

Volumetric Analysis

عمليات التحليل الحجمي

التسحيح:- Titration

تتضمن عملية التسحيح تفاعل حجم معين من المادة المراد تحليلها Analyte مع المحلول القياسي Standard Solution الذي يضاف من السحاحة Burette ويكون عادة معروف التركيز، لذا يجب قياس حجم المحلول القياسي (Titrant) الذي يتفاعل بصورة تامة مع المادة المراد تحليلها (Analyte).

أنواع التسحيحات

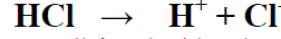
1. التسحيحات التعادلية أو تسحيح حامض - قاعدة Acid-Base Titration
يتم تسحيح مركبات عضوية، لاعضوية، حوامض، أو قواعد (Analyte) مع محلول قياسي (حامض قوي مع قاعدة قوية) ويتم تعيين نقطة النهاية في هذه التسحيحات أما باستخدام:-
أ. دليل مناسب Indication .
ب. متابعة التغير الحاصل في الحامضية (الأس الهيدروجيني) PH .
2. الترسيب Precipitation
في هذا النوع من التسحيحات يتم تفاعل المادة المراد تحليلها مع المحلول القياسي فتتكون نواتج غير ذائبة (مترسبة).
مثل تسحيح أيونات الكلوريد Cl^{-1} مع محلول نترات الفضة $AgNO_3$.
$$AgNO_3 + Cl^{-1} \rightarrow AgCl + NO_3^{-1}$$

ويمكن استخدام دلالات لمتابعة نقطة النهاية كما يمكن متابعة فرق الجهد الكهربائي للمحلول
3. تكوين المعقدات Complex Formation
في هذه الحالة يدعى المحلول القياسي (المسحح Titrant) بالكاشف المعقد Complexing Agent أو (كاشف مخلبي Chelating Agent) يعمل على تكوين معقدات ذائبة في الماء مع المادة المراد تحليلها .
كما يمكن استخدام بعض الدلائل مثل EDTA (إثيلين ثنائي الأمين رباعي الخليك) لتكوين معقدات ملونة مع أيون الفلز.
4. تسحيحات التأكسد - الاختزال Oxidation-Red.
وتتضمن تسحيح العامل (الكاشف) المؤكسد Oxidizing Agent مع الكاشف (العامل) المختزل Reducing Agent. والعكس صحيح .. وهنا يجب أن يكون فرق الجهد بينهما كبير لغرض جعل التفاعل متكاملاً ويعطي نقطة نهاية حادة .
ويمكن استخدام دلالات مناسبة أو وسائل كهربائية لتمييز نقطة النهاية .

الحوامض والقواعد

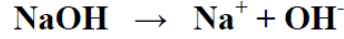
1. مفهوم أرينيوس :- Arrhenius

الحامض هو المادة التي تطلق ايون الهيدروجين H^+ في محلولها المائي.



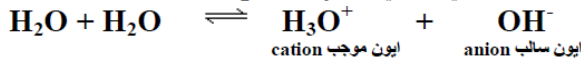
أي إن صفة الحامضية في المحاليل المائية للحوامض تعزى الى وجود ايون الهيدروجين H^+ الناتج من تفكك جزيئات الحامض .

القاعدة :- هي المادة التي تطلق على ايون الهيدروكسيد OH^- في محلولها المائي .



أي إن صفة القاعدية في المحاليل المائية للقواعد تعزى الى وجود ايون الهيدروكسيد OH^- الناتج من تفكك جزيئات القاعدة .

كما يتحد الماء مع نفسه حيث إن جزيئة من الماء تفقد بروتوناً (H^+) الى الجزيئة الثانية بتفاعل عكسي (يصل الى حالة التوازن الديناميكي) ويسمى هذا التفاعل بالتحلل البروتوني الذاتي Autoprotolysis .

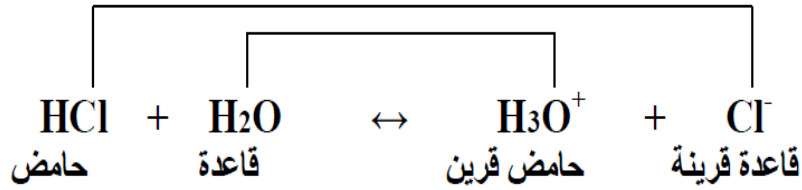


2 . مفهوم برونشتد ولوري :- Bronsted and Lowry

الحامض :- هي المادة التي لها ميل لفقدان بروتون (H^+) ايون الهيدروجين .

