



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



جامعة زيان عاشور الجلفة
كلية العلوم الدقيقة والاعلام الالي
قسم الكيمياء

محاضرات مقياس الكيمياء التحليلية 2 (الكمية)
لسنة الأول ماستر تخصص كيمياء تحليلية

من اعداد الأستاذة: علوي لمياء

2024/ 2023

- 1..... تعريف
- 1..... مصادر الأخطاء
- 1..... أولاً - الأخطاء المحددة
- 1..... 1- أخطاء آلية
- 1..... 2- أخطاء ناتجة عن طريقة التحليل
- 1..... 3- أخطاء تشغيلية
- 1..... 4- الأخطاء الشخصية
- 2..... ثانيا- الأخطاء غير المحددة
- 3..... 1- الوسط الحسابي
- 3..... 2- المنوال
- 3..... 3- المدى
- 3..... 4- الانحراف
- 3..... 5- متوسط الانحراف
- 3..... 6- الانحراف القياسي
- 4..... 8- معامل التباين : يستخدم لمعرفة التباين لوصف توافق النتائج التحليلية
- 4..... طرائق التعبير عن الدقة وعن التوافق
- 4..... أولاً - الدقة
- 4..... 1- الخطأ المطلق
- 4..... 2- الخطأ النسبي
- 5..... القيمة الحقيقية

6.....	تعريف
6.....	طرق التحليل الوزني
6.....	1 طريقة الانحلال والتطاير
6.....	ب - امتصاص النواتج الغازية:
7.....	طريقة الترسيب
7.....	صفات الراسب الجيد المستعمل في التحليل الوزني
7.....	خطوات التحليل الكمي الوزني الترسيبي
8.....	اولا إذابة العينة:
8.....	ثانيا المعالجة الأولية :
8.....	ثالثا الترسيب:
9.....	رابعا الهضم :
9.....	خامسا الترشيح :
9.....	سادسا الغسيل :
9.....	سابعا التجفيف
9.....	ثامنا الوزن
10.....	تاسعا العمليات الحسابية

- 11..... مقدمة
- 11..... 1. معايرة حمض قوي بقاعدة قوية
- 11..... 2. معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية
- 11..... 3. معايرة حمض عديد القاعدة بقاعدة قوية
- 12..... 4. معايرة قاعدة ضعيفة بحمض قوي
- 12..... 5. معايرة قاعدة عديدة الحمض بحمض قوي
- 12..... 6. معايرة الأملاح
- 12..... 7. معايرة الأحماض الضعيفة بالقواعد الضعيفة والعكس
- 12..... 8. معايرة مزيج من الأحماض والقواعد
- 13..... تطبيقات معايير التعادل
- 13..... 1. تقدير الأحماض والقواعد
- 13..... 2. تقدير النتروجين في المواد العضوية
- 14..... 3. تقدير المركبات العضوية
- 14..... استخدام المعايير:

الفصل الرابع

توازنات المعقدات

15.....	مقدمة
15.....	أشهر المواد المستخدمة في معايرات التعقيد
16.....	تطبيقات معايرات التعقيد
16.....	تقدير العناصر بالـ EDTA
16.....	تقدير العناصر بالـ EDTA
16.....	طرق معايرة الأيونات بالـ EDTA
16.....	المعايرة المباشرة:
17.....	المعايرة الخلفية:
17.....	تقدير العناصر بالـ E
17.....	المعايرات الغير مباشرة:
17.....	معايرات الاحلال
17.....	المعايرات القاعدية
18.....	تقدير العناصر بالـ EDTA
18.....	معايرة الأنيونات
19.....	تعريف العسر الكلي للماء:

الفصل الخامس

المعايير المترسيب

- 20..... تعريف معايير الترسيب
- 20..... تفاعلات الترسيب:
- 20..... الطرق المستخدمة في معايير الترسيب
- 21..... المعايير الفضية
- 22..... طرق المعايير
- 22..... طريقة موهر او مور
- 23..... الشروط الواجب توافرها في معايرة مور:
- 24..... طريقة فولهارد
- 24..... طريقة فاجان
- 26..... منحنيات معايير الترسيب

الفصل السادس

الكواشف اللونية العضوية

- 27..... مقدمة
- 27..... الكواشف اللونية العضوية :
- 27..... 1-كواشف انتقائية
- 27..... 2-كواشف نوعية تخصصية
- 28..... خواص المعقدات المتكونة بين الكواشف العضوية والايونات الفلزية :
- 28..... خصائص الكواشف العضوية
- 29..... أقسام المجموعات الملونة
- 29..... 1ملونات أوكسو
- 29..... 2- ملونات أوكسو المضادة
- 29..... الكواشف العضوية المفلورة
- 29..... إنحلالية الكواشف العضوية في الماء

الفصل السابع

المعايير في الأوساط اللامائية

33.....	المعايير في الأوساط اللامائية.....
33.....	المذيبات اللامائية.....
33.....	سبب استخدام المعايير اللامائية:.....
34.....	تفاعلات حمض - قاعدة.....
34.....	المذيبات العضوية.....
35.....	أهم المعايير اللامائية.....
35.....	معايير الأحماض والقواعد في الأوساط اللامائية.....

الفصل الثامن

معايرة الأكسدة والإرجاع

36.....	مقدمة.....
36.....	تفاعلات الإرجاع و الأكسدة.....
36.....	1. التفاعلات الكيميائية.....
36.....	2. التفاعلات الكهروكيميائية:.....
38.....	حساب ثابت التوازن لتفاعلات الأكسدة والإرجاع.....
38.....	مفهوم رقم الأكسدة.....
40.....	منحنى المعايرة.....



تعريف

يقصد بالأخطاء اختلاف القيمة المقاسة او المحسوبة عن القيمة الحقيقية فإذا أعيد إجراء قياس معين لعدة مرات فان القيم ستكون . مختلفة وان كان الاختلاف صغيراً

مصادر الأخطاء

يمكن تقسيم الأخطاء التحليلية الى نوعين رئيسيين هما :

اولاً - الأخطاء المحددة

وهي الأخطاء التي يمكن تحديدها وتعيينها وتسمى الأخطاء النظامية ومن انواعها :

1-أخطاء آلية

وهي أخطاء ناتجة عن عدم قراءة المقياس بشكل دقيق او استعمال الميزان او أدوات غير معايرة.

2-أخطاء ناتجة عن طريقة التحليل

مثل التفاعلات غير التامة او غير القياسية وتلوث الراسب او ذوبانية الراسب او أخطاء ناتجة عن

التجفيف والحرق غير التامين او وزن الجفنة في درجات حرارية مختلفة عند المقارنة.[1]

3-أخطاء تشغيلية

وهي أخطاء ناتجة عن قلة خبرة المحلل لو المشغل للأجهزة مثل إجراء التحليل في أواني غير

مغطاة مما يؤدي الى تلوث النموذج وكثرة غسل الراسب مما يؤدي الى ذوبانه وهكذا.[1]

4-الأخطاء الشخصية

وهي الأخطاء المقترنة بالمحلل وليس الخبرة مثل عدم القدرة على تمييز الألوان المختلفة او

تحديد القراءة بالضبط او اختيار نتيجة دون أخرى وبشكل عام ناتجة عن التفاوت النسبي بين

الأشخاص.

ثانيا - الأخطاء غير المحددة

وهي الأخطاء التي لا يمكن تحديد مصدرها أو إعادتها أو السيطرة عليها ولذلك تعرف أحيانا بالأخطاء العشوائية ولا تخلو نتائج التحليل الكيميائي على عدد من هذه الأخطاء غير المحددة والتي تكون قيمتها صغيرة غالباً في النتائج المقبولة وإذا تجاوزت حدود معينة ترفض النتائج ولكل طريقة تحليل حدود من الأخطاء المقبولة وهذا ما يعرف الخطأ النسبي المئوي ومنه نحسب الاسترداد (الاسترجاع) المئوي.

وهناك طرق إحصائية لحساب هذه الأخطاء ومعالجتها ومن أسبابها اختلاف القياس وتفاوت درجات الحرارة وتذبذب التيار الكهربائي والضوضاء الالكترونية في الأجهزة .
ان معالجة الأخطاء المحددة وكذلك مصدر الخطأ غير المحدد يقلل من نسبة الخطأ في النتائج مثل ضبط كمية او حجم العينة ومعايرة الأدوات المستخدمة ومقايسة الأجهزة وضبطها واختيار الطرائق القياسية المعتمدة والمحلل الكيميائي ذو الخبرة المقبولة في التحليل وكفاءة ودقة الأجهزة وغيرها كلها وسائل تؤدي الى رفع دقة وضبط النتائج، ويمكن الاستعانة بالأساليب التالية لرفع كفاءة التحليل [2] :

- 1- تحليل عينات قياسية .
 - 2- إجراء التحليل بطرق مختلفة ثم مقارنة النتائج
 - 3- إجراء التحليل بواسطة محللين مختلفين.
 - 4- استعمال عينات (خلب).
 - 5- عينات مختلفة الأوزان.
- تتبع الأخطاء غير المحددة قوانين الاحتمالات وعلى هذا الأساس تستعمل بعض القواعد والقوانين الإحصائية لتقييم النتائج المختبرية ومعرفة دقة النتائج .

