
O_3 H_2O_2 Organic peroxides MnO_2	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$ $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ $ROOH + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons ROH + H_2O$ $MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	المحلول محلول متعادل تخفيف الموليبدات

تحويل النحاس. يستعمل من تفحص جهود الاقطاب بأن التحليل الذي

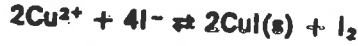
يستند على اختزال النحاس (II) بواسطة اليوديد يكون غير مناسباً. أي ان



في الحقيقة، يكون الاختزال كيميائياً بوجود زيادة مقبولة من اليوديد بفضل الذاتية الواضحة ليوديد النحاس (II). هكذا، في حالة استعمال الخلية النصفية



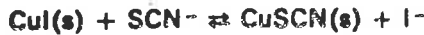
الاكثر ملاءمة، يصبح واضحاً بأن الاتزان



يصبح مقبولاً. هنا يتعمل ايون اليوديد ليس فقط كعامل مختزل لايون النحاس (II) وإنما ايضاً كمرسب للنحاس (I).

لقد تم وصف العديد من التجارب النظامية للحصول على ظروف مثالية لتحليل النحاس²¹. تبين هذه الدراسات بأنه يجب ان تكون المحلول على الاقل 4% بالنسبة الى يوديد البوتاسيوم. علاوة على ذلك يجب ان تكون pH المحلول اقل من 4 لانه في pH اعلى من ذلك يتكون فصيل النحاس (II) القاعدي الذي يسبب في بطء واقل اكتمالاً لتأكسد ايون اليوديد. بوجود ايون النحاس (I)، يجب تجنب تركيز ايون الهيدروجين اعلى من $M=0.3$ تقريباً لمنع التأكسد الجوي لايون اليوديد.

لقد وجد عملياً بأنه يتم الحصول على نتائج واطفة قليلاً من معايرة اليود مع ثيوكيميئات بوجود يوديد النحاس (I) بسبب امتزاز كمية قليلة لايون بها من اليود فيزيائياً على المادة الصلبة. يتحرر اليود الممتز فقط ببطء حتى بوجود ايون الثيوكيميئات ويتم الحصول على نقاط نهاية صريحة الزوال وقبل اوانها. يمكن التغلب على هذه المشكلة باضافة ايون الثيوسيانات الذي يكون ايضاً ملح النحاس (I) الشحيح الذويان. يتعمل قسم من يوديد النحاس (I) الى الثيوسيانات على سطح المادة الصلبة:



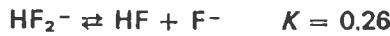
بمساهبة هذا التفاعل تمرر اليود الممتز وهذا يحلله متوفراً للمعايرة. على اية حال، يجب تجنب الاضافة المبكرة للثيوسيانات بسبب ميلها للايون الذي يختزل اليود ببطء.

تعتمد الطريقة الايودومترية ملائمة لتعليل النحاس في الحمات. اعتيادياً، يتم اذابة العينة في حمض النتريك المركز الساخن. يجب طرد اكاسيد النتروجين

²¹ E. W. Hammock and E. H. Swift, *Anal. Chem.*, **21**, 1878 (1949)

المتكونة في العملية لانها تحفز التأكسد الجوي لليوديد. تتطلب بعض العينات اضافة حامض الهيدروكلوريك لاتمام عملية الاذابة. الا انه يجب التخلص من الكلوريد بتبخيره مع حامض الكبريتيك لان ايون اليوديد لايمختزل النحاس (II) كمياً من معقدات، كلوريد.

من العناصر التي تشترك مع النحاس في الطبيعة، يتداخل فقط الحديد والزرنيخ والانتوموني مع طريقة العمل الايودومترية. من حسن الحظ، يمكن التخلص من المصاعب التي تسببها هذه العناصر بسهولة. يحول الحديد للحالة غير الفعالة بأضافة العوامل المعقدة مثل الفلوريد او البيروفسفات لتكون معقدات الحديد (III) الاكثر استقرارية من معقدات الحديد (II). يتغير جهد هذا النظام لدرجة عدم امكانية حدوث تأكسد اليوديد يمكن قياسه. يمنع تداخل الزرنيخ والانتوموني بتحويلهما للحالة +5 خلال اذابة العينة. اعتيادياً، يحول حامض النتريك الساخن المستعمل العنصران لحالة التأكسد المطلوبة. فضلاً عن ذلك يمكن اضافة كمية من ماء البروم في حالة الشك. بعدئذ يتم التخلص من فائض البروم بالغليان. كما بينا سابقاً بأن الزرنيخ في الحالة +5 لا يؤكسد ايون اليوديد شرط عدم كون المحلول قوي الحامضية. يتصرف الانتوموني بنفس الطريقة. هكذا، بالمحافظة على pH المحلول 3 او اكثر، يمكن تجنب تداخل هذين العنصرين. على اي حال، لقد سبق وان لاحظنا بأن تأكسد اليوديد بالنحاس يكون غير تاماً عندما تكون pH المحلول اعلى من 4. هكذا، اذا اردنا تعيين النحاس بوجود الزرنيخ او الانتوموني، يصبح من الضروري السيطرة على pH ما بين 3 و 4. يعتبر فلوريد الامونيوم الهيدروجيني NH_4HF_2 منظماً مناسباً لهذا الغرض. يتفكك ايون الملح كما يلي:



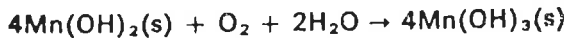
ينتج من التفكك الاول كمية متساوية من فلوريد الهيدروجين وايون الفلوريد الذي ينظم pH المحلول الى اكثر من 3 بقليل. فضلاً عن ذلك يعمل الملح كمصدر لايونات الفلوريد التي تعقد الحديد (III)، ان وجد. ان الطريقة الايودومترية لتعيين النحاس في الخام المذكورة في الفصل 31.

تطبق الطريقة الايودومترية ايضاً في تعين النحاس في البراس ، الخام المتكون اساساً من الخارصين والرصاص والقصدير . كما يحتمل وجود عناصر عديدة اخرى مثل الحديد والنيكل بكميات قليلة .

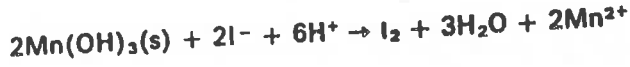
أن الطريقة المشروحة بالتفصيل في الفصل 31 بسيطة نسبياً وتطبق لتحليل البراس الحاوي على كمية من الحديد اقل من 2% . تتضمن الاذابة في حامض النتريك والتخلص من التترات بتبخيرها مع حامض الكبريتيك وتعديل pH بالتعادل مع الامونيا والتحميض بكمية مقيسة من حامض الفوسفوريك ، اخيراً تعين النحاس ايودومترياً .

من المفيد دراسة مصير المكونات الرئيسية خلال هذه المعاملة . يتأكسد القصدير الى الحالة +4 بحامض النتريك وترسب ببطء على شكل اوكسيد القصدير (IV) المائي القليل الذوبان $\text{SnO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. يميل هذا الراسب لتكوين محلول غروي يسمى احياناً بحامض الميتاقصديريك وله القابلية على امتزاز النحاس (II) وكاتيونات اخرى من المحلول . يتأكسد الرصاص والخارصين والنحاس الى الاملاح ثنائية التكافؤ الذائبة بحامض النتريك بينما يتحول الحديد الى الحالة ثلاثية التكافؤ . بالتبخير مع حامض الكبريتيك واعادة اذابة حامض الميتاقصديريك ، يحتمل ان يترسب قسم من الرصاص على شكل كبريتات بينما لايتأثر النحاس والخارصين والحديد . عند التخفيف بالماء يصبح ترسب الرصاص تاماً تقريباً على شكل كبريتات الرصاص بينما تبقى بقية العناصر في المحلول . ماعدا النحاس والحديد لا تختزل بقية العناصر باليوديد . يتم التخلص من تداخل الحديد بتكوين معقداته مع ايون الفوسفات .

تعين الاوكسجين . تعد طريقة ونلكر Winkler لتعين الاوكسجين المذاب في الماء الطبيعي مثلاً مهماً في التحليل الايودومتري . في طريقة العمل هذه ، يعامل النموذج اولاً مع زيادة من المنغنيز (II) ، ويؤيد الصوديوم وهيدروكسيد الصوديوم . يتفاعل بسرعة هيدروكسيد المنغنيز (II) المتكون مع الاوكسجين منتجاً هيدروكسيد المنغنيز (III) القهوائي اللون . اي ان



عند تحميضه، يؤكسد المنغنيز (III) اليودي الى اليود



ثم يعاير اليود المتحرر بالطريقة الاعتيادية.

المسائل

1* اكتب معادلات موزونة لوصف العمليات التالية:

- (أ) تأكسد المنغنيز (II) الى البرمنغنات بواسطة بيروكسي ثنائي كبريتات الامونيوم ammonium peroxodisulfate.
- (ب) تأكسد السيريوم (III) الى السيريوم (IV) بواسطة بزموتات الصوديوم.
- (ج) تأكسد اليورانيوم (IV) الى اليورانيوم (VI) بواسطة H_2O_2 .
- (د) تفاعل $\text{V}(\text{OH})_4^-$ في مختزل الفضة.
- (هـ) تأكسد SCN^- الى SO_4^{2-} بواسطة IO_3^- في HCl-F-1.
- (و) معايرة $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ مع محلول KBrO_3 القياسي، المؤشر على نقطة التكافؤ هو بواذر ظهور Br_2 .
- (ز) معايرة H_2O_2 مع KMnO_4 .
- (ح) تفاعل KI مع ClO_3^- في المحلول الحامضي.

2 — اكتب معادلات موزونة لوصف العمليات التالية:

- (أ) تأكسد المنغنيز (II) الى البرمنغنات بواسطة حامض بيرايودك.
- (ب) اختزال الحديد (III) الى الحديد (II) بواسطة ثاني اوكسيد الكبريت.
- (ج) تفاعل حامض مالمبيدك Molybdic acid في مختزل جونس.
- (د) تأكسد حامض النتروز بواسطة محلول برمنغنات البوتاسيوم.
- (هـ) تفاعل الانيلين مع مزيج من KBr و KBrO_3 في المحلول الحامضي.
- (و) تأكسد كبريتيد ثنائي مثيل $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ الى سلفواوكسيد $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$.

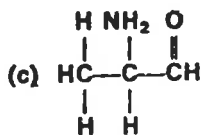
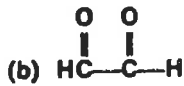
بواسطة محلول $KBrO_3$ المشبع. افرض ان المؤشر على نقطة التكافؤ هو
بواذر ظهور Br_2 .

(ز) تأكسد $HASO_3^{2-}$ الجوي الى $HASO_4^{2-}$.

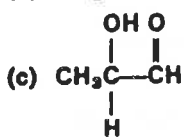
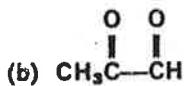
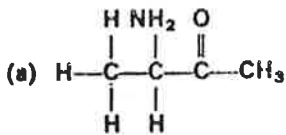
(ح) تفاعل KI مع HNO_2 في المحلول الحامضي.

* 3 — بين عدد مولات كل من المواد الناتجة من تأكسد مول واحد من المركبات
التالية بواسطة حامض البيرايوديك بدرجة حرارة الغرفة:

(a) $CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH$



4 — بين عدد مولات كل من المواد الناتجة من تأكسد مول واحد من المركبات
التالية بواسطة حامض البيرايوديك بدرجة حرارة الغرفة:



* 5 — صف تحضير 2,50 لتر من $K_2Cr_2O_7-N-0,100$ من الملح النقي.

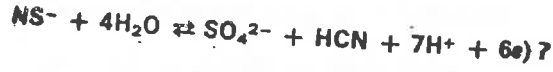
6 — صف تحضير 500 مل من $KIO_3-N-0,200$ لاستعماله في معايرة العامل
المختزل في F-1 محلول HCl .

* 7 — صف تحضير 750 مل من $KBrO_3-N-0,150$ لاستعماله كمصدر
للبروم.

8 — صف تحضير 2,00 لتر من $I_3-N-0,170$ من I_2 النقي و KI .

9 * — ماهو معاير Fe_2O_3 في المحلول المذكور في المسألة 5 ؟

10 — ماهو معاير KCNS في المحلول المذكور في المسألة 6 (التفاعل :



11 * — ماهو معاير الفيتول في المحلول المذكور في المسألة 7 ؟

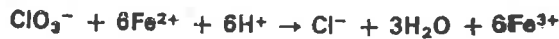
12 — ماهو معاير Sb_2O_3 في المحلول المذكور في المسألة 8 ؟

13 * — لمعايرة محلول $Na_2S_2O_3$ اذيب 0,151 غم $K_2Cr_2O_7$ في HCl المخفف .
اضيف فائض من KI ومن ثم تمت معايرة I_2 المتحرر مع 46,1 مل من
الكاشف . احسب عيارية $Na_2S_2O_3$.

14 — لمعايرة محلول $Na_2S_2O_3$ ، اذيب 0,101 غم $KBrO_3$ في HCl المخفف .
اضيف فائض من KI ومن ثم تمت معايرة I_2 المتحرر مع 39,7 مل من
الكاشف . احسب عيارته $Na_2S_2O_3$.

15 * — يحدث اوكسيد الزرنيخ (III) في الطبيعة على شكل كلوديتيت معدني
mineral cludetit . وجد بأن 0,210 غم من الكلوديتيت غير النقي
تحتاج الى 29,3 مل N-0,0520 محلول اليود . احسب نسبة As_2O_3
المثوية في النموذج .

16 — تم تعيين كلوات البوتاسيوم الموجودة في 0,134 غم من مادة شديدة
الانفجار بتفاعلها مع 50,0 مل Fe-N-0,0960 :



بعد اكتمال التفاعل وجد من المعايرة الراجعة بأن فائض الحديد (II) يحتاج
الى 13,3 مل $Ce^{4+}N-0,0836$. احسب نسبة $KClO_3$ في النموذج .

17 * — احتاج الانتموني (III) الموجود في عينة من الستنت وزنها 1,080 غم الى
41,6 مل من $I_2-N-0,0653$ ، عبر عن نتائج التحليل بدلالة :

(أ) نسبة الالتموني المثوية .

(ب) نسبة Sb_2S_3 المثوية .

18 — اذيت عينة من اللايمستون Limestone في حامض HCl المخفف . ثم تمت اضافة اوكرالات الامونيوم وبعدهم تم تعديل pH المحلول الناتج بحيث يستمع بترسيب اوكرالات الكالسيوم كميأ . ثم تم عزل وترشيح الصلب وغسله الى ان اصبح خال من اوكرالات الكالسيوم . بعدئذ ، اذيب في حامض الكبريتيك . وجد بالمعايرة بأن حامض الاوكراليك المتحرر يحتاج الى 26,7 مل $KMnO_4-N-0,120$. احسب نسبة اوكسيد الكالسيوم المثوية في العينة .

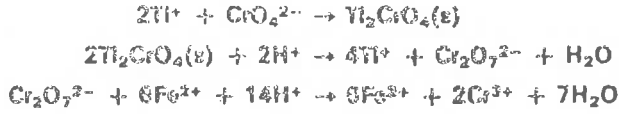
19 * — تمت تجزئة عينة من محلول قاتل النمل وزنها 8,13 غم بغسلها مع H_2SO_4 و HNO_3 . تم اختزال الزرنيخ في الراسب المتبقي الى الحالة ثلاثية التكافؤ مع الهيدرازين . بعد التخلص من فائض العامل المختزل ، احتاج As(III) الى 23,7 مل من $I_2-N-0,0485$ في الوسط الضعيف القاعدية . عبر عن نتائج التحليل بدلالة نسبة As_2O_3 المثوية في العينة الاصلية .

