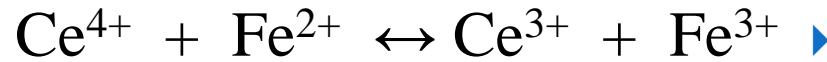


▶ معايير الأكسدة والاختزال

▶ Reduction – Oxidation (Redox) Titrations

▶ هذا النوع من المعايرات الحجمية يعتبر الأحدث من الناحية التاريخية وله أهمية كبيرة واستخدامات واسعة. وهذه المعايرات قائمة على التفاعلات الكهروكيميائية بين مادتين كيميائيتين إحداهما قابلة للتأكسد والأخرى قابلة للاختزال ولهذا يقال أن هذه التفاعلات تشمل انتقال للإلكترونات من مادة متفاعلة إلى أخرى:



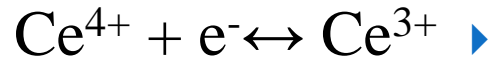
▶ وتفاعلات الأكسدة والاختزال Redox reactions قديمة من الناحية التاريخية وقد تعود لفترة تزيد عن القرنين من الزمن ولكن انتشارها الفعلي في المعايرات الحجمية لم يبدأ إلا من فترة 1920s وذلك عندما تم تطوير أدلة بصرية ملائمة لمتابعة تفاعلاتها.

تعاريف هامة

عملية الاكسدة oxidation هي عملية كهروكيميائية يتم فيها فقد للإلكترونات وبالتالي تعطي عدد أكسدة أعلى ايجابية:



عملية الاختزال reduction هي عملية كهروكيميائية يتم فيها اكتساب للإلكترونات وبالتالي تعطي عدد أكسدة أقل ايجابية:



لاحظ أن عملية الاكسدة والاختزال عمليتين متزامنتين بمعنى انه إذا حدثت عملية اختزال فإنها تكون مصحوبة بعملية أكسدة والعكس صحيح. لأن الإلكترونات لا تتواجد بصورة حرة في المحلول (لا تتواجد خارج التفاعل) بل فقط تتم عملية انتقالها من مادة متفاعلة إلى مادة أخرى.

▶ العامل المؤكسد oxidizing agent هو المادة التي لها الميل إلى اكتساب الإلكترونات (مثل أيون Ce^{4+}) حيث أنها تتسبب في أكسدة غيرها عن طريق انتزاعها للإلكترونات منها.

▶ العامل المختزل reducing agent هو المادة التي لها الميل لفقد الإلكترونات (مثل أيون Fe^{2+}) حيث أنها تتسبب في اختزال غيرها عن طريق منحها وإعطائها الإلكترونات.

▶ تلخيص تفاعل الأكسدة والاختزال

▶ Ce^{4+} هو عامل مؤكسد (له ميل لانتزاع الإلكترونات من العامل المختزل مثل Fe^{2+}) وهو بعد ذاته يحصل له عملية اختزال (يتحول من Ce^{4+} إلى Ce^{3+}).

▶ في حين أن Fe^{2+} هو عامل مختزل (له ميل لإعطاء ومنح إلكترونات إلى العامل المؤكسد مثل Ce^{4+}) وإن كان هو بعد ذاته يحصل له عملية أكسدة (يتحول من Fe^{2+} إلى Fe^{3+}).

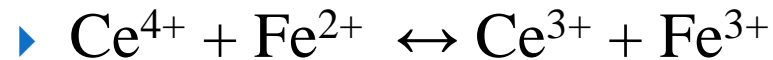
▶ من الناحية النظرية يمكن أن تفصل تفاعل الاكسدة أو تفاعل الاختزال إلى

معادلتين ملا منها تسمى معادلة نصف التفاعل half – reaction

$Ce^{4+} + e^{-} \leftrightarrow Ce^{3+}$ ▶ اختزال السيريوم الرباعي

$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^{-}$ ▶ أكسدة الحديد الثنائي

▶ لكن في الواقع تفاعل الاكسدة والاختزال لا يمكن فصلهما والذي يحدث بالفعل هو التالي:



الكشف عن نقطة التكافؤ في معايرات Redox

بالإضافة للطرق الجهدية الآلية لتحديد نقطة النهاية يفضل استخدام الدلة والكواشف الكيميائية الأكثر سهولة وملائمة في الاستخدام. وبالجملة يمكن تقسيم الأدلة المستخدم في معايرات الأكسدة والاختزال إلى نوعين أساسيين هما الأدلة الخاصة والأدلة العامة.

الأدلة الخاصة وهي تشمل نوعين هي الأدلة الذاتية والأدلة النوعية

الأدلة الذاتية self-indicator

إذا كان محلول الكاشف ذو لون مميز وخاص فيمكن إذا استخدام هذا اللون للكشف عن نقطة النهاية. فمثلا مادة برمنجنات البوتاسيوم KMnO_4 تستخدم كعامل مؤكسد لونه بنفسجي مميز يتحول بفعل عوامل الاختزال إلى أيون المنجنيز الثاني Mn^{2+} عديم اللون:

