الباب الثالث

تركيز المحاليل ـ حساب التحليل الحجمى

Concentration of Solution

عمليات التحليل الحجمى مبنية على قياس الحجوم • ولكن من الضرورى معرفة قوة Strength المحلول الكاشف المستخدم لاتمام عملية المعايرة • ويقصد بقوة المحلول (تركيزه) أو كمية الكاشف فى حجم معلوم •

يحتمل تحضير محلول من نترات الفضة باذابة ٢٥ جم منها فى الماء ، ثم تخفيف المحلول الى لتر •

ويمكن التعبير عن تركيز المحلول التام الخلط والاذابة بالقول « محلول يحتوى على ٢٥ جم لكل لتر أو ٢٥ مجم لكل مل من المحلول » • وطريقة التعبير عن التركيز بأنه « وزن المادة المذابة فى وحدة الحجوم » هى الطريقة الشائعة •

ويعبر أحيانا عن التركيز « بوزن المذاب لكل وحدة وزنية من المذيب وهكذا يمكن الاشارة الى تركيز محلول نترات الفضة أنه ، « محلول يحتوى على ٢٥ جم من نترات الفضة الذاتية فى ٢ر٩٩٧ جم من الماء عند ٢٥° م •

وعند التعبير عن تركيز المحاليل المائية للمواد الغازية مثل النوشادر أو غاز كلوريد الهيدروجين جرت العادة أن نقول « يحتوى المحلول على نسبة معينة بالوزن » ـ وهكذا يدل الجدول رقم (١) على أن حمض الهيدروكلوريك الذى كثافته ٢ر١جم/سم٣ يحتوى على ١١ر٣٩٪ من غاز كلوريد الهيدروجين من ناحية الوزن • وهذا يعنى أن المليلتر من محلول حمض الهيدروكلوريك يزن ٢ر١ جم ويحتوى على ٢٩١١ر٠ × ٢ر١ حجم من HCl المذاب •

وأحيانا يقال أن مخلوط سائلين يحتوى على نسبة حجمية معينة من أحدهما وهكذا اذا خففنا ٢٥ مل من الكحول النقى (تركيز ١٠٠٪) بالماء لنحصل على ١٠٠ مليلتر من المحلول ، فيمكن القول أن المخلوط يحتوى على ٢٥٪ كحول من جهة الحجم ٠

ويجد الكيميائى الطبيعى أنه من الانسب التعبير عن التركيز بالجزىء الجرامى فى اللتر (moles/Litre) وتدل كلمة الجزىء الجرامى على الوزن الجزيئى مقدرا بالجرامات ٠ وعلى هذا فالمحلول الذى يحتوى على ٢٦ر٤ جم من كلوريد الهيدروجين لكل لتر يعرف باسم محلول جزيئى Molar ويمكن استخدام التسمية عند التعبير عن تركيز الايونات بالمحلول ، فيسمى المحلول جزيئى بالنسبة لأيونات الهيدروجين اذا ما احتوى على ١ر٠٠٨ جم من أيونات الهيدروجين/لتر ٠

وهناك طريقة اخرى للتعبير عن تركيز المحاليل بالنسبة للأوزان المكافئه وهى تعتبر أفضل الطرق فى التعبير عن التركيز فى أغراض التحليل الحجمى ٠

الأوزان المكافئة
Equivalent Weights

سبق أن أوضحنا أن ١ مل من محلول يحتوى على ٣٦ر٥ جم من كلوريد الهيدروجين/لتر تعادل تماما ١ مل من محلول يحتوى على ٤٠ جم/لتر من هيدروكسيد الصوديوم ٠ وتسمى مثل هذه المحاليل بالمحاليل المتكافئة ٠ كما تسمى مثل المحاليل السابقة بالمحاليل العيارية ٠

ويقصد بالمحلول العيارى ع ١N ، ذلك المحلول الذى يحتوى على مكافىء جرامى من الكاشف الذائب فى لتر من المحلول ٠ ونقصد من المكافىء الجرامى تلك الكمية من المادة المكافئة لذرة جرامية من الهيدروجين (١ر٠٠٨) ــ ويحتوى المليلتر من المحلول العيارى على ميللى مكافىء من الكاشف ٠

ومن الأوفق فى العمليات الحسابية كما سبق ، أن يعبر عن تركيز المحاليل المستخدمة فى الأغراض الحجمية بالعيارية Normality ، فمثلا يكون المحلول

(٢ ع) أو ١/٢ ع اذا احتوى اللتر منه على مكافئين جراميين أو نصف مكافىء جرامى ٠

والمكافىء الجرامى لمادة أو الوزن المطلوب لعمل لتر من المحلول العيارى يتوقف على طبيعة التفاعل الحادث ٠ ويغلب أن يكون لمحلول ما تركيز عيارى معين عند استعماله فى تفاعل ما كما يكون له تركيز عيارى آخر مخالف للاول عند استعماله فى تفاعل آخر ٠ والكواشف المستخدمة فى أغراض التحليل الحجمى هى الاحماض ، القواعد ، العوامل المؤكسدة ، لعوامل المختزلة ، والعوامل المرسبة ٠

ويجدر بنا أن نعرف فى هذا المقام شيئا عن الوزن المكافىء للكواشف المختلفه التى سبق ذكرها ٠

١ ـ الكواشف المستخدمة فى تفاعلات التعادل :

Neutralization Reactions

الوزن المكافىء لحمض ما : هو ذلك الوزن من الحمض الذى يحتوى على وحدة وزنية واحدة من أيونات الهيدروجين الذى يمكن أن يحل محلها فلز ؛ ولما كان عدد ذرات الهيدروجين التى يمكن أن يحل محلها الفلز تعرف بقاعدية الحمض ، فان الوزن المكافىء لحمض ما = $\frac{\text{الوزن الجزيئى للحمض}}{\text{قاعدية الحمض}}$

فالوزن المكافىء لحمض أحادى القاعدية : Monobasic مثل حمض (HCl) , (HBr) , (HI) , (HNO_3) يساوى الوزن الجزيئى ، لهذه الأحماض ٠

أما الوزن المكافىء لحمض ثنائى القاعدية مثل (H_2SO_4) فيساوى ½ وزنه الجزيئى ٠

أما الوزن المكافىء لحمض ثلاثى القاعدية مثل (H_3PO_4) فيساوى ⅓ وزنه الجزيئى ٠

الوزن المكافىء لقاعدة :

هو ذلك الوزن الذى يحتوى على مجموعة واحدة من

الهيدروكسيل (OH) .

ولما كان عدد مجموعات الهيدروكسيل يعرف بحامضية القاعدة فان

$$\text{الوزن المكافىء لقاعدة} = \frac{\text{الوزن الجزيئى للقاعدة}}{\text{حامضية القاعدة}}$$

فالوزن المكافىء للقاعدة أحادية الحامضية مثل Na OH ، (KOH) هو وزنها الجزيئى .

والوزن المكافىء لقاعدة ثنائية الحامضية مثل $Ba(OH)_2$ نصف وزنها الجزيئى .

والوزن المكافىء لقاعدة ثلاثة الحمضية مثل $Al(OH)_3$ ثلث وزنها الجزيئى .

٢ ـ الكواشف المستخدمة فى تفاعلات الترسيب :

Precipitation Reactions

الوزن المكافىء للملح هو الوزن الذى يحتوى على الوزن المكافىء لأحد شقيه ، بمعنى أن الوزن المكافىء لملح مثل : هو : $AgNO_3$

$$\text{الوزن المكافىء للملح} = \frac{\text{الوزن الجزيئى للملح}}{\text{تكافؤ الأيون الداخل فى التفاعل}}$$

فالوزن المكافىء لنترات الفضة $(AgNO_3)$ = الوزن الجزيئى .

الوزن المكافىء لكلوريد الباريوم $(BaCl_2)$ = ½ وزنه الجزيئى .

الوزن المكافىء لكربونات الصوديوم (Na_2CO_3) = ½ وزنها الجزيئى .

الوزن المكافىء لبيكربونات الصوديوم $(NaHCO_3)$ = وزنها الجزيئى .