20 — اذيت عينة وزنها 4,97 غم تحوي تيلوريت المعدني وعملت مع 50,0 مل $N-0,0943$ ثنائي كرومات . التفاعل :



بعد اكتمال التفاعل ، وجد بالمعايرة الراجعة بأن فائض ثنائي كرومات يحتاج الى 10,9 مل من $Fe^{2+}-N-0,113$. احسب نسبة TeO_2 المثوية في العينة .

21 * — تمت معاملة 25,0 مل نموذج يحوي ايون الثاليوم (I) مع كرومات البوتاسيوم . رشح Tl_2CrO_4 وغسل الى ان اصبح خال من العامل المرسب . اعيد اذابته في حامض الكبريتيك المخفف . ثم تمت معايرة ايون ثنائي الكرومات الناتج مع 40,6 مل $N-0,100$ محلول كبريتات الامونيوم الحديد (II) . احسب وزن الثاليوم في النموذج ؟



22 - اذيب نموذج من ملح الالمنيوم غير النقي وزنه 0,305 غم في حامض مخفف وعامل مع فائض من اوكرالات الالمنيوم وجعل ببطء قاعدياً بأضافة الامونيا المائية. رشع راسب اوكرالات الالمنيوم وغسل واعيدت اذابته في حامض مخفف. وجد بالمعايرة بأنه يحتاج الى 36,0 مل KMnO_4 -N-0,121. احسب نسبة الالمنيوم المتوفرة في النموذج.

23 - تم اكسدة الكروم الموجود في عينة من الكروميت $(\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3)$ chromite الى الحالة Cr^{6+} بصهرها مع بيروكسيد الصوديوم. تم معاملة الكتلة المنصهرة مع الماء وغذيت بالتخلص من فائض البيروكسيد بعد التعميض وعامل النموذج مع 50,0 مل Fe^{2+} -N-0,160. وجد بالمعايرة الراجعة بأنه يحتاج 2,97 مل $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -N-0,0500 لأكسدة فائض الحديد (II).

(أ) احسب نسبة الكروميت المتوفرة في العينة.

(ب) احسب نسبة الكروم المتوفرة في العينة.

24 - اختزلت عينة من البيرولوست pyrolusite (MnO_2) وزنها 0,240 غم الى Mn^{2+} مع 25,0 مل N-0,100 زرنبيخيت الصوديوم. ثم تمت معايرة فائض الزرنبيخيت مع 3,12 مل N-0,107 محلول البرمنغنات بوجود كمية من محفز اليودات. احسب نسبة البيرولوست المتوفرة في العينة الاصلية.

25 - يوجد ايون الفلوريد، يمكن معايرة Mn^{2+} مع MnO_4^- ، يحول كلاهما الى معقد Mn(III) . اذيب نموذج وزنه 0,545 غم يحوي Mn_3O_4 وحول جمع المنفرد الى Mn^{2+} . بوجود ايون الفلوريد، وجد بالمعايرة بأنه يستهلك 31,1 مل KMnO_4 الذي وجد بأنه N-0,117 مقابل الاوكرالات.

(أ) اكتب معادلة موازنة للتفاعل على فرض ان المعقد هو MnF_4^- .

(ب) احسب عيارية KMnO_4 في هذه المعايرة؟

(ج) احسب نسبة Mn_2O_3 في النموذج ؟

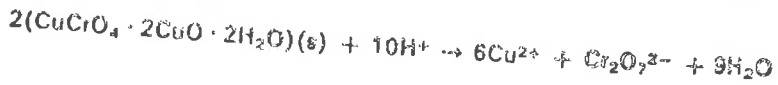
26 - أسر 50,0 مل نموذج يحوي اليورانيوم (VI) .خلال مختزل جونس لاختزال U الى الحالة +3 . تحول الهواء U(III) الى U(IV) . بعد ذلك تمت معايرة الاخير مع 29,3 مل من $K_2Cr_2O_7-N-0,0773$. احسب وزن اليورانيوم في لتر من محلول النموذج ؟

27 - اذيت عينة من الفولاذ في HCl (هذه المعاملة تحول Cr الموجود الى Cr^{3+}) ثم خفضت الى 500 مل في القنينة الحجمية . اسر 50,0 مل نموذج خلال مختزل الفضة (الجدول 1-16) . بعد ذلك تمت المعايرة مع 29,6 مل $N-0,0960$ برمنجنات البوتاسيوم . اسر 50,0 مل نموذج اسر خلال مختزل جونس (الجدول 1-16) وجمع فوق 50,0 مل من $Fe^{3+}-F-0,100$. وجد بالمعايرة بأن المحلول الناتج يحتاج الى 14,7 مل من محلول البرمنجنات القياسي . احسب النسبة المئوية لكل من الحديد والكروم في السبيكة .

28 - اذيت عينة وزنها 2,55 غم تحوي الحديد والغانديوم تحت ظروف بحيث تحول العناصر الى $Fe(III)$ و $V(V)$. خفض المحلول الى 500 مل . اسر 50,0 مل نموذج خلال مختزل فالدين وعمود مع 17,7 مل $Ce^{4+}-N-0,100$. اسر 50,0 مل نموذج اسر خلال مختزل جونس فأحتاج الى 44,6 مل من Ce^{4+} للوصول الى نقطة النهاية . احسب النسبة المئوية لكل من Fe_2O_3 و V_2O_5 في العينة . راجع الجدول 1-16 لتفاعلات المختزلين .

29 - اذيت عينة وزنها 0,649 غم من كبريتات الفلزات القلوية وخفضت بالضبط الى 100 مل . تم ترسيب الصوديوم الموجود في 25,0 مل نموذج على شكل $Na Zn(UO_2)_3(OAc)_9 \cdot 6H_2O$. بعد الترشيح والغسل ، اذيب الراسب في الحامض فأختزل اليورانيوم الى U^{3+} بمختزل جونس . بعد تعريضه للهواء تحول U^{3+} الى U^{4+} . ثم تمت المعايرة مع 33,3 مل $Ce^{4+}-N-0,108$. احسب نسبة Na_2SO_4 المئوية في العينة .

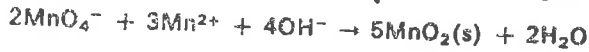
30 - - - - - تحولت عينة وزنها 10,9 غم من قاذل الحشرات الى رقاد رطب بواسطة مزج
 حمض الكبريتيك - - - - - التبريد لتعظيم المكونات العضوية. ثم تم ترسيب
 النحاس على شكل الكرومات القاعدية $CuCrO_4 \cdot 2CuO \cdot 2H_2O$
 بفائض من كرومات البوتاسيوم. رشحت المادة الصلبة وغسلت الى ان
 اصبحت خالية من الكاشف. بعد ذلك اذيت في الحامض:



وجد بالمعايرة بأن ثنائي الكرومات المتحرر يحتاج الى 31,4 مل
 Fe^{2+} -N-0,116. عبر عن نتائج التحليل هذه بدلالة النسبة المئوية
 لايات النحاس $[Cu(C_{18}H_{33}O_2)_2](II)$ (وزن الصيغة الغرامية =
 626) الموجودة في العينة.

31 * - - - - - تم ترسيب ايون الباريوم الموجود في عينة وزنها 1,50 غم بـ 50,0 مل
 $N-0,0500$ محلول يودات البوتاسيوم. رشح $Ba(IO_3)_2$. بعدئذ تمت
 معاملة الراشح والفضيل مع زيادة من يوديد البوتاسيوم. فأحتاج اليود
 المتحرر الى 10,7 مل $Na_2S_2O_3$ -N-0,0396. عبر عن نتائج هذا التحليل
 بدلالة نسبة اوكسيد الباريوم المتوي.

32 - - - - - وجد بأن محلول برمنغنات البوتاسيوم هو $N-0,0913$ من معايرته مقابل
 اوكرالات الصوديوم في المحلول الحامضي. ثم امتعمل العامل المؤكسد لتعيين
 المتغيز بطريقة فوهارد:



احسب نسبة المتغيز المتوية في العينة المعدنية اذا احتاج 0,467 غم نموذج
 الى 36,2 مل من محلول البرمنغنات.

33 * - - - - - تم تعيين تركيز كل من SO_2 و H_2S في الغاز بأمراره خلال ثلاثة محاليل
 ممتصة على التوالي. يحتوي المحلول الاول على محلول Cd^{2+} في الامونيا ليمتص
 الكبريتيد على شكل Cds . يحتوي المحلول الثاني على 10,0 مل

I₂-N-0,0396 لا أكسدة SO₂ الى SO₄²⁻. يحوي المحلول الثالث 3,00 لتر من N-0,0345 محلول ثيوكبريتات، لاستبقاء I₂ المتأخر من المحلول الثاني. امزج 25,0 لتر نموذج من الغاز خلال هذا الجهاز. بعد ذلك امزجته كمية من N₂ التقوي لتلوث الكميات الاخرى من SO₂ من المحلول الاول والثاني.

جعل المحلول الاول عامضياً ثم اضيف اليه 20,0 مل من I₂-N-0,0395. وجد بالمعايرة الراجعة بأن فائض I₂ يحتاج الى 7,45 مل من محلول الثيوكبريتات.

مزج المحلولان الثاني والثالث ووجد بأن اليود المتبقي يحتاج الى 2,44 مل من محلول الثيوكبريتات.

احسب تركيز كل من SO₂ و H₂S بوحدة ملغم / لتر من النموذج.

34 — خفف 25,0 مل من المسحوق القاصر المنزلي الى 250 مل في القنينة الحجمية. احسب نسبة NaClO المتوية الوزنية — الحجمية في النموذج اذا علمت بأنه احتاج الى 36,3 مل من Na₂S₂O₃-N-0,0951 لمعايرة اليود المتحرر من اضافة زيادة من KI الى 50,0 مل نموذج من المحلول الخفيف.

35 * — الطريقة الحساسة لتحديد I⁻ بوجود Cl⁻ و Br⁻ هي بتحويل I⁻ الى IO₃⁻ مع Br₂. ثم يتم التخلص من Br₂ بالقلل او بالاختزال مع ايون الفورمات. بعدئذ يتم تعيين اليودات بأضافة زيادة من اليوديد ومعايرة اليود المتحرر. اذيت عينة وزنها 1,20 غم من مزيج الهاليدات وعُففت الى 300 مل. احتاج 50,0 مل نموذج الى 20,6 مل N-0,0555 ثيوكبريتات بحسب طريقة العمل السابقة. احسب نسبة KI المتوية في العينة.

36 — حلل محلول يحوي NaIO₃ و NaIO₄ باضافة البوراكس الى 25,0 مل نموذج لجعل المحلول محلولاً منظماً ومن ثم اضافة زيادة من اليوديد. في هذا الوسط القليل القاعدية يختزل IO₄⁻ الى IO₃⁻ ويحرر كمية مكافئة من اليود التي تحتاج الى 15,5 مل N-0,0802 ثيوكبريتات. جعل 10,0 مل

من هذا النموذج قومي الحامضية بأضافة HCl بعد اضافة زيادة من KI ،
 فوجد بأنه يحتاج الى 36,7 مل من محلول الثيوكبريتات لمعايرة اليود المتحرر
 من كلا IO_3^- و IO_4^- (الهدفية) . احسب عدد ملغرامات
 $NaIO_3$ و $NaIO_4$ في مليمتر من النموذج .

37 - تستخدم طريقة ونكلر للاوكسجين المذاب في الماء على تأكسد $Mn(OH)_2$
 السريع الى $Mn(OH)_3$ الصلب في الوسط القاعدي . عند تحميضه يحرر
 $Mn(III)$ بسهولة اليود من اليوديد .

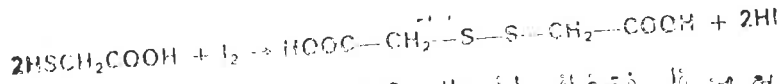
عومل 250 مل نموذج من الماء في وعاء مغلق مع 1,00 مل من
 المحلول المركز من NaI و NaOH و 1,00 مل من محلول المنغنيز (II) . أن
 الوقت اللازم لاكتمال تأكسد $Mn(OH)_2$ هو دقيقة واحدة تقريباً . اذيب
 الراسب بأضافة 2,00 مل حامض H_2SO_4 المركز فتحترت كمية مكافئة
 الى $Mn(OH)_2$ من اليود (لذلك الى O_2 المذاب) . ثم تمت معايرة 25,0
 مل نموذج (من 254 مل) مع 12,7 مل $N-0,00962$ ثيوكبريتات .
 احسب عدد مليمغرامات O_2 في مليمتر من النموذج (افرض بأن الكواشف
 المركزة هي خالية من O_2 ويجب الانتباه الى تخفيفات النموذج) .

38 - يتم الحصول على تركيز CO الموجود في 3,21 لتر نموذج من الهواء بأمراره
 فوق حمامي اوكسيد اليود المسخن للدرجة حرارة 150° مئوية :



جمع اليود المتقطر في درجة الحرارة هذه فوق محلول ايون اليوديد . ثم تمت
 معايرة ثلاثي ايوديد الناتج مع 7,76 مل $N-0,00221$ ثيوكبريتات .
 احسب اجزاء CO في المليون في الغاز على فرض ان كثافة الهواء هي
 $1,20 \times 10^{-3}$ غم / مل .

39 - يحتاج 3,06 غم نموذج من مستحضرات تضعيف الشعر الى 24,7 مل
 $I_2-N-0,1028$. احسب نسبة حامض ثيوكلابكول (وزن الصيغة الغرامية
 92,1) في النموذج . التفاعل



40 -- مبرع من نظام التورغرافي طولها 2,0 سم. على من ساطقه في محلول $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ لاذابة المائدات النشطة. بعد رفع وغسل القلم، عمل المحلول مع فائض من Br_2 لاكسدة اليوديد الموجود الى IO_3^- وتمطيم فائض ايون الثيوكبريتات. ثم غلي المحلول للتخلص من البروم ثم اضيفت زيادة من اليوديد. بعدئذ تمت معايرة اليود المتحرر مع 13,7 مل N-0,0352 محلول الثيوكبريتات.

(أ) اكتب معادلات موزونة لتفاعلات هذه الطريقة.

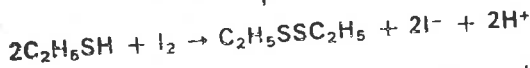
(ب) احسب عدد ماينرامات AgI في سم² من القلم.

41 -- في الوسط ضعيف الحامضية، يتأكسد ايون الثيوسيانات كيمياً الى الكبريتات وسيانيد الهيدروجين باليود (راجع المسألة 10 للتفاعل النصفى). اذيب نموذج وزنه 0,517 غم بحوي $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ في محلول البيكاربونات. ثم اضيف 50,0 مل N-0,107 يود. ثم سمح للمزيج بالركود لمدة 5 دقائق. بعدئذ حمض المحلول وقت معايرة فائض I_2 مع N-0,0965 ثيوكبريتات.

(أ) اكتب معادلة موزونة لتأكسد SCN^- بواسطة I_2 .