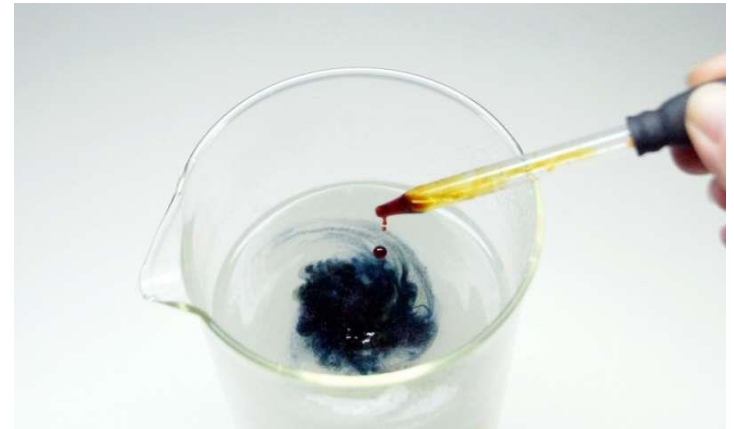


- ▶ لذلك عند إضافة محلول البرمنجنات إلى مادة مختزلة يراد تقديرها مثل أيونات Fe^{2+} وموجودة في ورق المعايرة يظل اللون قبل نقطة النهاية عديم اللون لأن كاشف البرمنجنات المضاف يختزل إلى Mn^{2+} عديم اللون.
- ▶ ولكن بعد الوصول لنقطة التكافؤ القطرات القليلة الزائدة من كاشف البرمنجنات لن تختزل إلى أيون المنجنيز الثنائي لتلاشي وانتهاء المادة المختزلة المحللة (أيونات Fe^{2+}) ولهذا يبقى اللون البنفسجي المميز دلالة على الوصول إلى نقطة التكافؤ.



الأدلة النوعية specific indicators

- ▶ وهي الأدلة التي تتفاعل مع أحد المواد الداخلة في تفاعل المعايرة حيث ينتج عن هذا التفاعل مركب ذو لون مميز. ويعتبر النشأ starch من أشهر الأمثلة على هذه الأدلة النوعية حيث يتفاعل مع اليود I_2 ويكون معقد لونه أزرق داكن.
- ▶ ولهذا يستعمل النشأ كدليل في المعايرات التي يتحرر فيها اليود (يعطي لون غامق عند نقطة النهاية) أو التفاعلات التي يستهلك فيها اليود (يختفي اللون الأزرق) عند نقطة النهاية.
- ▶ ومن الأمثلة الاضافية للأدلة النوعية دليل الثيوسيانات-SCN الذي يستعمل في معايرات أيونات الحديد حيث يعطي في البداية لون أحمر دموي مع Fe^{3+} ولكن عند اختزال أيون الحديد الثلاثي إلى أيون الحديد الثنائي يختفي هذا اللون الأحمر.



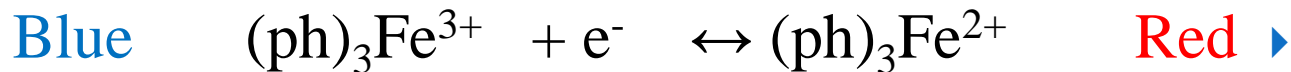
▶ أدلة الأكسدة والاختزال الحقيقية true redox indicators

▶ وهي كذلك تسمى الأدلة العامة general indicators والأدلة السابقة الخاصة تعتمد على وجود أو اختفاء أو تغير تركيز أحد المواد المتفاعلة ولا تعتمد على حصول تفاعل كهروكيميائي حقيقي.

▶ لكن في الأدلة الحقيقية لمعايرات الأكسدة والاختزال نجد أنها عبارة عن مواد أو أصباغ ملونة وهي قابلة لحصول تفاعل الأكسدة أو تفاعل الاختزال لها. وبحكم أن طبيعة خواصها الاختزالية أو التأكسدية ضعيفة فلهذا يتأخر تفاعلها الكهروكيميائي حتى الوصول لنقطة النهاية. وكما هو متوقع فإن هذه المواد الكيميائية طورها أو شكلها المؤكسد يختلف لونها عن طورها المختزل. ويمكن تمثيل ذلك كالتالي:



▶ ومن أشهر هذه الأدلة الحقيقية دليل الفيرون ferriin والذي هو عبارة عن معقد من الحديد الثنائي مع مركب 1,10 phenanthroline

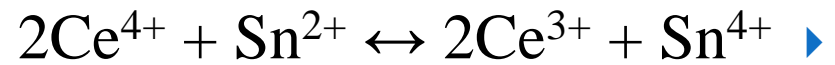


▶ ومن الأمثلة الأخرى للأدلة العامة المستخدمة في معايرات الأكسدة والاختزال:

diphenylamine , methylene blue ▶

▶ مثال تطبيقي

▶ عينة من كلوريد القصدير SnCl_2 تزن 0.19 g تم ذابتها واستخدامها لمعايرة 27 ml من محلول Ce^{4+} مجهول التركيز وفق المعادلة الكهروكيميائية التالية:

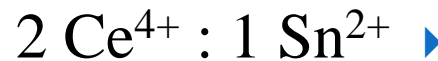


▶ علما بأن الوزن الجزيئي لكلوريد القصدير 190 g/mol

▶ الحل:

▶ عدد مولات الكاشف كلوريد القصدير $0.19 / 190$

$$n = 0.001 \text{ mol} \quad \blacktriangleright$$



▶ عدد مولات السيريوم الرباعي $n = 0.001 \times 2 = 0.002 \text{ mol}$

▶ تركيز السيريوم الرباعي $M = 0.002 / 0.027$

$$\blacktriangleright \text{Molarity} = 0.074 \text{ M}$$

▶ الكواشف المستخدمة في معايرات الاكسدة والاختزال

▶ أ- العوامل والكواشف المؤكسدة

▶ **1- برمنجنات البوتاسيوم $KMnO_4$**

▶ عامل مؤكسد قوي له لون بنفسجي ويتحول بالعوامل المختزلة إلى أيون المنجنزي الثاني Mn^{2+} عديم اللون وهو بهذا دليل ذاتي:



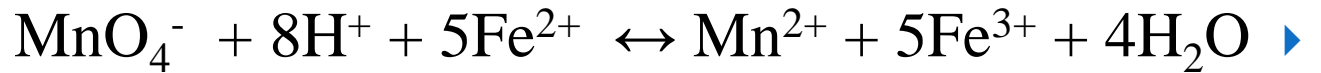
▶ يتم التفاعل في الوسط الحمضي العالي لكن يجب التنبيه لضرورة عدم إضافة حمض HCl لأن البرمنجنات سوف يدخل في تفاعل جانبي مع أيون الكلوريد Cl^- لإنتاج الكلور Cl_2 وهذه قد يسبب مشكلة حقيقية نظرا لأن حمض الهيدروكلوريك كثيرا ما يستخدم كمذيب.

▶ وبالجمل كاشف البرمنجنات رخيص الثمن ومتوفر تجاريا لكن محلوله يحتاج لعملية تقييس standardization لأنه مادة غير قياسية أولية.

▶ **مثال:** عينة من خام الحديد تزن 0.9 g تم إذابتها بواسطة حمض مناسب ثم تم اختزال كل الحديد في العينة إلى الحديد الثنائي Fe^{2+} بواسطة كلوريد القصدير. كمية ايون Fe^{2+} تم تقديرها بواسطة محلول قياسي من برمنجنات البوتاسيوم تركيزه 0.04 M وحجمه 38 ml مما سبق أحسب نسبة الحديد في العينة المحللة.

▶ **الحل:**

▶ بالاستفادة من المعادلة التالية:



▶ ومنه نسبة التفاعل $1 \text{ KMnO}_4 : 5 \text{ Fe}^{2+}$

▶ عدد مولات الكاشف (البرمنجنات) $0.04 \times 38 = 1.52 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات ايون الحديد الثنائي $1.52 \times 5 = 7.6 \text{ mmol}$

▶ وزن الحديد $7.6 \times 55.9 = 420 \text{ mg}$

▶ النسبة المئوية للحديد في العينة $0.42 / 0.9 \times 100 = 47\%$

▶ 2- السيريوم الرباعي Ce^{4+}

- ▶ عامل مؤكسد قوي مقارب في خواصه لكاشف برمنجنات البوتاسيوم لكنه يمتاز عنه بسهولة تحضير محاليله القياسية كما أنه بديل جيد للبرمنجنات لأنه لا يواجه تلك المشاكل المتعلقة بأيون الكلوريد.
 - ▶ أما عيوبه فتتمثل بأن أكسدته تعتمد على نوع الوسط الموجود فيه كما أنه لا يمكن استخدامه في الوسط المتعادل أو القاعدي لتفاعله مع الماء وتكوين أملاح غير ذائبة مثل هيدروكسيد السيريوم.
 - ▶ ويعتبر دليل ferrion دليل مناسب للكشف عن تفاعلاته.
 - ▶ ومن أمثلة استخداماته تقدير كمية القصدير في عينة سبيكة البرونز.
- $$2Ce^{4+} + Sn^{2+} \leftrightarrow 2Ce^{3+} + Sn^{4+} \quad \blacktriangleright$$

▶ 3-) دايكرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$

▶ تعتبر قوة اكسدته أقل من العاملين المؤكسدين السابقين ولهذا تطبيقاته أقل وكذلك تفاعلاته بطيئة مع المواد المختزلة الضعيفة.

▶ لكن في المقابل مميزاته أن محاليله أكثر ثباتيه ولا تؤكسد أيون الكلوريد Cl^- لذا يمكن استخدامه مع حمض HCl وهو كذلك مادة قياسية أولية رخيصة ومتوفرة تجاريا.

▶ ويختزل الدايكرومات إلى الكروم الثلاثي كالتالي:

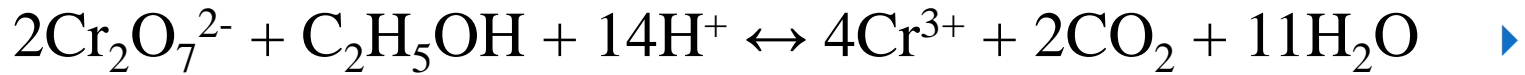


▶ وبالرغم من التغيير في اللون للدايكرومات عند اختزاله إلى أيون الكروم الثلاثي إلا أن هذا التغيير في اللون باهت نسبيا ولهذا ما زالت الحاجة قائمة إلى استخدام الأدلة البصرية.