فإذا عبرنا عن عدد القياسات بالرمز N وللقيم المختبرية $X_1, X_2, X_3, \dots, X_N$ والوسط الحسابي \bar{x} فيمكن توضيح الاصطلاحات التالية في المجال الإحصائي:

1-الوسط الحسابي : هو المجموع الجبري للقيم مقسوماً على عددها

$$\bar{x} = \frac{\sum x_1 + x_2 + x_3 \dots \dots \dots x_n}{N} \quad (1.1)$$

2-المنوال

هو القيمة الأكثر تكرار في مجموعة القيم

3-المدى

هو الفرق بين اصغر قيمة واكبر قيمة

4-الانحراف

وهو الفرق بين القيمة المحصلة x_i والوسط الحسابي \bar{x} دون النظر الى الاشارة ويمز له d

حيث

$$d = x_i - \bar{x} \quad (1.2)$$

5- متوسط الانحراف

هو متوسط مجموع الانحراف لقيم المفردات عن وسطها الحسابي

$$\bar{d} = \frac{\sum (x_1 - \bar{x}) + (x_2 - \bar{x}) \dots \dots \dots (x_n - \bar{x})}{N} \quad (1.3)$$

6-الانحراف القياسي

هو القيمة الموجبة للجذر التربيعي لمجموع مربعات الانحراف لقيم المفردات عن وسطها الحسابي

مقسوماً على $(N - 1)$ اذا كان عدد المفردات صغيراً ويرمز له S او يكون عددها كبيراً ويكون

الرقم مقسوماً على N ويرمز له في هذه الحالة σ

$$S = \sqrt{\frac{\sum (xi - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (1.4)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (xi - \bar{x})^2}{N}} \quad (1.5)$$

7- التباين

هو مربع الانحراف القياسي ويرمز له عادة S^2 ويعتبر من المقاييس المهمة في الحسابات الإحصائية، ويستعمل لمعرفة مدى بعثرة القراءات

$$S^2 = \frac{\sum (xi - \bar{x})^2}{N - 1} \quad (1.6)$$

8- معامل التباين : ويستخدم لمعرفة التباين لوصف توافق النتائج التحليلية

$$CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 \quad (1.7)$$

طرائق التعبير عن الدقة وعن التوافق

أولاً - الدقة

مقياس لمدى تقارب النتائج مع القيمة الحقيقية وكلما كان الفرق بين القيم المقاسة والقيمة الحقيقية قليلاً زادت دقة النتائج. ويعبر عنها بعدة طرق [4] [3] :

1- الخطأ المطلق

هو الاختلاف بين القيمة الحقيقية والقيمة المقاسة مع الأخذ بالإشارة بنظر الاعتبار

$$E = X_i - X_t \quad (1.8)$$

2- الخطأ النسبي

هو قيمة الخطأ المطلق مقسوماً على القيمة الحقيقية مضروباً بالمئة

$$Erel = \frac{X_i - X_t}{X_t} \times 100 \quad (1.9)$$

القيمة الحقيقية

هي القيمة التي تمثل حقيقة مقدار الشيء المحلل وإذا لم تكن معروفة أو يصعب الحصول عليها

تستخدم القيمة الأكثر احتمالاً أو المعدل (القيمة النظرية).

تعريف

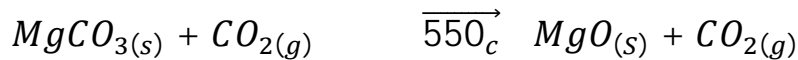
التحليل الوزني هو أسلوب من أساليب التحليل الكيميائي المعروفة والتي تعتمد على كتلة المادة الصلبة المراد تحليلها. في كثير من الأحيان تكون المادة المراد تحليلها ذائبة في الماء وبالتالي يجب ترسيبها عن طريق عامل ترسيب وبعد ذلك ترشح المادة الصلبة وتوزن بميزان حساس.

طرق التحليل الوزني

هناك عدة طرق تستخدم في التحميل الوزني

1 طريقة الانحلال والتطاير

أ - انحلال المواد الصلبة في درجات الحرارة العالية : ان تسخين بعض المركبات الكيميائية بدرجات حرارية عالية تنتج مركبات او عناصر جديدة وبمواصفات تختلف عن المادة الاولى والتي يمكن وزنها [5]



نلاحظ ان المادة الصلبة $CaCO_3$, $MgCO_3$ قد انحلت الى مادة صلبة اخرى معلومة التركيب الكيميائي ويمكن وزنها بسهولة وانحلال هذه المواد يتطلب درجة حرارة عالية . وقد حررت غاز CO_2 المتطاير.

ب - امتصاص النواتج الغازية:

هذه الطريقة تعتمد على نواتج الغازات الناتجة لتحلل المادة الكيميائية لمادة ذات امتصاصية نوعية ومن ثم وزنها بالميزان مثلا " خليط من CO_2 . HO_2 .

طريقة الترسيب

وتتضمن تكوين الراسب فمثلا" لتعيين ايون الكبريتات لمادة ما. يذاب وزن معين من تلك المادة في الماء وتحمض بحامض HNO_3 ويضاف اليها نترات الباريوم حيث يتكون راسب من كبريتات الباريوم . يفصل الراسب بالترشيح ثم يغسل بالماء المقطر ومن ثم يجفف ويوزن ثم تحسب منه النسبة المئوية للكبريتات

صفات الراسب الجيد المستعمل في التحليل الوزني [5] [6]

- 1- تركيبه البلوري معروف
- 2 - ان يكون قليل الذوبانية
- 3- يجب ان تكون بلوراته كبيرة بحيث يمكن ترسيبها
- 4- نقي (خالي من الشوائب)
- 5- يكون ذات ثباتية عالية بدرجات الحرارة
- 6- ان يكون ذو وزن جزيئي كبير
- 7- ان يكون غير متميع

خطوات التحليل الكمي الوزني الترسيبي

العمليات الأساسية في التحليل الوزني إذابة العينة [5] [7]

- المعالجة الأولية
- الترسيب
- الهضم
- الترشيح

- الغسيل

- التجفيف

- الوزن

-العمليات الحسابية

اولا إذابة العينة:

عن طريق إجراء عدة اختبارات لذوبانية العينة واختيار المذيب المناسب ويتم ذلك بعد فحص العينة بالعين المجردة ثم تجفيف العينة لمدة ساعتين على الأقل عند درجة حرارة من 100-120م وملاحظة أي تغيرات في الوزن نتيجة لفقدان ماء التبلور أو حدوث تفكك أو أكسدة أو اختزال

لبعض مكونات العينة

ثانيا المعالجة الأولية :

وتشمل تهيئة الظروف المناسبة لعملية الترسيب (مثل ضبط الرقم الهيدروجيني و حجم المحلول و درجة الحرارة)

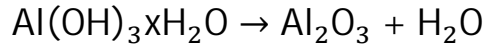
وهي عملية إجراء عملية فصل للعناصر أو الأيونات التي يمكن أن تتداخل مع العينة المطلوبة وتؤثر على نتائج التحليل الوزني .

ثالثا الترسيب:

تعتبر أهم خطوات التحليل الوزني والغرض الأساسي من عملية الترسيب هو عزل المكون المطلوب تقديره عن بقية المكونات التي قد تكون موجودة في المحلول وذلك عن طريق إضافة

(ا لمادة المرسبة) للحصول على الصورة المترسبة [7].

أحياناً يحدث تفكك جزئي لبعض الرواسب أي تتغير فيه الصيغة الكيميائية لجزء من الراسب أثناء عملية التجفيف مما يؤدي إلى تحول الراسب إلى مخلوط من مركبين وبنسب غير معروفة وهذا يؤدي إلى خطأ في الحسابات ولتجنب الأخطاء الناتجة عن ذلك نقوم بعملية حرق لهذه الرواسب وذلك لضمان تحويل كل أجزاء الراسب إلى صورة واحدة فقط لهن صيغة كيميائية ثانية تعرف (بالصورة الموزونة).



رابعاً الهضم :

لتسهيل عملية ترشيح الراسب عن طريق زيادة حجم الحبيبات أو البلورات المترسبة وذلك بترك الراسب فترة زمنية حتى يتم التخثر أو تكتل حبيبات الراسب أو تحدث عملية إعادة التبلور إذا كان الراسب مادة بلورية .

خامساً الترشيح :

وهي عملية فصل الحالة الصلبة (الراسب) والمتكونة نتيجة لعملية الترسيب الكيميائية عن الحالة السائلة (المحلول) والتي كان العنصر أو الأيون متواجداً بها قبل عملية الترسيب .

سادساً الغسيل :

تتم عملية غسل الراسب باستخدام سائل معين وذلك لغرض التخلص من الشوائب او اثار من المحلول الذي تكون فيه الراسب والتي قد تكون عالقة بحبيبات الراسب .

سابعاً التجفيف

الغرض الأساسي للتجفيف هو التخلص من أي بقايا من سائل الغسيل

ثامننا الوزن

وهو عملية استخدام الميزان الحساس لتقدير كمية الراسب وتأتي في نهاية الخطوات العملية التحليل الوزني بعد التأكد من أن الراسب يمثل صيغة كيميائية واحدة وثابتة.

تاسعا العمليات الحسابية

يتم حساب المكون المراد تقديره بمعرفة وزن الراسب ومعامل التحليل الوزني

النسبة المئوية للمادة في العينة = (وزن المادة المترسبة \ وزن العينة) x 100

معامل التحليل الوزني = (الوزن الذري أو الوزن الجزيئي للمادة المطلوبة \ وزن الراسب) $\frac{A}{B}$

A و B عبارة عن أعداد لمكافئة البسط والمقام كيميائيا

مقدمة

تعرف المعايير التي تتم بين الأحماض والقواعد بمعايير التعادل [8]

❖ لمعايير التعادل تطبيقات عديدة في الكيمياء التحليلية لتقدير المواد العضوية وغير

العضوية

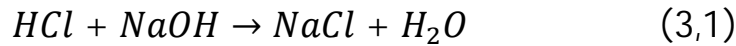
❖ نواتج معايير الأحماض والقواعد هي الأملاح والماء

❖ تختلف طبيعة الملح المتكون من معايرة لأخرى و ذلك لان الحمض المستخدم في المعايرة

قد يكون قويا أو ضعيفا وكذلك القاعدة

1. معايرة حمض قوي بقاعدة قوية

من أمثلتها معايرة حمض الهيدروكلوريك بواسطة محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم

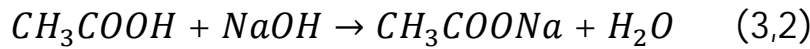


• ناتج التفاعل هو كلوريد الصوديوم ذو الأثر المتعادل و تكون نقطة التكافؤ عند الرقم

الهيدروجيني 7

2. معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية

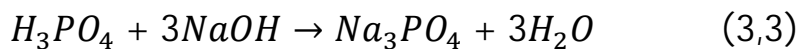
من أمثلتها معايرة حمض الخليك بواسطة محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم



ناتج التفاعل هو خلات الصوديوم ذو الأثر القاعدي و تكون نقطة التكافؤ في الوسط القاعدي

3. معايرة حمض عديد القاعدة بقاعدة قوية

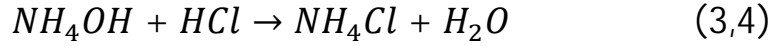
من أمثلتها معايرة حمض الفوسفوريك بواسطة محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم



4. معايرة قاعدة ضعيفة بحمض قوي

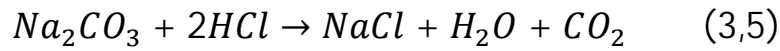
من أمثلتها معايرة هيدروكسيد الأمونيوم بواسطة محلول قياسي من حمض الهيدروكلوريك كما في

المعادلة



5. معايرة قاعدة عديدة الحمض بحمض قوي

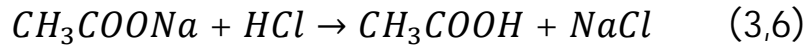
من أمثلتها معايرة كربونات الصوديوم بواسطة محلول قياسي من حمض الهيدروكلوريك



6. معايرة الأملاح

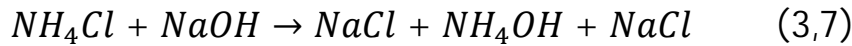
يمكن معايرة الأملاح القاعدية بواسطة أحماض قوية مثل معايرة خلات الصوديوم بواسطة

محلول قياسي من حمض الهيدروكلوريك كما في المعادلة



كما يمكن معايرة الأملاح الحمضية بواسطة قواعد قوية مثل معايرة كلوريد الأمونيوم بواسطة

محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم



7. معايرة الأحماض الضعيفة بالقواعد الضعيفة والعكس

من الصعوبة اجراء مثل هذه المعايرات و ذلك لصعوبة تحديد نقطة التكافؤ

8. معايرة مزيج من الأحماض والقواعد

عند معايرة مزيج من حمض الخليك و حمض الهيدروكلوريك بواسطة محلول قياسي من

هيدروكسيد الصوديوم نحصل على نقطتي تكافؤ الأولى لحمض الهيدروكلوريك والثانية

لحمض الخليك لأنه الأقوى.

وعند معايرة مزيج من هيدروكسيد الصوديوم وهيدروكسيد الأمونيوم بواسطة محلول قياسي

من حمض الهيدروكلوريك نحصل على نقطتي تكافؤ الأولى لهيدروكسيد الصوديوم والثانية لهيدروكسيد الأمونيوم لأنه الأقوى

في هذا النوع من المعايير يشترط أن يكون هناك فرق في القوة بين الحمضين أو القاعدتين أما إذا كان الفرق بين ثابتي التفكك للحمضين أو القاعدتين أقل من 104 فإننا نحصل على نقطة تكافؤ واحدة

تطبيقات معايير التعادل

1. تقدير الأحماض والقواعد

يتم تقدير الأحماض بمعيارتها بمحاليل قياسية من القواعد والعكس و ذلك بوجود أدلة مناسبة .
عندما تكون الاحماض ضعيفة جدا فانه يجب زيادة حموضتها مثلا يمكن زيادة حموضة حمض البوريك الضعيف عن طريق إضافة مركبات عديدة الهيدروكسيل.
اما الاحماض الأمينية يمكن زيادة صفتها الحمضية بإزالة صفتها القاعدية وذلك بإضافة الفورمالدهيد.

2 . تقدير النتروجين في المواد العضوية

تتلخص الطريقة بتفكيك المركب العضوي بهضمه بمحلول ساخن ومركز من حمض الكبريتيك فيتحول النتروجين الى كبريتات الأمونيوم الهيدروجينية، ثم يضاف محلول هيدروكسيد الصوديوم للخليط ويتصاعد غاز النشادر الذي يجمع في دورق يحتوي كمية زائدة ومعلومة من حمض الهيدروكلوريك، ثم تعاير الكمية الزائدة من الحمض بواسطة هيدروكسيد الصوديوم

3. تقدير المركبات العضوية

يمكن تقدير المركبات العضوية ذات الصفات الحمضية أو القاعدية عن طريق تطبيق معايير الأحماض والقواعد ومن أمثلة ذلك تقدير الكافيين بمعيارته بواسطة حمض الهيدروكلوريك و

تقدير البزالدهيد C_7H_6O بإضافة هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد ثم معايرة حمض

الهيدروكلوريك الناتج بواسطة هيدروكسيد الصوديوم

استخدام المعايير:

يتم استخدام المعايير في مجموعة متنوعة من التطبيقات. من أمثلة التطبيقات الشائعة:

1. تحليل المياه: لتحديد جودة المياه ومراقبة التلوث.
2. الكيمياء الصيدلانية: لمعرفة تركيز الأدوية وتطوير الأدوية.
3. الصناعة الكيميائية: لمراقبة العمليات الكيميائية وضبط الجودة.
4. الزراعة: لاختبار تركيز المغذيات في التربة.

مقدمة

تعتبر معايير التعقيد من اهم الطرق لتقدير أيونات الفلزات عن طريق معايرتها بمحاليل قياسية قادرة على تكوين معقدات عند ظروف معينة بحيث تتميز هذه المعقدات بالثباتية وهذا يعتمد على مايسمى بثابت التكوين

- كلما كان ثابت التكوين للمعقد الناتج كبيرا كلما كان التفاعل أقرب الي التمام . ولهذا فإن

اختيار المواد المعقدة Ligand

- يمكن تمييز نقطة النهاية في معايرات التعقيد بتكون او اختفاء الراسب.
- تستخدم أدلة التعادل والأدلة الفلزية في هذا النوع من المعايرات.
- بشكل عام تتفاعل أيونات العناصر مع اللواقط المانحة للإلكترونات لتكون معقدات تناسقية قد تكون متعادلة الشحنة أو موجبة الشحنة أو سالبة الشحنة

أشهر المواد المستخدمة في معايرات التعقيد

1. نترات الزئبق الثنائي $Hg(NO_3)_2$
2. نترات الفضة $AgNO_3$
3. كبريتات النيكل $NiSO_4$
4. سيانيد البوتاسيوم $KSCN$
5. الاحماض عديدة الكربوكسيل الأمينية مثل الإيثيلين ثنائي أمين رباعي حمض

الخل (EDTA)

6. نيتريلو ثلاثي حمض الخل (NTA)

تطبيقات معايير التعقيد

1. تقدير العناصر EDTA

2. عسر الماء

تقدير العناصر بالـ EDTA

يعتبر EDTA من أهم العوامل المستخدمة في المعايير المعقدة (أفضل لاقط لمعايرة الفلزات) وذلك للأسباب التالية [9] [1] :

1. لأنه يكون معقدات ذائبة وغير ملونة وثابتة مع أغلب الفلزات

2. لأنه سداسي الأسنان و أغلب الفلزات يكون عددها التناسقي 4 أو 6 لذا فإنه يتفاعل مع أيون

الفلز في خطوة

واحدة مما يجعل التغير عند نقطة التكافؤ حادا و كبيرا.

الـ EDTA أيون سالب ولذلك يمكن استخدامه لتقدير العديد من الفلزات بعدة طرق منها:

- المعايير المباشرة

- المعايير الخلفية

- المعايير الغيرمباشرة (معايير الاحلال -المعايير القاعدية

كما يمكن استخدام EDTA لتقدير الأنيونات بطرق المعايير الغير مباشرة أو الخلفية

1 طرق معايرة الأيونات بالـ EDTA

المعايرة المباشرة:

يثبت الرقم الهيدروجيني لمحلول الفلز المعايير بواسطة محلول منظم ثم يعاير بمحلول قياسي من

الـ EDTA في وجود دليل فلزي مناسب [9]

عندما يكون تفاعل الأيون الفلزي مع الـ EDTA بطيئا فإننا نلجا الي التسخين.