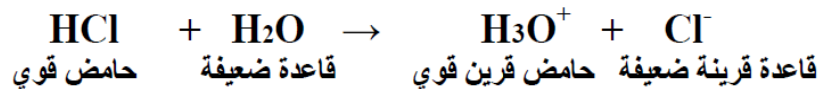
القاعدة :- هي المادة التي لها ميل لاكتساب بروتون (H^+) ايون الهيدروجين .

مثال: في جزيئة كلوريد الهيدروجين HCl تعتبر جزيئة HCl حامض حيث تفقد بروتون أما جزيئة الماء H_2O فتعتبر قاعدة لاكتساب بروتون .



- وبنفس الطريقة للمعادلة (التفاعل العكسي) فإن ايون الهيدرونيوم H_3O^+ يعتبر حامض لأنه يفقد بروتون ويسمى بالحامض القرين للقاعدة (جزيئة الماء) وكذلك يميل ايون الكلوريد Cl^- لاكتساب البروتون فهو قاعدة ويسمى بالقاعدة القرينة للحامض HCl .

- الحامض القرين :- هو المادة الناتجة بعد اكتساب القاعدة (برونشتد) لبروتون .
- القاعدة القرينة :- هي المادة الناتجة بعد فقدان الحامض (برونشتد) لبروتون .
- ملاحظة :- يشابه سلوك حامض الهيدروكلوريك HCl مع الماء حامض النتريك وحامض الكبريتيك والخليك والهيدروبروميك والحوامض الأخرى .
- كلما كان الحامض مستعداً لفقدانه بروتونه أكثر كان الحامض (أقوى) وتكون قاعدة القرينة أضعف . كذلك كلما كانت القاعدة قوية فحامضها القرين ضعيف .

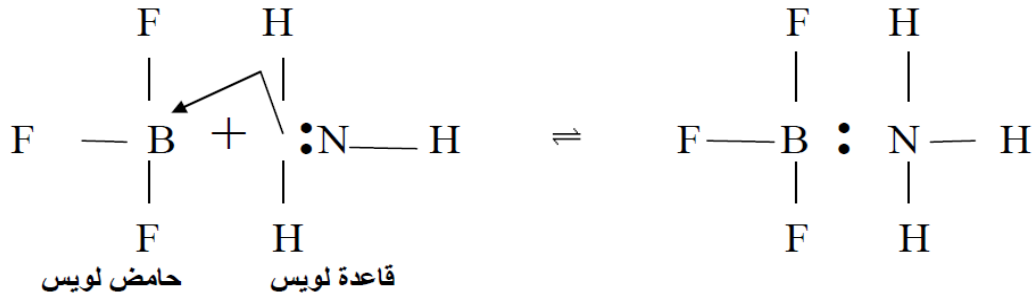


قسمت الحوامض حسب برونشتد الى :-

حوامض ضعيفة	حوامض متوسطة القوة	حوامض قوية
CH ₃ COOH حامض الخليك	H ₂ SO ₃ حامض الكبريتوز	H ₂ SO ₄ حامض الكبريتيك
HCN حامض هيدروسيانيك	HNO ₂ حامض النتروز	HNO ₃ حامض النتريك
HF حامض هيدروفلوريك	H ₃ PO ₄ حامض الفسفوريك	HBr حامض والهيدروبروميك
		HCl حامض الهيدروكلوريك

3. مفهوم لويس:- Lewis

الحامض:- هو المادة التي تستطيع أن تتقبل زوج من الالكترونات .
القاعدة:- هي المادة التي تستطيع تقديم زوج من الالكترونات الحرة .



المواد الامفوتيرية:- هي المواد التي تسلك سلوكاً حامضياً عند تفاعلها مع القواعد وتسلك سلوكاً قاعدياً عند تفاعلها مع الحوامض . مثل (هيدروكسيدات بعض الفلزات – هيدروكسيد الخارصين Zn(OH)₂ ، هيدروكسيد الألمنيوم Al(OH)₃ ، هيدروكسيد الرصاص Pb(OH)₂ ، وهيدروكسيد الكروم Cr(OH)₃).

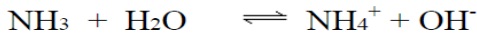
السلوك الامفوتيري للماء:-

يعتبر الماء مادة امفوتيرية حيث :



حامض قاعدة

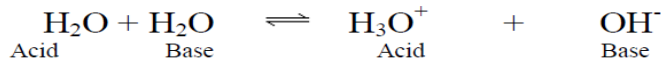
1- يسلك سلوك قاعدي عند تفاعله مع الحوامض



قاعدة حامض

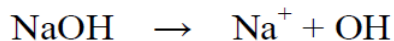
2- يسلك سلوك حامضي عند تفاعله مع القواعد

لاحظ إن الماء يسلك سلوك حامض ثم قاعدة لذلك يسمى بـ (مادة امفوتيرية) Amphoteric (المادة التي لها القابلية على فقدان واكتساب البروتونات في تفاعلات منفصلة مع مادتين مختلفتين في الخواص) مثل الماء والكحولات وبعض الهيدروكسيدات الفلزية .



