

الفصل الثامن

المعايير

مقدمة

التحليل الحجمي أو التحليل العياري

عملية تحليل تعتمد على معايرة المادة المجهولة بمادة معلومة

المعايرة :

تقدير تركيز المادة وذلك بقياس حجم محلول معروف التركيز لمادة تتفاعل معها ويتم ذلك بإضافة المادة المعلوم التركيز بواسطة سحاحة على دفعات الى المراد تقديرها والتي توضع عادة في ورق المعايرة

تم الإضافة الى أن نصل الى النقطة التي ينتهي عندها التفاعل أي تتفاعل كل المادة المجهولة ولا يبقى منها شيء

يستدل على انتهاء التفاعل بوضع دليل لتوضيح نهاية التفاعل

حسابات التحليل الحجمي

١ - حسابات المعايرة باستخدام التركيز المولاري

لنفترض أن تفاعل المعايرة كما يلي $aA + bB = dD$

فانه يمكن حساب التركيز المولاري للمادة المجهولة B كما يلي:

عند نقطة التكافؤ: $\frac{A \text{ عدد مليمولات المادة}}{a} = \frac{B \text{ عدد مليمولات المادة}}{b}$

عدد مليمولات المادة B = عدد مليمولات المادة A $\times \frac{b}{a}$

$$\frac{b}{a} \times mL_A \times M_A = mL_B \times M_B$$

$$\frac{b}{a} \times \frac{mL_A \times M_A}{mL_B} = M_B$$

$\frac{b}{a}$ هي نسبة اتحادية التفاعل ويرمز لها بالرمز R

حسابات التحليل الحجمي

٢- حسابات المعايرة باستخدام التركيز العياري

لنفترض أن تفاعل المعايرة كما يلي $aA + bB = dD$

فانه يمكن حساب التركيز العياري للمادة المجهولة B كما يلي:

عند نقطة التكافؤ: عدد ملليمكافئات المادة B = عدد ملليمكافئات المادة A

$$mL_A \times N_A = mL_B \times N_B$$

N_A عيارية المادة المعلومة التركيز، N_B عيارية المادة المجهولة التركيز

mL_A حجم المادة المعلومة التركيز، mL_B حجمه المادة المجهولة التركيز

$$\frac{mL_A \times N_A}{mL_B} = N_B$$

هنا لا نستخدم نسبة اتحادية التفاعل R لأنها قد أخذت بعين الاعتبار عند تحضير المحاليل العيارية

أنواع المعايرات

١- معايرات الاحماض والقواعد

- يتم هذا النوع من المعايرات بين حمض وقاعدة
- تعابير القاعدة المجهولة بحمض معلوم فتسمى Acidimetry بينما يعاير الحمض المجهول بقاعدة معلومة فتسمى Alkalimetry
- تسمى معايرات الاحماض والقواعد بمعايرات التعادل لانه يترتب عليها عملية تعادل
- يصحب معايرات الأحماض والقواعد تغير في الرقم الهيدروجيني

٢- معايرات الترسيب

- يصحب هذا النوع من المعايرات تكون راسب عند إضافة المحلول القياسي من السحاحة
- من أشهرها معايرات الهاليدات بمحلول قياسي من نترات الفضة والمعروفة بمعايرات الفضة

أنواع المعايرات

٣- معايرات التعقيد

- وفي هذا النوع من المعايرات يتكون معقد بإضافة الكاشف الى المادة الجهولة
- من أشهرها معايرات ال EDTA

٤- معايرات الأكسدة والاختزال

- أساس هذا النوع من المعايرات تفاعلات الأكسدة والاختزال
- تضاف المادة المؤكسدة الى المادة المختزلة أو العكس فتحدث عملية أكسدة واختزال
- يصاحب هذا النوع تغير في الجهد

طرق المعايرة

١- المعايرات المباشرة

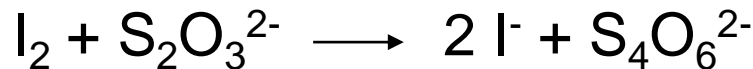
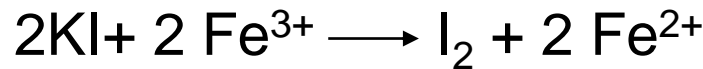
في هذه الطرق يتفاعل الكاشف مباشرة مع المادة المراد تقديرها مباشرة في ورق المعايرة في وجود دليل مناسب

مثل معايرة حمض الهيدروكلوريك أو حمض الفوسفوريك بمحلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم

٢- المعايرات الغير المباشرة

في هذه الطريقة نضيف للمادة المراد تقديرها كمية زائدة وغير معلومة من مادة أخرى ثم تتم معايرة المادة الناتجة بمحلول قياسي من الكاشف، تركيز المادة الناتجة يكافئ تركيز المادة المجهولة