٣ ـ الكواشف المستخدمة فى تفاعلات التأكسد والاختزال :

Oxidation Reduction Reactions

يمكن تقدير الوزن المكافىء للعامل المؤكسد أو المختزل باحدى الطرق الآتية :

(١) يعرف الوزن المكافىء للعامل المؤكسد أو المختزل انه ذلك الوزن الذى يحتوى على أو يتفاعل مع ٨ جم من الأكسجين فى عمليات التأكسد والاختزال • وكمية الأكسجين هذه يمكن تقديرها بكتابة معادلة افتراضية توضح التفاعل •

فمثلا يفترض أن التفاعل التالى يحدث فى حالة برمنجنات البوتاسيوم •

$$2KMnO_4 \leftrightarrows K_2O + 2MnO + 5O$$

وفيها ٢ جزىء برمنجنات تطلق ٥ × ١٦ أى ٨٠ جم من الأكسجين (O_2) •

وهذا التفاعل يحدث فى الوسط الحمضى أى فى وجود حمض الكبريتيك حيث يختزل أيون البرمنجنات الى أيون المنجنوز ، ولما كان الوزن المكافىء لبرمنجنات البوتاسيوم فى وسط حمضى هو الوزن الذى يعطى ٨ جم من الأكسجين فان هذا الوزن = $\frac{٨ \times ٢}{٨٠}$ من الوزن الطبيعى

= $\frac{١}{٥}$ الوزن الجزيئى •

ويمثل العدد (٥) التغير فى تكافؤ ذرة المنجنيز أى من ٧ فى حالة أيون البرمنجنات الى ٢ فى حالة أيون المنجنوز •

وبالمثل نفترض حدوث التفاعل الآتى فى حالة بيكرومات البوتاسيوم فى الوسط الحمضى •

$$K_2Cr_2O_7 \leftrightarrows K_2O + Cr_2O_3 + 3O$$

• • جزىء البيكرومات يطلق ٣ × ١٦ أى ٤٨ جم من الأكسجين •

* الوزن المكافىء للبيكرومات = ١ × ٤٨ من الوزن الجزيئى

= ٤٨

= $\frac{١}{٦}$ = ٦/١ الوزن الجزيئى •

ويمثل العدد (٦) التغير فى تكافؤ ذرتين من الكروم من ٦ فى أيون

البيكرومات الى ٣ فى أيون الكروميك . ومن هذا يتضح أن :

الوزن المكافىء = الوزن الجزيئى / التغير فى التكافؤ أثناء التفاعل × عدد الذرات التى حدث لها هذا التغير

مثال (١) فى حالة البرمنجنات :

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 5H_2SO_4 \leftrightarrows K_2SO_4 + 2MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 5H_2O$$

$$K^{+1}Mn^{+7}O_4^{-8} + 5e \leftrightarrows Mn^{+2}SO_4^{-8}$$

Mn^{+7} (ثمانى التكافؤ) سباعى التكافؤ

اذن التغير فى التكافؤ = ٧ - ٢ = ٥

اذن الوزن المكافىء لبرمنجنات البوتاسيوم = الوزن الجزيئى / ٥

مثال (٢) فى حالة البيكرومات

فالكروم فى البيكرومات سداسى التكافؤ أما فى كلوريدات الكروم فهو ثلاثى التكافؤ .

اذن التغير فى التكافؤ = ٦ - ٣ = ٣

ويكون الوزن المكافىء لبيكرومات البوتاسيوم = الوزن الجزيئى / ٣ × ٢

= الوزن الجزيئى / ٦

تحضير المحاليل العيارية Normal Salutions

عند تحضير محلول عيارى لحمض يؤخذ وزن من الحمض يحتوى على وحدة وزنية من الهيدروجين يمكن أن يحل محلها فلز ثم يذاب فى لتر من المحلول . وعند عمل محلول عيارى من الأحماض أحادية القاعدية مثل حمض الهيدروبروميك والهيدرويوديك والنتريك والخليك يلزم أن يكون لدينا قدر

من الحمض يعادل الوزن الجزيئى مقدرا بالجرامات ثم يذاب فى لتر من المحلول أما عند عمل لتر من محلول عيارى من حمض ثنائى القاعدية مثل H_2SO_4 فيلزم نصف الجزىء الجرامى فقط ٠

الا أنه فى بعض الأحيان لا يحدث التفاعل مع كل ذرات الهيدروجين الذى يمكن أن يحل محله فلز ، وفى الحقيقة توجد أحماض ضعيفة لدرجة لا يحق معها استخدامها فى أغراض التحليل الحجمى ، فحمض الكربونيك H_2CO_3 مثلا لا يؤثر على الميثيل البرتقالى كما أنه لا يؤثر على الفينول فيثالين غير ذرة واحدة من ذرتى الهيدروجين الموجودتين بجزىء الحمض ٠

وحمض الفوسفوريك يحتوى الجزىء منه على ثلاث ذرات من الهيدروجين يمكن ان يحل محلها فلز ، ولكن الذرة الأولى فقط هى الذرة الوحيدة ذات التأثير الحمضى على الميثيل البرتقالى ، أما الذرتان الآخريتان فحمضيتا التأثير على الفينول فيثالين ، وعند المعايرة يسلك حمض الفوسفوريك فى حالة استخدام الميثيل البرتقالى كدليل كحمض أحادى القاعدية ونحتاج الى جزىء جرامى One mole من الحمض لكل لتر للحصول على محلول عيارى ، ولكن عند استخدام الفينول كدليل فانه يسلك سلوك حمض ثنائى القاعدية ، فيكفى نصف جزىء جرامى لعمل لتر من المحلول العيارى ٠

وعند تحضير محلول عيارى لقاعدة يؤخذ وزن القاعدة الذى يحتوى على مجموعة من الهيدروكسيل والتى يمكن أن تتفاعل مع أيونات الهيدروجين ٠ ومن ثم فان الجزىء الجرامى من الهيدروكسيد عند اذابته فى لتر يعطى محلولا عياريا فى حالة كل من هيدروكسيد الصوديوم $(NaOH)$ ، وهيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) وهيدروكسيد الأمونيوم (NH_4OH) .

أما فى حالة هيدروكسيد الباريوم $[Ba(OH)_2]$ ، وهيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ وهيدروكسيد الاسترنشيوم $Sr(OH)_2$ ، فانه اذا اذيب ½ جزىء جرامى فى لتر من المحلول فاننا نحصل على محلول عيارى ٠

ملحوظة :

لمحاليل الأملاح الناشئة عن الأحماض الضعيفة والقواعد القوية تأثير قلوى ، ففى وجود الميثيل البرتقالى كدليل يتفاعل الجزىء الجرامى من

كربونات الصوديوم مع ٢ جزىء جرامى من حمض الهيدروكاوريك ، ومن ثم يكون الوزن المكافىء هو ½ جزىء جرامى من كربونات الصوديوم ٠

أما عند استخدام الفينول فيثالين كدليل فاننا نحصل على نقطة التعادل عندما يتفاعل جزىء جرامى من كربونات الصوديوم مع جزىء جرامى من حمض الهيدروكلوريك ، وفى هذه الحالة يحتوى المحلول العيارى على جزىء جرامى واحد من كربونات الصوديوم لكل لتر ٠

ويتفاعل الجزىء من البوراكس $Na_2B_4O_7$ مع جزيئين من حمض الهيدروكلوريك فى حالة استخدام الميثيل البرتقالى كدليل ٠ واذ أضفنا بعد عملية التعادل مقدارا مناسبا من الجليسرين $C_3H_5(OH)_3$ أو بعضا من المانتول $C_6H_{11}(OH)$ ، فانه يلزم اضافة جزىء من هيدروكسيد الصوديوم لكل ذرة من ذرات البورون حتى يصبح المحلول متعادلا بالنسبة للفينول فيثالين ٠

تحضير المحاليل القياسية Standard Solution

المحاليل ذات القوة العيارية الثابتة تحضر باحدى الطريقتين الآتيتين :

(أ) اذا أمكن الحصول على المادة فى حالة نقية فانه يمكن أن يحضر منها محلول ذو قوة عيارية ثابتة بأخذ الوزن المكافىء منها ، أو جزء من الوزن المكافىء تبعا للقوة المطلوبة ، واذابته فى حجم معلوم ٠ وفى هذه الحالة تعرف المادة بالمادة القياسية الأولية ٠

