كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : كيمياء تحليلية2

المحاضرة : الثالثة /نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

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

التحليل الحجمي:

في هذا النوع من التحليل يتم استخدام احجام التحاليل لمعرفة تركيز احد المواد الداخلة في التفاعل.. أي يستخدم حجم معين من محلول معلوم التركيز بدقة ويسمى بالمحلول القياسي (محلول عياري كاشف عياري)

لإيجاد تركيز المادة المراد معرفة تركيزها وكي يتم هذا النوع من التحاليل يجب معرفة:

1) حجم التحليل المتفاعل
2) تركيز احد المواد الداخلة في التفاعل

وهذا ما يطلق عليه اسم المعايرة

المعايرة: هي العملية التي يتم من خلالها اضافة محلول معلوم التركيز (الكاشف) الى محلول مادة مجهولة التركيز المراد دراسة بعض خصائصه وذلك من خلال معرفة التركيز المستهلك من الكاشف المضاف والتي تكون مكافئة لكمية المادة المجهولة التركيز

لكي تتم المعايرة يجب أن يكون:

1) حجم المادة معلوم
2) حجم المحلول القياسي معلوم
3) تركيز المحلول القياسي معلوم

ولمعرفة الحجم المستهلك من الكاشف القياسي:

نفتح السحاحة ثم نسقط قطرة قطرة حتى يصبح لون في المحلول (يتغير لون المحلول) تشكل راسب ..... عندها يكون التغير في لون المحلول غير دائم نضيف عندها دليل (الكاشف) الذي يساعدنا على معرفة نقطة نهاية المعايرة والكاشف هو مواد عضوية أو معادن ضعيفة ←

مثال: معايرة حمض الكلور HCl مع هيدروكسيد الصوديوم NaOH

$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

HCl 10 ml

NaOH 0.1 N

عند التكافؤ: $n = n$ أساس

$NV = N'V'$

$N(10) = (0.1)V'$

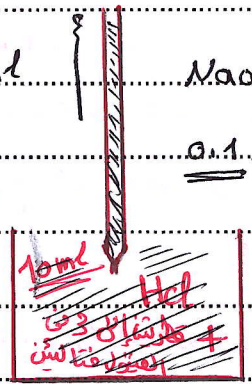
V' من المعادلة ولنفرض استهلكنا 10 ml

$\Rightarrow N = \frac{0.1 \times 10}{10} = 0.1$

$M = \frac{N}{n} = \frac{0.1}{1} = 0.1\ M$

$C_{g/L} = M \cdot FW = 0.1 \times 36.5 = 3.65\ g/L$

وهي ما عرفت بـ: المعايرة العيانية



نقطة نهاية المعايرة:

الخطوة أو النقطة التي يظهر عندها تغير في لون المحلول بسبب تشكل راسب أو ظهور المعايرة دليلاً على نهاية التفاعل بين الكاشف والمادة المجهولة التركيز.

ويتم تعيين نقطة نهاية المعايرة إما بطريقة كيميائية (مشعرات) أو استخدام أجهزة خاصة (جهاز مقياس pH) والذي يستخدم لمعايرة الحمض.

نقطة التكافؤ:

الخطوة أو النقطة التي يحدث عندها تفاعل تام وكامل بين المحلول القياسي والمادة المجهولة.

الشروط الواجب توافرها في التفاعلات المستخدمة في المعايرة:

1) يجب أن يكون التفاعل بين المحلولين بسيطاً ويمكن التعبير عنه بمعادلة كيميائية موزونة.

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

2. يجب أن يكون التفاعل سريع.

3. أن يكون من السهولة الاستدلال على نقطة نهاية المعايرة.

4. عدم ظهور تفاعلات جانبية.

5. يجب أن يكون التفاعل كمياً ويجري باتجاه واحد بالاتجاه اليمين (المباشر).

العوامل (القياسية / العوامل المعايرة / المواد القياسية):

هي العوامل التي تحدد تراكيزها بدقة (معلومة التركيز).

أنواع التفاعلات المستخدمة في التحليل الحجمي:

تقسم التفاعلات الكيميائية المستخدمة في التحليل الحجمي إلى قسمين:

1. نوع يتضمن التفاعلات التي لا يرافقها تغير في حالة التأكسد للمواد المتفاعلة وإنما تعتمد على اتحاد الأيونات مع بعضها فقط وهي تشمل تفاعلات التعديل والترسيب والمعقد.

2. نوع يتضمن تغير في حالة التأكسد للمواد المدروسة مثل تفاعلات الأكسدة والإرجاع.