المعايرة الخلفية:

-نلجأ الي المعايرة الخلفية عند ترسب الايون المعايير أو عدم وجود دليل مناسب أو بطء التفاعل مع الـ EDTA [1].

يضاف الي محلول الفلز المعايير كمية زائدة ومعلومه من الـ EDTA ثم يثبت الرقم الهيدروجيني بإضافة محلول منظم مناسب

وتعابير الكمية الزائدة من الـ EDTA بمحلول قياسي من فلز آخر كالزنك او المغنيسيوم في وجود دليل فلزي مناسب

يجب ان يكون معقد الأيون الفلزي مع الـ EDTA أكثر ثباتا من معقد الـ EDTA مع الزنك او المغنيسيوم.

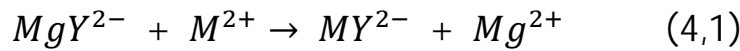
تقدير العناصر بالـ E

1 المعايرات الغير مباشرة:

معايرات الاحلال : وفيها يضاف لمحلول الفلز المعايير زيادة من محلول يحتوي على الـ EDTA

على هيئة معقد الزنك او المغنيسيوم , فإذا كان الايون الفلزي المعايير يكون معقدا مع الـ

EDTA أقوى من معقد الزنك او المغنيسيوم مع الـ EDTA فإنه سيحل محله في المعقد

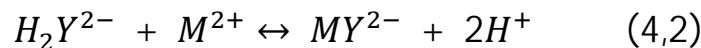


ثم يعاير الأيون الفلزي المتحرر بمحلول قياسي من E

المعايرات القاعدية : وفيها يضاف لمحلول الفلز المعايير زيادة من محلول يحتوي على الـ

EDTA وبعد نهاية التفاعل تعابير أيونات الهيدروجين بمحلول قياسي من هيدروكسيد

الصوديوم



تقدير العناصر بالـ EDTA

معايرة الأنيونات

الأنيونات لا تكون معقدات مع الـ EDTA ولا يمكن تقديرها مباشرة بواسطته.

يمكن تقدير الأنيونات بطريقة المعايرات الخلفية وذلك بإضافة كمية زائدة ومعلومة من محلول الكاتيون فتفاعل مع الأنيون المراد تقديره وبعد نهاية التفاعل تعير الزيادة من الكاتيون بمحلول

قياسي من الـ EDTA

مثال

تقدير الكبريتات بإضافة كمية زائدة ومعلومة من محلول الباريوم القياسي فتترسب كبريتات

الباريوم ثم تعير الزيادة بواسطة محلول الـ EDTA

تقدير أيون السيانيد بإضافة كمية زائدة ومعلومة من محلول قياسي يحتوي أيون النيكل Ni^{2+} ثم

تعير الزيادة من Ni^{2+} بواسطة محلول الـ EDTA

عسر الماء

السبب الرئيسي في عسر الماء وجود أملاح الكالسيوم والمغنيسيوم فيه.

تعريف العسر الكلي للماء :

هو كمية أملاح الكالسيوم والمغنيسيوم الموجودة في لتر واحد منه . - ينقسم العسر الي قسمين

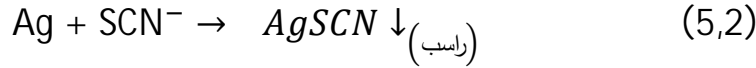
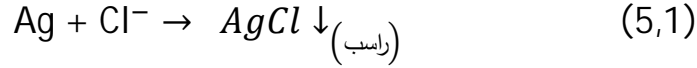
هما:

1. العسر المؤقت

2. العسر الدائم.

تعريف معايرت الترسيب

هي تلك المعايرت التي تتم فيها معايرة مادة بواسطة محلول قياسي مرسب وتشمل معايرت الترسيب تفاعلات الترسيب التي تعتمد على اتحاد الايونات لتكوين راسب أثناء التفاعل [10]



كما توجد أيضاً معايرت ترسيب لا تستخدم فيها الفضة كمحلول قياسي، وهي طرق محدودة التطبيق نسبياً ، تحدث عملية الترسيب لمادة ما إذا بلغ حاصل تكوين الأيون قيمة اكبر من حاصل الأذابة K_S لهذه المادة

تفاعلات الترسيب:

تتوقف هذه التفاعلات على اتحاد الايونات السالبة و الموجبة لتكوين راسب محدد التركيب الكيميائي وهذه التفاعلات لا يحدث فيها تغيير في تكافؤ المواد المتفاعل وتستخدم هذه التفاعلات بسهولة في التحليل الكمي الحجمي فليس مهم فصل الراسب إذا كان الكاشف يتفاعل كميًا مع المادة المراد تقديرها [11]

الطرق المستخدمة في معايرت الترسيب

يمكن تقسم طرق معايرت الترسيب تبعاً لنوع العامل المرسب [10] [11] [12]

. المعايرت الفضية

. المعايرت الزئبقية

. المعايرت السيانيدية

وهناك معايرت أخرى مثل معايرة الكبريتات مع كلوريد الباريوم و تتم معايرة المادة المراد تحليلها في هذه الطرق بواسطة محلول قياسي ككاشف ومرسب وهذه الطرق لها عدة شروط أهمها:

1. أن يكون الترسيب سريعاً.

2. أن يكون الراسب غير قابل للذوبان في وسط الترسيب.

3. ألا تتأثر النتائج بعملية الامتزاز التي يمكن أن تحدث.

4. أن يكون هناك دليل مناسب للكشف عن نقطة النهاية

المعايير الفضية

وهي المعايير التي يستخدم فيها نترات الفضة $AgNO_3$ كمادة معايرة وتستخدم هذه الطرق

لمعايرة

• الهاليدات

كلور، بروم، يود (I^- , Br^- , Cl^-)

• اشباه الهاليدات

مثل السيانيد، والكبريتيد، والثايوسيانات (CNO^- , CN^- , SCN^-) بحيث يكون (Ag^+) معها

راسب شحيح الذوبان و تنقسم معايرت الفضة الى قسمين:

1. معايرت مباشرة.

2. معايرت غير مباشرة.

ويتم في المعايرت المباشرة محلول الهاليد مباشراً مع محلول نترات الفضة القياسي حتى الوصول

إلى نقطة النهاية. أما في المعايرت غير مباشرة فيتم بإضافة زيادة من محلول نترات الفضة

القياسي ثم يتم معايرة الزيادة من نترات الفضة القياسي بواسطة محلول قياسي من ثيوسيانات

البوتاسيوم أو ثيوسيانات الأمونيوم.

طرق المعايريات

يوجد ثلاث طرق للمعايرة يستعمل فيها أيونات الفضة في المعايريات الفضية (طرق القياس الفضي)

وتستخدم لتحديد نقطة النهاية وهذه الطرق هي [10] [13] [14] :

1. طريقة موهر Mohr's method

2. طريقة فولهارد Volhard's method

3. طريقة فاجان Fajan's method

طريقة موهر او مور

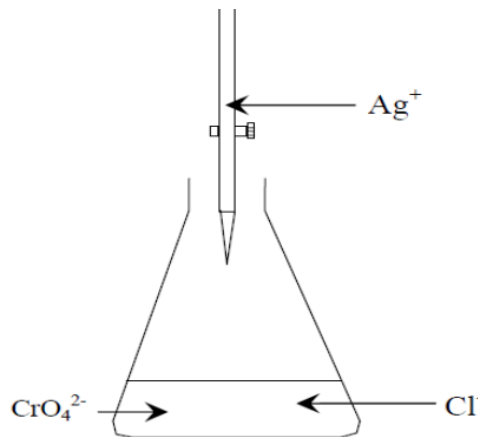
هي إحدى الطرق المستخدمة لتحديد نقطة النهاية في معايريات الترسيب

يستخدم في هذه الطريقة دليل أيون الكرومات CrO_4^{2-} والذي يتفاعل مع

الفضة المضاف من السحاحة عند نقطة التكافؤ ويكون راسباً أحمر مع أول قطرة زائدة من

الفضة. تصلح هذه الطريقة لمعايرة أيونات الكلوريد والبروميد بواسطة محلول قياسي من

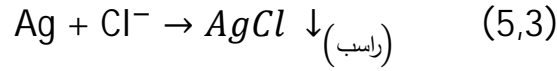
نترات الفضة. الشكل التالي يوضح طريقة موهر:



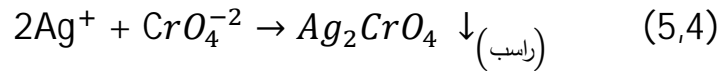
قبل نقطة التكافؤ فإن أي إضافة من نترات الفضة في السحاحة على محلول الكلوريد مثلاً في

الدورق يؤدي إلى ترسيب كلوريد الفضة ذات اللون الأبيض. ويترسب كلوريد الفضة أولاً بسبب

أن حاصل إذابته أقل من حاصل إذابة كرومات الفضة



عند نقطة التكافؤ أي بعد ترسيب كل أيونات الكلوريد من المحلول فإن أول قطرة زائدة من أيونات الفضة سوف ترسب أيونات الكرومات الدليل على هيئة كرومات الفضة (راسب أحمر) والتي تدل على نقطة النهاية علماً بأن المعادلة رقم (5,3) تمثل تفاعل المعايرة والمعادلة رقم (5,4) تمثل تفاعل الدليل



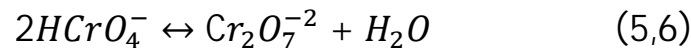
ملاحظة

يجب أن تحدث هذه المعايرة في وسط متعادل أو قاعدي (pH = 7-10) والسبب لأن CrO_4^{2-} عبارة عن قاعدة مرافقة لحمض (H_2CrO_4) بحيث تتفاعل في الوسط الحمضي ، وبذلك يفقد (CrO_4^{2-}) خاصيته ككاشف و تكون طريقة موهر بالمعايرة المباشرة .