▶ مثال: خليط من مذيب عضوي يحتوي على الايثانول أخذ منه 5 ml وخففت في
 دورق حجمي سعته 100 ml ومن ثم أخذ من المحلول المخفف 20 ml وعويرت
 بمحلول قياسي من دايكرومات البوتاسيوم تركيزه 0.25 M وحجمه 12 ml
 وعليه أحسب النسبة المئوية v/v% للإيثانول في العينة إذا علمت أن كثافة
 الايثانول 0.8 g/ml

▶ الحل:

▶ إذا علمنا أن معادلة التفاعل:



▶ نسبة التفاعل 2 : 1

▶ عدد مولات الديكرومات $0.25 \times 12 = 3 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الايثانول $3/2 = 1.5 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الايثانول الكلية $1.5 \times 5 = 7.5 \text{ mmol}$

▶ وزن الايثانول $7.5 \times 46 = 345 \text{ mg}$

▶ حجم الايثانول $v = Wt/d = 0.345 / 0.8 = 0.43 \text{ ml}$

▶ النسبة المئوية $v/v\% = 0.43 / 5 \times 100 = 8.6\%$

4- العامل المؤكسد اليود I_2

عامل مؤكسد متوسط القوة وسوف يفرد له موضوع خاص ضمن المعايير الـيودية.

ب- العوامل والكواشف المختزلة

ينبغي التنويه إلى أن المحاليل والكواشف المختزلة ليست شائعة الاستخدام في معايير الأكسدة والاختزال مثل المحاليل المؤكسدة لأن أغلب المحاليل المختزلة غير ثابتة حيث يسهل أكسدتها بالأوكسجين الذائب من الهواء الجوي ولهذا يحصل تداخلات مع الكواشف المختزلة. ولهذا تكون محاليلها القياسية غير ثابتة وليست سهلة التحضير والاستخدام. ومن أشهر هذه الكواشف المختزلة:

1- ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ وتعتبر من أكثر العوامل المختزلة استخداما حيث أنها عامل مختزل متوسط القوة وبهذا هي لا تتأثر كثيرا بالأوكسجين الجوي. وسنعلم لاحقا أنه كثيرا ما يتم أكسدته بعامل العامل المؤكسد اليود I_2 وذلك في المعايير الـيوديمترية Iodimetry

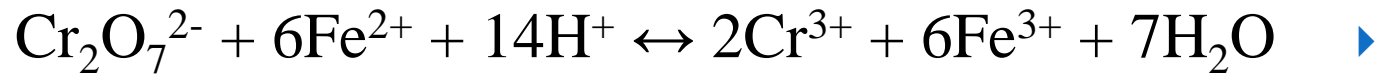
▶ 2-) أيون الحديد الثنائي (Fe (II) وهو عامل مختزل ضعيف ولهذا تطبيقاته تشترط وجود عامل مؤكسد قوي مثل السيريوم الرباعي والبرمنجنات. ومثابه له إلى حدما ما أيون Sn^{2+} القصدير الثنائي.

▶ 3-) العوامل المختزلة القوية مثل ايون الكروميوم الثلاثي Cr^{3+} والتيتانيوم الثلاثي Ti^{3+} لكن التعامل معها صعب بسبب أنها تتأكسد بالهواء الجوي.

▶ **ملاحظة:** نظرا للمشاكل المتعلقة بالعوامل المختزلة فهي غالبا ما تستخدم في طرق المعايير الخلفية غير المباشرة.

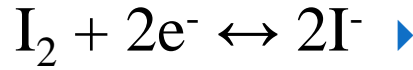
▶ تمارين إضافية

▶ (-1) عينة من نترات الحديد $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ تزن 17.5 g وجد انها بإمكانها معايرة 23 ml من محلول دايكرومات البوتاسيوم مستعينا بالمعادلة الكهروكيميائية التالية أوجد التركيز المولاري للدايكرومات.



المعايير اليودية

هي معايير الاكسدة والاختزال التي تستخدم اليود I_2 كما في نصف التفاعل التالي:

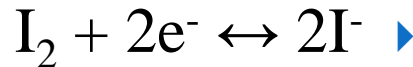


Oxidizing agent Iodine + $2e^- \leftrightarrow$ reducing agent Iodide

وعليه يمكن تقسيم هذه الانواع من المعايير إلى نوعين اساسيين هما

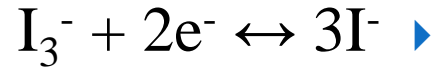
طريقة المعايير اليوديمترية Iodimetry

وهي تعتبر الطريقة المباشرة التقليدية حيث يستعمل اليود I_2 كعامل مؤكسد ولكن لأن درجة اكسدته ليست قوية لذلك فإن تطبيقات هذه الطريقة محدودة ومحصورة فقط على معايرة المواد المختزلة القوية. والتفاعل الكهروكيميائي كالتالي علما بأن مصدر الالكترونات من المادة المختزلة:



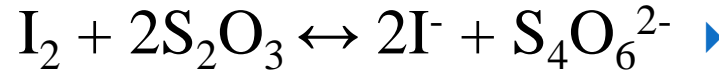
▶ ملاحظات عامة:

▶ (-1) نظرا لضعف ذوبانية اليود فإن محاليله القياسية تحضر بإضافة كمية زائدة من KI حيث يتكون المعقد الذائب I_3^- المسمى tri-iodide ولكن مع ذلك التفاعل ما زال يستهلك فقط إلكترونين :



▶ ولهذا لو كتبنا العامل المؤكسد على هيئة I_2 أو I_3^- فكلاهما صحيح.