وبناء على ذلك يمكن تقسيم طرق التحليل الحجمي إلى 4 أقسام:

1. تفاعلات التعديل:

هي التفاعلات التي تتم بين الحمض والأساس

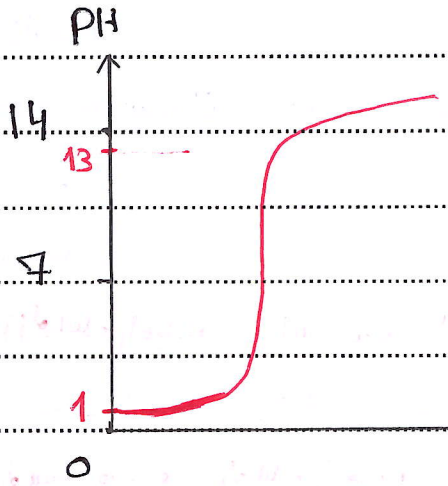
$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

تقسم تفاعلات التعديل إلى عدة أقسام:

1. تفاعل حمض قوي مع أساس قوي ..... $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$
2. تفاعل أساس قوي مع حمض قوي ..... $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$
3. تفاعل حمض ضعيف مع أساس قوي ..... $CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$
4. تفاعل أساس ضعيف مع حمض قوي ..... $NH_4OH + HCl \rightarrow NH_4Cl + H_2O$

حمض قوي مع اساس قوي :



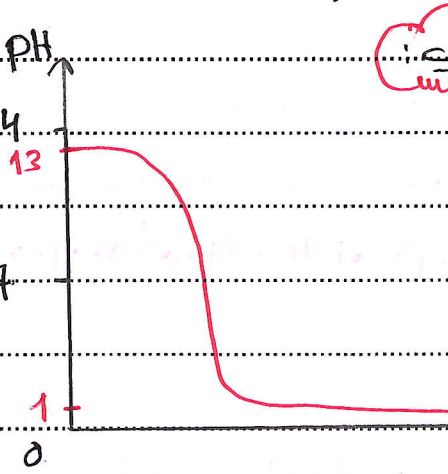
في البيشر : الحمض القوي HCl

في السحاحة : الاساس القوي NaOH

NaOH

نقطة تكافؤ المعايرة pH = 7

اساس قوي مع حمض قوي :



في البيشر : NaOH

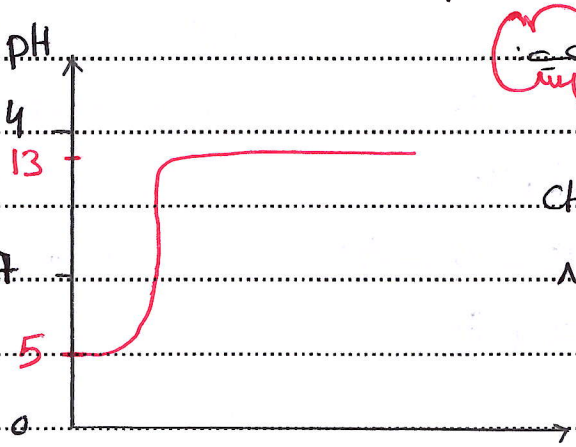
في السحاحة : HCl

HCl

نقطة تكافؤ المعايرة pH = 7

حمض ضعيف مع اساس قوي :

نقطة تكافؤ المعايرة في الوسط القلوي الضعيف



في البيشر : CH_3COOH

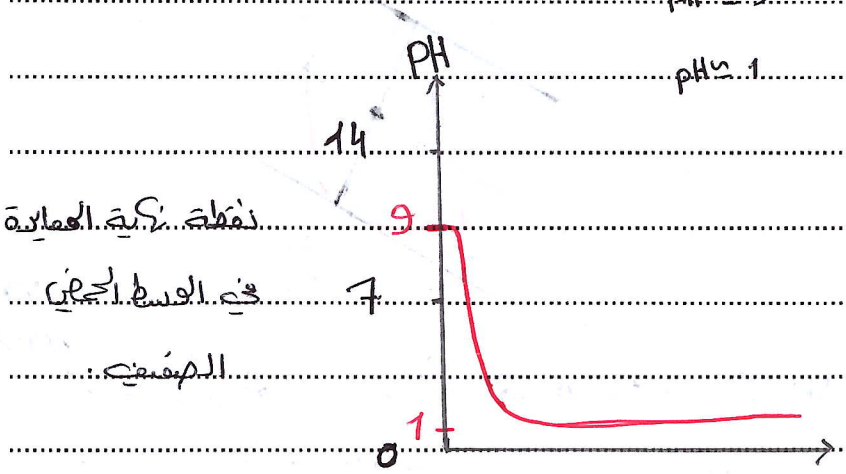
في السحاحة : NaOH

NaOH

أساس ضعيف مع حمض قوي:

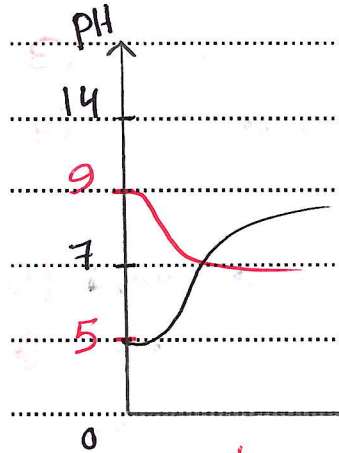
في البيشر: NH_4OH ... $pH > 7$

في السحاحة: HCl ... $pH < 1$



نقطة نهاية المعايرة في الوسط الحمضي:

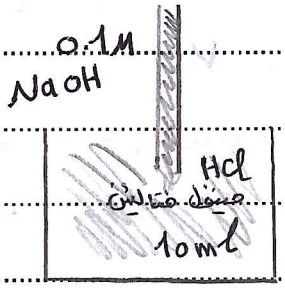
ملاحظة: عقدة المعايرة تكون أكبر في حال تفاعل حمض قوي مع أساس قوي أو بالعكس من عقدة المعايرة في حال كان حمض ضعيف بأساس قوي أو العكس



$CH_3COOH + NH_4OH \rightarrow CH_3COONH_4 + H_2O$

لا يمكن استخدام تفاعل حمض ضعيف مع أساس ضعيف و بالعكس في المعايرة لعدم امكانية تحديد نقطة نهاية المعايرة لكون عقدة المعايرة غير واضحة أو بالعكس

تطبيق: عند معايرة حمض قوي مع أساس قوي وضح كيف يتم حساب الحجم المضاف؟



$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

0.1M

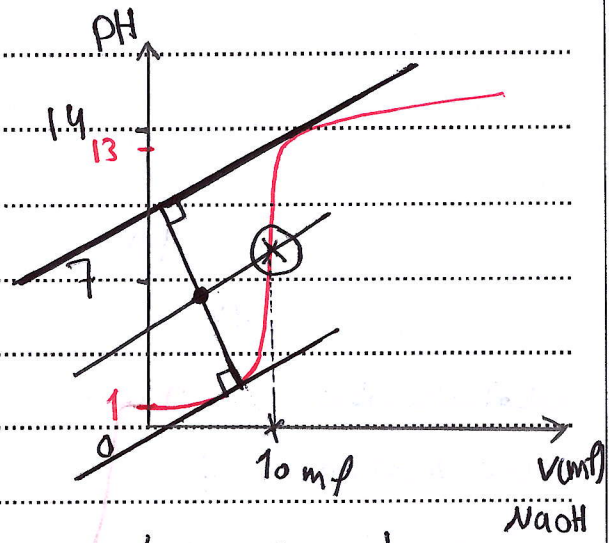
V(ml) NaOH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
pH	1	1.5	2.5	4	6	8	10	12	13	13	13	13

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

(HCl) $MV = M'V'$ (NaOH)

$M(10) = (0.1)(V')$

$M = \frac{0.1 \times 10}{10} = 0.1M$



لحساب الحجم المكافئ (الحجم المستهلك من NaOH) اللازم لمعايرة HCl يتم ذلك باتباع الخطوات التالية:

1) ننظم جدولاً نسجل فيه قيم pH المحلول الموجودة في البيشر (HCl) بعد كل إضافة محددة وثابتة من بيكاشف المعايرة NaOH.

2) نرسم العلاقة بين pH وحجم بيكاشف المعايرة المضاف من NaOH.

3) تكون العلاقة على شكل إشارة تكاملية ذات قفزة كبيرة.

4) يتم رسم مماسين من بداية القفزة ورسم مماس من ذكي القفزة بشرط أن يكونا متوازيين (الأول موازي للثاني) كما في الشكل في الأعلى.

5) نصل بين المماسين بمستقيم عمودي عليهما ونقسم هذا المستقيم في المنتصف

6) نرسم من منتصف المستقيم مستقيماً يوازي المماسات السابقة ويقطع هذا المستقيم قفزة المعايرة (في نقطة المعايرة) في نقطة.

7) نسقط من هذه النقطة عمودياً على محور الحجم متقاطع مع هذا المحور في نقطة تكون هذه النقطة هي V_{eq} (حجم محدد من NaOH تفاعل مع كمية من HCl).

تفاعلات التسبيب:

هي التفاعلات التي تشكل فيها راسب

$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + NaNO_3$

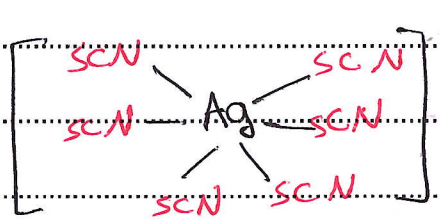
TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

تفاعلات المعقدات:

هي التفاعلات التي ينتج عنها تشكل مركب معقد

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN$$

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow [Ag(SCN)_6]^+$$



تفاعلات الأكسدة والإرجاع:

هي التفاعلات التي ينتج عنها تغير في الحالة التأكسدية للمواد الناتجة والداخلة في التفاعل

مثل تفاعل أكسدة الشاردة مع برمنغنات البوتاسيوم

$$Fe^{+2} + MnO_4^- \rightarrow Fe^{+3} + Mn^{+2}$$

$$Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + e^- \quad (\times 5)$$

$$5e^- + 8H^+ + MnO_4^- \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O \quad (\times 1)$$

$$5Fe^{+2} \rightarrow 5Fe^{+3} + 5e^-$$

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

بالجمع

$$5Fe^{+2} + 8H^+ + MnO_4^- \rightarrow 5Fe^{+3} + Mn^{+2} + 4H_2O$$

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة