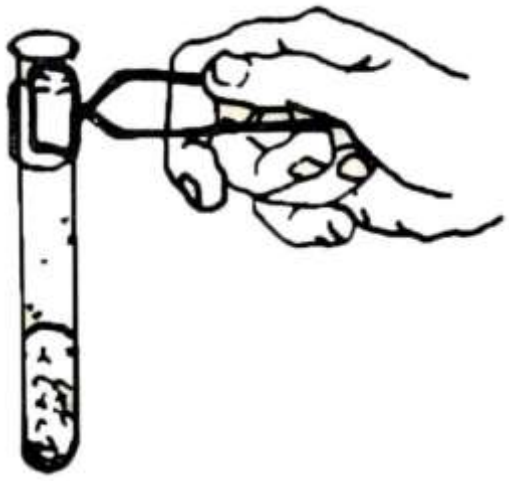
جامعة الشام الخاصة
Al-Sham Private University

كلية: الصيدلة	مقرر: عملي الكيمياء التحليلية 1
الرمز: PHAC 359	مدرس المقرر: أ. محمد عبد الحليم

الجلسة العملية الأولى

قواعد السلامة الكيميائية في المخابر– تحضير المحاليل الكيميائية

1. ارتداء الرداء المخبري الأبيض طيلة فترة العمل المخبري بشكل محكم لحماية الملابس من إصابتها بالمواد الكيميائية التي تؤدي إلى تلفها.
2. استخدام النظارات المخبرية لحماية العينين خلال التجارب المتوقع أن تكون عنيفة وخاصة التي تحوي مواد مركزة كالحموض والأسس.
3. يتطلب العمل في مخابر الكيمياء الحذر من استخدام منابع الطاقة الحرارية والكهربائية، والحذر عند استخدام منابع الغاز (مصابيح بنزن)، ويجب الانتباه إلى عدم تمرير اليد فوق مصباح مشتعل لتناول أي مادة كيميائية من على الرف. وينصح الطالبة بربط شعرها إلى الخلف ويفضل إخفائه تحت الملابس خوفاً من احتراقه.
4. يجب عدم التعرض للأبخرة الكيميائية الكثيفة وخاصة الضارة منها ولايجوز استنشاقها. وفي حال شعور الطالب بالضيق الناتج عن استنشاق بعض الغازات يكمنه مغادرة المخبر لاستنشاق الهواء النظيف بعد أخذ إذن الأستاذ المشرف وخاصة عند وجود علة مرضية.
5. عند الإصابة بجروح ناتجة عن دخول قطع زجاجية في اليد أو في أي مكان مصاب يجب إزالة الشظايا من المكان المصاب وتعقيمه ووضع الضماد المناسب.
6. الحذر عند تسخين أنابيب الاختبار الحاوية على مواد كيميائية وخاصة المركزة منها من توجيه تلك الأنابيب لوجه زملائه أو المشرف على العملي.



7. عدم تذوق المواد الكيميائية بأي حال من الأحوال.

قواعد العمل المخبري

1. مراعاة قواعد السلامة والأمان السابقة.

2. إتباع تعليمات الأستاذ المشرف على الجلسة وتسجيل ملاحظاته العلمية والتوجيهات والاحتفاظ بها.
3. ترتيب الأفكار الرئيسية على دفتر خاص بالطالب للمراجعة السريعة للتجربة أثناء العمل المخبري وعند الامتحان.
4. ترتيب الأدوات المخبرية على طاولة العمل بشكل مناسب مراعياً القطع الزجاجية القيمة كموازين الحرارة والمقاييس المدرجة والسحاحة الخ ....
5. ترتيب الكواشف الكيميائية في أماكنها المخصصة ويجب تناول كل كاشف بماصة خاصة به للحفاظ على سلامة الكواشف.
6. عدم تناول المواد الكيمائية الصلبة باليد مباشرة وعدم ملامسة أي مادة كيميائية سائلة.
7. يجب استخدام السبابة فقط لإغلاق فوهة الأنابيب الزجاجية المخصصة لتناول كمية معينة من السوائل حموض أسس وإغلاقها بشكل محكم لعدم تساقط قطرات من المادة الكيميائية.
8. عدم استهلاك كمية كبيرة من المواد الكيميائية أثناء الكشف الكيفي لأنه تحليل تقريبي.
9. عند تمديد الحموض القوية بالماء يجب الانتباه إلى إضافة كمية الحمض المركز إلى الماء وليس العكس.

10. المحافظة على نظافة وترتيب طاولة العمل باستمرار والتي تعتبر من عوامل نجاح عمل الكيميائي الجيد، وعدم رمي النفايات الصلبة في أحواض المغاسل.

تحضير المحاليل الكيميائية

للحصول على نتائج صحيحة ودقيقة في عمليات التحليل الكيميائي لا بد من استخدام محاليل عيارية أو قياسية.

واحدات التركيز:

11. p.p.m(mg/Kg – µg/g): جزء في المليون في الفيزياء والكيمياء يستعمل للتعبير عن نسب صغيرة جدا من مادة في مادة أخرى. فعلى سبيل المثال: نفترض أن متراً مكعباً من الماء وهو يتكون من مليون سنتيمتر مكعب من الماء، وأذبنا فيه سنتيمتر مكعب من الملح، فاننا نقول إن الماء يحتوي على ملح بنسبة 1 في المليون.
12. نسبة مئوية وزنية w% يرمز لها بـ P: هي عدد الغرامات من المادة المنحلة في 100 غ من المحلول
13. نسبة مئوية حجمية w%: هي عدد الغرامات من المادة المنحلة في 100 مل من المحلول
14. التركيز الجزيئي الحجمي (المولارية) أو المولية: هي عدد المولات من المادة المنحلة في ليتر من المحلول

$$M = \frac{n}{v}$$

$$\text{المولية} = \frac{\text{عدد المولات من المادة المنحلة}}{\text{حجم الحلول (ليتر)}}$$

n: عدد المولات

v: الحجم مقدراً باللتر

أو

$$M = \frac{Cw}{Mw}$$

C_w: تركيز وزني (g/l)

M_w: الوزن الجزيئي (g)

$$C_w = M.\ M_w$$

$$\text{المولية} = \frac{\text{وزن المادة المنحلة في لتر من المحلول}}{\text{الوزن الجزيئي للمادة المنحلة}}$$

15. النظامية: هي عدد المكافئات الغرامية من المادة المنحلة في لتر من المحلول.

$$N = \frac{E}{V}$$

$$\text{النظامية} = \frac{\text{عدد المكافئات الغرامية من المادة المنحلة}}{\text{حجم المحلول مقدراً باللتر}}$$

E: عدد المكافئات الغرامية

v: الحجم مقدراً باللتر

عدد المكافئات الغرامية = وزن المادة المنحلة (g)

$$E = \frac{W}{E_w}$$ الوزن المكافئ (g)

E_w: الوزن المكافئ

w: وزن المادة

أي $Cw = N \cdot E_w$

وزن الحمض أو الأساس(غ/ل)= النظامية (نظامي) × الوزن المكافئ(غ)

$$E_w = \frac{M_w}{n}$$ الوزن المكافئ= الوزن الجزيئي / المكافئ

E_w: الوزن المكافئ

w: وزن المادة

المكافئ الغرامي لحمض = الوزن الجزيئي للحمض / عدد شوارد H_3O^+ الذي يعطي الحمض

المكافئ الغرامي لأساس = الوزن الجزيئي للأساس / عدد شوارد OH^- الذي يعطيها الأساس

المكافئ الغرامي لملح = الوزن الجزيئي للملح / عدد شوارد المعدن × تكافؤه

المكافئ الغرامي لمادة مؤكسدة أو مرجعة = الوزن الجزيئي للمادة / تغير رقم الأكسدة

العلاقة بين المولية والنظامية $N=nM$

تمارين

- ما هو الوزن المكافئ لكل من:

H_2SO_4، HCl، H_3PO_4، $NaOH$، KOH، Na_2CO_3، $Al_2(SO_4)_3$، $KMnO_4$

- كم تبلغ مولية كل من المحاليل التالية:
  - 1.5 مول NaCl في 2 لتر من المحلول.
  - 0.75 مول من H_2SO_4 في 1.5 لتر من المحلول.
  - 2 غرام من NaOH في 400 مل من المحلول.
- ما هي نظامية ومولية محلول 16 غرام من NaOH في 200 مل من المحلول؟
- ما هي مولية محلول 0.1 نظامي؟ وما هو وزن الحمض في لتر من المحلول؟

تحديد نظامية محلول بدلالة وزن مادة:

$$\frac{N.V}{1000} = \frac{W}{E_w}$$

تمارين

- كم تبلغ نظامية ملح كربونات الصوديوم Na_2CO_3 الناتجة عن حل 2 غرام في 200 مل ماء نقي.
- ما هو وزن حماضات الصوديوم (اكزالات الصوديوم $Na_2C_2O_4$) اللازمة لتحضير 500 مل من محلول 0.5 نظامي.
- كم تبلغ نظامية محلول $KMnO_4$ الناتج عن إذابة 5.5 غرام منه في لتر من الماء.

تحديد مولية محلول بدلالة وزن مادة:

$$\frac{M.V}{1000} = \frac{W}{M_w}$$

تمارين

- كم تبلغ مولية محلول $KMnO_4$ الناتج عن إذابة 5.5 غرام منه في لتر من الماء.
- ما هو وزن حماضات الصوديوم $Na_2C_2O_4$ اللازمة لتحضير 500 مل من محلول 0.15 مول.

التركيز الوزني بدلالة النسبة المئوية W% وزناً:

$C_w = P \times d \times 1000$

حيث: d: كثافة المحلول (density) $d = \frac{W}{V}$

P: النسبة المئوية الوزنية

علاقة النظامية والمولية بدلالة النسبة المئوية W% وزناً

$$N = \frac{p \times d}{E_w} \times 1000$$

$$M = \frac{p \times d}{M_w} \times 1000$$

تطبيق 1: كم تبلغ مولية ونظامية حمض كلور الماء التجاري 37% وزناً وكثافة 1.19 غ/سم^3.

2. كم تبلغ مولية ونظامية حمض الكبريت المركز تركيزه 98% وزناً وكثافة 1.8 غ/سم^3.

تحضير محلول مادة كيميائية بتركيز محدد:

$M.V = M'V'$

(المحلول الممدد) (المحلول المركز)

$N.V = N'V'$

(المحلول الممدد) (المحلول المركز)

ملاحظة: يمكن تحضير محلول ممدد من محلوله المركز بأخذ حجم مناسب وتمديده بالماء المقطر الى لتر من المحلول وفق العلاقة:

$$V = \frac{N \times E_w}{\text{p. d}} \times 100$$

تطبيق 1: تحضير محلول 1 نظامي من حمض كلور الماء من المحلول التجاري تركيزه 35% وزناً وكثافة 1.19 غ/سم^3.

2. تحضير محلول 1 نظامي من حمض الكبريت المركز من المحلول المركز تركيزه 98% وزناً وكثافة 1.8 غ/سم^3.

التجربة 1: تحضير بعض المحاليل الكيميائية بتراكيز مختلفة

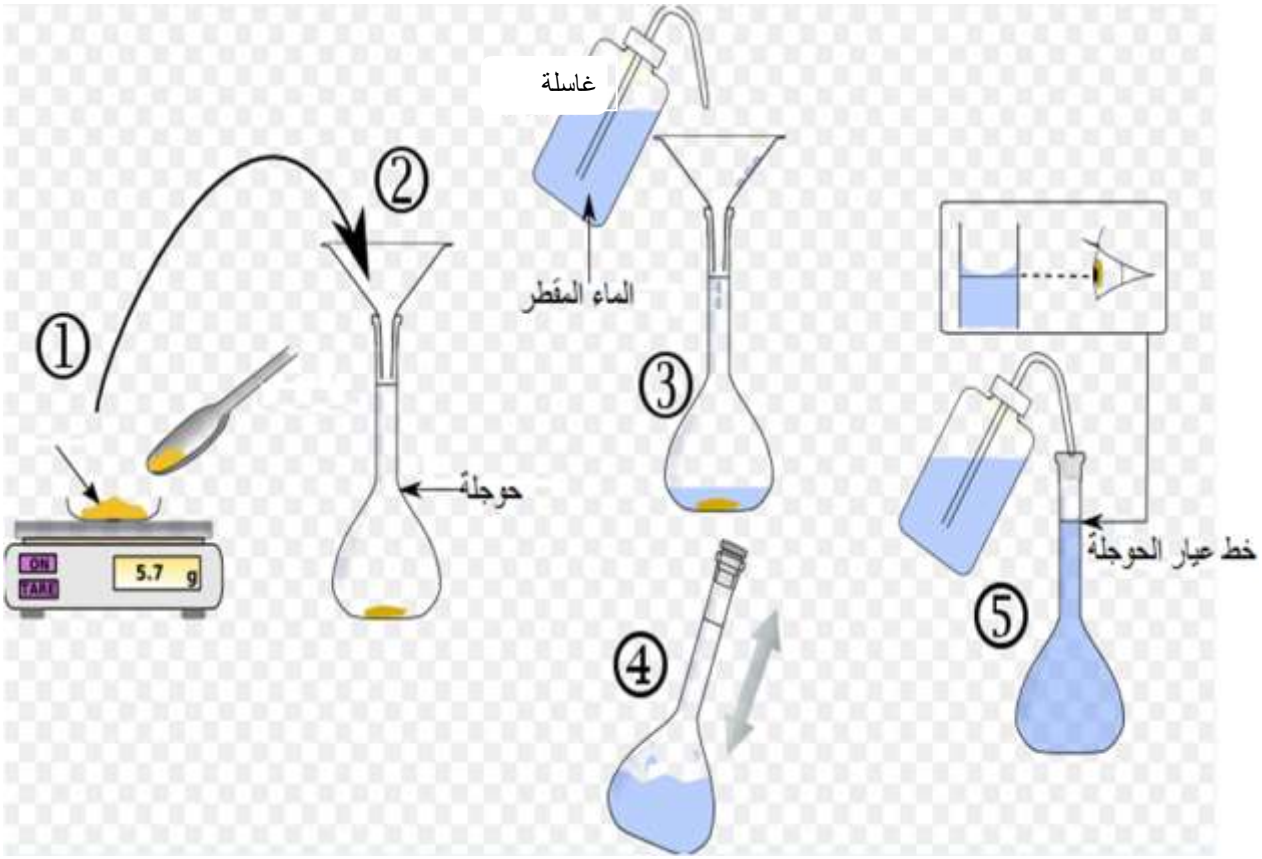
- **الهدف من التجربة:**

تحضير محاليل كيميائية لمواد صلبة وسائلة مختلفة التراكيز والحجوم.

الأدوات المطلوبة	المواد المطلوبة
كأس زجاجي (بيشر) سعة 150 مل عدد 2	ملح كلور الصوديوم
مقياس مدرج سعة 10 مل او 25 مل	ملح كربونات الصوديوم
بالون معايرة سعة 100 مل	هيدروكسيد الصوديوم الصلب
	حمض كلور الماء التجاري
	حمض الكبريت المركز

- **القسم الأول من التجربة:** تحضير محاليل كيميائية من مواد صلبة كالأملاح والقلويات:

قبل البدء بالتجربة سنورد مثال توضيحي على آلية تحضير محلول لكرومات البوتاسيوم بتركيز محدد (0.1) مول/ليتر بدءاً من ملحه الصلب.



طريقة العمل: المطلوب تحضير المحاليل التالية مع توضيح لقيم الأوزان المضافة من المواد المراد تحضيرها.

1. تحضير محلول كلور الصوديوم (ملح الطعام) بتركيز 0.9% وزناً وبحجم 100 مل:

يحضر هذا المحلول بوزن مقدار 0.9 غرام NaCl بدقة في الميزان (يجب التدريب على استخدام الميزان المتوفر في المخبر بشكل جيد لأخذ الوزن بشكل دقيق)، يضاف هذا الوزن الى كمية ضئيلة من الماء في بالون المعايرة سعة 100 مل، يحرك المزيج حتى تمام الانحلال ثم يتمم الحجم الى تدريجة البالون ليصبح بحجم 100 مل بدقة ثم يحرك المزيج ضمن البالون رأساً على عقب فتحصل على المحلول بالتركيز المطلوب. (بما أن قيمة كثافة الماء هي 1 أمكننا ذلك استبدال وزن الماء بحجمه).

2. تحضير محلول ممدد من المحلول السابق بمقدار 10 أضعاف: يحضر هذا المحلول بأخذ حجم 10 مل من المحلول السابق بمقياس مدرج ويمدد بالماء الى حجم 100 مل في بالون معايرة.
   - كم هو تركيز ملح NaCl في المحلول الممدد.
   - ما هو الوزن الواجب أخذه من ملح NaCl لتحضير محلول بتركيز 9 غرام/لتر، هل يختلف عن تركيز المحلول الأصلي الذي حضرته؟
   - ما هو الوزن الواجب أخذه من ملح NaCl لتحضير محلول بتركيز 4.5 غرام/500 مل، هل يختلف عن تركيز المحلول الأصلي الذي حضرته.
3. تحضير محلول 0.1 نظامي كربونات الصوديوم (المحلول القياسي) بحجم 100 مل: يحضر هذا المحلول بإضافة 0.53 غ ملح كربونات الصوديوم (استنتج القيمة الحسابية اعتماداً على العلاقات السابقة) الى كمية ضئيلة من الماء في بالون المعايرة سعة 100 مل، يحرك المزيج حتى تمام الانحلال ثم يتمم الحجم الى تدريجة البالون ليصبح بحجم 100 مل بدقة ثم يحرك المزيج ضمن البالون رأسا على عقب فتحصل على محلول 0.1 نظامي.
4. تحضير محلول 0.1 نظامي NaOH بحجم 100 مل: يوزن بدقة 0.4 غ من حبات الصود الكاوي، تضاف الى 100 مل في بالون المعايرة (استنتج القيمة الحسابية اعتماداً على العلاقات السابقة) ويحرك المزيج حتى تمام الانحلال.

- **<u>القسم الثاني من التجربة:</u>** تحضير محاليل كيميائية من المواد الكيميائية السائلة كالحموض والأسس المركزة.

مع الأخذ بعين الاعتبار قاعدة تمديد الحموض المركزة في الماء، حيث يضاف دوماً الحمض المركز بكميات قليلة الى الماء وعلى دفعات مع التحريك المستمر وليس العكس.

1. تحضير محلول 1 مول/ل HCl بحجم 100 مل من المحلول التجاري تركيزه 37% وزناً كثافته 1.18 غ/سم^3:

يوضع في بالون معايرة سعته 100 مل كمية كبيرة من الماء تزيد عن نصف حجم البالون، ثم يؤخذ بمقياس مدرج سعته 10 مل، حجم من حمض كلور الماء، حجم من حمض كلور الماء التجاري مقداره 8.4 مل (استنتج القيمة الحسابية اعتماداً على العلاقات السابقة) يضاف على دفعات الى الماء في بالون معايرة مع التحريك ويتمم الحجم بالماء الى 100 مل.

2. تحضير محلول 1 نظامي H_2SO_4 100 مل من المحلول الأصلي تركيزه 98% وزناً كثافته 1.83 غ/سم^3:

يؤخذ في المقياس المدرج حمض الكبريت المركز بحجم 2.73 مل (استنتج القيمة الحسابية اعتماداً على العلاقات السابقة) ويضاف الى كمية كبيرة من الماء في بالون معايرة سعته 100 مل وبحذر شديد مع التحريك المستمر ثم يتمم الحجم بالماء الى 100 مل بدقة.

3. تحضير محلول 1 مول H_2SO_4 بحجم 100 مل من المحلول الأصلي السابق تركيزه 98% وزناً كثافته 1.83 غ/سم^3:

يؤخذ في المقياس المدرج حمض الكبريت المركز بحجم 5.46 مل (استنتج القيمة الحسابية اعتماداً على العلاقات السابقة) ويضاف الى الماء في بالون المعايرة كما سبق ثم يمدد الى حجم 100 مل بدقة.

4. مقارنة بين تراكيز المحلولين السابقين لتحديد أي التركيزين أكبر؟
5. حساب قيمة التركيز الناتج عن تمديد المحلول السابق عشرة أضعاف.
6. حساب قيم التراكيز الوزنية للمحاليل السابقة.

تمرين:

أ. كم تبلغ نظامية ومولية محلول السيروم الفيزيولوجي الملحي الذي يحوي NaCl بتركيز 9% وزناً كثافته 1 غ/سم^3، وكم يبلغ تركيزه الوزني.

ب. كم غرام من NaCl يلزم لتحضير 500 مل من المحلول السابق؟

الجلسة العملية الثانية

معايرات حمضية–أساسية لحموض ثنائية أو متعددة الوظيفة المبدأ النظري

الهدف من التجربة

إجراء معايرات حمضية–أساسية متنوعة ثنائية، ولأسس قوية أو ضعيفة صلبة أو سائلة فتتم معايرة الأسس بصورة عامة وهي بشكل محاليل ممددة، كما يتم تعيين المشعرات المناسبة لكل نوع من أنواع المعايرة.

المعايرات الحمضية الأساسية المطلوبة:

1.معايرة حمض قوي ثنائي الوظيفة بأساس قوي:

مثال: معايرة محلول حمض الكبريت H_2SO_4 بمحلول قياسيّ من هيدروكسيد الصوديوم NaOH

حمض الكبريت H_2SO_4 حمض قوي ثنائي الوظيفة يتشر وفق المعادلات:

$$H_2SO4 + H_2O = HSO4^- + H_3O^+$$
$$HSO4^- + H_2O = SO4^{--} + H_3O^+$$

لا يوجد فرق كافي لمعايرة شوارد الهيدرونيوم الناتجة عن الحمض لعدم وجود فرق كبير بين قوة تشرد تلك الشاردتين، أي يتم تعديل شوارد الهيدرونيوم سوية بسبب قوة تشرد حمض الكبريت ويتم التعديل وفق التفاعل التالي:

$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

فيسلك حمض الكبريت كحمض معدني قوي سلوك حمض كلور الماء في معايرته بأساس قوي وبالتالي يكون منحى معايرة H_2SO_4 بـ NaOH مماثل لمنحى معايرة HCl بـ NaOH، لذا يمكن استخدام أحد المشعرين برتقالي الميتيل أو فينول فتالئين لتتم المعايرة.

المحلول النظامي من حمض الكبريت هو محلول يحوي على نصف مول من هذا الحمض في

العمل المخبري:

تملأ السحاحة بمحلول NaOH (0.1 N) إلى التدريجة صفر ويوضع في إرلينة المعايرة النظيفة تماما حجم من محلول حمض الكبريت مقداره 5 مل مجهز بأداة بلاستيكية خاصة تساعد عل سحب المحلول. يضاف إلى محلول حمض الكبريت المراد معايرته قطرتين من إحدى المشعرات التالية: إما مشعر برتقالي الميتيل (هليانتين) أو مشعر فينول فتالئين يتلون محلول حمض كلور الماء في الأرلينة باللون الأحمر الوردي (الشكل الحمضي للمشعر) بوجود مشعر برتقالي الميتيل وعند إجراء المعايرة يضاف محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.1 N) من السحاحة تدريجياً وببطء وعند الشعور بالاقتراب من نقطة التكافؤ ببدء تغير لون المشعر يضاف الأساس من السحاحة قطرة فقطرة مع استمرار مراقبة لون المحلول في الأرلينة لتحديد النقطة التي ينقلب فيها لون المشعر تماما إلى اللون البرتقالي الثابت (الشكل الأساسي للمشعر) وذلك مع استمرار التحريك البطيء للمحلول أثناء عملية المعايرة .

يحدد حجم الأساس اللازم لانقلاب لون المشعر في كل تجربة وتسجل قيمة هذا الحجم V للأساس معلوم النظامية N= 0.1 N

تحسب نظامية الحمض المجهول العيار N' المأخوذ بحجم محدد V'=5 ml باستخدام علاقة المعايرة:

$$N. V = N'. V'$$

عدد مكافئات المحلول المعاير الحمض = عدد مكافئات المحلول المعاير الأساس

$$0.1 \times V = N' \times 5$$

2.معايرة حمض ضعيف متعدد الوظيفة بأساس قوي:

مثال: معايرة محلول حمض الفوسفور H_3PO_4 بمحلول قياسيّ من هيدروكسيد الصوديوم NaOH

العمل المخبري:

تملأ السحاحة بمحلول NaOH (0.1 N) إلى التدريجة صفر ويوضع في إرلينة المعايرة النظيفة تماما حجم من محلول حمض الفوسفور مقداره 5 مل مجهز بأداة بلاستيكية خاصة تساعد عل سحب المحلول. يضاف إلى محلول حمض الفوسفور المراد معايرته قطرتين من مشعر برتقالي الميتيل (هليانتين) يتلون محلول حمض الفوسفور في الأرلينة باللون الأحمر الوردي (الشكل الحمضي للمشعر) وعند إجراء المعايرة يضاف محلول هيدروكسيد الصوديوم (N 0.1) من السحاحة تدريجياً وببطء وعند الشعور بالاقتراب من نقطة التكافؤ ببدء تغير لون المشعر يضاف الأساس من السحاحة قطرة فقطرة مع استمرار مراقبة لون المحلول في الأرلينة لتحديد النقطة التي ينقلب فيها لون المشعر تماما يسجل الحجم V_1 ثم يضاف مشعر الفينول فتالئين إلى نفس المحلول ويكون عديم اللون وعند إجراء المعايرة يضاف محلول هيدروكسيد الصوديوم (N 0.1) من السحاحة تدريجياً فيتلون المحلول باللون الأحمر الوردي عند انتهاء المعايرة فيحتاج لحجم V2 وبذلك يتيم تعديل الوظيفة الثانية والثالثة معاً لحمض الفوسفور

فالحجم اللازم لمعايرة لحمض الفوسفور كاملاً هو (V1+ V2). وبالتالي يمكن استنتاج نظامية حمض الفوسفور من العلاقة:

$$N. (V_1 + V_2) = N'. V'$$

3.معايرة مزيج حمضي بأساس قوي:

تملأ السحاحة بمحلول NaOH (0.1 N) إلى التدريجة صفر ويوضع في إرلينة المعايرة النظيفة تماما حجم من محلول مزيج (حمض الفوسفور، حمض الكبريت) مقداره 5 مل يضاف إلى محلول المزيج المراد معايرته قطرتين من مشعر برتقالي الميتيل (هليانتين) وعند إجراء المعايرة يضاف محلول هيدروكسيد الصوديوم (N 0.1) من السحاحة تدريجياً وببطء وعند انقلاب لون المشعر يسجل الحجم V_1الحجم اللازم لمعايرة الوظيفة الأولى من حمض الفوسفور وكامل حمض الكبريت وفق المعدلتين:

$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO4 + 2H_2O$$
$$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$$

يضاف إلى المحلول السابق قطرتين من مشعر الفينول فتالئين ونستم في المعايرة حتى انقلاب لون المشعر يحدد الحجم الجديد المستهلك من هيدروكسيد الصوديوم V_2 ويعبر عن معايرة الوظيفة الثانية والثالثة معا لحمض الفوسفور وتحسب نظامية كلا الحمضين من العلاقات التالية:

(حمض الكبريت) $N. V$ = $N. (V_1 - V_2)$ (هيدروكسيد الصوديوم)

(حمض الفوسفور) $N. V$ = $N. (2V_2)$ (هيدروكسيد الصوديوم)

وفي النهاية تحسب المولية والتركيز الوزني لكلا الحمضين.

الجلسة العملية الثالثة

تعيير محلول حمض كلور الماء بوساطة كربونات الصوديوم القياسية

المادة القياسية الأولية: هي مادة نقية جدًا ومستقرة وغير ماصة للرطوبة ولها وزن جزيئي مرتفع. ومن ناحية أخرى فهي غير سامة وغير مكلفة ومتوفرة بسهولة. وتستخدم المادة القياسية الأولية كمرجع لتعيين التركيزات غير معروفة في المعايرة ولتحضير المحاليل.

الخصائص العامة للمادة القياسية الأولية

يجب أن تلبي المادة القياسية الأولية جميع المعايير الآتية ومع ذلك، فإن أهم الخصائص المتعلقة بالمادة القياسية الأولية هي النقاوة العالية والثبات العالي. كما يجب استخدام موادا درجة نقاوتها عالية جدا لتحضير المحاليل القياسية الأولية.

1. عالية النقاء
2. ثبات عالي / تفاعل منخفض
3. وزن مكافئ مرتفع (لتقليل خطأ قياس الكتلة)
4. غير مسترطبه (لتقليل تغيرات الكتلة من امتصاص الماء)
5. غير سامة أو سمية منخفضة
6. غير مكلفة

لماذا تستخدم المادة القياسية الأولية

تتفاعل المواد الكيميائية وفقًا للنسب المولية. فالمعايرة تحدد تركيز محلول مجهول التركيز بناءً على معايرته مع محلول معلوم التركيز من خلال حساب كمية المواد المتفاعلة مع بعضها البعض. ولكن دقة الحساب تعتمد على المعرفة الحقيقية لتركيز محلول واحد فقط وهو المحلول القياسي الأولي المستخدم في عملية المعايرة.

في الوقت نفسه، تعتبر كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) مادة قياسية أولية ممتازة للتفاعل مع حمض الهيدروكلوريك لأنها متوفرة بدرجة نقاء عالية، ولها وزن جزيئي أعلى من هيدروكسيد الصوديوم، كما أنها ليست استرطابية.

كما أن استخدام مادة قياسية أولية يجعل من حسابات تركيز المادة المجهولة أكثر دقة وموثوقية. ونظرا لكون المادة المجهولة قد تم معايرتها مع مادة قياسية، لأن تلك المادة المجهولة والتي سوف يعرف تركيزها لاحقا يمكن أن تستخدم كمادة قياسية ثانوية.

المادة القياسية الثانوية: هي مادة تم معايرتها مع مادة قياسية أولية. وقد تكون المادة القياسية الثانوية أقل نقاءً وأكثر نشاطا من المادة القياسية الأولية، لكنها لا تزال تدعم بعض خصائص المادة القياسية الأولية. فهي مستقرة بدرجة كافية بحيث يبقى تركيزها معروفًا لفترة طويلة. فهيدروكسيد الصوديوم (NaOH) مثلا تُعد مادة قياسية ثانوية يشاع استخدامها في المختبرات الكيميائية.

العمل المخبري:

تعيير محلول حمض كلور الماء بوساطة كربونات الصوديوم القياسية.

تعتبر مادة كربونات الصوديوم Na_2CO_3 من المواد العيارية الأساسية المستخدمة لتقييس الحموض وتتفكك كربونات الصوديوم Na2CO3 وفق التفاعل التالي:

$$Na_2CO_3 = 2Na^+ + CO_3^{--}$$

لشاردة الكربونات الناتجة وظيفتين:

$$CO_3^{--} + H_3O^+ = HCO_3^- + H_2O$$
$$HCO_3^- + H_3O^+ = CO_2 + 2H_2O$$

يتم التعديل في نقطة التكافؤ pH=8.3 تقريباً.

لتحضير محلول قياسي من كربونات الصوديوم تؤخذ عينة نقية منها وتجفف إلى الدرجة 105oC لمدة ساعة للتخلص من الرطوبة ثم تترك لتبرد ونزن منها 0.1g وتحل في 100mlمن الماء المقطر Mw=106g

- **احسب نظامية محلول كربونات الصوديوم؟**

تغسل الأرلينة جيداً ويؤخذ بالممص حجم مقداره 5 مل بدقة من محلول كربونات الصوديوم Na_2CO_3, يعاير بمحلول حمض كلور الماء HCl (0.1 N) (يحضر 100 ml من هذا المحلول من قبل الطلاب علماً أن : M_w=36.46 g/mol , d=1.18 g/cm3 , P=37% **بين كيفية التحضير)**

من السحاحة فيحتاج لحجم V_1 بوجود مشعر فينول فتالئين بتجربة أولى فيجب أن يختفي لون الفينول فتالئين أحمر اللون في الوسط القلوي ليصبح عديم اللون علماً بأن هذه النقطة ليست دقيقة تماماً وبذلك يتم تعديل الوظيفة الأولى من محلول كربونات الصوديوم، ثم يضاف مشعر برتقالي الميتيل فيتلون المحلول باللون الأحمر الوردي فيحتاج لحجم V_2 وبذلك يم تعديل الوظيفة الثانية لكربونات الصوديوم. وفق التفاعلات التالية:

$$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaHCO_3 + NaCl$$
$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2O + CO_2$$

فالحجم اللازم لمعايرة كربونات الصوديوم كاملة هو $(V_1 + V_2)$.

تحسب نظامية حمض كلور الماء بدقة من العلاقة:

$$(HCl)\ \ N.(V1+ V2) = N.V\ (Na_2CO_3)$$

تعيير معايرة عينة من كربونات الصوديوم مجهولة التركيز بمحلول حمض كلور الماء المقيس سابقاً.

تغسل الأرلينة جيداً ويؤخذ بالممص حجم مقداره 5 مل بدقة من محلول كربونات الصوديوم Na_2CO_3, مجهولة التركيز وتوضع في أرلينة معايرة ثم يعاير بمحلول حمض كلور الماء المقيس في التجربة السابقة بوجود مشعر برتقالي الميتيل وتسحب النظامية والمولية والتركيز الوزني لكربونات الصوديوم من العلاقة:

$$(HCl)\ N.\ V = N.V\ (Na_2CO_3)$$

مثال توضيحي:

عند مُعايرة عيّنة من كربونات الصوديوم وزنها 1gمنحلَّة في 100 ml من الماء المقطَّر بوساطة حمض كلور الماء ذي التركيز 0.1N؛ استُهلك من هذا الحمض 10 ml للوصول إلى نقطة التكافؤ، أي نقطة انتهاء المعايرة، وذلك باستخدام مُشعِر برتقالي الميتيل؛ والمطلوب:

حساب النسبة المئويَّة لكربونات الصوديوم في العيّنة.

الحل:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$
$$0.1x10 = N_2 \times 100$$
$$N_2 = 0.01N$$

وهذه القيمة هي نظاميَّة محلول كربونات الصوديوم.

نحسب الآن النسبة المئويَّة لكربونات الصوديوم بإحدى الطريقتين الآتيتين:

$$\frac{N\ V}{1000} = \frac{m}{Ew}$$

$$\frac{0.01x100}{1000} = \frac{m}{53}$$

$m = 0.053g$ (وزن كربونات الصوديوم النقية)

كل 1g من العيّنة يحتوي على 0.053g من كربونات الصوديوم النقيَّة Na_2CO_3

كل 100g من العيّنة يحتوي على x من كربونات الصوديوم النقيَّة Na_2CO_3

$$X = 5.3\%$$

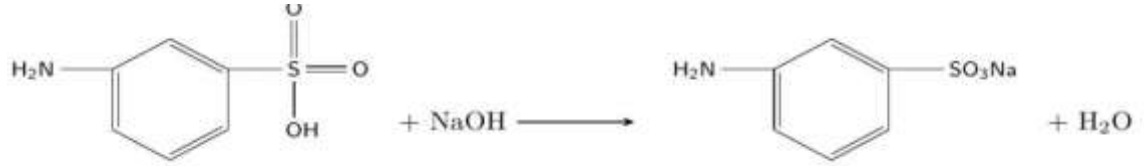
الجلسة العملية الرابعة

تقييس هيدروكسيد الصوديوم بواسطة حمض السلفانيليك القياسي

حمض السلفانيليك :Sulfanilic Acid (4–أمينو بنزين حمض السلفونيك) مادة صلبة بلورية لونها رصاصي مبيض قابلة للاشتعال، صيغتها الكيميائية عندما تكون لا مائية $C_6H_7NO_3S$ ووزنها الجزيئي 173.19 لا تذوب في الإيثانول و البنزين و الإيثر، و شحيحة الذوبان في الميثانول و تذوب في حمض كلور الماء المدخن. قابلة للتفكك بدون انصهار عند درجة حرارة 288 درجة سيليزية. تدخل في مجال صناعة الدهانات والمركبات العضوية وأدوية السلفا.

يعتبر حمض السلفانيليك من المواد القياسية الأولية كونها متوفرة بدرجة نقاء عالية، ولها وزن جزيئي أعالي، كما أنها ليست استرطابية. ومادة ممتازة للتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم لذلك محلولها القياسي يستخدم لتعيير محلول محضر بتركيز معين من هيدروكسيد الصوديوم

معادلة التفاعل:



$$H_2NC_6H_4SO_3H + NaOH \rightarrow H_2NC_6H_4SO_3Na + H2O$$

العمل المخبري:

1. تحضير محلول قياسي من حمض السلفانيليك:

يُطلَب تحضير (250 ml) من حمض السلفانيليك بحل 0.5gr. مع العلم أن الكتلة المولية لهذا الحمض تساوي (173.19g/mol)، وبالتالي فإنَّ نظامية المحلول المطلوب هي؟

2. تحضير محلول من هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (0.1N):

يُطلَب تحضير (100ml) من هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (0.1N). إنَّ الكتلة المولية لهيدروكسيد الصوديوم تساوي (40g/mol)،

3. تعيير هيدروكسيد الصوديوم بحمض السلفانيليك القياسي:

يُوضَع في أرلينة بوساطة الماصَّة (5ml) من حمض السلفانيليك، ويُضاف إليها 2 -3 من مُشعِر الفينول فتالئين، ثمَّ يُعايَر هذا المحلول بمحلول NaOH (0.1N) المحضَّر والموجود في السحاحة؛ قطرةً، قطرةً حتى انقلاب اللون إلى الوردي؛ أي الوصول إلى نقطة التكافؤ أو نقطة نهاية المعايرة.

يُسجَّل الحجم المستهلَك من NaOH،

تُحسَب نظاميَّة هيدروكسيد الصوديوم NaOH بتطبيق العلاقة الآتية:

$$(H_2NC_6H_4SO_3H)\ N_1\ V_1 = N_2V_2\ (NaOH)$$

4. معايرة عيِّنة مجهولة التركيز من حمض السلفانيليك بهيدروكسيد الصوديوم المقيَّس:

نملأ السحاحة بمحلول حمض كلور الماء المقيس في التجربة السابقة ثم نضع في أرلينة معايرة (5 ml) من محلول حمض السلفانيليك ونضيف إليها (2-3) قطرة من مُشعِر الفينول الفتالئين.

نعاير محتوى الأرلينة بمحلول حمض كلور الماء الموجود في السحاحة قطرةً، قطرةً مع التحريك المستمرِّ حتى انقلاب اللون إلى الأحمر.

تُحسَب نظاميَّة حمض السلفانيليك بتطبيق العلاقة الآتية:

$$(H_2NC_6H_4SO_3H)\ N_1\ V_1 = N_2V_2\ (NaOH)$$

ثم تحسب المولية والتركيز الوزني.

الجلسة العملية الخامسة

تقييس برمنغنات البوتاسيوم بواسطة حمض الحماض القياسي

تُعَدُّ برمنغنات البوتاسيوم إحدى أهم المواد التي تُستخدَم في مُعايرات الأكسدة والإرجاع؛ وذلك لعدَّة أسباب أهمُّها عدم الحاجة إلى استعمال مُشعِر لمعرفة نهاية التفاعل، إذ إنَّ اللون البنفسجي لهذه المادة يعمل كمشعِر حسَّاس بذاته، كما أنَّ هذه المادَّة ذات سعة أكسدة عالية، ويمكن الحصول عليها بدرجات مُتفاوتة من النقاوة؛ إضافةً إلى ذلك فإنَّ محاليلها تبقى ثابتة لمدَّة من الزمن إذا جرى حفظها في أوعية زجاجيَّة مُغلقة ومُلوَّنة ولم تتعرَّض للضوء بصورة مُباشرة؛ لذلك يُنصَح بوضع محلول برمنغنات البوتاسيوم في زجاجات مُعتمة اللون أو تغليف الزجاجة بوساطة قطعة من القماش لحجب الضوء.

تلعب البرمنغنات (MnO_4^-) دور المادة المؤكسِدة لأنَّها مؤكسِدٌ قويٌ، ففي الوسط الحمضي يجري التفاعل وفق المعادلة الشاردِيَّة الآتية:

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

لقد اكتسبت شاردة المنغنيز في هذا التفاعل خمسة إلكترونات، مُتحوِّلةً من Mn^{+7} إلى Mn^{+2}؛ أي انخفض رقم أكسدتها بمقدار (5).

أمَّا في الوسط المعتدل (أو القلوي الضعيف) فيجري التفاعل وفق المعادلة الشاردِيَّة الآتية:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

اكتسبت شاردة المنغنيز في هذا التفاعل ثلاثة إلكترونات، مُتحوِّلةً من Mn^{+7} إلى Mn^{+4}؛ أي انخفض رقم أكسدتها بمقدار (3).

وفي المخابر تستعمل البرمنغنات على شكل محاليل مختلفة التركيز بالجزيئة أو النظامية .....لذلك يجب الانتباه عند تحضير المحلول إلى الوسط الذي توضع فيه لحساب النظامية لنتمكن من حساب عدد لإلكترونات المتبادلة.

العمل المخبري:

1. تحضير محلول من برمنغنات البوتاسيوم (0.1N):

يتمُّ تحضير ليتراً واحداً من محلول برمنغنات البوتاسيوم بتركيز (0.1N)، حيث تحل الكمية التي يجب أخذها من البرمنغنات قبل إجراء المعايرة بيومين أو أكثر في الماء المقطر موزونة ومحسوبةٌ، أنَّ المكافىء الغرامي لبرمنغنات البوتاسيوم E_W يساوي 31.6g، وهو حاصل قسمة كتلته المولِيَّة على تغيُّر رقم الأكسدة (5)، لأنَّ التجربة التي سنجريها ستتمُّ في وسط حمضي؛ حيث يتغيَّر رقم الأكسدة في هذا التفاعل بمقدار (5).

2. تحضير محلول قياسي من حمض الحمَّاض (0.1N):

يجري تحضير (100 ml) من محلول حمض الحمَّاض بتركيز (0.1N)؛ حيث يتمُّ حساب الكتلة اللازمة منه لتحضير هذا المحلول، نزن بدقَّة بوساطة ميزان تحليلي (0.63g) من حمض الحمَّاض ذي الصيغة. ($H_2C_2O_4\ 2H_2O$)، ونضعها في بالون مُعايرة، نضيف إليها قليلاً من الماء و10 ml من حمض الكبريت ونحلها بشكل جيد ثمَّ نتمِّم الحجم إلى (100 ml).

3. تقييس محلول برمنغنات البوتاسيوم بحمض الحمَّاض (0.1N):

تُملأ السحاحة بمحلول برمنغنات البوتاسيوم المحضَّر سابقاً حتى التدريجة صفر. يوضَع في أرلينة (5ml) من حمض الحمَّاض(0.1N) يُعاير هذا الحمض بمحلول برمنغنات البوتاسيوم الموجود في السحاحة، وتستمرُّ المعايرة حتى ظهور اللون الزهري الفاتح (مع ثبات هذا اللون) يُسجَّل الحجم المستهلَك من محلول برمنغنات البوتاسيوم في هذه المعايرة. يُطلَب حساب النظاميَّة والتركيز الوزني لبرمنغنات البوتاسيوم.

4. معايرة عيِّنة مجهولة التركيز من حمض الحماض ببرمنغنات البوتاسيوم المقيس:

يوضَع في أرلينة (5ml) من حمض الحماض مجهول التركيز ثم يُعاير هذا الحمض بمحلول برمنغنات البوتاسيوم المقيسة الموجودة في السحاحة، وتستمرُّ المعايرة حتى ظهور اللون الزهري الفاتح (مع ثبات هذا اللون) يُسجَّل الحجم المستهلَك من محلول برمنغنات البوتاسيوم في هذه المعايرة. يُطلَب حساب النظاميَّة والمولية والتركيز الوزني لحمض الحماض.

مسألة توضيحيَّة:

عيِّنة تحتوي على حمَّاضات البوتاسيوم $K_2C_2O_4$ وزنها (0.6g) حُلَّت في (100 ml) من الماء المحمَّض بحمض الكبريت، وعويرت بوساطة محلول من برمنغنات البوتاسيوم القياسي (0.1N)، فاستُهلِك منه للوصول إلى نقطة نهاية المعايرة حجمُ مقداره (13.5ml). المطلوب حساب النسبة المئويَّة لحمَّاضات البوتاسيوم الموجودة في العيِّنة.

الحلُّ:

نطبِّق القانون الأساسي في المعايرة:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

$$0.1 \times 13.5 = N_2 \times 100$$

$$N_2 = 0.0135N$$

نحسب التركيز الوزني Cw من العلاقة الآتية:

$$Cw = N \times Ew$$

$$Cw = 0.0135 \times 83$$

$$Cw = 1.1205\ g/l$$

كل 1000 ml من العيِّنة يحتوي على 1.1205g من حمَّاضات البوتاسيوم النقيَّة

كل 100 ml من العيِّنة يحتوي على x g من حمَّاضات البوتاسيوم النقيَّة

$$X = 0.11205g$$

وبالتالي فإنَّ:

كل 0.6g من العيِّنة يحتوي على 0.11205g من حمَّاضات البوتاسيوم النقيَّة

كل 100g من العيِّنة يحتوي على x من حمَّاضات البوتاسيوم النقيَّة

$$x = 19\ \%$$

الجلسة العملية السادسة

المعايرة باليود

إن هذه المعايرة منتشرة الاستعمال وذلك لأن هناك كثيرا من الأجسام المرجعة التي تتفاعل مع اليود، كما أن هناك بعض الأجسام المؤكسدة التي تستطيع أن تؤكسد شاردة اليود من محلول يود إلى اليود الحر.

تنقسم معايرات اليود إلى:

1. المعايرة المباشرة:

يعتبر اليود عامل مؤكسد ضعيف لذا يستخدم في هذه الطريقة محلول قياسي من اليود لمعايرة المواد المرجعة القوية (سهلة التأكسد). تجرى هذه المعايرات في وسط متعادل او قاعدي ضعيف او حمضي ضعيف ويجب تجنب الوسط القاعدي القوي لان اليود يتحول في هذا الوسط الى هيبوايودات ويوديد. أما في الوسط الحمضي القوي فنجد ان النشا الذي يستخدم كدليل يميل الى التميؤ والتحلل في هذا الوسط مما يؤثر على نقطة النهاية.

2. المعايرة العكسية:

حيث يضاف اليود I_2 إلى العينة المرجعية بكمية فائضة عن التفاعل ثم يعاير الفائض منه بثيو كبريتات الصوديوم وفق التفاعل التالي:

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow I^- + 2S_4O_6^{2-}$$

3. المعايرة الغير مباشرة:

تستخدم هذه الطريقة لمعايرة المواد المؤكسدة حيث يضاف الى محلول المادة المؤكسدة المراد معرفة تركيزها كمية زائدة من يوديد البوتاسيوم ثم يعاير اليود المتحرر نتيجة ذلك بواسطة محلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم وكمية اليود المتحرر تكافئ كمية المادة المؤكسدة الموجودة في الوسط. يعتبر اليود في هذه الطريقة عامل مرجع.

في هذه الطريقة يراعى عدم اضافة النشاء في بداية المعايرة والسبب ان تركيز اليود يكون عالي وهدا يؤدي الى امتزازه على سطح النشا المعلق. أضف الى ذلك ان الوسط يكون حمضيا مما يؤدي الى تفكك النشاء لذا يجب ان يضاف النشاء عندما يتحول لون اليود الى الأصفر الباهت

تحضير محلول قياسي من اليود:

الوزن الذري لليود 127, لتحضير محلول قياسي من اليود تركيزه 0.1 N يتم وزن 12.7 gr من اليود ثم توضع في بالون معايرة سعة1L ثم يضاف40 gr من يوديد البوتاسيوم KI وماء مقطر تحل المحتويات بشكل جيد ثم يتمم الحجم إلى 1l بالماء المطر. ويحفظ المحلول في زجاجة عاتمة.

تعيير اليود المحضر بثيو سلفات الصوديوم:

معادلة التفاعل:

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow I^- + 2S_4O_6^{2-}$$

خطوات العمل:

يؤخذ بالماصة 10 ml من محلول ثيوكبريتات الصوديوم إلى دورق معايرة ثم يضاف 1 ml من دليل النشاء يعاير المحلول بإضافة محلول اليود من السحاحة تدريجيا مع الرج المستمر حتى يتحول لون المحلول إلى اللون الأزرق.

تعيين تركيز محلول فوق منغنات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$) باستخدام محلول ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$

عند تعيين فوق منغنات البوتاسيوم تضاف كمية زائدة من اليوديد في وجود الوسط الحمضي ثم يعاير اليود المتحرر في هذا التفاعل والذي يكافئ ثاني كرومات البوتاسيوم بواسطة محلول ثيوكبريتات الصوديوم.

معادلة التفاعل:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + +7H_2O$$

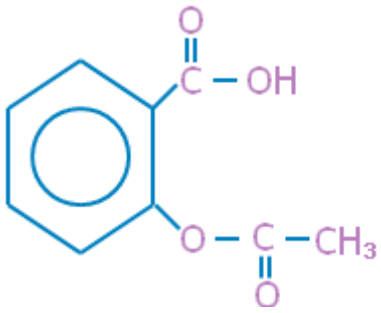
$$3I_2 + 6\ S_2O_3^{2-} \rightarrow 6I^- + 3S_4O_6^{2-}$$

خطوات العمل:

يؤخذ 10 ml من محلول فوق منغنات البوتاسيوم إلى أرلينة معايرة ثم يضاف له 20 ml من يوديد البوتاسيوم ثم يضاف 20ml من حمض الكبريت الممدد و20 ml من الماء المقطر يعاير المحلول باستخدام محلول ثيوكبريتات الصوديوم الموجودة في السحاحة تدريجيا مع الرج المستمر حتى يصبح لون المحلول أصفر باهت. ضافي1 ml من مطبوخ النشاء نستمر في المعايرة حتى يختفي اللون الأزرق. المطلوب حساب مولية ونظامية محلول فوق منغنات البوتاسيوم.

الجلسة العملية السابعة

معايرة الأسبرين

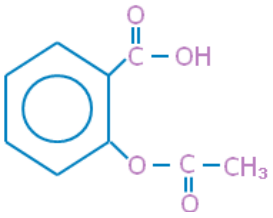


الأَسْبِرِين أو حمض الساليسيليك له الصيغة الكيميائية $C_9H_8O_4$ هو أحد أشهر الأدوية وأكثرها شعبية . يستخدم لعلاج أعراض الحمى والآلام الرثوية خلال القرن الماضي وما زال حتى الآن علاجاً متميزاً على بدائله. وباعتبار الأسبرين مميع للدم، فقد يساهم في الحد من خطورة تمزق اللويحات، بالإضافة إلى ما يتبعها من جلطات ومن ثم يعمل على الحد من إصابة شخص يعاني من تراكم عدد كبير من اللويحات بالأزمات والسكتات القلبية.

تحلل الأسبرين بسرعة في محاليل خلات الأمونيوم أو الأسيتات أو الكربونات أو السترات أو هيدروكسيدات الفلزات القلوية .يظل الأسبرين مستقر في الهواء الجاف، ولكنه يتحلل مائيًا تدريجيًا عند ملامسته للرطوبة إلى أحماض الأسيتيك والساليسيليك .يستمر التحلل المائي بسرعة في محلول مع القلويات، وقد تتكون المحاليل الشفافة بالكامل من الأسيتات والساليسيلات .

مبدأ المعايرة:

يعاير الأسبرين بإضافة كمية فائضة من هيدروكسيد الصوديوم، معلوم الحجم والتركيز قسم يعدل الحبة والقسم الآخر يبقى دون تفاعل وفق معادلة التفاعل التالية:


+ $2NaOH \rightarrow$

+ CH_3COONa + $2H_2O$

يعاير المحلول بحمض كلور الماء معلوم التركيز فيتعاير القسم الذي بقي دون تفاعل ومنه يمكن الوصول إلى مكافئاتNaOH المعدلة للحبة الذي يكون مساويا إلى عدد مكافئات حبة الأسبرين من العلاقة:

عدد مكافئات حبة الأسبرين $= \frac{NV}{1000}$ (مكافئاتNaOH المعدلة للحبة) $= \frac{NV}{1000}$ (مكافئاتNaOH الغير متفاعلة) - $\frac{NV}{1000}$ (مكافئاتNaOH كلية)

وتدعى هذه العملية بعملية المعايرة العكسية أو الرجعية حيث لا يوجد تفاعل مباشر بين المادة التحليلية والمعاير.

العمل المخبري:

يُوزَن بدقَّة (0.2g) من الاسبرين ويُوضَع في بيشر سعته (100mℓ)، تُحَلُّ هذه الكميَّة في (50mℓ) من هيدروكسيد الصوديوم NaOH تركيزه (0.1N) وهي كمية فائضة عن التفاعل، ثمَّ يُوضَع المحلول على سخَّان ونسخن مدَّة عشر دقائق بعد أن يبدأ المحلول بالغليان بهدف انحلال الاسبرين بصورة تامَّة؛ وذلك للتأكُّد من تمام التفاعل. يُبرَّد المزيج وتُعايَر الكميَّة الفائضة عن التفاعل (التي لم تتفاعل مع الاسبرين) بوساطة حمض كلور الماء HCℓ ذي التركيز (0.2N)، الذي يتمُّ تحضيره من قبل الطلاب، بعد أن تُضاف إلى محتوى الأرلينة 2-3 قطرات من مُشعِر الفينول فتالئين. تستمرُّ بالمعايرة حتى اختفاء اللون الوردي، ويتحول إلى عديم اللون. يُسجَّلُ حجم كلور الماء الذي تمَّ استهلاكه (صرفه) في المعايرة.

يُطلَب حساب النسبة المئويَّة للأسبرين في الحبة الدوائية.

مسألة توضيحيَّة لطريقة الحساب:

حبَّةٌ من الأسبرين وزنها (0.2g) حُلَّت في (50mℓ) من هيدروكسيد الصوديوم NaOH ذي النظاميَّة (0.1N) وهي كمية فائضة عن التفاعل ، ثمَّ سُخِّن المحلول مُدَّة عشر دقائق عند الوصول لحالة الغليان، وجرت مُعايرته بعد ذلك بوساطة حمض كلور الماء HCℓ ذي النظاميَّة (0.2N)، باستخدام مُشعِر الفينول فتالئين، فاستُهلِك من حمض كلور الماء حتى انقلاب اللون من الوردي إلى عديم اللون حجماً قدره (18mℓ). المطلوب حساب النسبة المئويَّة للأسبرين في العيِّنة.

الحلُّ: نطبِّق القانون الأساسي في المعايرة:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

حيث إنَّ:

N_1V_1: عدد المكافئات الغراميَّة لهيدروكسيد الصوديوم NaOH

N_2V_2: عدد المكافئات الغراميَّة لحمض كلور الماء HCℓ

$$V_2 = \frac{N_1V_1}{N_2}$$

$$0.2 \times 18 = 0.1 \times V_2$$

$$V_2 = 36\ m\ell$$

أي إنَّ حجم هيدروكسيد الصوديوم غير المتفاعل هو (36 ml)، وبذلك يكون حجم هيدروكسيد الصوديوم الذي تفاعل مع حمض الأسيتيل ساليسيليك هو: $50 - 36 = 18\ m\ell$

نطبِّق مرةً أخرى القانون الأساسي في المعايرة:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

حيث إنَّ:

N_1V_1: عدد المكافئات الغراميَّة لهيدروكسيد الصوديوم NaOH

N_2V_2: عدد المكافئات الغراميَّة للأسبرين

$$0.2 \times 14 = N_2 \times 50$$

$$N_2 = 0.028\ N$$

أي إنَّ نظاميَّة الأسبرين هي:

$$0.028\ N$$

نحسب الآن النسبة المئويَّة للأسبرين في العيِّنة بطريقتين:

1- الطريقة الأولى:

$$\frac{NV}{1000} = \frac{m}{Ew}$$

$$\frac{0.028x50}{1000} = \frac{m}{90}$$

ومنه:

$$m = 0.126\ g$$

وبذلك فإنَّ:

كلَّ 0.2 g من العيِّنة تحتوي على 0.126 g من الأسبرين

100 g من العيِّنة تحتوي على x g من الأسبرين

$$x = 63\%$$

أي إنَّ النسبة المئويَّة للأسيرين في العيِّنة هي: 63%

الجلسة العملية الثامنة

تحديد الحديد الثلاثي في الأقراص الدوائيَّة

من المعروف أنَّ الكثير من الأدوية التي يتناولها الإنسان المصاب بفقر الدم تحتوي على عنصر الحديد المهم جداً لجسم الإنسان تكون على شكل حبوب، ومن بين هذه الأدوية الديمافر (Dimafer)؛ كما أنَّ هناك أقراصاً من الفيرغون (Fergon) والفيروسول (Ferosol) تحتوي أيضاً على مُركَّبات الحديد، فالأولى تحتوي على غلوكونات الحديد أمَّا الثانية فتحتوي على كبريتات الحديدي؛ ولذلك يمكن تحديد الحديد الثلاثي في المستحضرات الصيدلانيَّة بطريقة مُعايرات الأكسدة والإرجاع؛ ولهذا الغرض يجب تحضير محلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم ($Na_2S_2O_3$) بتركيز مُحدَّد.

مبدأ الطريقة:

يجري إرجاع الحديد الثلاثي في هذه الأقراص بحلها في الماء المقطَّر المحمض بقليل من حمض كلور، ثم يُضاف إلى المحلول يوديد البوتاسيوم الصلب KI فيتحرَّر اليود، وفق معادلة التفاعل الآتية:

$$2Fe^{+3} + 2I^- \rightarrow I_2 + 2Fe^{+2}$$

ثمَّ يُعايَر اليود المتحرِّر بوساطة محلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم معلوم التركيز؛ حيث يُرجَع اليود من جديد إلى شاردة اليود (I^-)، أمَّا شاردة الثيوكبريتات ($S2O3^{-2}$) فتتأكسد وتتحوَّل إلى شاردة التتراثيوكبريتات ($S_4O_6^{-2}$)، وفق معادلة التفاعل الآتية:

$$I_2 + 2S_2O_3^{-2} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{-2}$$

فيكون عدد مكافئات اليود مساوياً إلى عدد مكافئات الثيوسلفات مساويا إلى عدد مكافئات الحديد.

وتسمى هذه الطريقة بطريقة المعايرة الغير مباشرة

العمل المخبري:

يُحضَّر محلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم بتركيز (0.1N) تُملأ السحاحة بتيوكبريتات الصوديوم بتركيز (0.1N) المحضَّر حتى التدريجة صفر. ثم تُوزَن بدقَّة حبَّة واحدة من الحديد الثلاثي بوساطة ميزان حساس. تُحّلُّ هذه الحبَّة في (10ml) من الماء المقطَّر مع (1ml) من حمض كلور الماء. يُضاف إلى هذا المزيج حوالي (0.3 g) من يوديد البوتاسيوم الصلب. يُعايَر المحلول بوساطة المحلول القياسي من تيوكبريتات الصوديوم (0.1N) الذي تمَّ تحضيره. يُطلَب حساب وزن الحديد الثلاثي الموجود في الحبَّة الواحدة والنسبة المئويَّة له في هذه الحبة الدوائية.

مسألة توضيحيَّة:

عند معايرة قرص من الديمافر الدوائي الذي يحتوي على عنصر الحديد الثلاثي، وزنه (0.5g) بعد حله في من حمض كلور الماء الممدَّد والذي يحتوي أيضاً على يوديد البوتاسيوم استُهلك من محلول ثيوكبريتات الصوديوم ذي التركيز (0.1N) حتى الوصول إلى نقطة نهاية المعايرة (،10ml)والمطلوب:

1- كتابة معادلات التفاعل الحاصل في هذه المعايرة.

2- حساب وزن الحديد الثلاثي الموجود في القرص الواحد.

3- حساب النسبة المئويَّة للحديد الثلاثي الموجود في القرص الواحد.

* الحلُّ:

1- المعادلات:

$$2Fe^{+3} + 2I^{-} \rightarrow I_2 + 2Fe^{+2}$$
$$I_2 + 2S_2O_3^{-2} \rightarrow 2I^{-} + S_4O_6^{-2}$$

2- حساب وزن الحديد الثلاثي الموجود في القرص الواحد:

إنَّ عدد المكافئات الغراميَّة للثيوكبريتات يساوي عدد المكافئات الغراميَّة لليود، ويساوي عدد المكافئات الغراميَّة للحديد، أي:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$
$$0.1 \times 10 = N_2 \times 10$$
$$N_2 = 0.1\ N$$
$$\frac{0.1x10}{1000} = \frac{m}{Ew}$$
$$\frac{0.1x10}{1000} = \frac{m}{56}$$
$$m = 0.056g$$

كل 0.5g من القرص تحتوي على 0.056g من الحديد الثلاثي

كل 100g من القرص تحتوي على xg من الحديد الثلاثي

$$X = 11.2\%$$

أي إنَّ النسبة المئويَّة هي: 11.2%

الجلسة العملية التاسعة

مُعايرات الترسيب

مُعايرات الترسيب هي المعايرات التي يرافقها تشكُّل رواسب، وعلى الرغم من وجود عدد كبير من التفاعلات الكيميائيَّة التي يرافقها تشكُّل راسب؛ إلا أنَّ القليل منها يُستخدَم في القياسات التحليليَّة الحجميَّة.

إنَّ الشرط الأساسي والضروريَّ لتطبيق مثل هذه التفاعلات في المعايرات الحجميَّة هو إمكانيَّة التحديد الدقيق لنقطة التكافؤ؛ أي تحديد اللحظة التي يتوقَّف عندها تشكُّل الراسب وانتهاء التفاعل بين المادَّة القياسيَّة والمادَّة المدروسة.

طرائق الكشف عن نقطة نهاية المعايرة بطريقة الترسيب:

تُوجَد ثلاث طرائق للكشف عن نقطة نهاية المعايرة بطريقة الترسيب؛ وهي الطرائق الآتية:

1- طريقة فاجان: Vajan Method

تعتمد طريقة فاجان على ظهور اللون واختفائه على سطح الراسب المتشكِّل، نتيجة استخدام مُشعِرات تُمتَزُّ على الراسب. من الأمثلة على هذه الطريقة مُعايرة كلوريد الصوديوم بوساطة نترات الفضَّة القياسيَّة AgNO3؛ حيث يتشكَّل راسب أبيض هو كلوريد الفضَّة وفق التفاعل الآتي:

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + Na\,NO_3$$

إنَّ المشعِر المستخدَم في هذه الطريقة هو مُشعِر الفلوروسيئين الذي يتلوَّن باللون الأخضر الفوسفوري في حال وجوده على شكل شرسبة غير مُمتزَّة على سطح الراسب. عند تشكُّل الراسب يتلوَّن المحلول باللون الوردي؛ وهذا يدلُّ على انتهاء المعايرة، والعمليَّة هنا هي عمليَّة امتزاز (ادمصاص) Adsorption حيث يتمُّ فيها امتزاز شوارد الكلوريد على سطح الراسب المتكوِّن من كلوريد الفضَّة؛ أي إنَّ الامتزاز هو العامل الضروري والأساسي في هذه المعايرة.

2- طريقة مور: Mohr Method

يجري في هذه الطريقة الكشف عن الهاليدات باستعمال نترات الفضَّة ككاشف، وكرومات البوتاسيوم كمشعِر. فمن أجل مُعايرة محلول يحتوي على شوارد الكلوريد تُضاف إلى هذا المحلول كميَّةٌ صغيرةٌ من كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4، وتجري المعايرة بوساطة محلول قياسي من نترات الفضَّة $AgNO_3$، حيث يتشكَّل راسبٌ أبيض هو كلوريد الفضَّة AgCl، وبعد ترسُّب شوارد الكلور بأكملها تتفاعل أول زيادة من شاردة الفضَّة (Ag^+) فتترسَّب كرومات الفضَّة ذات اللون الأحمر الآجُري؛ أي إنَّ نهاية المعايرة تُعرَف من بدء تشكُّل الراسب الأحمر الآجُري. يؤدِّي التفاعل الأول إلى تشكُّل راسب أبيض هو كلوريد الفضَّة:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

أما التفاعل الثاني فلا يبدأ حتى تترسَّب عملياً كلُّ شوارد الكلور الموجودة في المحلول ويؤدّي إلى تشكُّل راسب أحمر آجُري هو كرومات الفضَّة:

$$CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

ملاحظة هامة: يجب أن تجري هذه المعايرة في وسط معتدل أو حمضي ضعيف، لأنَّ الوسط القلوي يؤدي إلى ترسُّب أوكسيد الفضَّة، كما أنَّ الوسط شديد الحموضة يُنقِص من تركيز شاردة الكرومات وفق المعادلة الآتية:

$$CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

3- طريقة فولهارد: Volhard Method

تجري في هذه الطريقة مُعايرة نترات الفضَّة بوساطة محلول قياسي من ثيوسيانات البوتاسيوم KSCN، والمشعِر المستخدَم هو شوارد الحديد الثلاثيَّة ($Fe3+$). إنَّ المادة المدروسة هي شوارد الفضَّة والمحلول القياسي هو ثيوسيانات البوتاسيوم، والراسب المتشكِّل هو ثيوسيانات الفضَّة.

يحدث التفاعل وفق المعادلة الآتية:

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

عند نقطة نهاية المعايرة تتحدَّد شوارد الحديد مع ثيوسيانات البوتاسيوم لتعطي مُعقَّداً ذا لونٍ أحمرَ دموي وفق معادلة التفاعل الآتية:

$$SCN^- + Fe^{3+} \rightarrow Fe(SCN)^{2+}$$

تجري هذه المعايرة في وسط حمضي فقط، وذلك لمنع ترسُّب الفضَّة والحديد على شكل أكاسيد، ويتمُّ ذلك بإضافة قليل من محلول حمض الآزوت الممدَّد إلى المحلول. إضافةً إلى فائدة هذه الطريقة في مُعايرة شوارد الفضَّة، فإنَّها تُستعمَل بصورة غير مُباشرة لمعايرة أيَّة شرسبة تشكِّل مع شرجبة الفضَّة راسباً عديم الانحلال في الماء، أي تُستعمَل في مُعايرة الهاليدات. تُضاف في هذه الحالة كميَّةٌ زائدةٌ من شرجبة الفضَّة إلى محلول الشرسبة المراد تعيينها، ثمَّ تُعاير الزيادة من شرجبة الفضَّة بوساطة محلول قياسي من ثيوسيانات البوتاسيوم.

العمل المخبري:

تحديد عيِّنة مجهولة التركيز من شاردة الكلوريد بطريقة مور:

أولاً: تحضير (100 ml) من محلول من نترات الفضة تركيزه: حضَّر محلول قياسي من نترات الفضَّة $AgNO3$ بتركيز (0.01N) إنَّ الكتلة المولية لنترات الفضَّة تساوي (170g/mol).

$$\frac{NV}{1000} = \frac{m}{Ew}$$

$$\frac{0.01x100}{1000} = \frac{m}{170}$$

$$m = 1.7g$$

يتمُّ وزن كميَّة من نترات الفضَّة مقدارها (1.7g) وتُحَلُّ بأقل كميَّة من الماء المقطَّر، ثمَّ يُتمَّم الحجم إلى 100ml.تُحَلُّ العيِّنة المراد تحليلها من شاردة الكلوريد Cl^- في كميَّة من الماء المقطَّر، وليكن الحجم الكلي لها هو (100 ml)؛ ثمَّ نأخذ منها (10 ml) ونضيف إليها محلول من كرومات البوتاسيوم كمشعِر تُعايَر هذه الكميَّة (10 ml) بوساطة محلول من نترات الفضَّة القياسي المحضَّر (0.01N)، ويُسجَّل الحجم المستهلَك من هذا المحلول الذي لزم للوصول إلى نقطة التكافؤ؛ وهي انقلاب اللون إلى الأحمر الآجري.

المطلوب حساب نظاميَّة كلوريد الصوديوم في العيِّنة، وحساب النسية المئويَّة لكلوريد الصوديوم في لعيِّنة.

ملاحظة: لقد استخدمنا في هذه التجربة كلوريد الصوديوم الذي يحتوي على شاردة الكلوريد.

مسألة توضيحيَّة:

عند مُعايرة عيِّنة تحتوي على كلوريد الصوديوم وزنها (0.1) مُنحلَّة في (100 ml) من الماء المقطَّر بوساطة محلول قياسي من نترات الفضَّة الماء ذي التركيز (0.01N)؛ استُهلِك من محلول نترات الفضَّة حجمٌ قدره (100 ml) لمعايرة (10 ml) من محلول كلوريد الصوديوم، وذلك باستخدام مُشعِر كرومات البوتاسيوم.

المطلوب حساب نظاميَّة محلول كلوريد الصوديوم والنسبة المئويَّة له في العيِّنة.

الحلُّ:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

$$0.01x100 = N_2 \times 10$$

$$N_2 = 0.1N$$

وهذه القيمة هي نظاميَّة محلول كلوريد الصوديوم.

نحسب الآن النسبة المئويَّة لكلوريد الصوديوم

$$\frac{NV}{1000} = \frac{m}{Ew}$$

$$\frac{0.1x10}{1000} = \frac{m}{58.5}$$

$$m = 0.059g$$

وبذلك فإنَّ:

كل 0.1g من العيِّنة يحتوي على 0.059g من كلوريد الصوديوم النقيَّة NaCl

كل 100g من العيِّنة يحتوي على x من كلوريد الصوديوم النقيَّة NaCl

$$X = 59\%$$

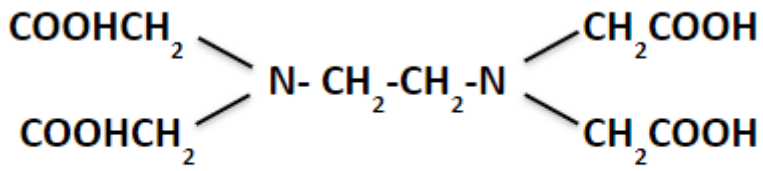
الجلسة العملية العاشرة

المعايرة بالمعقَّدات

وهي طرائق تقوم على استخدام تفاعلات ينجم عنها تشكُّل مُركَّبات مُعقَّدة. وتستخدم على نطاق واسع في مخابر المصانع ومخابر الأبحاث العلمية.

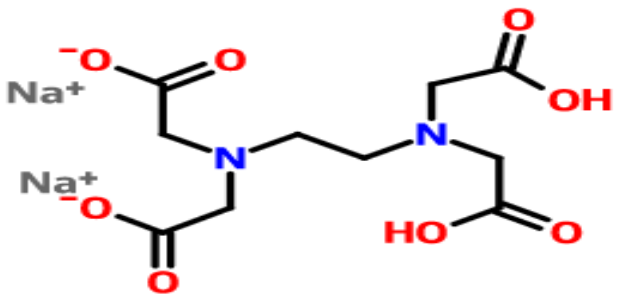
وأكثر المعقَّدات استعمالاً هو إيتيلين ثنائي أمين رباعي حمض الخلِّ الذي يُكتَب اختصاراً (EDTA)

(إيتيلين دي أمين تترا أسيتيك أسيد)



Structure of EDTA

يُستخدَم عملياً ملح الصوديوم ثنائي الاستبدال لـ EDTA؛ وذلك بسبب سهولة انحلاله في الماء، وصيغته هي الآتية:

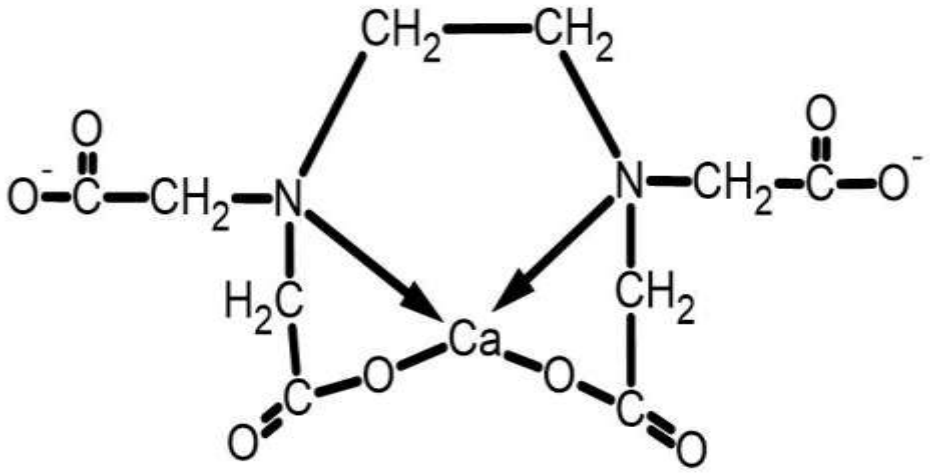


Hefei Home Sunshine Pharma

يحتوي هذا المركَّب إلى جانب المجموعة الكربوكسيليَّة (-COOH) على الآزوت الأمين (N≡) أيضاً؛ لذلك يمكن عدُّه حمضاً يستطيع إعطاء أملاح ذات شوارد موجبة مختلفة، ومادة تستطيع تلوين المعقَّدات. يتفاعل EDTA مع الكثير من الشوارد الموجبة وهي أملاح ثابتة تذوب في الماء. يشكِّل هذا المركَّب مع

شوارد المعادن القلويَّة الترابيَّة كالكالسيوم والمغنيزيوم مثلاً مُركَّبات مُعقَّدة؛ حيث يمكن استبدال أربع ذرَّات من الهيدروجين من خلال التفاعل بين هذه المادَّة والشوارد المعدنيَّة.

إنَّ هذا المركَّب هو من فصيلة المواد المخلبيَّة (Chelate) التي ترتبط جُزيئة منها مع شاردة الكالسيوم؛ مُشكِّلةً مُركَّباً مُعقَّداً. يمكن تمثيل الملح المعقَّد للكالسيوم بالصيغة الآتية



هناك طريقتان للمعايرة بالتعقيد:

1. طريقة المعايرة المباشرة: تتم في هذه الطريقة المعايرة بمحلول قياسي من EDTA عند قيمة معينة من الـ P^Hوتعيين نقطة التكافؤ بواسطة إحدى المشعرات وأهمهم الايروكروم الأسود T للمشعر نقطتا تكافؤ الأولى عند6.3 = P^Hحيث يتحول من اللون الأحمر إلى الأزرق والثانية عند 11.6= P^Hحيث ينقلب اللون الأزرق لبرتقالي
2. طريقة المعايرة العكسية: يضاف إلى المحلول المدروس كمية فائضة من الـ EDTA القياسي ثم يعاير الزائد منه عن التفاعل بمحلول قياسي من ملح الزنك وذلك بوجود مشعر يتفاعل مع شوراد الزنك.

مزايا المعايرة بالمعقَّدات:

قبل إدخال المعقَّدات كان بالإمكان تحليل عدد محدود من المعادن بالطرائق الحجميَّة؛ أمَّا بعد إدخال المعقَّدات أصبح بالإمكان تحليل عدد كبير من المعادن؛ ذلك أن مُركَّب الـ EDTA يشكِّل وحده مُعقَّدات مع (44) كاتيوناً يمكن تحليلها بهذه الطريقة. تتلخَّص الميزة الرئيسة للمعقَّدات في أنَّها تتيح في عددٍ من الحالات إمكانيَّة معايرة الكاتيونات في وجود كاتيونات أخرى دون اللجوء إلى فصلها عن بعضها، وكون

المعقَّدات أحماضاً أو أملاحاً لهذه الحموض تتفاعل مع الكاتيونات، بغضّ النظر عن درجة أكسدتها، مُكوِّنةً شوارد الهيدروجين وفق التفاعل العام التالي:

$$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow CAY^{2-} + 2H^+$$

يمكن بطريقة المعايرة بالمعقَّدات تحليل (تقدير كميَّ) للشرجبات والشرسبات على حدٍ سواء.

تشترط طريقة المعايرة بالمعقَّدات وجوب توافر نقاوة عالية من الكواشف المستخدَمة

العمل المخبري:

تحديد القساوة الكليَّة للماء:

يتمُّ في هذه الطريقة تحديد قساوة الماء بمعايرة عيّنة من الماء بمحلول EDTA. يمكن معرفة انتهاء المعايرة باستعمال كاشف يُدعَى الايروكروم الأسود T، عند إضافة محلول الـ EDTA إلى المحلول الذي يحتوي على شوارد الكالسيوم والكاشف الملوَّن، ترتبط جُزيئة الـ EDTA بالكالسيوم؛ وعند انتهاء التفاعل ينقلب لون أسود الايروكروم من اللون البنفسجي المحمَرّ إلى اللون الأزرق. يجب إجراء هذا التفاعل في وسطٍ لا تتغيَّر فيه قيمة الـ pH ؛ وهذا يتطلَّب استعمال المحلول الموقي (المحلول المنظِّم) الذي يتَّصف بأنَّه محلول يقاوم التغيُّر في قيمة الـ pH عند إضافة حمض أو أساس إليه بكميَّات قليلة, سنستخدم في تحديد قساوة الماء المحلول الموقي النشادري المكوَّن من هيدروكسيد الأمونيوم (NH_4OH) وكلوريد الأمونيوم NH_4Cl.

تُملأ السحاحة بمحلول الملح الصوديومي لـ EDTA تركيزه (0.01N). يُؤخَذ باستخدام ماصَّة (100ml) من الماء الطبيعي (ماء الصنبور)، وتُوضَع في دورق مخروطي، ثمَّ يُضاف إليها (5ml) من المحلول الموقي تُوضَع كميَّة قليلة من مُشعِر أسود الايروكروم باستخدام مِلعقة معدنيَّة، فيتلوَّن المحلول باللون الأحمر .يُنقَّط من السحاحة محلول الملح الصوديومي لـ EDTA قطرةً، قطرةً مع التحريك المستمرّ حتى ينقلب اللون الأحمر إلى اللون الأزرق؛ وهذا دليل انتهاء المعايرة.

نتائج المعايرة والحسابات:

حساب عدد الميلي مكافئات الغراميَّة:

تُقاس كميَّة محلول الملح الصوديومي لـ EDTA المستهلَكة على السحاحة في أثناء المعايرة؛ ولنفرض أنَّ حجمها يبلغ (V_2 ml). نطبِّق لقانون الأساسي في المعايرة:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

ومنه:

$$N_2 = \frac{N_1V_1}{V_2}$$

ومنه:

N_1: نظاميَّة EDTA، الذي يساوي في هذه التجربة (0.01N) نظامي.

V_1: حجم EDTA المستهلَك لمُعايرة الماء المطلوب ؛ ويُؤخَذ هذا الحجم من السحاحة.

N_2: نظاميَّة شوارد الكالسيوم (Ca^{++}) الموجودة في عيِّنة الماء ، مُقدَّراً بالمكافئ الغرامي في الليتر.

V_2: حجم عيِّنة الماء المفحوص (المطلوب تحديد درجة قساوته).

نحوِّل المكافئات الغراميَّة إلى ميلي مُكافئات غراميَّة؛ وذلك بضربها بـ 1000.

بناءً على هذه النتائج يتمُّ تحديد نوعيَّة عيِّنة الماء المدروسة من حيث القساوة؛ وهنا نميز ثلاث حالات:

إذا كانت القيمة الناتجة للنظاميَّة أقلَّ من (5) ميلي مكافئ غرامي في الليتر؛ فإنَّ قساوة الماء تكون قليلة. أمَّا إذا كانت ما بين (5) و (20) ميلي مكافئ في الليتر فالقساوة تكون متوسِّطة. أمَّا إذا كانت أكبر من (20) ميلي مكافئ في الليتر فالقساوة تكون عالية.