الشروط الواجب توافرها في معايرة مور:

❖ يجب أن تكون المحاليل متعادلة أو قاعدية ضعيفة نظراً لتأثير أيون الهيدروجين على أيون

الكرومات طبقاً للمعادلات التالية.:



أما في الوسط القاعدي القوي فسوف تترسب الفضة على شكل أكسيد الفضة طبقاً للمعادلة:



❖ يجب اجراء المعايرة بعيدا عن ضوء الشمس المباشر لأن راسب كلوريد الفضة يسود بتعرضه

للضوء المباشر مما يعيق تحديد نقطة نهاية المعايرة تحديداً دقيقاً.

❖ لايجوز استخدام طريقة مور لمعايرة المحاليل الملونة لكي لا يحدث تداخل لوني بين كرومات الفضة المتشكلة عند نقطة التكافؤ.

❖ لا يمكن في طريقة مور تحديد أيونات الكلوريد في كلوريد الباريوم لأن الباريوم يتفاعل مع الكرومات براسب اصفر اللون لذلك يجب قبل إضافة المشعر التخلص من أيونات الباريوم في المحلول ، بترسيبها بمحلول من كربونات الصوديوم على شكل كربونات الباريوم

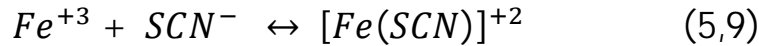


طريقة فولهارد

يستخدم في هذه الطريقة أيون الحديد الثلاثي كدليل كما يستخدم محلول قياسي من الثيوسيانات لمعايرة أيون الفضة حيث يتفاعل معه ليكون راسب أبيض من ثيوسيانات الفضة حسب التفاعل:



وبعد نقطة التكافؤ مباشرة تتفاعل الزيادة من الثيوسيانات مع أيونات الحديد الثلاثي لتكون متراكب أحمر اللون حسب التفاعل:



ولعل أهم تطبيق لطريقة فولهارد هو التقدير غير المباشر للهاليدات حيث تضاف في هذه الطريقة كمية زائدة ومعلومة من محلول نترات الفضة القياسي إلى محلول الهاليد ثم تعابير الزيادة من الفضة بمحلول الثيوسيانات القياسي حيث أن كلوريد الفضة أكثر ذوباناً من ثيوسيانات الفضة فإن الثيوسيانات قابلة للتفاعل مع كلوريد الفضة وفقاً للمعادلة التالية .:



طريقة فاجان

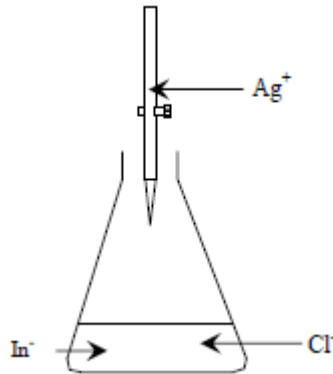
تعتمد هذه الطريقة على استخدام أدلة الإدمصاص وهذه الأدلة تظهر لوناً معيناً على سطح حبيبات الراسب، وتحت ظروف معينة فإن الإدمصاص يحدث أثناء المعايرة عند نقطة التكافؤ، وعلى ذلك

فإن ظهور أو إختفاء اللون على سطح الراسب يشير إلى نقطة التكافؤ. ولتفسير ما يحدث أثناء المعايرة وكيفية ظهور الراسب ملوناً فإن هناك حقيقتين يجب أن تؤخذ بعين الإعتبار بالنسبة لتأثير الإدمصاص على الرواسب ذات الطبيعة الغروية أو شبه الغروية [15]

الحقيقة الأولى: أن حبيبات الراسب الدقيقة تميل إلى إدمصاص الأيونات الموجودة في الوسط المحيط بها وبذلك تصبح حاملة لشحنة كهربائية سالبة أو موجبة

الحقيقة الثانية: أن رواسب الأملاح تميل إلى إدمصاص أحد أيونات الراسب إذا وجدت في المحلول. فمثلاً كلوريد الفضة له ميل لإدمصاص أيونات الفضة أو أيونات الكلوريد أكبر من ميله لإدمصاص أيونات أخرى مثل الصوديوم أو النترات أو أيونات أخرى موجودة في المحلول. مثال: معايرة كلوريد الصوديوم مع نترات الفضة باستخدام طريقة فاجان.

الدليل المستخدم هو الفلورسين من الأدلة التي تمتز على سطح الراسب عند نقطة التكافؤ ولا يحدث له تفاعل مع المحلول المعايير كما في حالة ادلة طريقة موهر و فولهارد. الشكل التالي يوضح طريقة فاجان لتقدير الكلوريد بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة



يضاف محلول نترات الفضة القياسي من السحاحة على محلول الكلوريد مثلاً في ورق المعايرة الذي يحتوي أيضاً على أنيون الدليل In^-

1. قبل نقطة التكافؤ يوجد الكلوريد بكثرة في دورق المعايرة لذا تكون Cl^- هي الطبقة الأولية الممتزة *Adsorbed* على سطح راسب كلوريد لفضة والتي تتنافر مع أنيون الدليل ، وعليه تكون الطبقة الثانوية الممتزة هي أيونات موجبة كالصوديوم.
2. بعد نقطة التكافؤ مباشرة وعند تفاعل كل من الكلوريد وترسيبه على شكل $AgCl$ فإن أول قطرة زائدة مضافة من Ag^+ من السحاحة تكون في حالة زائدة ويصبح سطح الراسب مشحوناً بشحنة موجبة، لذا تكون أيونات الدليل In^- هي الطبقة الثانوية الممتزة.

مقارنة مختصرة بين طرق القياس الفضي

طريقة فاجان	طريقة فولهارد	طريقة موهر	
$Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-$	$Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-$	$-Cl^- , Br^-$	المواد التي تقدر
الفلوريسين	أيونات الحديد الثلاثي	الكرومات	الدليل المستخدم
يتحول من أخضر إلى وردي	أحمر بني	حمر طوبي من كرومات البوتاسيوم	اللون عند نقطة التكافؤ
حمضي	حمضي	متعادل	الوسط
نترات الفضة	نترات الفضة	نترات الفضة	المحلل القياسي
مباشرة	مباشرة وغير مباشرة	مباشرة	نوع المعايرة

منحنيات معايرت التروسيب

أن منحنيات المعايرة مفيدة جداً لأنها توضح الظروف السائدة عند نقطة التكافؤ أو قرب نقطة التكافؤ كما توضح مقدار الخطأ المتوقع عند استعمال دليل معين ويمكن رسم منحنيات معايرت التروسيب كما ترسم منحنيات معايرت التعادل ويتم رسم المنحنى بين علاقة px مع حجم الكاشف المرسل المحلول القياسي المعايير أو حجم المحلول القياسي المضاف و px هي دالة الايون المراد تقديره ، ويمكن تعريفها ، بأنها اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الهاليد أو الهالوجين

$$px = -\log[x] \quad (5,11)$$

مقدمة

قد تكون نواتج التفاعل مركبات معقدة أو مركبات عضوية جديدة تنتج من تفاعل أكسدة - إختزال ويطلق على هذه الكواشف اسم كواشف أكسدة - إختزال وفي مثل هذه التفاعلات العضوية قد يُدمص الكاشف على سطح الراسب ويرافق ذلك تغير في لون الكاشف وبالتالي نطلق عليها اسم كواشف الأدمصاص تم تصنيع مركبات عضوية جديدة من أجل تحديد العناصر مثل S و N و Se وأيضاً من أجل تحديد المركبات العضوية مثلاً : يوفّر أزرق الميثيلين الذي يتشكل نتيجة تفاعل H_2S مع دي ميثيل أمينو أنيلين بوجود Fe^{3+} حساسية ودقة أثناء تحليل H_2S .
لندرس الآن تفاعل فودجيفار لتحديد المركبات الأليفاتية متعددة الهالوجين مثل: الكلوروفورم، رباعي كلور الكربون، البروموفورم، حمض الخل ثنائي الكلور

الكواشف اللونية العضوية : تحتوي العديد من المركبات العضوية على مجموعات فعالة التي تتيح لها تكوين تركيب حلقي مع ايونات العناصر الفلزية وتمثل هذه المركبات الحلقية نوعاً من المعقدات الداخلية والتي غالباً ما تكن شحشة الذوبان في الماء وذات ألوان غامقة مميزة لذلك يمكن استخدامها بنجاح في الكيمياء التحليلية وتستعمل مواشف لونية في عمليات المعايرة واقسم الى قسمين [16]

1-كواشف انتقائية

2-كواشف نوعية تخصصية

الكواشف الانتقائية : هي كواشف تتضمن جزيئة مركب عضوي يمتلك مجموعة فعالة لها القابلية على الارتباط بايون فلزي معين مكون معقداً داخلي بحيث تجعل هذا المعقد مميزاً عن المعقدات الأخرى بلون خاص أو بانخفاض ذوبانيته في الماء مقارنة مع غيره من المعقدات المتكونة في المحلول

الكواشف النوعية التخصصية: هي كواشف تتضمن تفاعل كاشف معين مع ايون فلزي معين

مكونا معقد داخليا من دون ان يتفاعل مع الايونات الفلزية الأخرى

خواص المعقدات المتكونة بين الكواشف العضوية والايونات الفلزية :

الكواشف العضوية عبارة عن مركبات عضوية تتفاعل مع الشوارد والمركبات مشكلةً نواتج ذات

خصائص تحليلية تسمح بكشفها وتحديدتها قد تكون نواتج التفاعل مركبات معقدة أو مركبات

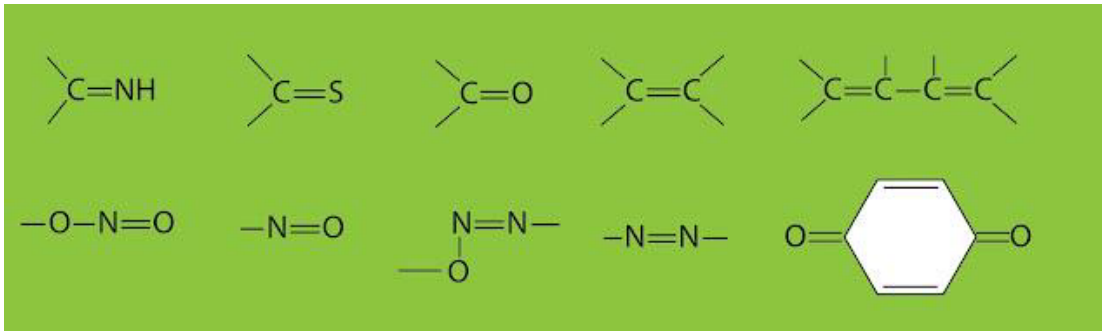
عضوية جديدة تنتج من تفاعل أكسدة - إختزال ويطلق على هذه الكواشف اسم كواشف أكسدة

- إختزال

خصائص الكواشف العضوية

يملك الكثير من الكواشف العضوية لوناً مميزاً ويتعلق هذا اللون بوجود مجموعة تحتوي على

إلكترونات π ويطلق عليها اسم كروموفور أي حاملات اللون ومن هذه المجموعات نذكر [16]



بشكل عام يمتلك الجزيء الذي يحتوي على مجموعات لونية مجال امتصاص في مجالات

الطيف المرئي وفوق البنفسجي التي توافق انتقال الإلكترونات π .

إن الكواشف اللونية تحتوي على عدة مجموعات كروموفورية لمركبات ثنائية الرابطة وهي بذلك

تمتلك مجموعة مترافقة π^- ، حيث لا تنتمي فيها الإلكترونات π^- لأية رابطة، ولذلك فإن هذه

الإلكترونات تمتلك قدرة حركية كبيرة .

حيث يؤدي تشكيل المعقد إلى تغير البنية الإلكترونية للكروموفور ومن ثم إلى تغيير لون الكاشف .

يُعتقد أن المجموعات الكروموفورية في الكواشف العضوية يمكن أن تحتوي على ذرات أو مجموعات تؤثر في البنية الإلكترونية للكروموفور .

أقسام المجموعات الملونة

1 ملونات أوكسو

تأثير هذه المجموعة مثل تأثير مانحات للإلكترونات وذلك بسبب ارتفاع الكثافة الإلكترونية ونتيجة ذلك سوف ينزاح الامتصاص نحو الأمواج الطويلة عند ملونات أوكسو.

2- ملونات أوكسو المضادة

تؤثر هذه المجموعة كتأثير مستقبلات للإلكترونات وذلك بسبب انخفاض الكثافة الإلكترونية وينتج عن ذلك انزياح الامتصاص نحو الأمواج القصيرة عند ملونات أوكسو المضادة.

الكواشف العضوية المفلورة

هي عبارة عن مركبات أروماتية معقدة أو أروماتية بسيطة مع جمل مرافقة π^- ذات بنية مستوية قوية، وينتسب إلى هذه الكواشف كل من:

كواشف أوكسو و فلافونات (مورين، كفيرستين) و بعض الملونات (رودامين، فلوريسين) و 8- اوكسي كينولين . تجدر الإشارة إلى أن الامتصاص اي الانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$) والإصدار اي الإنتقال ($\pi^* \rightarrow \pi$) يجريان على المجموعة اللونية ومن ثم فإن المواقع أوكسو كما هو معروف تقوي مردود الفلورة بسبب إحتمال الانتقال مابين الحالة الأساسية وأخفض حالة مثارة .

إنحلالية الكواشف العضوية في الماء

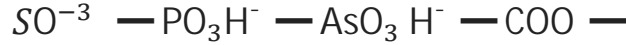
- معظم الكواشف العضوية قليلة الانحلال في الماء وجيدة الانحلال في المُحلات العضوية .
- تتحدد الإنحلالية في الماء عن طريق عدد المجموعات الوظيفية سهلة التذابوب [16] .

• تدخل هذه المجموعات عادةً في تركيب الجزيئات التي تتضمن سلاسل هيدروكربونية أليفاتية أو حلقات أروماتية

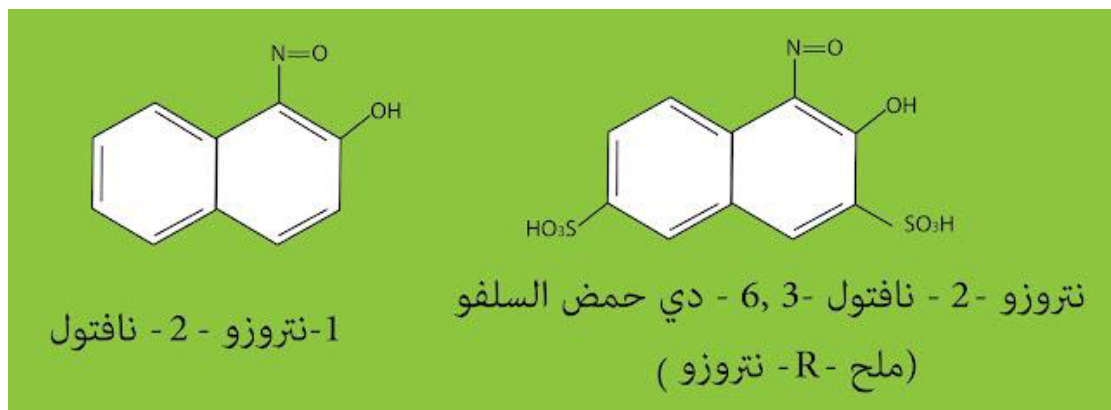
• حيث تشكل عن طريق هذه الجزيئات صفات مُحبة للماء، وهذا مايفسر انخفاض انحلاليتها في الماء .

تتحقق زيادة الميل إلى ضم الماء عن طريق إدخال متبادلات محبة للماء إلى جزيء الكاشف العضوي مثل: $— C_n H_{2n-1} —$, $Br — C_6 H_5$, التي تؤدي إلى الحفاظ على إنحلالية الكاشف في الماء .

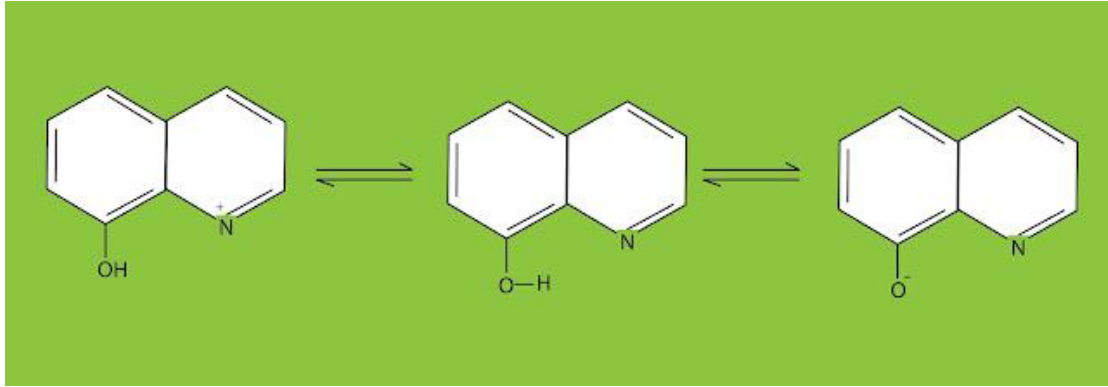
ولكن غالباً ما يترافق التثقل بتناقص الإنحلالية في المحاليل المائية وتزايدها في المذيبات العضوية غير القطبية. فمن أجل رفع إنحلالية الكاشف العضوي في الماء يتم إدخال مجموعات وظيفية محبة للماء مثل :



فمثلاً يُعد 1 نترزو - 2 - نافتول , قليل الانحلال في الماء ولكن عند استبدال مجموعتي سلفو على الموقعين 3,6 و الحصول على مركب ملحي (ملح - R - نترزو) يصبح منحلاً في الماء .



عند تغيير pH المحلول بنتيجة التفاعل حمض - أساس (قاعدة) تقوم المجموعات المخيلية والمجموعات الحمضية الأخرى التي يحتويها الكاشف بإكتساب شحنة موجبة أو سالبة .
وتزداد عندئذ شدة الإنحلالية في الماء وتتنخفض بشكل فعلي في المذيبات العضوية ومن ثم يمكن إجراء توازنات حمض - أساس من أجل 8-أوكسي كينولين التي تعمل على توزيعه في جملة (ماء - كلوروفورم) وجملة (ماء - بنزول) عند درجات pH مختلفة .



المعايير في الأوساط اللامائية

هي المعايير التي تتم في وسط غير الماء وذلك لتفكك أو عدم ذوبان هذه في المواد الماء. تستعمل هذه المعايير لمعايرة المركبات الشحيحة الذوبان مثل الامينات والكحولات ويتضح من الاسم ان هذه المعايير تجرى في وسط خال تماما من الماء وذلك لان الماء متردد له صفة قاعدية ضعيفة حيث يتفاعل مع حمض البيروكلوريك HClO_4 وهو المادة الشائعة الاستخدام في مثل هذا النوع من المعايير [17].

المذيبات اللامائية

المذيب اللامائي يعرف على أنه أي وسط سائل غير الماء له القدرة على إذابة العديد من المركبات ويسمح بالتفاعلات الكيميائية [18]

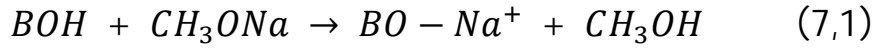
إذا كان مذيب المادة المعايير مختلفاً عن مذيب العينة المراد تحليلها، أدى ذلك إلى اختلاط المذيبين أثناء المعايير، ونتج عن ذلك مخلوط بخواص تسوية شبيهة بخواص المذيب الأكثر قدرة على التسوية مما يؤدي إلى إضعاف مدى المعايير لذلك يستخدم مذيب واحد للمادة المعايير والعينة. كلما كانت الأحماض أو القواعد المعايير قوية كان منحنى المعايير أكثر وضوحاً. يجب تحضير مذيبات خالية من الرطوبة. تحفظ المواد المعايير بعيداً عن الماء وغاز ثاني أكسيد الكربون. يجب ان تكون الزجاجات المستخدمة جافة [19].

سبب استخدام المعايير اللامائية:

1. كثرة المركبات العضوية التي لا تذوب في الماء.
2. لا يمكن معايرة الأحماض والقواعد الضعيفة جداً التي لها قيم K_a و K_b أقل من 7-10 كميّاً في وسط مائي.

إن أقوى الأحماض والقواعد في الماء هي أيونات الهيدرونيوم والهيدروكسيل على التوالي. وتجدر الإشارة هنا إلى صعوبة اشتقاق تعابير كمية تصف الاتزان في المحاليل الالامائية وتعد هذه إحدى العقبات التي تحدد استخدام معايير الأحماض والقواعد في وسط لا مائي.

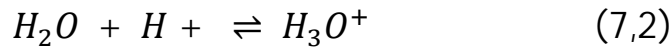
نستطيع القول ان تعادل قاعده مع حمض في عدم وجود الماء يتم كالتالي :-



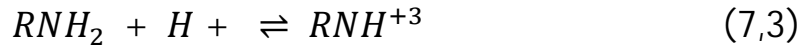
تفاعلات حمض - قاعدة

الماء له سلوكين على حد سواء حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة، وبالتالي، في البيئة مائي، ضعيفة جدا يمكن أن تتنافس بشكل فعال مع الأحماض الضعيفة والقواعد بخصوص

هبة البروتون والقبول، كما هو مبين أدناه [19] :



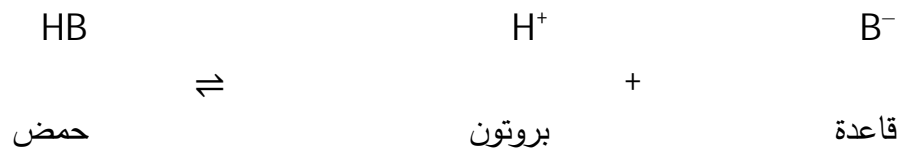
يكتمل مع



أو



يكتمل مع



المذيبات العضوية

مختلف المذيبات العضوية التي يمكن استخدامها لتحل محل الماء لأنها منافسة أقل فعالية مع الحليلة للتبرع بالبروتون أو القبول.

أهم المعايير الالمانية

معايير الأحماض والقواعد في الأوساط الالمانية - من المعتاد أن تكون تفاعلات التعادل

سريعة وكمية وعلية فليس من الغريب أن تكون هذه التفاعلات أساساً لكثير من الطرق

المستخدمة لتعيين المواد العضوية كميّاً ومن الممكن ان تتم تفاعلات التعادل العضوية هذه

مباشرة أو غير مباشرة. [19]

المشعرات البصرية

فيما يلي بعض المشعرات الشائعة الاستعمال:

الدليل أو المشعر	تغيير اللون	تغيير اللون	تغيير اللون
	قاعدي	متعادل	حمضي
بنفسج بلوري 0.5 في المائة حامض الخليك الجليدي	بنفسجي	أزرق-أخضر	أصفر-أخضر
α -نفثولبنزين 0.2 في المائة حامض الخليك الجليدي	أزرق أو أزرق-أخضر	برتقالي	داكن-أخضر
Oracet Blue B 0.5 في المائة حامض الخليك الجليدي	أزرق	أحمر أرجواني	وردي
Quinaldine Red 0.1 في المائة ميثانول	أرجواني		شبه عديم اللون

مقدمة

نسمي مرجعاً كل نوع كيميائي جزيئي أو شاردي قادر على تقديم إلكترون أو أكثر. و نسمي مؤكسدا كل نوع كيميائي جزيئي أو شاردي قادر على اكتساب إلكترون أو أكثر.

ونلاحظ أن هذين التعريفين متكاملان. إذ يوافق كل مؤكسد Ox مرجع Red وذلك وفق المخطط

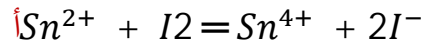
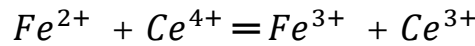
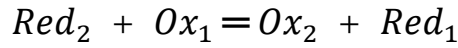
الشكلي [20]:



تفاعلات الإرجاع و الأكسدة

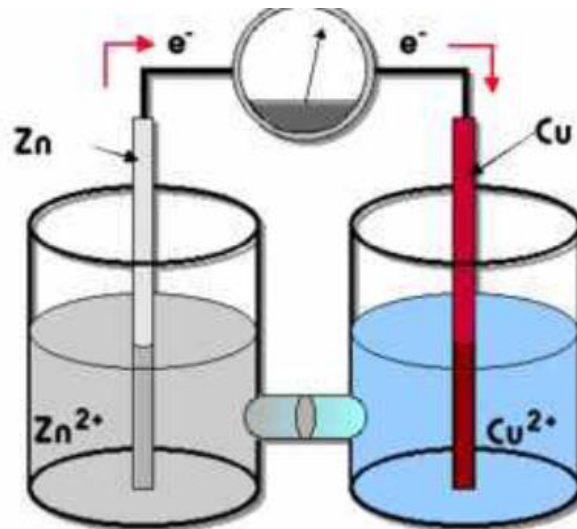
1. التفاعلات الكيميائية: هي التفاعلات التي تحصل فيها عمليات الأكسدة والإرجاع بواسطة مواد

كيميائية



2. التفاعلات الكهروكيميائية: هي التفاعلات التي تحصل فيها عمليات الأكسدة والإرجاع

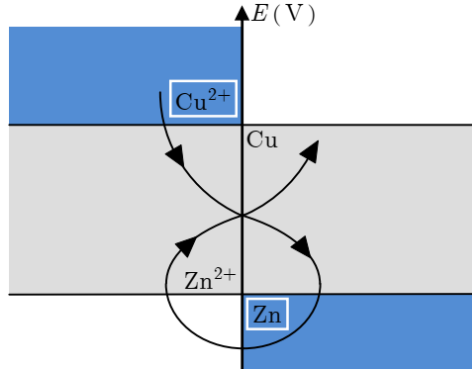
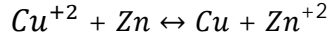
ضمن خلية كهروكيميائية بواسطة الالكتروتودات (الأقطاب)



الأنود (السالب)

الكاثود (الإيجابي)

لنضف إلى محلول من كبريتات النحاس قليلاً من مسحوق التوتياء، فنلاحظ تدريجياً أن لون المحلول الأزرق قد أخذ بالاختفاء تدريجياً ليصبح محلولاً لا لون له كما نلاحظ ترسب النحاس الأحمر فوق مسحوق التوتياء. إن المعادلة المحصلة لهذا التوازن هي:

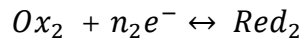
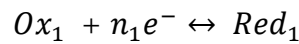


الشكل (1) : يتفاعل متقبل الإلكترونات الأقوى Cu^{+2} مانح مع الإلكترونات الأقوى

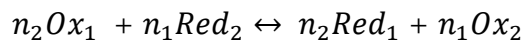
إن التفاعل الحاصل بين Zn و Cu^{+2} هو التفاعل التلقائي الطبيعي، ونحصل عليه بتطبيق

قاعدة γ .

تعتبر هذه المعادلة عن انتقال الإلكترونات من المرجع Zn الزوج من $\text{Zn}^{+2} / \text{Zn}$ ذي الكمونات الأقل كما سنرى ذلك فيما بعد، إلى المؤكسد Cu^{+2} الزوج من $\text{Cu}^{+2} / \text{Cu}$ ذي الكمونات الأعلى، الشكل (1). إن هذا التفاعل هو مثال على تفاعلات الأكسدة والاختزال. وبصورة عامة ينشأ بين الزوجين $\text{Ox}_1 / \text{Red}_1$ و $\text{Ox}_2 / \text{Red}_2$ توازن أكسدة وإرجاع حيث:



و تكون المعادلة المحصلة لهذا التوازن



يعبر هذا التوازن عن انتقال الإلكترونات بين هذين الزوجين

حساب ثابت التوازن لتفاعلات الأكسدة والإرجاع

يكتب عندما تكون جميع الأنواع المتفاعلة منها والنتيجة عن التفاعل منحلة في محلول الشكل

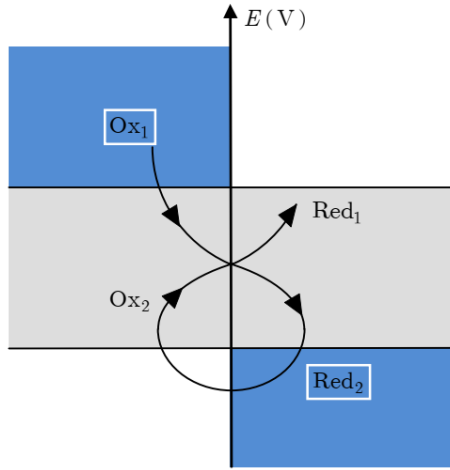
التالي

$$k^{\circ} = \frac{[Red_1]^{n_2} [Ox_2]^{n_1}}{[Ox_1]^{n_2} [Red_2]^{n_1}}$$

يكون هذا الثابت أكبر من الواحد عندما يتفاعل متقبل الإلكترونات الأقوى (أي المؤكسد الأقوى)

الأقوى مع مانح الإلكترونات (أي المرجع الأقوى)، الشكل (2). (وسنرى فيما بعد كيف يمكننا التنبؤ

بذلك اعتماداً على قيم E° . وعندما يكون ثابت التوازن أكبر من الواحد نقول بأن التفاعل طبيعي .



الشكل (2) يتفاعل متقبل الإلكترونات الأقوى Ox_1 مع مانح الإلكترونات الأقوى Red_2 .

إن التفاعل الحاصل بين Ox_1 و Red_2 هو التفاعل التلقائي الطبيعي، ونحصل عليه بتطبيق

قاعدة γ .

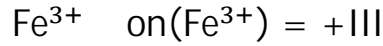
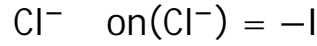
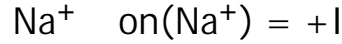
مفهوم رقم الأكسدة

يسمح مفهوم رقم الأكسدة on بتحديد حالة أكسدة عنصر سواء أكان هذا العنصر حرّاً أو مرتبطاً

مع ذرات أخرى ضمن بنية جزيئي أو شاردي. إن رقم الأكسدة هو عدد صحيح جبري نكتبه

عادة باستعمال أرقام رومانية وفيما يلي القواعد التي تغيد في تحديده [20]

القاعدة الأولى: إن رقم أكسدة عنصر في شاردة وحيدة الذرة يساوي عدد الشحنات الكهربائية التي تحملها هذه الشاردة مأخوذة مع إشارتها.



القاعدة الثانية: في حالة وجود رابطة تشاركية بين عنصرين ضمن بنية متعدد الذرات، فإن

إلكترونات الرابطة تُسند إلى العنصر الأكثر كهرسلبية من ثم فإن رقم الأكسدة لكل

عنصر من العناصر المشكّلة لهذا البنية يساوي عدد الشحنات الاعتبارية المسندة إليه.

وهكذا نجد أن:

رقم الأكسدة للعناصر في الأجسام البسيطة يساوي الصفر

لإيجاد رقم أكسدة عنصر في مركب متعدد الذرات

1. نكتب تمثيل لويس لهذا البنّان .

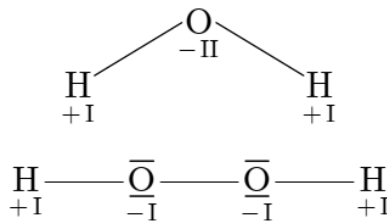
2. نسند ثنائية كلّ رابطة بين ذرتين إلى الذرة الأكثر كهرسلبية

3. نأخذ محصلة الشحنات

القاعدة الثالثة: يقضي انحفاظ الشحنة في بنية تشاركي بأن يكون المجموع الجبري لأرقام

الأكسدة مضروباً بعدد الذرات لهذه العناصر في الصيغة مساوياً عدد الشحنات الكلية للبنّان

أمثلة : الماء والماء الاكسجيني



منحنى المعايرة

لاختيار الدليل المناسب في تفاعلات التعادل فإنه من الضروري تحديد الرقم الهيدروجيني للمحلول عند نقطة التكافؤ، وبالتالي يمكن اختيار الدليل المناسب ذو المجال الهيدروجيني الذي يقع فيه الرقم الهيدروجيني للمحلول عند نقطة التكافؤ. لمعرفة ذلك يلزم رسم منحنى المعايرة الذي يمثل العلاقة بين حجم الحمض المتعادل والرقم الهيدروجيني للمحلول.

يمثل التغير في الرقم الهيدروجيني (pH) في المنطقة المجاورة لنقطة التعادل أهمية كبيرة في إختيار الدليل المناسب الذي يعطي أقل خطأ في المعايرة [21-22] .

- [1] الكيمياء التحليلية، الجزء الاول، الاسس العامة للتحليل الكمي الوزني، صفاء رزوقي المرعب، 1989.
- [2] الكيمياء التحليلية، الجزء الثاني، طرائق الفصل الحديثة، صفاء رزوقي المرعب، 1989.
- [3] الاساسيات النظرية للكيمياء التحليلية اللاعضوية، التحليل الكمي الوزني والحجمي، هادي كاظم عوض واخرون، 1986.
- [4] مفتاح الابداع للكيمياء التحليلية ، عمر جبر حلوة، الطبعة الاولى، 2008.
- [10] كتاب أسس الكيمياء التحليلية - سكوج مترجم معايرة الترسيب / طريقة موهر
- [11] كتاب أسس الكيمياء التحليلية تأليف محمد مجدى واصل - معايرة الترسيب / طريقة موهر
- [12] كتاب مفتاح الابداع للكيمياء التحليلية معايرة الترسيب / طريقة موهر
- [13] كتاب الكيمياء التحليلية الجزء الثاني - كريشكوف مترجم - معايرة الترسيب / طريقة موهر
- موهر
- [14] كتاب مبادي الكيمياء العملية تأليف أحمد مدحت أسلام - معايرة الترسيب / طريقة موهر
- موهر
- [16] الكيمياء العضوية العملية - سلسلة كتب فوغل ص 1540
- [17] كيمياء المحاليل اللامائية - لدكتور معتصم خليل و الدكتور عبدالعزيز الواصل
- [20] الأكسدة والاختزال فى الكيمياء التحليلية عمر مخيمر عمر 2019

- [5] Skoog 'Douglas', West 'Douglas M', Holler 'F James (1996). *Gravimetric Analysis". Fundamentals of Analytical Chemistry Fort Worth: Saunders College Publishing Harcourt Brace..*
- [6] Holler, F. James', Skoog, Douglas A.', West, Donald M. (1996). *Fundamentals of analytical chemistry. Philadelphia: Saunders College Pub. ISBN:0-03-005938-0.*
- [7] Petrucci 'Ralph H', Harwood 'William S (1993). Corey 'Paul F *General Chemistry: Principals and Modern Applications. New York: Macmilan Publishing Company.. ISBN:0-02-394931-7.*
- [8] Patnaik 'P. (2004). *Dean's Analytical Chemistry Handbook*
- [9] Mortimer, Charles E. (1975). *Chemistry: A Conceptual Approach (3rd ed.)*. New York:: D. Van Nostrad Compan
- [15] BOOK *Analytical Chemistry 7e* by Gary D. Christian
- [18] *J. Chem. Educ.* 2003, 80, 7, 822 Publication Date: July 1, 2003
- [19] BOOK *Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents Analytical Chemistry* (ACS Publications)
- [21] Skoog 'D.A', West, D.M.', Holler, J.F.', Crouch, S.R. (2004). *Fundamentals of Analytical Chemistry (8th ed.)*. Thomson Brooks/Cole. ISBN:0-03-035523-
- [22] eger, D.L. (2009). *Chemistry: Principles and Practice (3 ed.)*. Cengage Learning. pp. 684–693. ISBN 0534420125