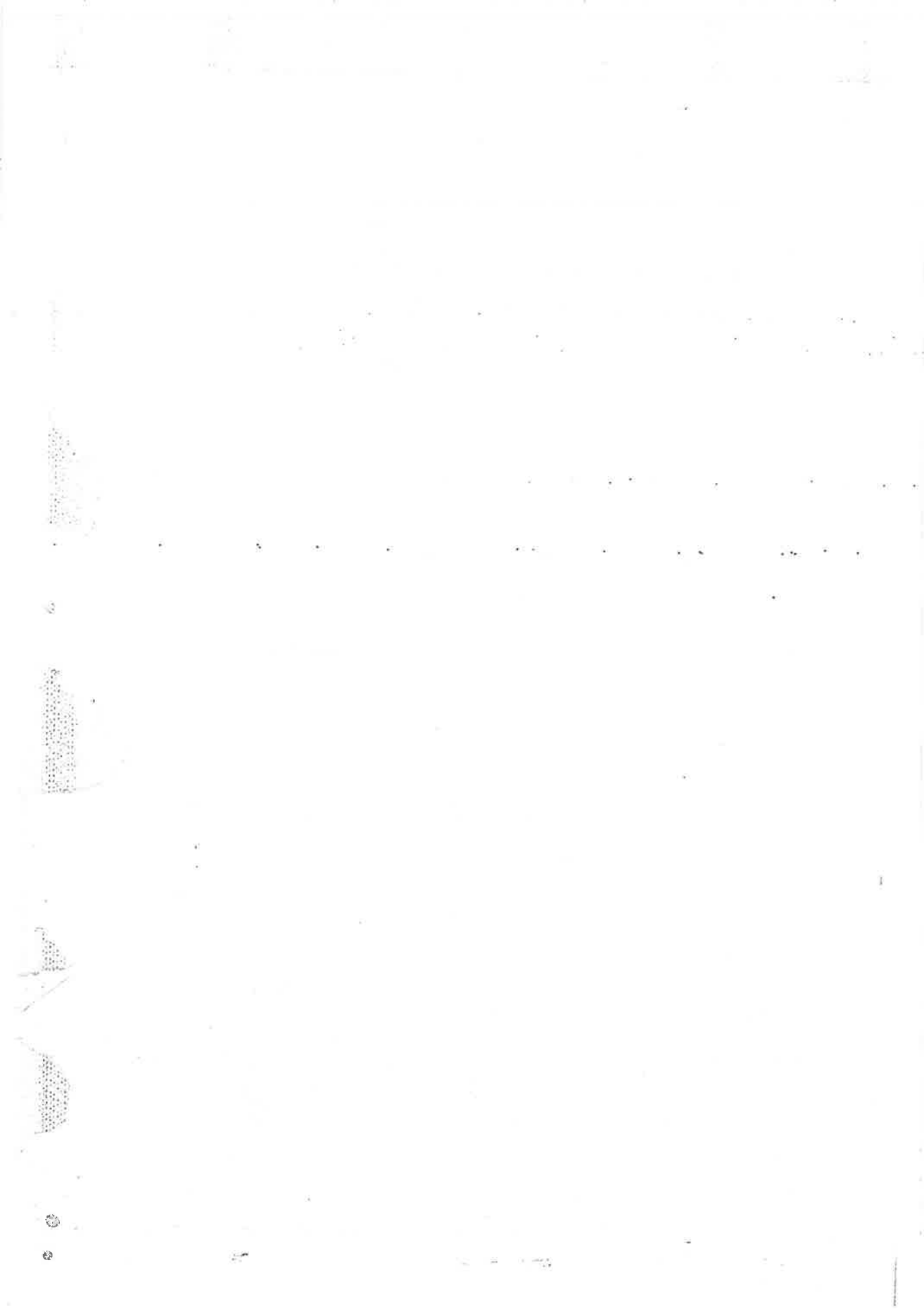
(ب) احسب نسبة $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ المائية في النموذج.

42 -- تم تعيين تركيز اثيل ميركابتين ethyl mercaptan في المزيج برج 1,65 غم عينة مع 50,0 مل N-0,119 يود في وعاء محكم الاغلاق:



بعدئذ تمت المعايرة الراجعة لفائض اليود مع 16,7 مل N-0,132 ثيوكبريتات. احسب نسبة اثيل ميركابتين المائية.

43 -- اذيت عينة وزنها 0,646 تحوي $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ثم اضيفت زيادة من محلول K_2CrO_4 . بعد فترة مناسبة، تم ترشيح BaCrO_4 وغسله واذابته في HCl لتحويل CrO_4^{2-} الى $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. اضيفت زيادة من KI وقتت معايرة اليود المتحرر مع 48,7 مل N-0,137 ثيوكبريتات. احسب نسبة $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ المائية.



اجوبة المسائل

الفصل 2

1. (a) 0.119 fw or 119 mfw,
(b) 2.40×10^{-6} fw or 2.40×10^{-3} mfw,
(c) 0.277 fw or 277 mfw,
(d) 2.00×10^{-5} fw or 2.00×10^{-2} mfw,
(e) 2.23×10^{-5} fw or 2.23×10^{-2} mfw.
3. (a) 88.0 g, (b) 0.144 g, (c) 1600 g,
(d) 0.258 g, (e) 1480 g.
5. (a) 0.0127 F, (b) 0.0254 M,
(c) 0.121%, (d) 0.120%,
(e) 0.318 mmole.

Species	F	Species	F
Cl	5.49×10^{-1}	Ce	1.02×10^{-2}
Na	4.72×10^{-1}	K	9.95×10^{-3}
Mg	5.35×10^{-2}	Br	8.34×10^{-4}
S	2.82×10^{-2}	C	2.39×10^{-3}
		Sr	1.52×10^{-4}

9. 3.04 F
11. 2.50×10^{-4} F
13. (a) Dissolve 20 g glucose in H₂O, and dilute to 200 ml.

(b) Dissolve 20 g glucose in 180 g H₂O.
(c) Dissolve 20 ml of ethanol in H₂O, and dilute to 200 ml.
15. (a) Dissolve 51.2 g BaCl₂ · 2H₂O in H₂O, and dilute to 525 ml.
(b) Dissolve 40.0 g K₂SO₄ in H₂O, and dilute to 2.30 liters.

- (c) Dilute 22.7 ml of the AgNO₃ to 100 ml.
(d) Dilute 26.1 ml of the KMnO₄ to 500 ml.
(e) Dilute 960 ml of the K₂SO₄ to 3.0 liters.
17. (a) Dissolve 37.9 g K₂Cr₂O₇ in H₂O, and dilute to 750 ml.
(b) Dissolve 710 g of Na₂SO₄ in H₂O, and dilute to 50.0 liters.
(c) Dissolve 1.75 g NaCl in H₂O, and dilute to 2.00 liters.
(d) Dilute 835 ml of the Na₂SO₄ to 20.0 liters.
(e) Dissolve 21.3 g Na₂SO₄ in H₂O, and dilute to 2.00 liters.
19. (a) 490 g HNO₃/500 ml,
(b) dilute about 10.3 ml concentrated HNO₃ to about 800 ml.
21. Dilute about 164 ml of concentrated H₃PO₄ 400 ml.
23. (a) 4.25 g KIO₃, (b) 1284 g KIO₃,
(c) 1.09 g La(NO₃)₃, (d) 3.10 g La(IO₃)₃,
(e) 0.159 g La(IO₃)₃.
25. (a) 2.02 g KOH, (b) 66.7 ml KOH,
(c) 351 ml HCl, (d) 134 ml AgNO₃,
(e) 553 ml Ba(OH)₂.
27. 78.1 g BaCl₂ · 2H₂O
29. (a) 0.953 g CaCO₃, (b) 6.88 g loss.

يستعاض عن a, b, ... ب, ا ...

Species
about
concentrated
dilute
dissolve

فصائل
حوالي
مركز
مخفف
اذب

Chapter 3

- (a) $K_{sp} = [Ti^+][Cl^-]$
 (c) $K_{sp} = [Ag^+][SO_4^{2-}]$
 (e) $K_{sp} = [Pb^{2+}][OH^-]^2$
 (g) $K_{sp} = [Mg^{2+}][NH_4^+][PO_4^{3-}]$
- (a) $s = (K_{sp})^{1/2}$, (c) $s = (K_{sp}/4)^{1/3}$
 (e) $s = (K_{sp}/27)^{1/4}$, (g) $s = (K_{sp})^{1/3}$
- (a) $C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5NH_3^+ + OH^-$
 $K_b = 4.28 \times 10^{-4}$
 $= [C_2H_5NH_3^+][OH^-]/[C_2H_5NH_2]$
 (c) $C_5H_5NH^+ + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5N + H_3O^+$
 $K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.7 \times 10^{-9}} = 5.9 \times 10^{-6}$
 $= [C_5H_5N][H_3O^+]/[C_5H_5NH^+]$
 (e) $AgCl(s) + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$
 $K_2 = [AgCl_2^-]/[Cl^-] = 2.0 \times 10^{-6}$
 (g) $Cd^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_2^{2+}$
 $\beta_2 = K_1 K_2 = \frac{[Cd(NH_3)_2^{2+}]}{[Cd^{2+}][NH_3]^2}$
 $= 3.2 \times 10^2 \times 9.1 \times 10^1$
 $= 2.9 \times 10^4$
 (i) $H_3AsO_4 + 3H_2O \rightleftharpoons AsO_4^{3-} + 3H_3O^+$
 $K_1 K_2 K_3 = [H_3O^+]^3 [AsO_4^{3-}] / [H_3AsO_4]$
 $= 6.0 \times 10^{-3} \times 1.05 \times 10^{-7}$
 $\times 3.0 \times 10^{-12}$
 $= 1.9 \times 10^{-21}$
- (a) 4.0×10^{-16} , (c) 2.0×10^{-2}
 (e) 7.1×10^{-9} , (g) 3.5×10^{-10}
- (a) 5.5×10^{-8} , (c) 3.4×10^{-7}
- (a) 0.056 g/100 ml,
 (b) 8.2×10^{-4} g/100 ml,
 (c) 0.0137 g/100 ml
- (a) $2.2 \times 10^{-7} M$, (b) 0.98 M
- (a) $3.3 \times 10^{-4} M$
- (a) 0.025 M, (b) $1.9 \times 10^{-3} F$,
 (c) $7.6 \times 10^{-7} M$, (d) 0.0187
- (a) $[H_3O^+] = 2.4 \times 10^{-8}$
 $[OH^-] = 4.1 \times 10^{-10}$
 (c) $[H_3O^+] = 1.04 \times 10^{-12}$
 $[OH^-] = 9.6 \times 10^{-3}$

median

pooled

rel. dev.

rel. error

respectively

abs. dev. from mean

abs. error

level

loss

- (e) $[H_3O^+] = 5.0 \times 10^{-11}$
 $[OH^-] = 2.0 \times 10^{-4}$
- (e) $1.10 \times 10^{-2} M$, (b) $1.17 \times 10^{-6} M$,
 (e) $1.47 \times 10^{-6} M$
- (a) $2.39 \times 10^{-6} M$

	[SCN ⁻]	[Hg ²⁺]
(a)	2.4×10^{-8}	0.0060
(b)	1.0×10^{-8}	5.2×10^{-7}
(c)	0.010	5.6×10^{-16}

- (a) $8 \times 10^{-7} M$, (b) $8 \times 10^{-6} M$,
 (c) $8 \times 10^{-5} M$

Chapter 4

- (a) $\bar{x} = 396$ mg, (b) median = 397 mg,
 (c) $w = 9$ mg,
 (d) abs dev from mean = 2.7 mg, rel dev = 7 ppt,
 (a) abs error = -2 mg, rel error = -5 ppt,
 (f) abs error = -4 mg, rel error = -9 ppt

	Student A	Student B
(a) abs dev from mean	0.01% H ₂ O	0.03% H ₂ O
rel dev from mean	9 ppt	3 ppt
(b) abs error	-0.03% H ₂ O	-0.15% H ₂ O
rel error	-25 ppt	-17 ppt

- (a) -200 ppt, (b) -40 ppt,
 (c) -20 ppt, (d) -4 ppt,
 (e) -2 ppt
- (a) $\bar{x} = 3$ mg Co, $s_x = 9$ ppt,
 (b) $\bar{x} = 4$ mg Co, $s_x = 9$ ppt.

معدل
 تجميع
 الانحراف النسبي
 الخطأ النسبي
 على التوالي
 الانحراف المطلق من المعدل
 الخطأ المطلق
 مستوى
 فقدان

	Student A	Student B
(a) s	0.015% H ₂ O	0.036% H ₂ O
s_r	12 ppt	4.2 ppt
(b) s	0.018% H ₂ O	0.041% H ₂ O
s_r	14 ppt	4.8 ppt

11. $s = 0.29\%$
 13. $s = 2.6$ ppb

	80% C.I.	95% C.I.
(a)	18.5 ± 3.1	18.5 ± 4.7
(b)	18.5 ± 2.2	18.5 ± 3.3
(c)	18.5 ± 1.5	18.5 ± 2.4

17. For 95% level, $N = 6$; for 99% level, $N = 10$.
 19. (a) $s = 0.25$, 90% C.I. = 7.24 ± 0.62 .
 (b) 90% C.I. = 7.24 ± 0.26 .
 21. $s = 0.031$, 95% C.I. = 0.72 ± 0.077 .
 23. (a) $s = 0.061$, 95% C.I. = 3.22 ± 0.15 .
 (b) 95% C.I. = 3.22 ± 0.06 .
 24. (a) $s = 0.13, 0.18, 0.21, 0.15$, and 0.11 , respectively.
 (b) pooled $s = 0.15$ meq K⁺/ml.
 (c) yes.
 (d) 6.26 ± 0.12 and 6.26 ± 0.10 .
 (e) 5.0 ± 1.6 and 5.02 ± 0.21 .

26. (a) 4, (c) 3.
 27. 90% limit = ± 0.25 , 95% limit = ± 0.29 .
 28. (a) 3

	$\bar{x} - \mu$	ts/\sqrt{N}	Error
(a)	-0.01% V	0.004%	yes
(b)	-0.03% Ni	0.017%	yes
(c)	-0.08% Cu	0.021%	yes

- identity
 limit
 retain
 reject
 sample
 Significant
 suggested
 demonstrated
 determinate error
 difference
 doubt
 indicated

32. (a) $\bar{x} - \mu = 0.11\%$ CaO, $z\sigma/\sqrt{N} = 0.082$, determinate error suggested.
 (b) $\bar{x} - \mu = 0.11\%$ CaO, $ts/\sqrt{N} = 0.14\%$, determinate error not demonstrated.
 34. (a) $\bar{x} - \mu = 0.06\%$ Cu, $z\sigma/\sqrt{N} = 0.038\%$, difference suggested.
 (b) $\bar{x} - \mu = -0.6$ ppm, $ts/\sqrt{N} = 0.087$ ppm, difference not demonstrated.
 36. (a) Significant difference not demonstrated.
 (b) significant difference indicated.
 (c) significant difference indicated.
 38. Significant difference in results for La and Th. Therefore, there is reasonable doubt as to the identity of the two samples.
 40. (a) 3, (b) 4, (c) 4, (d) 7, (e) 4, (f) 5.

	s_r	y
(a)	0.03	$0.57(\pm 0.03)$
(b)	0.09	$21.26(\pm 0.09)$
(c)	0.1×10^{-16}	$6.9(\pm 0.1) \times 10^{-16}$
(d)	0.01×10^5	$1.84(\pm 0.01) \times 10^5$
(e)	0.5	$6.0(\pm 0.5)$
(f)	0.1×10^{-3}	$8.1(\pm 0.1) \times 10^{-3}$
(g)	55	$8.8(\pm 0.6) \times 10^2$
(h)	0.06×10^{-6}	$4.69(\pm 0.06) \times 10^{-6}$

	s_r	y
(a)	0.008	$0.238(\pm 0.008)$
(b)	0.04	$-1.36(\pm 0.04)$
(c)	0.001	$23.800(\pm 0.001)$
(d)	0.4×10^{-4}	$3.4(\pm 0.4) \times 10^{-4}$
(e)	6×10^5	$5(\pm 6) \times 10^5$
(f)	1	10 ± 1

- شخصية
 حمد
 يفظ
 يرفض
 عينة / نموذج
 معنوي
 مقترح
 موضح
 الخطأ المقدر
 فرق
 شك
 مبين

46. (a) Retain, (b) reject.