▶ (-2) بعد تحضير المحلول القياسي لليود يجب أن يتم معايرته بمحلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم (أو اكسيد الزرنيخ الثلاثي) كالتالي:



▶ ومع ذلك ينبغي التنبيه ان المحلول القياسي لليود يتغير مع الزمن بسبب تطاير اليود فلا بد من معايرة المحلول القياسي كل فترة وفترة.

3-) كما سبق الإشارة إليه يستخدم النشأ كدليل في المعايرات اليودية حيث يكون معقد أزرق غامق والتعرف على نقطة النهاية يكون بزوال هذا اللون الأزرق الداكن.

4-) تتم المعايرة في الأوساط المتعادلة ويجب تجنب الأوساط الحمضية العالية لأن النشأ المستخدم كدليل يتفكك ويتمياً أما في الأوساط القاعدية العالية فيتحول اليود إلى IO⁻ hypoiodate

▶ مثال: عينة فيتامين سي $C_6H_8O_6$ في عصير البرتقال قدرت عن طريقة أكسدته بكمية زائدة ومعلومة من اليود. إذا علمت أنه تم إضافة 5 ml من محلول اليود I_2 تركيزه 0.1 M إلى 5 ml من عينة العصير ثم الكمية الزائدة من اليود عویرت بواسطة 13.8 ml من محلول ثيوكبريتات الصوديوم تركيزه 0.07 M فأحسب تركيز فيتامين سي في العينة بوحدة mg/ 100 ml

▶ الحل:

▶ عدد مولات اليود الكلية $0.1 \times 5 = 0.5 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الثيوكبريتات المتفاعلة مع اليود الزائد $0.07 \times 13.8 = 0.966 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات اليود الزائدة $0.97/2 = 0.483 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات اليود المؤكسد لفيتامين سي = عدد مولات فيتامين سي:

▶ $0.5 - 0.483 = 0.017 \text{ mmol}$

▶ وزن فيتامين سي $0.017 \times 176 = 2.99 \text{ mg}$

▶ تركيز فيتامين سي $2.99 \times 20 = 59.84 \text{ mg / 100 ml}$

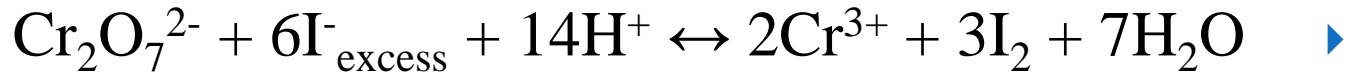
▶ تمارين اضافية

▶ 1-) عينة لمبيد حشري تحتوي على أحد مركبات الزرنيخ وتزن 7.5 g بعد غذابتها وتفكيكها ثم معايرة الزرنيخ على هيئة أكسيد الزرنيخ As_2O_3 بواسطة محلول قياسي من اليود تركيزه 0.018 M وحجمه 28.7 ml فاحسب نسبة As_2O_3 في العينة إذا علمت أن نسبة التفاعل:

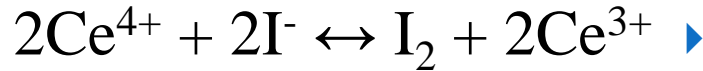


▶ طريقة المعايرات اليودومترية Iodometry

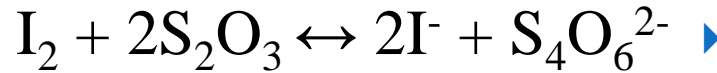
- ▶ وهي الطريقة غير المباشرة لاستخدام اليود حيث أنها الطريقة العكسية فهنا نستخدم أيون اليوديد I^- كعامل مختزل متوسط القوة في معايرة العديد من المواد المؤكسدة القوية. لكن نظر القابلية أيونات اليوديد للتأكسد بواسطة O_2 الهواء الجوي الذائب في المحاليل
 - ▶ وكذلك لصعوبة إيجاد دليل لوني مناسب لتفاعلات اليوديد المختزلة المباشرة، لهذا يلجأ إلى استخدام الطرق غير المباشرة كالتالي:
 - ▶ تضاف كمية زائدة من محلول اليوديد على شكل KI إلى المحلول الذي يحوي العامل المؤكسد مثل داكرومات البوتاسيوم في الوسط الحمض حيث ينتج عن هذا التفاعل الكهروكيميائي اليود I_2 المحرر:
- $$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6I^-_{\text{excess}} + 14H^+ \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$



أو



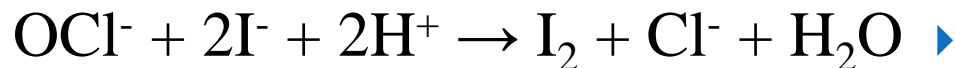
ومن ثم هذا اليود I_2 المحرر الناتج يعالج بمحلول قياسي من عامل مختزل مثل ثيوكبريتات الصوديوم:



تنبيه:

- 1-) يجب مراعاة أن عملية المعايرة غير المباشرة (المعايرات اليودومترية) يجب أن تتم بسرعة حتى لا يتأكسد أيون اليوديد I^- الزائد بالأوكسجين الجوي.
 - 2-) يتم الكشف عن نقطة النهاية في المعايرات اليودومترية مرة أخرى باستخدام دليل النشأ حيث هنا يدل اختفاء اللون الأزرق الداكن على انتهاء التفاعل نظراً لتحول اليود I_2 إلى أيون اليوديد I^- ومن ثم تفكك المعقد مع النشأ.
- على كل حال يرعى في المعايرات اليودومترية أن لا يضاف دليل النشأ في بداية المعايرة نظراً لأن تركيز اليود I_2 العالي يمكن أن يمتاز جزء منه على سطح النشأ المعلق كما إن إضافة الدليل في الوسط الحمضي قد تؤدي إلى تحلله وتفككه.

