كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : كيمياء تحليلية٢

المحاضرة : الخامسة /عملي/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنلوجيا المعلومات والاتصالات

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

الفصل الرابع

المعايرات أكسدة - إرجاع

Oxidation – Reduction Titrations

4 – 1 مقدمة:

تعتمد طرائق المعايرة هذه على تفاعلات أكسدة – إرجاع، وتصنف اعتمادا على نوع الكاشف المعاير المستخدم. نذكر من هذه الطرائق ما يأتي:

1. المعايرة البرمنغناتية: وهي المعايرة التي يستخدم فيها $KMnO_4$ بوصفه مادة مؤكسدة.
2. المعايرة الكروماتية: وهي المعايرة التي يستخدم فيها $K_2Cr_2O_7$ بوصفه مادة مؤكسدة.
3. المعايرة اليودية: وهي المعايرة التي يستخدم فيها محلول اليود الحر I_2 بوصفه مادة مؤكسدة.
4. المعايرة اليوديدية: وهي المعايرة التي يستخدم فيها يوديد البوتاسيوم بوصفه مادة مرجعة.

4 – 2 المعايرة البرمنغناتية

تمتلك أيونات البرمنغنات كمون أكسدة – إرجاع مرتفع عندما ترجع في الوسط الحمضي إلى Mn^{2+}، وهي بذلك تستخدم لتحديد الكثير من المواد المرجعة:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^0 = 1{,}51\ V$$

من المعروف أن المعايرة باستخدام برمنغنات البوتاسيوم لا تحتاج إلى مشعر، وذلك لأن البرمنغنات مادة ملونة، وهي تعد حساسة، وتعمل بوصفها مادة مشعرة عند إرجاعها إلى Mn^{2+}؛ إذإن 1 mL من محلول $KMnO_4$ ذي التركيز 0.01 M يلون 100 mL ماء باللون الزهري الخفيف.

التجربة (1): تحضير محلول برمنغنات البوتاسيوم وتنظيمه بوساطة محلول قياسي من أكزالات الصوديوم

طريقة العمل:

يحضر محلول برمنغنات البوتاسيوم وفق الخطوات الآتية:

1. يحسب الوزن اللازم أخذه من أجل تحضير ليتر واحد بتركيز 0,1N بتطبيق العلاقة الآتية:

$$W = N \times g.eq\ .wt$$

يحسب الوزن المكافئ الغرامي اعتماداً على التفاعل الذي تقوم فيه البرمنغنات كمادة مؤكسدة في وسط حمضي.

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$W = 0,1 \times 158/5 = 3,16\ g/l$$

يوزن 3,16g من برمنغنات البوتاسيوم الصلبة, ينقل هذا الوزن إلى كأس سعته حوالي 1500ml يضاف إليه ما مقداره 1000ml من الماء المقطر.

2. يغطى الكأس بزجاجة ساعة مناسبة , ويسخن المذيب حتى الغليان. يستمر بالغليان بلطف لمدة تتراوح بين min (30 – 15) يترك بعد ذلك جانباً ليبرد إلى درجة حرارة المختبر.

ثانياً – تنظيم محلول برمنغنات البوتاسيوم التقريبي بمحلول عياري من حمض الاكزاليك:

تقوم أيونات البرمنغنات بأكسدة أيونات الاكزالات في وسط حمضي إلى غاز ثنائي أكسيد الكربون وفق نصف التفاعل الآتي:

$$C_2O_4^{2-} = 2CO_2 + 2e^-$$

يستخدم حمض الكبريت لتأمين الوسط الحمضي للتفاعل, ويتم تجنب استخدام حمض كلور الماء المرجع, أو حمض الآزوت المؤكسد, ويكتب التفاعل الأيوني الكلي وفق الآتي:

$$MnO^{4-} + 8H^{+} + 5e^{-} \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons 2CO_2 + 2e^{-}$$

$$2MnO^{4-} + 5C_2O_4^{2-} + 16H^{+} = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

تكون سرعة التفاعل بين البرمنغنات والاكزالات بطيئة في بداية التفاعل, ويبدو ذلك من عدم زوال لون القطرات الأولى من البرمنغنات, وهو يستغرق ثوان عدة, في حين يزول لون قطرات البرمنغنات التي تليها بصورة أسرع إلى أن يصبح زوال اللون الوردي فورياً كلما تم الاقتراب من نقطة التكافؤ. يمكن زيادة سرعة التفاعل الابتدائية بتسخين محلول حمض الاكزاليك إلى الدرجة 60^0C مع الانتباه إلى عدم رفع درجة الحرارة أكثر من ذلك, وذلك تجنباً لحدوث تفكك لأيونات الأكزاليك تحت تأثير درجة الحرارة المرتفعة.