Chapter 5

- (a) $\text{PbI}_2(1.2 \times 10^{-3} F) > \text{TlI}(2.6 \times 10^{-4} F)$
 $> \text{BiI}_3(1.3 \times 10^{-5} F)$
 $> \text{AgI}(9.1 \times 10^{-9} F)$
- (b) $\text{PbI}_2(7.1 \times 10^{-7} F)$
 $> \text{TlI}(6.5 \times 10^{-7} F)$
 $> \text{AgI}(8.3 \times 10^{-16} F)$
 $> \text{BiI}_3(8.1 \times 10^{-16} F)$
- (c) $\text{PbI}_2(1.3 \times 10^{-4} F)$
 $> \text{BiI}_3(6.7 \times 10^{-7} F)$
 $> \text{TlI}(6.5 \times 10^{-7} F)$
 $> \text{AgI}(8.3 \times 10^{-16} F)$
- (a) $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, (b) $3.3 \times 10^{-8} M$,
 (c) yes, 8.0×10^{-7} to $3.3 \times 10^{-8} M$.
- (b) Feasible, 1.1×10^{-6} to $1.2 \times 10^{-5} M$,
 (d) not feasible,
 (f) feasible, 1.3×10^{-9} to $3.4 \times 10^{-11} F$.
- (a) Feasible, 3.4×10^{-4} to $0.18 M$,
 (c) feasible, 4.8×10^{-9} to 1.6×10^{-10} ,
 (e) not feasible.
- (a) 2.8×10^{-10} , (b) 5.1×10^{-19} ,
 (c) 6.4×10^{-10} , (d) 1.6×10^{-31} .
- (a) 1.4×10^{-8} and $1.0 \times 10^{-6} F$,
 (b) 2.0×10^{-3} and $1.2 \times 10^{-3} F$,
 (c) 2.8×10^{-8} and 3.9×10^{-9} ,
 (d) 1.4×10^{-5} and $2.0 \times 10^{-6} F$.
- (a) $1.1 \times 10^{-5} F$, (b) $3.5 \times 10^{-5} F$.
- (a) $2.1 \times 10^{-4} F$, (b) $2.9 \times 10^{-4} F$,
 (c) $1.2 \times 10^{-3} F$.
- (a) $7.8 \times 10^{-4} F$
- (a) $2 \times 10^{-18} F$ and $3.7 \times 10^{-14} F$,
 (c) $5 \times 10^{-7} F$ and $1.4 \times 10^{-4} F$.
- $7.1 \times 10^{-5} F$ and $1.3 \times 10^{-4} F$
- (a) $4 \times 10^{-17} F$, (c) $4.0 \times 10^{-6} F$.
- (a) $1.2 \times 10^{-4} F$, (b) $1.5 \times 10^{-5} F$,
 (c) $1.1 \times 10^{-6} F$, (d) $3.7 \times 10^{-7} F$.
- 14.1 ml
- $3.1 \times 10^{-3} F$

Chapter 6

- (a) $\frac{\text{gfw Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}{4 \times \text{gfw KBF}_4}$, (b) $\frac{2 \text{ gfw Nb}}{\text{gfw Nb}_2\text{O}_5}$,
 (c) $\frac{\text{gfw Nb}_2\text{O}_3}{\text{gfw Nb}_2\text{O}_5}$.

feasible

dry basis

largest

received

smallest

$$(d) \frac{\text{gfw SiF}_4}{\text{gfw SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3}$$

$$(e) \frac{12 \text{ gfw Mo}}{\text{gfw SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3}$$

$$(f) \frac{2 \text{ gfw P}}{\text{gfw Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7}$$

$$3. \text{ If } Y = \frac{\text{gfw Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}{2Y}$$

$$(a) \frac{3 \text{ gfw Fe}_2\text{O}_3}{Y}$$

$$(b) \frac{Y}{3 \text{ gfw SiO}_2}$$

$$(c) \frac{\text{gfw Al}_2\text{O}_3}{Y}$$

$$(d) \frac{2 \text{ gfw Al}(\text{C}_9\text{H}_8\text{ON})_3}{\text{gfw CuCrO}_4 \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$$

$$5. \text{ If } Z = \frac{Z}{3 \text{ gfw Cu}}$$

$$(a) \frac{Z}{3 \text{ gfw Cu}}$$

$$(b) \frac{2Z}{\text{gfw Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

$$(c) \frac{Z}{\text{gfw PbCrO}_4}$$

$$(d) \frac{Z}{2 \text{ gfw H}_2\text{O}}$$

$$(e) \frac{2Z}{3 \text{ gfw Cu}_2(\text{SCN})_2}, (f) \frac{Z}{3 \text{ gfw CuO}}$$

6. Largest is $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$ and smallest is H_2O .

8. 1.46%

10. 0.0393 g

12. 18.8 ml

14. (a) 16.1 ml, (b) 14.5 ml.

16. 25.1%

18. 66.9%

20. (a) 53.2%, (b) 853 lb.

22. 1.42%

24. 10.7%

27. 0.0203 F

29. Dry basis, 26.2% Si and 75.8% Ca; as received, 24.9% Si and 72.0% Ca.

31. 20.7% MgSO_4 and 12.5% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

33. 40.8% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and 59.2% BeSO_4

35. 30.6% NaBr and 5.86% NaBrO_3

37. 0.087 g

39. (a) $8.8 \times 10^{-8} \text{ g}$, (b) $7.6 \times 10^{-3} \text{ g}$,
 (c) 76 ppt.

Chapter 7

- (a) $p\text{Na} = p\text{Br} = 2.00$,
 (c) $p\text{Ba} = 2.46$, $p\text{OH} = 2.16$,
 (e) $p\text{Ca} = 2.28$, $p\text{Ba} = 2.44$, $p\text{Cl} = 1.75$.
- (a) $p\text{I} = 0.89$,
 (c) $p\text{Ph} = 1.90$, $p\text{I} = 3.12$.

ملائم / معقول

اساس جاف

الاکبر

مستلم

الاصغر

- (e) $pPb = -0.26$
3. (a) $2.1 \times 10^{-9} M$, (c) $0.92 M$,
(e) $2.09 M$, (g) $0.99 M$.
4. (a) Neutralization, $\frac{gfw H_2SO_4}{2} \cdot \frac{gfw Ca(OH)_2}{2}$,
 $\frac{gfw Ca_2P_2O_7}{4}$.
- (b) oxidation-reduction, $\frac{gfw I_2}{2} \cdot \frac{gfw KI}{1}$,
 $\frac{gfw SnCl_4}{2} \cdot \frac{gfw Sn_2O(NO_3)_2}{4}$.
- (c) precipitation, $\frac{gfw Ce^{3+}}{3} \cdot \frac{gfw Na_2C_2O_4}{2}$,
 $\frac{gfw C}{1} \cdot \frac{gfw NaHC_2O_4}{2}$.
- (d) complex formation, $\frac{gfw Al(OH)_2Cl}{3}$,
 $2 gfw NaF, gfw BaF_2, \frac{2 gfw C_6H_3F_3}{3}$
6. (a) Complex formation, $\frac{gfw Ag_2SO_4}{2} \cdot gfw Ag$,
 $2 gfw Na_2S_2O_3$.
- (b) oxidation-reduction, $\frac{gfw I_2}{2}$,
 $gfw Na_2S_2O_3, \frac{gfw Na_2S_4O_6}{2}$.
- (c) precipitation, $\frac{gfw LaCl_3}{3} \cdot gfw NaIO_3$,
 $\frac{gfw AlOH(IO_3)_2}{2} \cdot \frac{gfw I_2O_5}{2}$.
- (d) neutralization, $\frac{gfw H_3PO_4}{2} \cdot \frac{gfw P_2O_5}{4}$,
 $\frac{gfw Ba(OH)_2}{2}$.
8. (a) $5.98 \times 10^{-3} F$, (b) $0.0120 N$,
(c) $0.0120 N$, (d) $0.0120 N$,
(e) $0.336 mg/ml$.
10. (a) $0.200 N$, (b) $1.00 N$,
(c) $0.600 N$, (d) $0.800 N$.
11. (a) $0.0108 F$, (b) $0.0108 N$,
(c) $0.0324 N$, (d) $2.47 mg/ml$.
13. (a) $2.00 meq$, (b) $4.00 meq$, (c) $2.00 meq$,
(d) $2.00 meq$, (e) $1.00 meq$, (f) $12.0 meq$.
15. (a) $0.0834 g$, (b) $11.0 g$, (c) $1.24 g$,
(d) $9.13 g$, (e) $2.14 g$, (f) $4.28 g$.
17. Dilute each of the following quantities to 3.00 liters:
(a) $40.0 ml$, (b) $90.5 g$,
(c) $1.3 liters$, (d) $6.7 ml$.
19. Dilute each of the following to 500.0 ml:

approx.
exact

- (e) $3.73 g$, (b) $4.95 g$,
(c) $13.6 g$, (d) $3.51 g$.
21. $0.0914 N$
23. $0.0462 N$
25. $0.297 N HClO_4$ and $0.326 N H_2OH$
27. 29.1%
31. $7.47 g/100 ml$

Chapter 8

1. (a) Dissolve 24.5 g and dilute to 2.00 liters.
(c) Dissolve 11.8 g and dilute to 750 ml.
2. (a) $0.0220 N$, (b) $2.21 mg/ml$.
4. $32.4\% F$ and $67.9\% Na_2S_2F_6$
5. 21.5%
8. $25.9 ppm$
10. $14.1 mg/ml$
12. $32.4\% BaCl_2$ and $67.6\% KBr$

13. Reagent Volume

from End Point	p-Cations		
	pAg (a)	pAg (c)	pAg (e)
-10.0	2.40	3.70	2.12
-1.00	3.47	4.61	3.17
-0.100	4.48	4.84	4.18
0.000	5.98	4.87	4.94
+0.100	7.48	4.90	5.71
+1.00	8.47	5.12	6.70
+10.0	9.42	5.90	7.69

Chapter 9

1. (a) 2.12, (b) 2.48, (c) 11.40,
(d) 11.52, (e) 2.12, (f) 7.00.
3. 0.16
5. (a) 9.91, (b) 2.30, (c) 12.00,
(d) 4.70, (e) 5.13, (f) 4.1,
(g) 4.52.
7. (a) 2.13 (exact), 2.10 (approx.),
(b) 2.87 (exact), 2.83 (approx.),
(c) 7.83, (d) 12.60, (e) 4.28,
(f) 2.77 (exact), 2.74 (approx.),
(g) 0.80.
9. (a) 4.41, (b) 4.81, (c) 12.72.
10. (a) 1.98, (b) 4.59, (c) 8.15.
11. (a) 9.22, (b) 10.16, (c) 0.79.
13. (a) 3.58, (b) 0.13,
(c) 0.075, (d) 5.3×10^{-3} .
15. (a) 9.55, (b) 9.79.
17. (a) 1.21, (b) 0.43, (c) 0.03.
19. (a) -0.41, (b) -0.41, (c) -0.04.
21. (a) 0.98, (b) 0.48, (c) 0.04.
23. 0.294 g

تقریباً
مضبوط

- 25- Mix 26.6 ml HA with 223.4 ml NaA.
 27- Mix 122 ml HClO₄ with 178 ml pyridine.

29.

ml-Reagent	pH			
	(a)	(b)	(c)	(d)
0.00	11.67	11.98	9.47	11.45
5.00	10.08	11.72	8.87	10.85
20.00	9.25	11.08	6.03	10.00
35.00	8.40	10.25	5.18	9.18
39.00	7.65	9.51	4.44	8.41
40.00	5.30	6.23	3.89	5.68
41.00	2.96	2.96	2.96	2.96
45.00	2.28	2.28	2.28	2.28
50.00	2.00	2.00	2.00	2.00

pH	α_2
2.00	3.9×10^{-5}
4.00	0.035
6.00	0.796
8.00	0.997
10.00	1.000
12.00	1.000

(c)

pH	α_0	α_1
2.00	0.931	0.069
4.00	0.103	0.765
6.00	5.3×10^{-5}	0.039
8.00	1.9×10^{-10}	1.4×10^{-5}
10.00	1.9×10^{-16}	1.4×10^{-9}
12.00	1.9×10^{-22}	1.4×10^{-13}

pH	α_2	α_3
2.00	1.2×10^{-4}	4.8×10^{-9}
4.00	0.132	5.3×10^{-4}
6.00	0.685	0.275
8.00	0.024	0.976
10.00	2.5×10^{-4}	0.999
12.00	2.5×10^{-6}	1.000

Chapter 10

1. (a) 4.23, (b) 1.16, (c) 12.78, (d) 11.35.
 3. (a) 9.92, (b) 2.95, (c) 4.56, (d) 8.39.
 5. (a) 1.55, (b) 2.00, (c) 12.07, (d) 12.00.
 7. (a) $[\text{HAsO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{AsC}_4^-] = 0.105$,
 (b) $[\text{Cit}^{3-}]/[\text{HCit}^{2-}] = 0.402$,
 (c) $[\text{M}^{2-}]/[\text{HM}^-] = 2.01$,
 (d) $[\text{T}^{2-}]/[\text{HT}^-] = 43.1$.
 9. (a) 2.06, (b) 7.20, (c) 10.63,
 (d) 2.09, (e) 2.01.
 11. (a) 2.11, (b) 7.37.
 13. Mix 558 ml HCl with 442 ml Na₂CO₃.
 16. 44.0 g

18. (a)

ml Reagent	pH	(c) ml Reagent	pH
0.00	11.66	0.00	0.96
12.50	10.33	12.50	1.32
20.00	9.73	20.00	1.52
24.00	8.95	24.00	1.62
25.00	8.34	25.00	1.64
26.00	7.74	26.00	1.67
37.50	6.35	37.50	2.14
45.00	5.75	45.00	2.65
49.00	4.97	49.00	3.40
50.00	3.83	50.00	7.31
51.00	2.70	51.00	11.30
60.00	1.74	60.00	12.26

19. (a)

pH	α_0	α_1
2.00	0.899	0.101
4.00	0.079	0.886
6.00	1.8×10^{-4}	0.204
8.00	2.3×10^{-8}	2.6×10^{-3}
10.00	2.3×10^{-12}	2.6×10^{-6}
12.00	2.3×10^{-16}	2.6×10^{-7}

Chapter 11

1. Dissolve the following quantities, and dilute to 2.00 liters:
 (a) 17 g, (b) 4.7 g,
 (c) 120 ml, (d) 54.0 g.
 3. (a) 0.0996, (b) 4.6×10^{-4}
 5. (a) 0.056 to 0.072 g, (c) 0.85 to 1.1 g,
 (e) 0.044 to 0.056 g.
 6. 0.119%
 8. 0.121 g/100 ml
 10. 76.8 g/equiv
 12. 14.1%
 14. 19.0%
 16. 1200 ppm
 18. 0.0274 N
 20. 14.0%
 22. 0.524% acetaldehyde and 0.651% ethyl acetate
 24. 6.38%
 26. 69.5% KOH, 22% K₂CO₃, 8.5% H₂O.
 28. (a) 18.1 ml, (b) 45.3 ml,
 (c) 38.2 ml (d) 12.2 ml.
 30. The answers are in units of mg/ml.
 (a) NaOH, 4.31,
 (b) Na₂CO₃, 7.97 and NaHCO₃, 4.35,
 (c) Na₂CO₃, 3.45 and NaOH, 4.39,
 (d) Na₂CO₃, 8.20, (e) NaHCO₃, 13.4.

mix

امزج

32. The answers are in units of mg/ml.
 (a) H_3PO_4 , 2.30 and HCl, 2.42,
 (b) HCl 1.39,
 (c) NaH_2PO_4 , 9.09,
 (d) H_3PO_4 , 6.17 and NaH_2PO_4 , 5.18,
 (e) H_3PO_4 , 6.27.