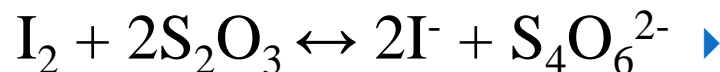
▶ مثال: عينة من مسحوق تبييض الغسيل تزن 0.65 أذبيبت في حمض مخفف ثم عويرت بكمية زائدة من KI حيث تم أكسدة ايون اليوديد بالمادة الفعالة المبيضة في المسحوق كالتالي:



▶ ولمعايرة اليود المتحرر أحتيج إلى 37 ml من محلول $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ تركيزه 0.07 M وعاليه أحسب النسبة المئوية للمادة الفعالة في مسحوق التبييض إذا عبر عنها على هيئة $\text{Ca}(\text{OCl})_2$

▶ الحل:

▶ بحكم أن تفاعل المعايرة هو:

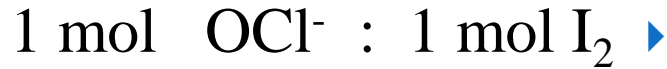


▶ عدد مولات ثيوكبريتات الصوديوم $0.07 \times 37 = 2.59 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات اليود $2.59 / 2 = 1.295 \text{ mmol}$

▶ لكن نعلم أن اليود أنتج أصلا من التفاعل الأول للمعايرة اليودومترية والذي نسبة التفاعل فيه هي





1.295 mmol hypochlorite وعلية تكون عدد مولات ▶

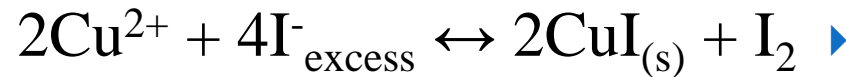
$\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 1.295/2 = 0.648 mmol عدد مولات المادة الفعالة المبيضة ▶

0.648 x 143 = 93 mg وزن المادة المبيضة ▶

0.093 / 0.65 x 100 = 14.3% النسبة المئوية للمادة المبيضة ▶

▶ تمارين إضافية:

▶ 1-) قطعة من سبيكة البرونز تزن 220 mg أذيبت وحضرت لتقدير كمية النحاس الموجودة بها باستخدام طريقة المعايرات اليودومترية عن طريق إضافة كمية زائدة من KI إلى المحلول حيث وجد أن اليود المحرر يحتاج إلى 26.9 ml من محلول ثيوكبريتات الصوديوم تركيزه 0.085 M لنصل إلى نقطة النهاية. مستعينا بالمعادلة الكهروكيميائية التالية أحسب النسبة المئوية للنحاس في عينة البرونز:



▶ تطبيقات معايير الاكسدة والاختزال

- ▶ سبق وأن اشرنا خلال الامثلة التطبيقية السابقة إلى بعض استخدامات وتطبيقان معايير الاكسدة والاختزال في الصناعة وتحليل الاغذية وكذلك لإمكانية استخدامها في تطبيقات التحاليل الطبية.
- ▶ وبالإضافة للعدد الكبير جدا من الكاتيونات وأنيونات والمركبات الكيميائية التي يمكن تقديرها بهذا النوع من المعايير توجد كذلك تطبيقات نوعية خاصة هامة مثل تقدير كمية الماء في العينات الغذائية أو تقدير كمية الاوكسجين الذائب.

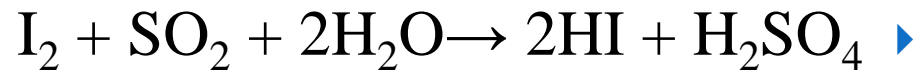
▶ تقدير كمية الماء بطريقة كارل فيشر

▶ Karl-Fischer titration method

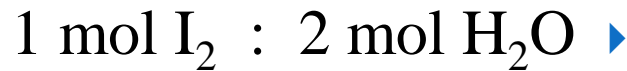
- ▶ هذه الطريقة ذات أهمية كبيرة في التطبيقات الصناعية وتحليل العينات التجارية وخاصة الغذائية والصيدلانية والمحاليل والمذيبات المستخدمة في المختبرات العلمية.

▶ حيث يستخدم كاشف كارل فيشر لتقدير كمية الماء والرطوبة في العينات الصلبة وفي المحاليل العضوية كالأحماض والكحولات والمذيبات كالأثيرات والاسترات ... الخ.