مثل تقدير الحديد الثلاثي بإضافة يوديد البوتاسيوم لينتج اليود، ثم يعاير اليود الناتج بمحلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم وبمعرفة كمية اليود يمكن حساب تركيز الحديد



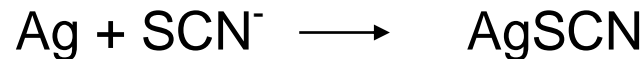
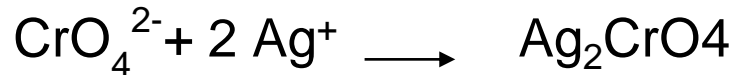
طرق المعايرة

١- المعايرات الخلفية

يستخدم هذا النوع عندما يكون التفاعل بين الكاشف والمادة المراد تقديرها بطيئاً أو عندما لا تتوفر أدلة مناسبة للمعايرة، أو لتكون راسب عند إضافة الكاشف، أو لعدم ثبات المادة المجهولة

في هذه الطريقة نضيف للمادة المراد تقديرها كمية زائدة و معلومة من مادة أخرى ثم نعاير الكمية الزائدة بواسطة الكاشف، وتحسب كمية المادة المتبقية ومنها نستطيع معرفة تركيز الكمية المتفاعلة مع المادة المجهولة

مثل تقدير الكرومات بإضافة كمية زائدة ومعلومة من نترات الفضة ثم نعاير الكمية الزائدة من الفضة بمعايرتها بمحلول قياسي من ثيوسيانات البوتاسيوم وبحساب كمية الفضة الزائدة نستطيع معرفة الكمية الداخلة في التفاعل ومن ثم حساب تركيز الكرومات في العينة



وسط المعايرة

- **المعايرات المائية**

وهذه المعايرات شائعة الاستعمال ويتم فيها معايرة الكثير من المواد باستخدام الماء كوسط للمعايرة

- **المعايرات اللامائية**

يستخدم هذا النوع من المعايرات في حالة عدم ذوبان المواد في الماء
كما تستخدم معايرات التعادل في الأوساط اللامائية عند معايرة الأحماض والقواعد الضعيفة والتي لا يكتمل فيها تفاعل الحموض والقواعد الضعيفة جدا

المذيبات اللامائية

١- مذيبات مترددة

- تمتاز بخواص حمضية وقاعدية
- قد تكون مترددة متعادلة مثل الكحولات الاليفاتية أو مترددة حمضية مثل حمض الخل أو مترددة قاعدية مثل الأمونيا

٢- مذيبات قاعدية

- تمتاز بصفة قاعدية ومن أمثلتها الاسترات والايثرات والكيونات

٣- مذيبات خاملة

- هذه المذيبات ليست حموضا ولاقواعد ومن أمثلتها البنزين والبنتان
- تمزج هذه المذيبات عادة مع مذيبات أخرى قبل استخدامها

شروط تفاعل المعايرة

هناك عدة شروط يجب توافرها في التفاعل الكيميائي لكي يمكن استعماله كأساس المعايرة وهي:

١- السرعة

يشترط أن يكون التفاعل سريعاً حتى يتم إجراء المعايرة بسرعة وسهولة أما إذا كان التفاعل بطيئاً فإن عملية المعايرة تصبح مملة ويصعب فيها تحديد نقطة التكافؤ.

يتم اللجوء إلى زيادة سرعة التفاعل برفع درجة الحرارة أو استخدام الحوافز وغيرها.

٢- الاتحادية

يجب أن يوصف التفاعل بمعادلة كيميائية موزونة؛ أي يتحد الكاشف مع المادة المجهولة بنسبة معروفة تعرف بـ $stoichiometric\ ratio$ أي لا يكون هناك نواتج أخرى وتفاعلات جانبية

شروط تفاعل المعايرة

٣- تمام التفاعل

يجب أن يتفاعل الكاشف مع المادة المراد تقديرها تفاعلا تاما وكميا وأن تكون نسبة التفاعل لا تقل عن 99.9%

تعتبر التفاعلات تامة اذا كانت قيمة ثابت الاتزان كبيرة $K_{eq} \geq 10^8$

٤- تغير الخواص

يجب أن يكون هناك تغير ملحوظ في خواص محلول المعايرة عند نقطة التكافؤ حتى نتمكن من معرفة انتهاء التفاعل والوصول الى نقطة التكافؤ بدقة.