Chapter 12

1. (a) $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$
 $K_w = [H_3O^+][OH^-]$,
 (c) $2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^-$
 $K_s = [H_3SO_4^+][HSO_4^-]$,
 (e) $2HCOOH \rightleftharpoons HCOOH_2^+ + HCOO^-$
 $K_s = [HCOOH_2^+][HCOO^-]$.
2. (a) 7.00, (c) 1.93, (e) 3.11.
3. (a)
- | Volume | pH | Volume | pH |
|--------|------|--------|------|
| 0.00 | 1.30 | 25.0 | 9.56 |
| 12.5 | 1.70 | 25.1 | 15.2 |
| 24.0 | 2.87 | 26.0 | 16.2 |
| 24.9 | 3.87 | 30.0 | 16.9 |
- (b) ΔpH for ethanol = 11.3, for water = 6.25.
- 5.
- | pH in Ethanol | pH in Water |
|---------------|-------------|
| 5.78 | 3.03 |
| 10.25 | 4.76 |
| 14.0 | 8.72 |

- 7.
- | pH in Ethanol | pH in Water |
|---------------|-------------|
| 11.4 | 8.30 |
| 6.0 | 4.90 |
| 3.8 | 3.30 |

- 9.
- | ml Base | pH | | ml Base | pH | |
|---------|---------|-------|---------|---------|-------|
| | Ethanol | Water | | Ethanol | Water |
| 0 | 3.3 | 2.80 | 49.9 | 8.4 | 7.29 |
| 10.0 | 5.1 | 3.99 | 50.0 | 11.8 | 8.65 |
| 25.0 | 5.7 | 4.60 | 50.1 | 15.1 | 10.00 |
| 40.0 | 6.3 | 5.20 | 51.0 | 16.1 | 11.00 |
| 49.0 | 7.4 | 6.28 | 60.0 | 17.1 | 11.98 |

Chapter 13

1. (a) 0.0452 F, (b) 0.0226 N,
 (c) 0.0226 N, (d) 2.44 mg/ml,
 (e) 0.807 mg/ml.
3. (a) 0.0192 F, (b) 0.774 mg/ml,
 (c) 1.54 mg/ml.
5. 0.0103 F

volume
units

7. 0.01005 F
 8. 322 mg Ca^{2+} and 257 mg Mg^{2+} , both normal.
 11. 93.9%
 12. 31.4% NaBr and 48.3% $NaBrO_3$
 15. 0.0839 F
 17. 7.51% Pb, 9.44% Zn, and 4.29% Mg.
 19. 8.52% Pb, 24.8% Zn, 64.1% Cu, and 2.6% Sn.
 20. (a) 1.4×10^9 , (b) 3.3×10^{11} ,
 (c) 2.2×10^{13} .
 22. (a) 8.1×10^{12} , (b) 1.3×10^{14} ,
 (c) 5.0×10^9 , (d) 8.1×10^{10} .
- 24.
- | ml | pSr | ml | pSr |
|-------|------|-------|------|
| 0.00 | 2.00 | 25.00 | 5.37 |
| 10.00 | 2.30 | 25.10 | 6.17 |
| 24.00 | 3.57 | 26.00 | 7.17 |
| 24.90 | 4.57 | 30.00 | 7.68 |
- 26.
- | ml | pCo | ml | pCo |
|-------|------|-------|-------|
| 0.00 | 2.48 | 20.00 | 8.87 |
| 5.00 | 2.68 | 22.00 | 14.02 |
| 10.00 | 2.92 | 30.00 | 14.72 |
| 18.00 | 3.71 | | |

Chapter 14

1. (a) $Tl^{3+} + 2Ag(s) + 3Br^- \rightleftharpoons TlBr(s) + 2AgBr(s)$,
 (b) $2Fe^{2+} + UO_2^{2+} + 4H^+ \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + U^{4+} + 2H_2O$,
 (c) $N_2(g) + 2H_2(g) + H^+ \rightleftharpoons N_2H_5^+$,
 (d) $Cr_2O_7^{2-} + 8I^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$,
 (e) $2Ce^{3+} + O_2(g) + 2H^+ \rightleftharpoons 2Ce^{4+} + H_2O_2$,
 (f) $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2(s) + 3H_2O$.

3.

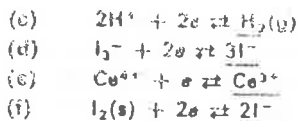
Oxidizing Agent (Underlined)

- (a) $Tl^{3+} + Br^- + 2e \rightleftharpoons TlBr(s)$
 (b) $\underline{UO_2^{2+}} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$
 (c) $\underline{N_2(g)} + 5H^+ + 4e \rightleftharpoons N_2H_5^+$
 (d) $\underline{Cr_2O_7^{2-}} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$
 (e) $\underline{O_2(g)} + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$
 (f) $\underline{2IO_3^-} + 12H^+ + 10e \rightleftharpoons I_2(s) + 6H_2O$

Reducing Agent (Underlined)

- (a) $AgBr(s) + e \rightleftharpoons \underline{Ag(s)} + Br^-$
 (b) $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons \underline{Fe^{2+}}$

حجم
وحدات



6. (a) 3×10^{40} , (b) 2×10^{-15} ,
 (c) 3×10^{-15} , (d) 4×10^{40} ,
 (e) 2×10^{-26} in 1-F H_2SO_4 or 3×10^{-35} in
 1-F $HClO_4$, (f) 6×10^{35} .
7. (a) 0.813 V, (b) 0.748 V,
 (c) 0.351 V, (d) 0.664 V.
9. (a) 0.794 V, (b) -0.689 V,
 (c) 0.600 V, (d) 0.39 V,
 (e) 0.437 V, (f) 0.171 V.
11. (a) anode, -0.235 V, (b) cathode, 0.183 V,
 (c) anode, -0.014 V, (d) anode, -0.01 V,
 (e) cathode, 0.331 V, (f) cathode, 0.119 V.
13. (a) right, (b) left, (c) left,
 (d) right, (e) left, (f) right.
15. (a) 0.496 V, galvanic,
 (b) -0.117 V, electrolytic,
 (c) -0.077 V, electrolytic,
 (d) 0.804 V, galvanic,
 (e) -0.589 V, electrolytic,
 (f) 1.23 V, galvanic.
17. 0.391 V
 19. 1.3×10^{-9}
 21. -1.25 V
 23. 1.5×10^{-14}
 25. 2.7×10^8
 27. 4.5×10^{14}
 29. 9.47×10^{-6}

Chapter 16

1. (a) -0.02 V, (b) 1.17 V, (c) 1.25 V.
 3. (a) 0.07 = 0.1 V
 4. (a) 5.4×10^{17} ,
 (b) 5.5×10^9 (in 1-F H_2SO_4),
 (c) 10^{24} .
 6. (a) 6×10^{-8} M, (b) 1.4×10^{-6} M,
 (c) 1.0×10^{-10} M.

under lined
 anode
 cathode
 oxidizing agent
 reducing agent

ml	E, V		
	(a)	(c)	(e)
10.00	-0.297	0.32	0.32
25.00	-0.255	0.36	0.33
49.00	-0.155	0.46	0.38
49.90	-0.096	0.52	0.41
50.00	0.018	0.95	1.17
50.10	0.074	1.17	1.48
51.00	0.104	1.20	1.49
60.00	0.133	1.23	1.50

Chapter 16

1. (a) $2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \rightleftharpoons 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$,
 (b) $2Ce^{3+} + BiO_3^- + 6H^+ \rightleftharpoons 2Ce^{4+} + Bi^{3+} + 3H_2O$,
 (c) $U^{4+} + H_2O_2 \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 2H^+$,
 (d) $V(OH)_4^+ + Ag + Cl^- + 2H^+ \rightleftharpoons AgCl + VO^{2+} + 3H_2O$,
 (e) $2SCN^- + 3IO_3^- + 6Cl^- + 4H^+ \rightleftharpoons 2SO_4^{2-} + 2HCN + 3Cl_2 + H_2O$,
 (f) $3H_2C_2O_4 + BrO_3^- \rightleftharpoons 6CO_2 + Br^- + 3H_2O$,
 (g) $5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightleftharpoons 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$,
 (h) $ClO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + Cl^- + 3H_2O$.
3. (a) 2 moles H_2CO and 4 moles $HCOOH$,
 (b) 2 moles $HCOOH$,
 (c) 1 mole $HCOOH$ and 1 mole CH_3CHO .
5. Dissolve 12.2 g and dilute to 2.50 liters.
 7. Dissolve 3.13 g and dilute to 750 ml.
 9. 8.00 mg/ml
 11. 2.35 mg/ml
 13. 0.0668 N
 15. 35.9%
 17. (a) 15.3%, (b) 21.4%.
 19. 0.700%
 21. 0.552 g (eq wt $TI = 2$ gfw/3)
 23. (a) 15.7%, (b) 7.28%.
 25. (a) $4Mn^{2+} + MnO_4^- + 20F^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5MnF_4^- + 4H_2O$,
 (b) 0.0936, (c) 40.8%.

تمت خط

الانود / القطب الموجب
 الكاثود / القطب السالب
 العامل المؤكسد
 العامل المختزل

27. 63.4% Fe and 15.5% Cr
 29. 26.2%
 31. 1.76%
 33. 0.365 H₂S mg/liter and 0.311 mg SO₂/liter
 35. 28.4%
 37. 0.0397 mg/ml
 39. 7.64
 41. (a) $\text{SCN}^- + 3\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{HCN} + 7\text{H}^+ + 6\text{I}^-$
 (b) 15.4%
 43. 84.0%

Chapter 17

1. (a) -0.32 V,
 (b) $\text{Cu}|\text{CuSCN}(\text{sat'd}), \text{SCN}^-(xM)||\text{SCE}$,
 (c) $E_{\text{cell}} = E_{\text{SCE}} - (E_{\text{CuSCN}}^0 - 0.0591 \log [\text{SCN}^-]) - \log [\text{SCN}^-] = p\text{SCN}$

$$= \frac{E_{\text{SCE}} - E_{\text{CuSCN}}^0 - E_{\text{cell}}}{0.0591}$$

$$p\text{SCN} = (0.56 - E_{\text{cell}})/0.0591$$

 (d) 8.2
 3. (a) $\text{SCE}||\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{sat'd}), \text{Cl}^-(xM)||\text{Hg}$
 $p\text{Cl} = (E_{\text{cell}} - 0.026)/0.0591$,
 (b) $\text{SCE}||\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{sat'd}), \text{CO}_3^{2-}(xM)||\text{Ag}$
 $p\text{CO}_3 = (E_{\text{cell}} - 0.229) \times 2/0.0591$,
 (c) $\text{SCE}||\text{Sn}^{4+}(xM), \text{Sn}^{2+}(1.00 \times 10^{-4}M)||\text{Pt}$
 $p\text{Sn(IV)} = (0.030 - E_{\text{cell}}) \times 2/0.0591$
 5. 6.70
 7. 0.606 V
 9. (a) 0.104 V, (b) 0.045 V, (c) -0.014 V
 11. (a) -0.238 V, (b) -0.247 V,
 (c) -0.259 V.
 13. (a) 5.558, (b) 1.665.
 14. (a) 0.2% and -2%, (b) 0.5% and -2%.
 16. 9.3×10^{-16}
 18. (a)
- | Volume | $E_{\text{vs. SCE}}, \text{V}$ | Volume | $E_{\text{vs. SCE}}, \text{V}$ |
|--------|--------------------------------|--------|--------------------------------|
| 5.00 | 0.67 | 49.0 | 0.75 |
| 10.0 | 0.68 | 50.0 | 0.88 |
| 15.0 | 0.69 | 51.0 | 1.10 |
| 25.0 | 0.70 | 55.0 | 1.14 |
| 40.0 | 0.72 | 60.0 | 1.18 |

satd.

unlikely

current

levels off

linearity

occur

orange

20. (a) 0.35 V, (b) 0.097 V.

Chapter 18

1. (a) -0.92 V, (b) 0.26 V,
 (c) 0.85 V, (d) $E = -2.03 \text{ V}$,
 (e) -2.04 V.
 3. (a) Feasible,
 (b) -0.04 to -0.40 V,
 (c) -0.545 V.
 5. (a) Not feasible, (b) feasible,
 (c) 0.038 to -0.063 V.
 7. (a) 0.435 V, (b) 0.279 V,
 (c) -0.125 V.
 8. (a) 1.18 V, (b) 0.157 A, (c) 0.98 V,
 (d) 0.128 A; unlikely that current would be this high because concentration polarization would occur at the cathode.

Chapter 20

1. 13.3% Cd and 5.43% Zn
 3. 4.06%
 5. 53.9% CH₂Cl₂ and 46.1% CHCl₃
 7. 9.27 ppm
 9. 0.502 g
 11. 73.4 mg/liter
 13. 0.625%
 15. 172 g/equiv

Chapter 21

1. $1.16 \times 10^3 \text{ mg/liter}$
 4. For A, 2.39; for C, 3.68.
 5. 4
 7. 4×10^{22}
 9. 7.2×10^5

Chapter 22

1. (a) $\nu = 3.3 \times 10^{17} \text{ Hz}$, $\sigma = 1.11 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$,
 (c) $\nu = 2.38 \times 10^{13} \text{ Hz}$, $\sigma = 794 \text{ cm}^{-1}$.
 3. (a) 86.3%, (c) 48.1%, (e) 36.6%.
 4. (a) 0.712, (c) 0.565, (e) 1.00.
 6. (a) 406, (b) 0.239.

مشبع
 غير محتمل
 تيار
 يأخذ مستوى
 خطي
 يحدث
 يرتقالي

- (c) 1.50 cm, (d) $3.64 \times 10^{-5} M$,
 (e) 1.96 ppm.
 7. (a) $cm^{-1} ppm^{-1}$ or $cm^{-1} liter mg^{-1}$
 9. 1.57×10^3
 11. (a) 0.577, (b) 28.5%,
 (c) $1.24 \times 10^{-5} M$.
 13. 0.595

Chapter 23

1. (a) Orange, (c) A + G, (e) blue.
 2. $6.74 \times 10^{-4} F$

Chapter 24

1. 0.0214%

3.	F_{min}	$[In^-]$	$[HIn]$
	3.00×10^{-4}	2.90×10^{-4}	1.05×10^{-5}
	2.00×10^{-4}	1.95×10^{-4}	4.7×10^{-5}
	1.00×10^{-4}	9.88×10^{-5}	1.2×10^{-6}
	0.500×10^{-4}	4.97×10^{-5}	3.1×10^{-7}
	0.250×10^{-4}	2.49×10^{-5}	7.8×10^{-8}
	F_{min}	A_{430}	A_{600}
	3.00×10^{-4}	0.25	0.835
	2.00×10^{-4}	0.11	0.582
	1.00×10^{-4}	0.029	0.284
	0.500×10^{-4}	0.0074	0.143
	0.250×10^{-4}	0.0019	0.072

4. (a) $\pm 8.5\%$, (b) $\pm 1.7\%$, (c) $\pm 2.1\%$.
 5. (a) $\pm 2.8\%$, (c) $\pm 3.6\%$.
 6. Absorbance decreases linearly and then levels off to zero at the equivalence point.
 8. (a) $1.71 \times 10^{-4} M$, (b) $3.57 \times 10^{-4} M$.
 9. (a) Co, $1.68 \times 10^{-4} F$ and Ni, $4.28 \times 10^{-5} F$
 11. (a) concn P = $2.08 \times 10^{-4} M$
 concn Q = $4.90 \times 10^{-5} M$,
 (c) concn P = $8.36 \times 10^{-5} M$
 concn Q = $6.10 \times 10^{-5} M$,
 (e) concn P = $2.10 \times 10^{-4} M$
 concn Q = $9.64 \times 10^{-5} M$.
 13. (a) 0.497, (c) 0.197.
 14. (a) 0.301
 15. (a) 5.60, (c) 4.80.
 16. (a)
- | λ | A | λ | A | λ | A |
|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|
| 420 | 0.414 | 470 | 0.490 | 585 | 0.123 |
| 445 | 0.510 | 510 | 0.320 | 595 | 0.114 |
| 450 | 0.512 | 550 | 0.170 | 610 | 0.103 |
| 455 | 0.513 | 570 | 0.139 | 650 | 0.082 |
18. 1.8×10^6
 20. Ni(CDA)₂
 concn.