▶ هذه الطريقة قائمة على استخدام طرق المعايرات اليوديمترية التي تستخدم اليود I_2 كعامل مؤكسد حيث يستخدم لأكسدة غاز SO_2 الذائب إلى SO_3 ومن ثم يعطي حمض الكبريتيك H_2SO_4 كالتالي:

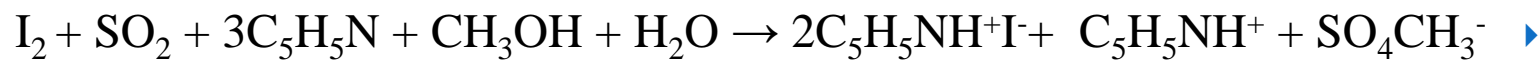


▶ في الواقع في هذا التفاعل نحتاج إلى واحد مول من اليود لكي يتفاعل مع مولين من الماء:

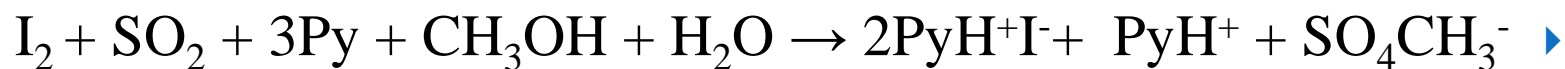


▶ لكن المشكلة ان هذا التفاعل الكهروكيميائي حساس جدا لحمضية الوسط وبالتالي تتغير تلك النسبة. ولهذا بدلا من ذلك نستخدم الظروف المختبرية التالية:

كاشف كارل فيشر يستخدم القاعدة العضوية الضعيفة البيريدين C_5H_5N و pyridine والميثانول اللامائي كمذيب ومن ثم هذا المزيج مع اليود وثاني أكسيد الكبريت يتفاعل مع الماء وفق المعادلة التالية:

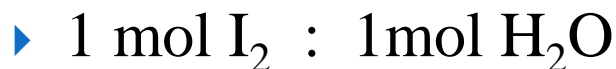


أو يمكن كتابة التفاعل بالشكل المختصر التالي:



لاحظ أن كمية البيريدين Py تضاف بكمية عالية لتكون معقد مع اليود ومع SO_2 ($Py \cdot I_2$ و $Py \cdot SO_2$) في حين يضاف الميثانول لكي يمنع التفاعل الإضافي بين $Py \cdot SO_2$ مع الماء (ويتفاعل بدلا عن ذلك مع CH_3OH).

وبالجملة في هذا التفاعل نجد أن مول واحد من اليود يتم استهلاكه نتيجة تفاعله مع SO_2 وباستهلاك مول واحد من الماء:



▶ ويتم الكشف عن نقطة النهاية عندما يتغير لون المحلول من الاصفر الخفيف إلى اللون البني الذي هو اللون الاساسي لكاشف كارل فيشر الذي يبقى بعد نقطة النهاية على لونه الاصلي بعد استهلاك كل كمية الماء والرطوبة الموجودة في العينة.



▶ **مثال:** كمية الرطوبة الموجودة في حليب الاطفال المجفف قدرت في عينة وزنها 0.53 g والتي اذيبت في محلول من الميثانول اللامائي. إذا وجد أن حجم اليود المستخدم في عملية المعايرة باستخدام كارل-فيشر كان 22.2 ml وتركيزه 0.015 M فأحسب تركيز الماء في عينة الحليب المجفف بوحدة v/w% و ppm **الحل:**

▶ نعلم من طريقة كارل- فيشر أن كل واحد مول من اليود I₂ يقابل واحد مول من الماء

▶ عدد مولات اليود $0.015 \times 22.2 = 0.333 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الماء 0.333 mmol

▶ وزن الماء $0.333 \times 18 = 6 \text{ mg}$

▶ النسبة المئوية الجمة الوزنية للماء v/w% بإعتقاد أن كثافة الماء 1 g/ml

▶ $v/w\% = 0.006 / 0.53 \times 100 = 1.13 \%$

▶ $\text{ppm} = \mu\text{g/g}$ كما نعلم أن

▶ $\text{ppm} = 6000 \mu\text{g} / 0.53 \text{ g} = 11520$

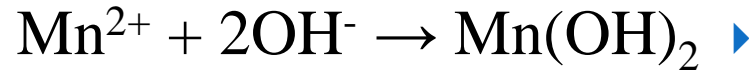
▶ تقدير الأوكسجين الذائب بطريقة وينكلر

▶ Dissolved Oxygen b the Winkler Method

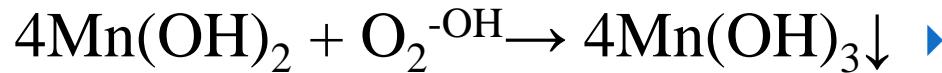
- ▶ هذا النوع من التحليل الكيميائية هام جدا وبالخصوص للتحاليل البيئية عند تقدير كمية الأوكسجين الذائب في المسطحات المائية حيث يعطي مؤشر للوضع البيئي نتيجة لأن كمية الأوكسجين الذائبة تتأثر كثيرا بالتلوث البيئي مما يتسبب بأثار خطيرة على حياة الطحالب والحياة النباتية لبيئة الأنهار والبحيرات.
- ▶ ومن جانب آخر نقص كمية الأوكسجين الذائب في العينات المائية قد يعطي مؤشر إلى وجود تلوث بالمواد العضوية الذائبة والتي اثناء استهلاكها تقوم الكائنات المجهرية كذلك باستهلاك الأوكسجين الذائب.
- ▶ بمعنى أن نقص الأوكسجين الذائب عن مستويات معينة يمكن ان يستخدم كمؤشر أولي لاحتمالية تلوث المياه بالمواد العضوية الضارة أو لوجود نمو زائد من الكائنات المجهرية الضارة.