خطوات العمل:

1. تملأ السحاحة بمحلول برمنغنات البوتاسيوم مجهول التركيز.
2. يؤخذ حجم مقداره 10ml من عياري لحمض الأكزاليك, ويوضع في دورق مخروطي, يضاف إليه حوالي 5ml من محلول حمض الكبريت 5N لتأمين الوسط الحمضي اللازم للتفاعل.
3. يسخن المزيج على نار هادئة إلى الدرجة 60^0C.
4. تبدأ المعايرة بإضافة محلول برمنغنات البوتاسيوم من السحاحة قطرة قطرة وببطء مع التحريك الدوراني المستمر وذلك حتى لحظة ظهور اللون الوردي الباهت مما يشير إلى نقطة انتهاء المعايرة. يسجل الحجم المستهلك من محلول البرمنغنات, ويفترض أنه V'.
5. تكرر المعايرة ثلاث مرات متتالية , ويحسب متوسط الحجم المستهلك من كاشف البرمنغنات.

6. يتم حساب نظامية ومولارية محلول برمنغنات البوتاسيوم والتركيز بـ g / l وفق الآتي:

$$No.meq\ KmnO_4 = no.\ meq\ H_2C_2O_4$$
$$N \times V\ KmnO_4 = N' \times V'\ H_2C_2O_4$$

ومنه ينتج أن :

$$N = (N' \times V') / V = 0{,}1 \times 10 / V = 1/V\ \ g.eq / l$$

يعطى التركيز المولي الحجمي (المولارية) لمحلول البرمنغنات على النحو الآتي:

$$M = N / n = 1/5 \times V$$

يحسب التركيز الوزني g / l لمحلول البرمنغنات:

$$C(g / l) = M \times g.f.wt = 1/5 \times V \times 158$$

ملاحظات:

1. يمكن استخدام أكزالات الصوديوم أو أكزالات البوتاسيوم بدلاً من حمض الأكزاليك.
2. يعود ازدياد سرعة التفاعل بين أيونات البرمنغنات وأيونات الأكزاليك عند الاقتراب من نقطة التكافؤ إلى تشكل الأيونات Mn^{2+} خلال المعايرة التي تقوم بدور وساطة ذاتية في تسريع التفاعل.

التجربة (2): معايرة فوق أكسيد الهيدروجين بمحلول عياري من برمنغنات البوتاسيوم

يوجد الماء الأكسجيني – عادة – على هيئة محلول مائي يحتوي على حوالي 6% , 12% , 30% من فوق أكسيد الهيدروجين, وذلك في 20 حجم, و 40 حجم و 100 حجم من فوق أكسيد الهيدروجين على الترتيب. تعتمد هذه الاصطلاحات على حجم الأكسجين المتحرر عند تفكك المذيب بالغليان. وهكذا فإن 1ml من 100 حجم لفوق أكسيد الهيدروجين سوف يحرر لدى تفككه 100ml من الأكسجين يجري قياسه عند ضغط ودرجة حرارة نظاميين.

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$$

يفضل من الناحية العملية استخدام تركيز مرتفع – نوعاً ما – من الحمض بغية تخفيض خطر تشكل ثنائي أكسيد المنغنيز الذي يلعب دوراً وسيطا فعالاً في تفكيك أكسيد الهيدروجين.

خطوات العمل:

1. تملأ السحاحة بمحلول عياري من برمنغنات البوتاسيوم الذي حدد تركيزه في التجربة السابقة ويفترض أنه 0,1N.
2. يؤخذ حجم مقداره 10ml من فوق أكسيد الهيدروجين المجهول التركيز, ويوضع في دورق مخروطي, يضاف إليه بحذر 5ml من محلول حمض الكبريت 5N لتأمين الوسط الحمضي اللازم للتفاعل.
3. تبدأ المعايرة فوراً بإضافة محلول برمنغنات البوتاسيوم من السحاحة قطرة قطرة وببطء مع التحريك الدوراني المستمر وذلك حتى لحظة ظهور اللون الوردي الباهت مما يشير إلى نقطة انتهاء المعايرة. يسجل الحجم المستهلك من محلول البرمنغنات , ويفترض أنه V' .
4. تكرر المعايرة ثلاث مرات متتالية, ويحسب متوسط الحجم المستهلك من الكاشف البرمنغنات.
5. يتم حساب نظامية ومولارية محلول برمنغنات البوتاسيوم والتركيز بـ g / l وفق الآتي:

$$\text{No.meq } H_2O_2 = \text{no. meq } KmnO_4$$
$$N \times V(H_2O_2) = N' \times V' \; KmnO_4$$