22. (a) CdR^{2+} , (b) 1.42×10^4 ,
 (c) 3.8×10^3 .
 24. (a) CoQ_3^{2+} , (b) 3.05×10^4 ,
 (c) 1×10^{17} .

Chapter 29

1. (a) $1.73 \times 10^{-2} M$, (b) $6.40 \times 10^{-3} M$,
 (c) $2.06 \times 10^{-3} M$, (d) $6.89 \times 10^{-4} M$.
 3. (a) 75.0 ml, (b) 40.0 ml, (c) 22.0 ml.
 5. (a) 18.0, (b) 7.56.
 6. (a) 13.9
 7. (a) 2.80,
 (b) $[HA]_{eq} = 0.0114 M$ and $[A^-] = 0.0566 M$,
 (c) $K_a = 0.28$.
 9. (a) 2.22×10^4 plates,
 (b) $1.81 \times 10^{-3} cm$,
 (c) $\sigma = 0.270 cm$, $\tau = 0.101 min$,
 (d) 0.0880, (e) 12.9, (f) 0.40, (g) 550 cm.

تركيز

المصطلحات

Ampere
 Analyte
 adduct formation
 adsorptin
 adsorbants
 anhydride
 anhydrite
 acetylation
 amide
 analytical reagent (AR)
 aprotic solvent
 amalgamation
 anhydrous
 acceptor
 autoprotolysis
 autocatalysis
 axiliary reagent
 agitate
 accuracy
 adequet
 affinity
 agate

أمبير
 الأناليت (المادة المراد تعيينها)
 تكون المخاوير
 امدصاصي / امتزاز
 مدمصات / ممتزات
 انهدريد
 انهدريت
 اسطلة
 اميد
 كاشف بلرحة نقاوة التحليلية
 مذيب غير بروتوني
 ملشمة
 جاف
 مكسب
 تفكك ذاتي
 المحفز الذاتي
 كاشف ثانوي
 تحريك
 دقة
 ملائم
 الفه
 عقيق

absorbance	امتصاصية
absorption	امتصاص
approach	تقريباً
attack	هجوم
associated	مرتبط
across	عبر
aliquot	جسيمات
anticipate	يتوقع
alternative	بديل
automatic	آلي / ذاتي
abscissa	أحداثي
authentic	موثوق
agent	كاشف / عامل
activity	فعالية
activation	تنشيط
accomplish	ينجز
aspect	وجه / مفهوم
amenable	معرضة
alloy	سبيكة
adjust	يعدل / يضبط
access	مدخل
alkalimetric titration	معايرة القاعدية
agglomerate	تجمع
arithmetic mean	المتوسط الحسابي

boundary	محدود
bulk	كامل / منظم
blank solution	محلول صوري
beam	شعاع / شعاع
back titration	معايرة راجعة
bromate	برومات
bromide	بروميد
bromination	برمنة
buffer solution	محلول منظم
buffer capacity	سعة / قدرة المحلول المنظم
bidentate	ثنائية التماس
bouyancy	تعويمية
burner	مشعل

C

complex formation	تكوين المعقد
Coagulation	تكتل / تخثر
chelate	عظمية / كلابية
conditional	اشترطي
covalent bond	احصرة تساهمية
chloride	كلوريد
chlorite	كلوريت
chlorate	كلورات
conjugate	مرادف

compete	يتنافس
contrast	يتباين
component	مركبة / مكون
cease	يوقف
conventional	تقليدي
convection	حمل
coating	طلاء
codéposition	ترسيب مرافق
calibrate	يعاير
chart recorder	آلة ملونة
coprecipitation	ترسيب مشترك
common	مشارك / عمومي
colorimeter	مقياس اللون / كلفوريمتر
compartment	مقصورة
cyclic	حلقي
continuous spectrum	طيف مستمر
charring	تفحم
coordinate	تناسقي
confidence	مناطق الثقة
collector	الجامع / المجمع
contaminants	ملوثات

D

detection limit	حد الكشف
desorb	ترك الصيغة الممتزة للسطح الممتز
dielectric	العزل الكهربائي

dipole moment
 decontamination
 donor
 discharge
 dimeric
 depolarizer
 detector
 diffusion
 demonstrate
 desiccator
 descending
 dipole
 develop
 digital
 determination
 data
 diminution
 devote
 damper
 detect
 displace
 discrete
 dehydration
 drift
 derivative
 depict
 decompose
 decomposition potential

المزم القطبي
 التصفية / تصفية
 المانح / الواهب
 ازالة الشحنة
 زوجي / مزدوج
 مزيل الاستقطاب
 كاشف
 انتشار
 يوضح / يظهر
 يجفف
 نازل
 ثنائي القطب
 يتج / يتطور
 رقمي
 تعيين / تقدير
 معلومات / بيانات
 نقصان
 كريس
 مانع الاهتزاز / خامد
 يكتشف
 محل محل
 متقطعة
 ازالة الماء
 انحراف
 مشتقة
 يصف
 يحلل
 جهود التفكك

deposit	راسب / مترآم
demasking	ازالة تاثير العامل الحاجب
dropping	متقاطر
decay	يتلاشى / يقتصدحل
degradation	تفكك
develop	تظهير / غسل الفلم
dope	ملوث / تلويح
dead stop	وقفة ميمة / الساكنة

II

electrochemical cell	خلية كهروكيميائية
electromotive force	قوة دافعة كهربائية
equilibrium	توازن
extent	مدى
electrostatic	كهروستاتيكي
empirical formula	الصيغة التجريبية
efflorescent	مزهرة
end point	نقطة النهاية
equivalent point	نقطة التكافؤ
equimolar ratio	نسبة مولارية متساوية
electrogravimetry	كهرووزني
electrolyte	الكتروليت
electrodeposit	ترسيب كهربائي
extrapolate	استقراء
eliminate	يزيل / يتخلص
enhance	يعزز / يزيد قيمة
elution order	مرتبة النزول

eluent
exhaustive extraction

المغزل
الأصمغيات الشامل

٣٢

formula weight
formula solubility
feasibility
factor
frequent
finite
fluid
function
flow
formidable
functional group
frequency
finite increment
fractional distillation
frontal analysis
fluorescence

وزن الصيغة
ذائبة الصيغة
ملائمة
عامل
متكرر
متتبية
مائع
دالة
صريان
هائل
المجموعة الفعالة
تردد
زنازة محددة
التقطير التجزيئي
التحليل الامامي
تفلور

G

grade
grade reagent

درجة نقاوة
درجة نقاوة الكاشف

gravimetric	وزني
gel	هلام
gradient	تدرج / ميل
goal	هدف
graph	رسم بياني
generate	يولد / ينتج
gradient elution	التزول الانحداري

H

hygroscopic	متصمغ
hydration	مماهة
hydrolysis	تيمؤ
hypothetical	افتراضي
hydrophobic	رافض للماء
half-wave	نصف الموجه
half-cell reaction	تفاعل نصف الخلية
hollow	مفرغ
hygroscopic	ماص للرطوبة

I

iodometric	الايودومترية
iodimetric	الايوديمترية
instability constant	ثابت عدم الاستقرار
inflection point	نقطة الانقلاب

C IUPAC	أيهما/البحر (الاتحاد الدولي للكيمياء والصفرة والتطبيقية)
ionic strength	شدة أيونية
ideal	مثالي
indicator	دليل
increment	إضافة
interpolation	استكمال
integral	تكامل
integrated device	آلة تكاملية
imply	يتضمن
inert	خامل / غير فعال
inception	ابتداء
interaction	فاعل متفاعل
innumerable	لايعد ولايحصى
indeterminate	غير عيين
interfacial	السطح البيني
inclusion	تضمين

J

junction potential	جهد الالتقاء
jet	نفاث

K

kinetic	حركية
kinetic energy	الطاقة الحركية

L

literature	حيثيات
ligand	ليكاند، ليغاند
limitation	تحدد
limiting current	تيار نهائي / محدد
life time	عمر
linear response	استجابته خطية
linear extrapolation	استقراء خطي
line spectra	طيف خطي
longitudinal diffusion	الانتشار الطولي

M

masking agent	عامل الحجب
mechanism	ميكانيكية
mineral acid	حامض معدني
migration	هجرة / نزوح
mobility	انتقالية
magnitude	مقدار
maximum	النهاية العليا / اقصى
minimum	النهاية الصغرى
micro-electrode	قطب دقيق
malfunction	عجز / مقصور
momentary	خاطف / سريع
mutuality	ازدواجية
mode	نمط

monitor	مراقب
mean	معدل / متوسط
medium	وسط
median	متوسط
membrane	غشاء
microwave	موجات دقيقة
modulate	معدل / مشكل
monochromatic	وحيد اللون
molar absorptivity	الامتصاصية المولية
muffle furnace	فرن لافخ
meniscus	نقصر هلالى
masking	مخجب
mobile	متحرك

N

nitryl	نتريل
nitrate	نترات
nitration	نترة
nitride	نتريد
nitrite	نتريت
notation	توسيم / ترميز
neutralization	تعادلى
nucleation	تكوين النواة

O

occlusion	احتواء / انحباس
overtitration	فوق المعايرة
oscillation	تذبذب
ordinate	احداثي
opaque	غير شفاف
outset	بداية
offset	يعادل / يوازن
output	حاصل / ناتج
occasional	احيانا
ohmic drop	هبوط اومي
optimum	مثلى / عضمى

P

primary standand	المعيار الاولى
post precipitaion	الترسيب اللاحق
precipitant	المرسب
polyfunctional acid	حامض متعدد القاعدية
polyfunctional base	قاعدة متعددة الحامضية
polychromatic	متعدد الالوان
porcelain	خزف
porous	مسامي
potential	جهد
potential drop	هبوط الجهد
parameter	وسيط / متغير

precision	توافق / دقة
polar	قطبي
pH	الرقم الهيدروجيني - الدالة الحامضية
pt-black	اسود البلاطين
propagate	ينتشر
photon	فوتون
photometer	مقياس قوة الاضاءة / فوتوميتر
phototube	انبوب الفوتونات / انبوب ضوئي
photomultiplier	مضاعف الفوتونات
pulse	نبضة
procedure	طريقة عمل
polarization	استقطاب
potentiometer	مجهد
prism	موشور
proportion	تناسب
peptization	غرونة
partition coefficient	معامل الحاجز الفاصل
plate theory	نظرية الصفيحة
potentiostat	مجهد آلي التنظيم

Q

quantitative	كمي
qualitative	وصفي
quadrupole	رباعي الاقطاب
quantum number	عدد كمي
quartz	كوارتز

R

reagent	كاشف
reaction	تفاعل عكوس
reflux	تصعيد
reductor	مختزل
reductant	عامل مختزل
resolution	تحلل
reference electrode	قطب مرجع
reproducible	منسوخ / متطابق
reliable	يعول عليه - موثوق
reactant	متفاعل
recovery	نسبة الاسترداد
review	استعراض - مراجعة
residual current	التيار المتخلف
refractory	مقاوم للصهر
random	عشوائي
refraction	انكسار
reflection	انعكاس
retardation factor	معامل الاعاقة
retention ratio	نسبة الاستبقاء
rider	راكب

S

standard solution	محلول قياسي
-------------------	-------------

standard deviation
standardization
secondary standard
supernatant liquid
stopcock
saponification
supporting electrolyte
short circuit
spontaneous
shift
synchronise
spectra
spectrum
signal
scale
shutter
stray
slope
solid angle
stationary phase
sapphire
spectrophotometer

انحراف قياسي
معايرة
معياري ثانوي
سائل طاف
صنبور
صوبته
الكتروليت مساند
دائرة مقصورة
ذاني / تلقائي
انحراف
توافق / متزامن
اطياف
طيف
اشارة
مسطرة / مقياس مدرج
سدل
ضال / شارذ
ميل
زاوية مجسمة
الطور المستقر
ياقوت
مطياف

T

titer
titrant

معاير
مسحح

titration	معايرة / تسحيح
titration, displacement	معايرة الأزاحة
titration, precipitation	معايرة الترسيب
titration, complex formation	معايرة تكوين المعقد
transport	انتقال
transmit	يرسل / ينفذ
transmittance	نفاذية
transducer	محلول طاقة
tolerable	ممكن احتماله / مقبول
term	حد / مصطلح

U

uncertainty	اللاذقة
ultimate	في النهاية
unit	وحده
ultraviolet	فوق بنفسجي
ultrasonic	فوق سمعي
universal	عام
unpolarized	غير مستقطب
unsaturated	غير مشبع

V

volumetric	حجمي
volumetric analysis	تحليل حجمي

viscosity	لزوجة
vibrate	يهتز
valve	صمام
velocity	سرعة
vernier	ورنية
volt	فولت
voltage drop	هبوط الفولتية
voltmeter	فولتاميتر
variance	تباين

W

wave	موجة
wave length	طول الموجة
wheatstone bridge	قنطرة وشمستون
working electrode	قطب شغال

X

x-ray	الاشعة السينية اشعة اكس
-------	----------------------------

Z

zwitter ion	ايون زويتتر
zero error	خطأ الصفر
zone velocity	سرعة المنطقة

الملاحق

الملحق 1

مصادر مختارة لطرقيات الكيمياء التحليلية

المصادر والمجلات العلمية المنشورة ادناه تصنيف الى العناوين الواردة خلال هذا الكتاب والتي تستخدم كنقطة انطلاق في البحث عن المعلومات الخاصة بالكيمياء التحليلية.

سلاسل مخصصة لمواضيع في الكيمياء التحليلية

Series Devoted to Topics in Analytical Chemistry

- American Society for Testing and Materials, *Annual Book of Standards*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1974. In 47 volumes, many of which are concerned with chemical methods.
- R. Belcher and L. Gordon, *International Series of Monographs on Analytical Chemistry*. New York: Pergamon Press, Inc., 1961-. A multivolume series.
- P. J. Elving and I. M. Kolthoff, Eds., *Chemical Analysis*. New York: Interscience Publishers, Inc., 1948-1973. In 39 volumes.
- N. H. Furman and F. J. Welcher, Eds., *Scott's Standard Methods of Chemical Analysis*, 6th ed. New York: D. Van Nostrand Company, Inc., 1962-1966. In 5 volumes; devoted to specific applications.
- I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., *Treatise on Analytical Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1959-1972. A multivolume series: Part I is concerned with theoretical aspects, Part II with methods for the analysis of organic and inorganic compounds, and Part III with industrial analytical chemistry.
- C. N. Reilley, Ed., *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*. New York: Interscience Publishers, Inc., 1960-1974. A series of monographs on topics of analytical interest.

General References

مصادر عامة

- American Public Health Association, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 13th ed. New York: American Public Health Association, 1971.