فكرة اختبار طريقة وينكلر ▶

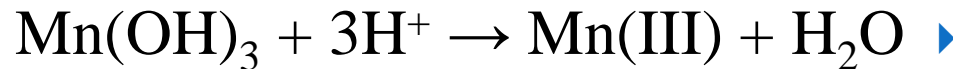
عينة المياه المراد تحليلها يضاف لها كمية زائدة من قاعدة Ca(OH)_2 ومحلول كبريتات المنجنيز MnSO_4 حيث يتفاعل هذين الكاشفين في وسط التفاعل ليتكون راسب هيدروكسيد المنجنيز:



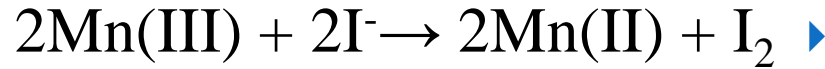
وبمجرد تكون هذا الراسب يبدأ تفاعل الأكسدة والاختزال حيث يقوم الأوكسجين الذائب O_2 في الوسط القاعدي بأكسدة Mn^{2+} إلى Mn^{3+} كالتالي:



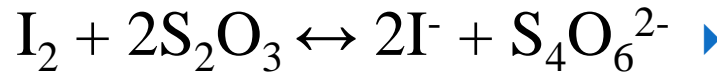
الخطوة التالية يتم فيها إعادة إذابة راسب المنجنيز الثلاثي 4Mn(OH)_3 في وسط حمضي من H_2SO_4 حيث يتكون أيون المنجنيز الثلاثي:



▶ وبعد ذلك كمية المنجنيز الثلاثي المتكونة يتم تقديرها بواسطة كمية معلومة من يوديد البوتاسيوم حيث ينتج ويتحرر اليود:



▶ واخيرا الكمية المحررة من اليود يتم تقديرها بمحلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ حسب التفاعل المشهور:



▶ علما بأن نقطة النهاية يتم الكشف عنها باستخدام دليل النشأ عندما يتلاشى ويختفي اللون الأزرق الداكن.

▶ مثال:

▶ عينة من ماء النهر حجمها 150 ml عولجت بطريقة وينكلر لتقدير كمية الأوكسجين الذائب وبعد تخفيف العينة في دورق حجمي سعته 250 ml وجد أنه لمعايرة اليود المتحرر والموجود في عينة حجمها 25 ml من ماء النهر المخفف نحتاج إلى 13.7 ml من محلول ثيوكبريتات الصوديوم تركيزه 0.01 M مما سبق أحسب تركيز الأوكسجين الذائب بوحدة mg/ml

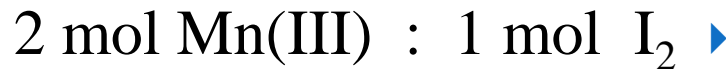
▶ الحل:

▶ عدد مولات ثيوكبريتات الصوديوم $0.01 \times 13.7 = 0.137 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات اليود المتحرره (في 25 ml) $0.137 / 2 = 0.069 \text{ mmol}$

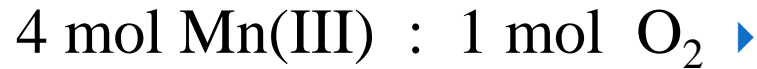
▶ عدد مولات اليود الكلية $0.069 \times 10 = 0.69 \text{ mmol}$

▶ وبحكم أن نسبة عدد مولات اليود إلى عدد مولات المنجنيز الثلاثي:



▶ عدد مولات أيون المنجنيز الثلاثي $0.69 \times 2 = 1.37 \text{ mmol}$

▶ ولكن نعلم مسبقا أن نسبة عدد مولات الأوكسجين إلى عدد المنجنيز الثلاثي:



▶ عدد مولات الأوكسجين الذائب $1.37 / 4 = 0.343$

▶ وزن الاكسجين الذائب $0.343 \times 32 = 10.96 \text{ mg}$

▶ وأخيرا نحسب التركيز بالوحدة المطلوبة

$$10.96 / 150 = 0.073 \text{ mg/ml} \quad \blacktriangleright$$

▶ تطبيقات أخرى لمعايير الأكسدة والاختزال

▶ يمكن استخدام معايير الأكسدة والاختزال لتقدير مركبات وجزئيات غير عضوية عديدة هامة من أمثلتها غاز أول أكسيد الكربون CO في الهواء أو إجراء تحليل ما يعرف باسم احتياج الأوكسجين الكيميائي Chemical Oxygen Demand (COD)

▶ والذي هو مقياس لمدى جودة المياه عن طريق تقدير كمية الأوكسجين المطلوب لأكسدة جميع المادة العضوية في العينات المائية البيئية وبهذا يمكن الكشف عن وجود التلوث البيئي.

▶ ومن التطبيقات كذلك يمكن استخدام تفاعلات الأكسدة والاختزال (بالذات المعايير اليودية) لتقدير عدد كبير من المركبات العضوية ذات الأهمية البيولوجية والصيدلانية

▶ مثل بعض الأدوية والأحماض الأمينية وكذلك لتقدير الجلوكوز وفيتامين سي على سبيل المثال.

وفقكم الله