ومنه ينتج أن :

$$N = (N' \times V') / V = 0,1 \times V' / 10 \text{ g.eq / l}$$

يعطى التركيز المولي الحجمي (المولارية) لأملاح الكالسيوم والمغنزيوم في الماء على النحو الآتي:

$$M = N / n = N/2$$

يحسب التركيز الوزني g / l لمحلول البرمنغنات :

$$C(g/l) = M \times g.f.wt = N/2 \times 34$$

التجربة (3): معايرة ملح مور بمحلول عياري من برمنغنات البوتاسيوم

تعمل أيونات البرمنغنات على أكسدة أيونات الحديد الثنائي عند المعايرة في وسط حمضي من حمض الكبريت وفق التفاعل الآتي:

$$2MnO_4^- + 10Fe^{2+} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10Fe^{3+} + 8H_2O$$

تعد هذه المعايرة واحدة من أهم الطرائق المستخدمة في تحديد الحديد كمياً, حيث يجري استخدام برمنغنات البوتاسيوم لتحديد محتوى الحديد في محلول كبريتات الحديدي أو في محلول كبريتات الحديدي والأمونيوم, وهو الملح المضاعف الذي يعرف باسم ملح مور ذي الصيغة $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$.

تتم المعايرة دون الحاجة إلى استخدام مشعر وتتحدد نقطة نهاية المعايرة بالاعتماد على لون البرمنغنات المميز الذي يلون محلول ملح مور باللون الوردي الباهت في نقطة نهاية المعايرة.

خطوات العمل:

1. تملأ السحاحة بمحلول عياري من برمنغنات البوتاسيوم الذي حدد تركيزه في التجربة السابقة ويفترض أنه 0,1N.
2. يؤخذ بوساطة الماصة حجم مقداره 10ml من محلول ملح مور المجهول التركيز, ويوضع في دورق مخروطي, يضاف إليه بحذر 5mlمن محلول حمض الكبريت 5N لتأمين الوسط الحمضي اللازم للتفاعل.
3. تبدأ المعايرة فوراً بإضافة محلول برمنغنات البوتاسيوم من السحاحة قطرة قطرة وببطء مع التحريك الدوراني المستمر وذلك حتى لحظة ظهور اللون الوردي الباهت مما يشير إلى نقطة انتهاء المعايرة. يسجل الحجم المستهلك من محلول البرمنغنات , ويفترض أنه V' .
4. تكررالمعايرة ثلاث مرات متتالية , ويحسب متوسط الحجم المستهلك من الكاشف البرمنغنات.

5. يتم حساب نظامية ومولارية محلول برمنغنات البوتاسيوم والتركيز بـ g / l وفق الآتي:

$$No.meq\ Fe^{2+} = no.\ meq\ KmnO_4$$

$$N \times V(Fe^{2+}) = N' \times V'\ KmnO_4$$

ومنه ينتج أن :

$$N = (N' \times V') / V = 0{,}1 \times V' / 10\ \ g.eq / l$$

يعطى التركيز المولي الحجمي (المولارية) لأيونات الحديد الثنائي في الماء على النحو الآتي:

$$M = N / n = N/1$$

يحسب التركيز الوزني g / l لمحلول لأيونات الحديد الثنائي:

$$C(g / l) = M \times g.f.wt = N/1 \times 56$$

وتحسب مولارية ملح مور في محلوله بالطريقة نفسها:

$$M(Mohr\ Salt) = N / n = N/1 = N$$

أما التركيز الوزني لملح مور فيحسب:

$$C(g / l)_{Mohr\ Salt} = M \times g.f.wt = N \times 392$$

4 – 3 المعايرة الكرومانية

تعد ثنائي كرومات البوتاسيوم مادة أضعف من برمنغنات البوتاسيوم كعامل مؤكسد, لكنها تتمتع بفوائد عدة بالمقارنة مع برمنغنات البوتاسيوم فهي يمكن أن توجد في حالة نقية تماماً, مما يسمح بتحضير محاليلها بطريقة مباشرة, وهي محاليل تبقى ثابتة حتى إذا تعرضت للضوء أو الحرارة المعتدلة, وهذا ما يجعل من إمكانية حفظها لفترة زمنية طويلة دون الحاجة للتحقق من نظاميتها أمراً ممكناً.

يمكن تحضير محاليل عيارية لثنائي كرومات البوتاسيوم بتركيز محدد بدقة وذلك بأخذ وزنة محددة من الملح الجاف والنقي, ثم إذابته في حجم مناسب من الماء المقطر. تتصف محاليل ثنائي كرومات البوتاسيوم المائية بثباتها وبخاصة إذا تمت حمايتها من