- American Society for Testing and Materials, *Chemical Analysis of Metals and Metal-Bearing Ores*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1974. This is Volume 12 of *Annual Book of ASTM Standards*.
- Association of Official Analytical Chemists, *Methods*, 11th ed. Washington, D.C.: Association of Official Analytical Chemists, 1970.
- W. G. Berl, Ed., *Physical Methods in Chemical Analysis*, 2d ed. New York: Academic Press, Inc., 1960-1961. In 4 volumes.
- N. W. Hanson, *Official, Standardised and Recommended Methods of Analysis*, 2d ed. London: Society for Analytical Chemistry, 1973.
- W. F. Hillebrand, G. E. F. Lundell, H. A. Bright, and J. I. Hoffman, *Applied Inorganic Analysis*, 2d ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1953.
- J. J. Lingane, *Analytical Chemistry of Selected Metallic Elements*. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1966.
- L. Meites, Ed., *Handbook of Analytical Chemistry*. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1963.
- J. Mitchell, Jr., I. M. Kolthoff, E. S. Proskauer, and A. Weissberger, Eds., *Organic Analysis*. New York: Interscience Publishers, Inc., 1953-1960. In 4 volumes.
- G. H. Morrison, Ed., *Trace Analysis: Physical Methods*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1965.
- D. D. Perrin, *Masking and Demasking of Chemical Reactions*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1970.
- A. Weissberger, Ed., *Techniques of Organic Chemistry*, 3d ed. New York: Interscience Publishers, Inc., 1960. Volume 1, Parts III and IV.
- C. L. Wilson and D. W. Wilson, Eds., *Comprehensive Analytical Chemistry*. New York: American Elsevier Publishing Company, Inc., 1959-1964.

Titrimetric Methods

طرق المعايرة

- M. R. F. Ashworth, *Titrimetric Organic Analysis*. New York: Interscience Publishers, Inc., 1963. In 2 volumes.
- W. Huber, *Titrations in Nonaqueous Solvents*. New York: Academic Press, 1967.
- I. M. Kolthoff, V. A. Stenger, and R. Belcher, *Volumetric Analysis*. New York: Interscience Publishers, Inc., 1942-1957. In 3 volumes.
- W. Wagner and C. J. Hull, *Inorganic Titrimetric Analysis*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1971.

Organic Analysis

التحاليل العضوية

- S. Siggia, *Quantitative Organic Analysis Via Functional Groups*, 3d ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1963.
- S. Siggia, Ed., *Instrumental Methods of Organic Functional Group Analysis*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1972.
- S. Siggia and H. J. Stolten, *An Introduction to Modern Organic Analysis*. New York: Interscience Publishers, Inc., 1956.

Electrochemical Methods

الطرق الكهروكيميائية

- I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, *Polarography*, 2d ed. New York: Interscience Publishers, Inc., 1952. In 2 volumes.
- J. J. Lingane, *Electroanalytical Chemistry*, 2d ed. New York: Interscience Publishers, Inc., 1954.
- L. Meites, *Polarographic Techniques*. New York: Interscience Publishers, Inc., 1965.
- H. W. Nurnberg, Ed., *Electroanalytical Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1974.

Spectrometric Methods

الطرق الطيفية

- W. T. Elwell and J. A. F. Gidley, *Atomic Absorption Spectrophotometry*. 2d ed. New York: Pergamon Press, Inc., 1966.
- E. B. Sandell, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*. 3d ed. New York: Interscience Publishers, Inc., 1959.
- E. I. Stearns, *The Practice of Absorption Spectrophotometry*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1969.

Analytical Separations

الذمّل التحليلي

- B. L. Karger, L. R. Snyder, and C. Horvath, *An Introduction to Separation Science*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1973.
- G. H. Morrison and H. Freiser, *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1957.
- J. H. Purnell, Ed., *Progress in Gas Chromatography*. New York: Interscience Publishers, Inc., 1968.
- G. Samuelson, *Ion Exchange Separations in Analytical Chemistry*. New York: Interscience Publishers, Inc., 1968.

Journals

المجلات/الدوريات

- Analytica Chimica Acta*
Analytical Abstracts
Analytical Chemistry
Analytical Letters
Analyst
Chimie analitique
Collection of Czechoslovak Chemical Communications
Current Chemical Papers
Journal of the Association of Official Analytical Chemists
Microchemical Journal
Mikrochimica Acta
Talanta
Zeitschrift für analytische Chemie

APPENDIX 2

بعض جهود الأقطاب التيسارية والفورمالية (أ)

Half-Reaction	E°, V	Formal Potential, V
$F_2(g) + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2HF(aq)$	3.06	
$O_2(g) + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2(l)$	2.07	
$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2.01	
$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	1.842	
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.776	
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O$	1.695	1.70, 1-F HClO ₄ ; 1.61, 1-F HNO ₃ ; 1.44, 1-F H ₂ SO ₄
$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$		
$HClO + H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2(g) + H_2O$	1.63	
$H_5IO_6 + H^+ + 2e \rightleftharpoons IO_3^- + 3H_2O$	1.60	
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2(l) + 3H_2O$	1.52	
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51	1.51, 7.5-F H ₂ SO ₄
$Mn^{3+} + e \rightleftharpoons Mn^{2+}$		
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2(g) + 3H_2O$	1.47	
$PbO_2(s) + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1.455	
$Cl_2(g) + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.359	
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33	
$Tl^{3+} + 2e \rightleftharpoons Tl^+$	1.25	0.77, 1-F HCl
$IO_3^- + 2Cl^- + 6H^+ + 4e \rightleftharpoons ICl_2^- + 3H_2O$	1.24	
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23	1.24, 1-F HClO ₄
$O_2(g) + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.229	
$IO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + 3H_2O$	1.195	
$IO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(aq) + 3H_2O$	1.178 ^b	
$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O$	1.15	
$Br_2(l) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1.065	1.05, 4-F HCl
$Br_2(aq) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1.087 ^b	
$ICl_2^- + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + 2Cl^-$	1.06	
$V(OH)_4^- + 2H^+ + e \rightleftharpoons VO^{2+} + 3H_2O$	1.00	1.02, 1-F HCl, HClO ₄
$HNO_2 + H^+ + e \rightleftharpoons NO(g) + H_2O$	1.00	
$Pd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pd(s)$	0.987	
$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0.94	0.92, 1-F HNO ₃
$2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0.920	0.907, 1-F HClO ₄
$HO_2^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons 3OH^-$	0.88	
$Cu^{2+} + I^- + e \rightleftharpoons CuI(s)$	0.86	
$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg(l)$	0.854	
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag(s)$	0.799	0.228, 1-F HCl; 0.792, 1-F HClO ₄ ; 0.77, 1-F H ₂ SO ₄
$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg(l)$	0.789	0.274, 1-F HCl; 0.776, 1-F HClO ₄ ; 0.674, 1-F H ₂ SO ₄
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.771	0.700, 1-F HCl; 0.732, 1-F HClO ₄ ; 0.68, 1-F H ₂ SO ₄
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons Se(s) + 3H_2O$	0.740	
$PtCl_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pt(s) + 4Cl^-$	0.73	
$C_6H_4O_2(C_6H_4O_2) + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$	0.699	0.696, 1-F HCl, H ₂ SO ₄ , HClO ₄
$O_2(g) + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$	0.682	
$PtCl_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	0.68	
$Hg_2SO_4(s) + 2e \rightleftharpoons 2Hg(l) + SO_4^{2-}$	0.615	
$Sb_2O_5(s) + 6H^+ + 4e \rightleftharpoons 2SbO^+ + 3H_2O$	0.581	

تابع ملحق 2^(*)

Half-Reaction	E° , V	Formal Potential, V
$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0.564	
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	0.559	0.577, 1-F HCl, HClO ₄
$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^-$	0.536	
$I_2(s) + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0.5355	
$I_2(aq) + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0.620 ^b	
$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu(s)$	0.521	
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons S(s) + 3H_2O$	0.45	
$Ag_2CrO_4(s) + 2e \rightleftharpoons 2Ag(s) + CrO_4^{2-}$	0.446	
$VO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	0.361	
$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0.36	0.71, 1-F HCl; 0.72, 1-F HClO ₄ , H ₂ SO ₄
$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu(s)$	0.337	
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	0.334	
$BiO^+ + 2H^+ + 3e \rightleftharpoons Bi(s) + H_2O$	0.32	
$Hg_2Cl_2(s) + 2e \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$	0.268	0.242, sat'd KCl; 0.282, 1-F KCl
$AgCl(s) + e \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	0.222	0.228, 1-F KCl
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	0.17	
$BiCl_4^- + 3e \rightleftharpoons Bi(s) + 4Cl^-$	0.16	
$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0.154	0.14, 1-F HCl
$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	0.153	
$S(s) + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S(g)$	0.141	
$TiO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$	0.1	0.04, 1-F H ₂ SO ₄
$AgBr(s) + e \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-$	0.095	
$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	0.08	
$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}$	0.01	
$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2(g)$	0.000	-0.005, 1-F HCl, HClO ₄
$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb(s)$	-0.126	-0.14, 1-F HClO ₄ ; -0.29, 1-F H ₂ SO ₄
$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn(s)$	-0.136	-0.16, 1-F HClO ₄
$AgI(s) + e \rightleftharpoons Ag(s) + I^-$	-0.151	
$CuI(s) + e \rightleftharpoons Cu(s) + I^-$	-0.185	
$N_2(g) + 5H^+ + 4e \rightleftharpoons N_2H_5^+$	-0.23	
$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni(s)$	-0.250	
$V^{3+} + e \rightleftharpoons V^{2+}$	-0.255	-0.21, 1-F HClO ₄
$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co(s)$	-0.277	
$Ag(CN)_2^- + e \rightleftharpoons Ag(s) + 2CN^-$	-0.31	
$Tl^+ + e \rightleftharpoons Tl(s)$	-0.336	-0.551, 1-F HCl; -0.33, 1-F HClO ₄ , H ₂ SO ₄
$PbSO_4(s) + 2e \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}$	-0.356	
$Ti^{3+} + e \rightleftharpoons Ti^{2+}$	-0.37	
$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd(s)$	-0.403	
$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0.41	
$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe(s)$	-0.440	
$2CO_2(g) + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	-0.49	
$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr(s)$	-0.74	
$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn(s)$	-0.763	
$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn(s)$	-1.18	
$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al(s)$	-1.66	
$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg(s)$	-2.37	
$Na^+ + e \rightleftharpoons Na(s)$	-2.714	
$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca(s)$	-2.87	
$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba(s)$	-2.90	
$K^+ + e \rightleftharpoons K(s)$	-2.925	
$Li^+ + e \rightleftharpoons Li(s)$	-3.045	

* Sources for E^0 values: W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*, 2d ed. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice Hall, Inc., 1952; A. J. deBathune and V. A. S. Loud, *Standard Aqueous Electrode Potentials and Temperature Coefficients at 25°C*. Skokie, Ill.: Clifford A. Hampel, 1964. Source of formal potentials: E. H. Swift and E. A. Butler, *Quantitative Measurements and Chemical Equilibria*. W. H. Freeman and Company. Copyright © 1972.

* These potentials are hypothetical since they correspond to solutions that are 1.00 M in Br_2 or I_2 . The solubilities of these two compounds at 25°C are 0.21 M and 0.0133 M, respectively. In saturated solutions containing an excess of $\text{Br}_2(\text{l})$ or $\text{I}_2(\text{s})$, the standard potentials for the half-reactions $\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$ or $\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ should be used. On the other hand, at Br_2 and I_2 concentrations less than saturation, these hypothetical electrode potentials should be employed.

APPENDIX 3

ملحق 3 ثوابت حاصل الإذابة (أ)

Substance	Formula	K_{sp}
Aluminum hydroxide	$\text{Al}(\text{OH})_3$	2×10^{-32}
Barium carbonate	BaCO_3	5.1×10^{-9}
Barium chromate	BaCrO_4	1.2×10^{-10}
Barium iodate	$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$	1.57×10^{-9}
Barium manganate	BaMnO_4	2.5×10^{-10}
Barium oxalate	BaC_2O_4	2.3×10^{-8}
Barium sulfate	BaSO_4	1.3×10^{-10}
Bismuth oxide chloride	BiOCl	7×10^{-7}
Bismuth oxide hydroxide	BiOOH	4×10^{-10}
Cadmium carbonate	CdCO_3	2.5×10^{-14}
Cadmium hydroxide	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	5.9×10^{-15}
Cadmium oxalate	CdC_2O_4	9×10^{-8}
Cadmium sulfide	CdS	2×10^{-28}
Calcium carbonate	CaCO_3	4.8×10^{-9}
Calcium fluoride	CaF_2	4.9×10^{-11}
Calcium oxalate	CaC_2O_4	2.3×10^{-9}
Calcium sulfate	CaSO_4	1.2×10^{-6}
Copper(I) bromide	CuBr	5.2×10^{-9}
Copper(I) chloride	CuCl	1.2×10^{-6}
Copper(I) iodide	CuI	1.1×10^{-12}
Copper(I) thiocyanate	CuSCN	4.8×10^{-15}
Copper(II) hydroxide	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	1.6×10^{-19}
Copper(II) sulfide	CuS	6×10^{-36}
Iron(II) hydroxide	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	8×10^{-16}
Iron(II) sulfide	FeS	6×10^{-18}
Iron(III) hydroxide	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	4×10^{-38}
Lanthanum iodate	$\text{La}(\text{IO}_3)_3$	6.2×10^{-12}
Lead carbonate	PbCO_3	3.3×10^{-14}
Lead chloride	PbCl_2	1.6×10^{-5}
Lead chromate	PbCrO_4	1.8×10^{-14}
Lead hydroxide	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	2.5×10^{-16}
Lead iodide	PbI_2	7.1×10^{-9}
Lead oxalate	PbC_2O_4	4.8×10^{-10}
Lead sulfate	PbSO_4	1.6×10^{-8}
Lead sulfide	PbS	7×10^{-28}
Magnesium ammonium phosphate	MgNH_4PO_4	3×10^{-13}
Magnesium carbonate	MgCO_3	1×10^{-5}
Magnesium hydroxide	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	1.8×10^{-11}
Magnesium oxalate	MgC_2O_4	8.6×10^{-5}
Manganese(II) hydroxide	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	1.9×10^{-13}
Manganese(II) sulfide	MnS	3×10^{-13}

Substance	Formula	K_s
Mercury(I) bromide	Hg_2Br_2	5.8×10^{-23}
Mercury(I) chloride	Hg_2Cl_2	1.3×10^{-18}
Mercury(I) iodide	Hg_2I_2	4.5×10^{-29}
Silver arsenate	Ag_3AsO_4	1×10^{-22}
Silver bromide	$AgBr$	5.2×10^{-13}
Silver carbonate	Ag_2CO_3	8.1×10^{-12}
Silver chloride	$AgCl$	1.82×10^{-10}
Silver chromate	Ag_2CrO_4	1.1×10^{-12}
Silver cyanide	$AgCN$	7.2×10^{-11}
Silver iodate	$AgIO_3$	3.0×10^{-6}
Silver iodide	AgI	8.3×10^{-17}
Silver oxalate	$Ag_2C_2O_4$	3.5×10^{-11}
Silver sulfide	Ag_2S	6×10^{-50}
Silver thiocyanate	$AgSCN$	1.1×10^{-12}
Strontium oxalate	SrC_2O_4	5.6×10^{-9}
Strontium sulfate	$SrSO_4$	3.2×10^{-7}
Thallium(I) chloride	$TlCl$	1.7×10^{-4}
Thallium(I) sulfide	Tl_2S	1×10^{-22}
Zinc hydroxide	$Zn(OH)_2$	1.2×10^{-17}
Zinc oxalate	ZnC_2O_4	7.5×10^{-9}
Zinc sulfide	ZnS	4.5×10^{-24}

* Taken from L. Meites, *Handbook of Analytical Chemistry*, pp. 1-13. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1963.