ويلزم توافر الشروط الآتية فى المواد القياسية الأولية :

(١) أن تكون غير متميعة ٠ (٢) يسهل الحصول عليها ويسهل تنقيتها وتجفيفها وحفظها فى حالة نقية ٠ (٣) أن يكون وزنها المكافىء كبيرا ٠ (٤) أن تكون سهلة الذوبان فى الماء ٠

ومن أمثلة هذه المواد المركبات الآتية :

كربونات الصوديوم Na_2CO_3 ـ البوراكس $Na_2B_4O_7 . 10\ H_2O$

نترات الفضة $AgNO_3$ كلوريد الصوديوم $NaCl$ بيكرومات البوتاسيوم

$K_2Cr_2O_7$ - أكسلات الصوديوم $Na_2C_2O_4$

وجميع هذه المواد يحصل عليها فى صورة نقية مثل :
A.R. أو Anala R أو G.R. أو Proanalysis

وهى صورة من المادة غاية فى النقاء ، وقد كتب على الزجاجة التى تحتوى عليها مقادير الشوائب التى تحويها ، وهى لا تتعدى فى مجموعها ١ر٠ - ٢ر٠٪ ٠

(ب) اذا كانت المادة لا يمكن الحصول عليها فى حالة نقية كهيدروكسيدات الاقلاء ، وبعض الأحماض الغير عضوية ، فتحضر منها محاليل ذات قوة عيارية تقريبية ثم تعين قوتها بالضبط بمعايرتها بمحلول مادة قياسية ذات عيارية معلومة ٠ وتسمى هذه المحاليل قياسية ثانوية ٠

بعض الاحتياطات الواجب اتباعها فى التحليل الحجمى :

١ - يجب أن تحفظ الأجهزة الزجاجية نظيفة دائما خالية من آثار الشحوم لأنها تؤدى الى تعلق قطرات من السائل على سطح الزجاجة ومن ثم الى أخطاء فى القياس ٠

٢ - لابد أن توضع السحاحة رأسيا عند استعمالها ، كما يجب غسلها قبل الاستعمال بالمحلول الذى ستملأ به ، كذلك الحال بالنسبة للماصة ٠

٣ - تجرى عمليات المعايرة فى دوارق مخروطية ، لا فى كؤوس ٠

٤ - بعد نقل السائل بالماصة ، لا ينفخ فيها لاسقاط القطرات الأخيرة الباقية فى طرفها ولكن يكتفى بلمس طرفها مع الجدار الداخلى للدورق ، مرتين أو ثلاث ٠

٥ - اثناء اجراء المعايرة يوضع الدورق المخروطى على بلاطة بيضاء من الصينى ، وذلك لسهولة الحكم على تغيير لون الدليل عند نقطة التعادل ٠

٦ - يستخدم فى ملء السحاحة قمع صغير ، يرفع بعد الانتهاء من الصب مباشرة ، وقبل اجراء المعايرة تأكد من خلو طرف السحاحة السفلى من الفقاعات الهوائية التى قد ينشأ عن وجودها أخطاء كبيرة ٠

٧ — عند أخذ القراءات بالسحاحة ، يجب أن تكون العين والسطح المقعر للسائل وخط التدريج فى مستوى واحد ٠

٨ — يكتفى بقطرة أو قطرتين من الدليل ، وأثناء المعايرة يجب غسل جميع قطرات المحلول التى تتناثر على جدران الدورق من آن لآخر بالماء المقطر وضمها الى المحلول ٠ وللحصول على نتائج طيبة ، يجب أن تدخل نهاية السحاحة السفلى داخل عنق الدورق المخروطى ٠

٩ — يجب تكرار عملية المعايرة أربع مرات على الأقل ، وأخذ المتوسط واذا كانت احدى النتائج بعيدة عن الثلاثة الأخرى ، فيصرف النظر عنها ٠

١٠ — نظم نتائجك فى جدول كالآتى :

نقطة الابتداء	نقطة الانتهاء	الحجم المستخدم	الدليل	ملاحظات