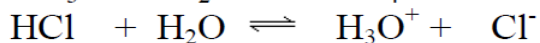
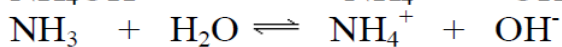
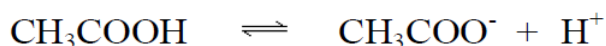
الالكتروليت (المادة الألكتروليتية) Electrolyte :- هي المادة التي تتأين الى ايونات موجبة وسالبة لذلك توصل التيار الكهربائي وتصنف الى :-

أ- الكتروليتات قوية Strong Electrolyte :- تتفكك تفككاً تاماً (تأين تام) الى ايونات موجبة وسالبة أي حتى تنتهي المادة تماماً .



-

ب- الكتروليتات ضعيفة Weak Electrolyte :- هي المادة التي تتفكك (تتأين) بصورة جزئية Partial (نسبة معينة) الى ايونات موجبة وسالبة لذلك فهي ضعيفة أو رديئة التوصيل الكهربائي .



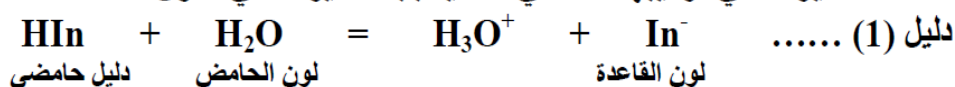
Indicators الدلائل

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

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

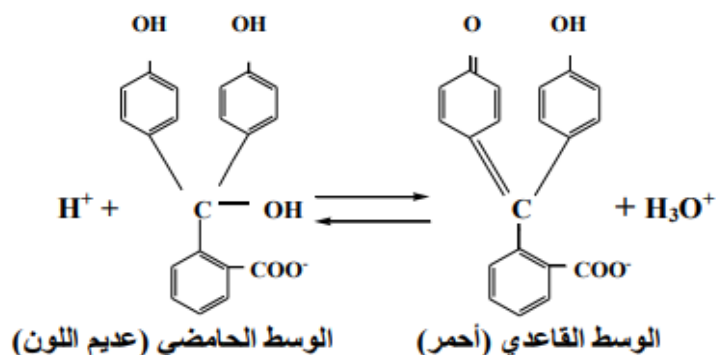
دلائل الحامض - القاعدة :-

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

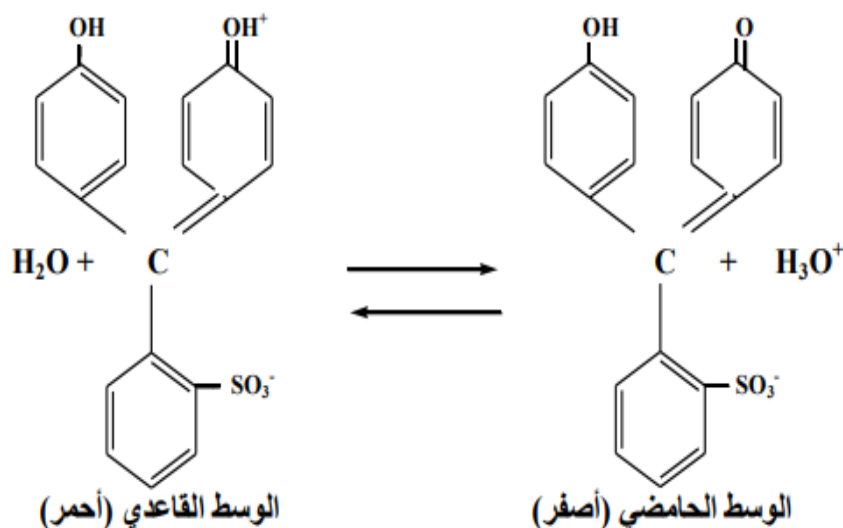


وتصنف دلائل الحامض-قاعدة الى ثلاثة أصناف رئيسية :-

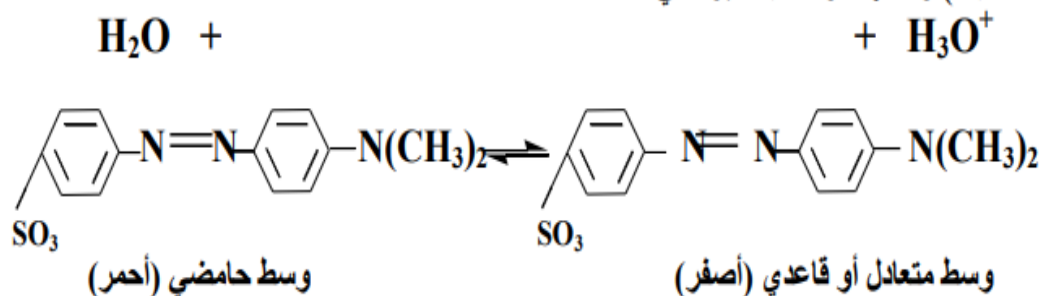
1. دلائل الفثالين Phthalein Indicators ومعظمها عديمة اللون في المحاليل معتدلة الحامضية وتظهر ألواناً مختلفة في الأوساط القاعدية في المحاليل الحامضية القوية يضمحل لونها ببطء فهي غير ملائمة في هذه التطبيقات ومجموعة الفثالين شحيحة الذوبان في الماء ويعتبر الكحول الأيثلي مذيب جيد لها وأفضلها هو الفينولفثالين .



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



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

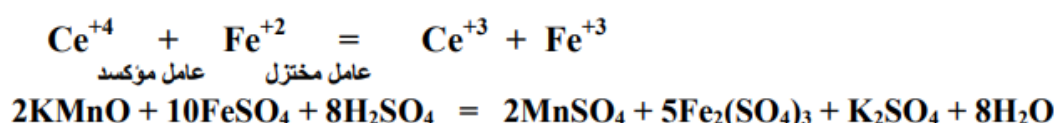


2. تسحيحات الترسيب Precipitation Titration :-
يعتبر استعمال محلول نترات الفضة كعامل مرسب للكثير من الأيونات السالبة كالهالوجينات و SCN^- ، S^{2-} ، CN^- الخ . فتسمى العملية أحياناً بالتسحيحات الفضية Argentimetric Titration .

3. تسحيحات التعقيد Complexation Titration :-