مثل ملاحظة تغير لون أو اختفاؤه أو تكون راسب أو زيادة في التوصيل الكهربائي وغيرها

شروط تفاعل المعايرة

٥- الانتقائية

يستحسن أن يكون تفاعل المعايرة خاصا (مميزا) بمعنى أن يتفاعل الكاشف مع المادة المراد تقديرها أي يتفاعل مع مادة واحدة فقط

أو أن يكون تفاعل المعايرة انتقائيا بمعنى أن يتفاعل الكاشف مع المادة المراد تقديرها ومع عدد محدود من المواد

المحلول القياسي

المحلول القياسي هو محلول الكاشف الذي يوضع عادة في السحاحة ويسمى قياسيا لأن تركيزه معلوم وتعتمد عليه المعايرة لذلك يلزم أن يكون تركيزه صحيح 100%

تحضير المحلول القياسي

- يحضر المحلول القياسي عادة من المواد الأولية التي يشترط فيها أن تكون نقية 100% أو معلومة النقاوة
- اذا تعذر وجود المادة الأولية يحضر محلول الكاشف باستخدام مادة غير أولية ثم يتم إيجاد تركيزه الحقيقي بواسطة عملية التقييس وذلك بمعايرته بمادة قياسية أولية

شروط المحلول القياسي

- ١- يفضل أن تكون مادته أولية أو معلومة النقاوة لتلافي عملية التقييس
- ٢- أن يكون محلوله ثابت لا يتأثر بمكونات الهواء أو الحرارة حتى لا يضطر لتحضيره يوميا أو تقييسه
- ٣- أن تكون مادته متوفرة بسعر معقول وسهل التحضير
- ٤- استيفاء تفاعله لشروط المعايرة
- ٥- أن يكون الوزن الجزيئي له عاليا لتقليل الخطأ في الوزن

الفرق بين نقطة التكافؤ ونقطة النهاية

نقطة التكافؤ هي النقطة التي يتم عندها التفاعل

نقطة النهاية هي النقطة التي يلاحظ عندها التغير في خصائص المحلول وهذا التغير يحدث بعد تجاوز نقطة التكافؤ بقليل (قطرة أو قطرتين)

ولذلك يمكن اعتبارهما متطابقتين تقريبا

طرق الكشف عن نقطة التكافؤ

يتم عن طريق ملاحظة أو قياس تغير حاد ومفاجئ في إحدى الخواص الطبيعية للمحلول المعايير وتنقسم الخواص الطبيعية إلى نوعين

- خواص طبيعية ملاحظة بالعين المجردة ويتم تمييز نقطة النهاية فيها بوضع قطرات من مادة معينة تسمى الدليل قادرة على تغيير لونها حسب ظروف التفاعل
- خواص طبيعية لا تلاحظ بالعين المجردة وإنما تقاس بالأجهزة مثل التوصيل الكهربائي أو شدة التيار الكهربائي أو امتصاص محلول الدورق للأشعة المرئية أو الفوق البنفسجية

الأدلة

الأدلة مواد مهمتها تحديد نقطة النهاية لتفاعل المعايرة ويختلف الدليل باختلاف نوع المعايرة التي تجرى

أنواع الأدلة:

١- أدلة التعادل

هي مواد عضوية (أحماض أو قواعد عضوية ضعيفة) تغير لونها باختلاف الرقم الهيدروجيني للمحلول من أمثلتها

- دليل الفينولفثالين (أحمر في الوسط القاعدي و عديم اللون في الوسط الحمضي)
- دليل الميثيل البرتقالي (برتقالي في الوسط القاعدي و أحمر في الوسط الحمضي)

الأدلة

٢- أدلة معايير الأكسدة والاختزال

- الأدلة الذاتية: هي مواد يستخدم لونها لمعرفة نقطة التكافؤ مثل برمنجنات البوتاسيوم
- الأدلة النوعية: هي مواد يتغير لونها بتفاعلها مع احدى المواد الداخلة في تفاعل المعايرة مثل النشاء الذي يعطي لونا أزرق مع اليود
- الأدلة الحقيقية: هي مواد ملونة قابلة للأكسدة والاختزال و لونها يعتمد على جهد المحلول ومن أشهرها الفروين وثنائي فينيل أمين

الأدلة

٣- أدلة معايير التعقيد

- أدلة عديدة ومتنوعة حسب طبيعة المعايرة مثل استخدام الثيوسيانات في معايير الحديد الثلاثي واستخدام اليود لتقدير السيانيد
- الأدلة الفلزية وهي مواد عضوية تكون مركبات معقدة ملونة مع بعض أيونات الفلزات ويختلف لون المعقد عن لون الدليل نفسه ومن أشهرها دليل الميروكسيد ودليل ايريو كروم بلاك تي و دليل الزيلينول البرتقالي.

- أما معايير الترسيب لا يوجد لها دليل معين وانما توجد أدلة لكل طريقة
- قد يعطي الدليل لونا مميزا مثل دليل الحديد الثلاثي في معايير فولهارد
 - قد يعطي الدليل راسبا كما في دليل الكرومات في معايير موهر