APPENDIX 4

ملحق 4

ثوابت تفكك الحموض

Name	Formula	Dissociation Constant, 25°C		
		K_1	K_2	K_3
Acetic	CH_3COOH	1.75×10^{-5}		
Arsenic	H_3AsO_4	6.0×10^{-3}	1.05×10^{-7}	3.0×10^{-12}
Arsenious	H_3AsO_3	6.0×10^{-10}	3.0×10^{-14}	
Benzoic	C_6H_5COOH	6.14×10^{-5}		
Boric	H_3BO_3	5.83×10^{-10}		
1-Butanoic	$CH_3CH_2CH_2COOH$	1.51×10^{-5}		
Carbonic	H_2CO_3	4.45×10^{-7}	4.7×10^{-11}	
Chloroacetic	$ClCH_2COOH$	1.36×10^{-3}		
Citric	$HOOC(OH)C(CH_2COOH)_2$	7.45×10^{-4}	1.73×10^{-5}	4.02×10^{-7}
Ethylenediamine- tetraacetic	H_4Y	1.0×10^{-2}	2.1×10^{-2}	6.9×10^{-7}
			$K_4 = 5.5 \times 10^{-11}$	
Formic	$HCOOH$	1.77×10^{-4}		
Fumaric	<i>trans</i> - $HOOCH:CHCOOH$	9.6×10^{-4}	4.1×10^{-5}	
Glycolic	$HOCH_2COOH$	1.48×10^{-4}		
Hydrazoic	HN_3	1.9×10^{-5}		
Hydrogen cyanide	HCN	2.1×10^{-9}		
Hydrogen fluoride	H_2F_2	7.2×10^{-4}		
Hydrogen	H_2O_2	2.7×10^{-12}		

Name	Formula	Dissociation Constant, 25°C		
		K_1	K_2	K_3
peroxide				
Hydrogen sulfide	H ₂ S	5.7×10^{-8}	1.2×10^{-15}	
Hypochlorous	HOCl	3.0×10^{-8}		
Iodic	HIO ₃	1.7×10^{-1}		
Lactic	CH ₃ CHOHCOOH	1.37×10^{-4}		
Maleic	<i>cis</i> -HOOCCH : CHCOOH	1.20×10^{-2}	5.96×10^{-7}	
Malic	HOOCCHOHCH ₂ COOH	4.0×10^{-4}	8.9×10^{-6}	
Malonic	HOOCCH ₂ COOH	1.40×10^{-3}	2.01×10^{-6}	
Mandelic	C ₆ H ₅ CHOHCOOH	3.88×10^{-4}		
Nitrous	HNO ₂	5.1×10^{-4}		
Oxalic	HOCCOOH	5.36×10^{-2}	5.42×10^{-5}	
Periodic	H ₅ IO ₆	2.4×10^{-2}	5.0×10^{-9}	
Phenol	C ₆ H ₅ OH	1.00×10^{-10}		
Phosphoric	H ₃ PO ₄	7.11×10^{-3}	6.34×10^{-8}	4.2
Phosphorous	H ₃ PO ₃	1.00×10^{-2}	2.6×10^{-7}	
<i>o</i> -Phthalic	C ₆ H ₄ (COOH) ₂	1.12×10^{-3}	3.91×10^{-6}	
Picric	(NO ₂) ₃ C ₆ H ₂ OH	5.1×10^{-1}		
Propanoic	CH ₃ CH ₂ COOH	1.34×10^{-5}		
Pyruvic	CH ₃ COCOOH	3.24×10^{-3}		
Salicylic	C ₆ H ₄ (OH)COOH	1.05×10^{-3}		
Sulfamic	H ₂ NSO ₃ H	1.03×10^{-1}		
Sulfuric	H ₂ SO ₄	strong	1.20×10^{-2}	
Sulfurous	H ₂ SO ₃	1.72×10^{-2}	6.43×10^{-8}	
Succinic	HOOCCH ₂ CH ₂ COOH	6.21×10^{-5}	2.32×10^{-6}	
Tartaric	HOOC(CHOH) ₂ COOH	9.20×10^{-4}	4.31×10^{-5}	
Trichloroacetic	Cl ₃ CCOOH	1.29×10^{-1}		

* Taken from L. Meites, *Handbook of Analytical Chemistry*, pp. 1-21. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1963.

APPENDIX 5

ملحق 5

ثوابت تفكك القواعد

Name	Formula	Dissociation Constant, K , 25°C
Ammonia	NH ₃	1.76×10^{-5}
Aniline	C ₆ H ₅ NH ₂	3.94×10^{-10}
1-Butylamine	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ NH ₂	4.0×10^{-4}
Dimethylamine	(CH ₃) ₂ NH	5.9×10^{-4}
Ethanolamine	HOC ₂ H ₄ NH ₂	3.18×10^{-6}
Ethylamine	CH ₃ CH ₂ NH ₂	4.28×10^{-4}
Ethylenediamine	NH ₂ C ₂ H ₄ NH ₂	$K_1 = 8.5 \times 10^{-5}$ $K_2 = 7.1 \times 10^{-8}$
Hydrazine	H ₂ NNH ₂	1.3×10^{-6}
Hydroxylamine	HONH ₂	1.07×10^{-8}
Methylamine	CH ₃ NH ₂	4.8×10^{-4}
Piperidine	C ₅ H ₁₁ N	1.3×10^{-3}
Pyridine	C ₅ H ₅ N	1.7×10^{-9}
Trimethylamine	(CH ₃) ₃ N	6.25×10^{-5}

* Taken from L. Meites, *Handbook of Analytical Chemistry*, pp. 1-21. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1963.

APPENDIX 6

ملحق 6 ثابت التكوين المعقدية (6)

Name and Formula, Ligand	Metal Ion	Ionic Strength	K_1	K_2	K_3	K_4	
Acetate, CH_3COO^-	Ag^+	0	5.4	0.8			
	Cd^{2+}	0	5.0×10^1	1.0×10^1	1.4	0.38	
		3	2.0×10^1	1.1×10^1			
	Cu^{2+}	0	1.4×10^2				
	Hg^{2+}	0	2.7×10^2	3.3×10^1			
	Pb^{2+}	0	2.0×10^2	6.9×10^2			
	Ag^+	0	3.2×10^2	9.1×10^1	2.0×10^1	6.2	
	Cd^{2+}	0	9.8×10^1	3.2×10^1	8.5	4.4	
	Co^{2+}	0					
				$K_5 = 1.1$	$K_6 = 0.18$		
Ammonia, NH_3	Cu^{2+}	0	9.8×10^2	2.2×10^2	5.4×10^2	9.3×10^1	
	Hg^{2+}	2	6×10^6	5×10^6	1.0×10^1	6	
	Ni^{2+}	0	4.7×10^2	1.3×10^2	4.1×10^1	1.2×10^1	
				$K_5 = 0.43$	$K_6 = 0.11$		
	Zn^{2+}	0	1.9×10^2	2.2×10^2	2.5×10^2	1.1×10^2	
	Ag^+	0		$\text{AgBr(s)} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AgBr}_2^-$	$K_{s2} = 2.0 \times 10^{-5}$		
				$\text{AgBr}_2^- + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AgBr}_3^{2-}$	$K_3 = 4.6$		
				1.1×10^9	1.9×10^6	2.6×10^2	1.8×10^1
	Hg^{2+}	0.5	1.1×10^9				
	Pb^{2+}	0	1.7×10^1				
Chloride, Cl^-	Ag^+	0		$\text{AgCl(s)} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_2^-$	$K_{s2} = 2.0 \times 10^{-5}$		
				$\text{AgCl}_2^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_3^{2-}$	$K_3 = 1$		
	Bi^{3+}	2	1.5×10^2	3.6×10^1	1.3×10^1	1.1×10^2	
	Cd^{2+}	0	1.0×10^2	5.0	0.26		
	Cu^+	0		$\text{Cu}^+ + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_2^-$	$\beta_2 = 8.7 \times 10^4$		
	Cu^+	2	2.3	1.1			
	Fe^{3+}	0	3.0×10^1	4.5	0.1		
	Hg^{2+}	0.5	5.5×10^6	3.0×10^6	8.9	1.1×10^1	
	Pb^{2+}	0	4.0×10^1		$\text{Pb}^{2+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PbCl}_3^-$	$\beta_3 = 4.8 \times 10^1$	
	Sn^{2+}	0	3.2×10^1	5.4	0.62	0.28	
Cyanide, CN^-	Ag^+	0	$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag(CN)}_2^-$	$\beta_2 = 1 \times 10^{20}$			
	Cd^{2+}	3	5.0×10^5	1.3×10^5	4.3×10^4	3.5×10^2	

Hg²⁺ 0.1
 Ni²⁺ 0
 See Table 13-2
 1.0 × 10¹⁸
 Ni²⁺ + 4CN⁻ ⇌ Ni(CN)₄²⁻
 5 × 10¹⁶
 7 × 10³
 P₄ = 1 × 10²²
 1 × 10³

Fluoride, F⁻
 Al³⁺ 0.5
 Fe³⁺ 0.5
 Al³⁺ 0
 Cd²⁺ 0.1
 Cu²⁺ 0
 Fe²⁺ 0
 Fe³⁺ 0
 Hg²⁺ 0
 Ni²⁺ 0
 Pb²⁺ 0
 Zn²⁺ 0
 Cd²⁺ 0
 Cu⁺ 0
 Hg²⁺ 0.5
 Pb²⁺ 0
 Cu⁺ 0

1.3 × 10⁵
 K₅ = 4 × 10¹
 1.8 × 10⁵
 6 × 10⁹
 ~ 10⁴
 ~ 10⁶
 ~ 10⁶
 1 × 10¹¹
 3 × 10¹¹
 ~ 10⁴
 7 × 10⁷
 1 × 10⁴
 1.9 × 10²
 7.4 × 10¹²
 1 × 10²

1.0 × 10⁵
 1.0 × 10⁴
 Al(OH)₃(s) + OH⁻ ⇌ Al(OH)₄⁻
 5 × 10¹⁰

7 × 10³
 K₆ = 5
 5 × 10³

K₅₁ ~ 10

Iodide, I⁻
 Cu⁺ 0
 Hg²⁺ 0.5
 Pb²⁺ 0
 Zn²⁺ 0
 Cd²⁺ 0
 Cu⁺ 0
 Hg²⁺ 0.5
 Pb²⁺ 0
 Cu⁺ 0

7.4 × 10¹²
 1 × 10²
 CuI(s) + I⁻ ⇌ CuI₂⁻
 9.0 × 10¹⁰
 PbI₂(s) + I⁻ ⇌ PbI₃⁻
 PbI₃⁻ + I⁻ ⇌ PbI₄²⁻
 6.0 × 10²
 2.1 × 10²
 K₅₂ = 2.2 × 10⁵
 K₄ = 1.4 × 10⁴

Pb(OH)₂(s) + OH⁻ ⇌ Pb(OH)₃⁻
 Zn(OH)₂(s) + 2OH⁻ ⇌ Zn(OH)₄²⁻
 4.4 × 10¹
 1.2 × 10¹
 K₅₃ = 5 × 10⁴
 K₅₄ = 0.13
 1.3 × 10¹

K₅₅ = 8 × 10⁴
 2 × 10²
 K₅₆ = 1.4 × 10⁵

Oxalate, C₂O₄²⁻
 Al³⁺ 0
 Fe³⁺ 0
 Mg²⁺ 0
 Mn²⁺ 2
 Pb²⁺ 0
 Al³⁺ 0
 Cd²⁺ 0
 Cu²⁺ 0
 Fe³⁺ 0
 Ag⁺ 0
 Cu⁺ 5
 Fe³⁺ 0
 Hg²⁺ 0

K₁K₂ = 1 × 10¹³
 2.5 × 10³
 6 × 10⁴
 6.6 × 10³
 2.7 × 10¹
 1.0 × 10¹⁰
 3.9 × 10⁶
 Pb²⁺ + 2C₂O₄²⁻ ⇌ Pb(C₂O₄)₂²⁻
 1.6 × 10³
 8 × 10¹
 2 × 10²
 1.6 × 10²
 1.1 × 10⁴
 2 × 10¹
 AgSCN(s) + SCN⁻ ⇌ Ag(SCN)₂⁻
 CuSCN(s) + SCN⁻ ⇌ Cu(SCN)₂⁻
 2 × 10¹
 K₁K₂ = 1.8 × 10¹⁷
 5.1 × 10²
 6 × 10¹

β₂ = 3.5 × 10⁶

Sulfate, SO₄²⁻
 Al³⁺ 0
 Fe³⁺ 0
 Mg²⁺ 0
 Mn²⁺ 2
 Pb²⁺ 0
 Al³⁺ 0
 Cd²⁺ 0
 Cu²⁺ 0
 Fe³⁺ 0
 Ag⁺ 0
 Cu⁺ 5
 Fe³⁺ 0
 Hg²⁺ 0

AgSCN(s) + SCN⁻ ⇌ Ag(SCN)₂⁻
 CuSCN(s) + SCN⁻ ⇌ Cu(SCN)₂⁻
 2 × 10¹
 K₅₇ = 6 × 10⁴
 K₅₈ = 4 × 10⁻⁴

Thiocyanate, SCN⁻
 Ag⁺ 0
 Cu⁺ 5
 Fe³⁺ 0
 Hg²⁺ 0

K₅₉ = 6 × 10⁴
 K₅₈ = 4 × 10⁻⁴

* Taken from L. G. Sillen and A. E. Martell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, London: The Chemical Society, 1964. With permission.

APPENDIX 7

ملحق 7

تسميات وخواص جفان الترشيح^(a)

Type	Coarse	Medium	Fine
Glass, Pyrex ^{aa}	C(60)	M(15)	F(5.5)
Glass, Kimax ^{ac}	EC(170-220)	C(40-60)	F(4-55) VF(2-2.5)
Porcelain, Coors U.S.A. ^{ad}		Medium(15)	Fine(5) Very fine(1.2)
Porcelain, Selas ^e	XF(100)	XFF(40)	#10(8.8) Extra fine #01(8)
Aluminum oxide ALUNDUM ^{af}	Extra coarse(30)	Coarse(20)	Medium(5) Fine(0)

^a Nominal maximum pore diameter in microns is given in parentheses.

^{aa} Corning Glass Works, Corning, N.Y.

^{ac} Owens-Illinois, Toledo, Ohio.

^{ad} Coors Porcelain Company, Golden, Colo.

^e Selas Corporation of America, Dresher, Pa.

^f Norton Company, Worcester, Mass.

APPENDIX 8

ملحق 8

تسميات اوراق الترشيح عديم الرماد

Manufacturer	Fine Crystals	Moderately Fine Crystals	Coarse Crystals	Gelatinous Precipitates
Schleicher and Schuell ^a	507, 590 589 blue ribbon	589 white ribbon	589 green ribbon	589 black ribbon
Munktell ^c	OOH	OK OO	OOR	OOR
Whatman ^d	42	44, 40	41	41
Eaton-Dikeman ^e	90	80	60	50

^a Manufacturers' literature should be consulted for more complete specifications. Tabulated are manufacturer designations of papers suitable for filtration of the indicated type of precipitate.

^b Schleicher and Schuell, Inc., Keene, N.H.

^c E. H. Sargent and Company, Chicago, Ill., agents.

^d H. Reeve Angel and Company, Inc., Clifton, N.J., agents.

^e Eaton-Dikeman Company, Mount Holly Springs, Pa.