تتضمن تسحيحات تكوين المعقدات تفاعلات بين أيونات لها القابلية على اكتساب زوج من الإلكترونات أو أكثر مع أيون أو جزيئة لها القابلية على هبة (منح) زوج أو أكثر من الإلكترونات مكونة أيونات مترابطة معقدة ذائبة أو مركبات تناسقية Coordination Compounds لها استقرارية عالية .
يسلك أيون العنصر في هذه التفاعلات كحامض لويس (ذرة مركزية) أو (أيون مركزي) فيما يسلك الليكاند (العضيدة) Ligand كقاعدة لويس .
تختلف العضائد في عدد الإلكترونات التي يمكن أن تهبها فإن لكل أيون أو جزيئة من CN^- ، H_2O ، NH_3 قابلية على هبة زوج واحد من الإلكترونات وتدعى أحادية المخلب أو الكلاب Monodentate أما اثيلين ثنائي الأمين $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ فله القابلية على هبة زوجين من الإلكترونات وتدعى ثنائية المخلب أو الكلاب أو السن Bidentate أما EDTA اثيلين ثنائي الأمين رباعي حامض الخليك فهو رباعي وسداسي السن

3. تسحيحات الأكسدة والإختزال - Oxidation – Reduction Titration :-

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



دلائل التأكسد والإختزال - Oxidation – Reduction Indicators :-

هناك ثلاث أنواع من الدلائل هي :-

1. الدلائل النوعية Specific Indicators :-

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

2. دلائل التأكسد – الإختزال الحقيقية :-

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

$$0.0591$$

$$E = E^0 \pm \frac{\quad}{N}$$

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

3. الطرق الجهازية (دلائل آلية) :-
مثل جهاز PH أو المجهاد حث يتم جعل الأتاليت جزءاً من الخلية :- قطب بلاتين والمحللول المجهول والقطب المرجع (Analyte □ Reference Electrode □ قطب PH) .

تسحيحات الأكسدة – الإختزال المتضمنة اليود :-

الايودومتري Iodometry

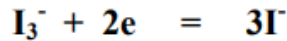
يعد ايون اليوديد I^- عاملاً مختزلاً معتدل الفعالية ويستعمل بكثرة في تحليل وتقدير العوامل المؤكسدة .



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

الايوديمتري Iodimetry :-

تستند العديد من التحليلات الحجمية على التفاعل النصفى



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

