

تقنية مختبرات كيميائية

طرق التحليل الكهروكيميائي (عملي)

٢٦٤ كيم



الحمد لله وحده، والصلاة والسلام على من لا نبي بعده، محمد وعلى آله وصحبه، وبعد:

تسعى المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني لتأهيل الكوادر الوطنية المدربة القادرة على شغل الوظائف التقنية والفنية والمهنية المتوفرة في سوق العمل، ويأتي هذا الاهتمام نتيجة للتوجهات السديدة من لدن قادة هذا الوطن التي تصب في مجملها نحو إيجاد وطن متكامل يعتمد ذاتياً على موارده وعلى قوة شبابه المسلح بالعلم والإيمان من أجل الاستمرار قدماً في دفع عجلة التقدم التتموي: لتصل بعون الله تعالى لمصاف الدول المتقدمة صناعياً.

وقد خطت الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج خطوة إيجابية تتفق مع التجارب الدولية المتقدمة في بناء البرامج التدريبية، وفق أساليب علمية حديثة تحاكي متطلبات سوق العمل بكافة تخصصاته لتلبي متطلباته، وقد تمثلت هذه الخطوة في مشروع إعداد المعايير المهنية الوطنية الذي يمثل الركيزة الأساسية في بناء البرامج التدريبية، إذ تعتمد المعايير في بنائها على تشكيل لجان تخصصية تمثل سوق العمل والمؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني بحيث تتوافق الرؤية العلمية مع الواقع العملي الذي تفرضه متطلبات سوق العمل، لتخرج هذه اللجان في النهاية بنظرة متكاملة لبرنامج تدريبي أكثر التصاقاً بسوق العمل، وأكثر واقعية في تحقيق متطلباته الأساسية.

وتتناول هذه الحقيبة التدريبية " طرق التحليل الكهروكيميائي (عملي) " لمتدربي قسم " تقنية مختبرات كيميائية" للكليات التقنية موضوعات حيوية تتناول كيفية اكتساب المهارات اللازمة لهذا التخصص.

والإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج وهي تضع بين يديك هذه الحقيبة التدريبية تأمل من الله عز وجل أن تسهم بشكل مباشر في تأصيل المهارات الضرورية اللازمة، بأسلوب مبسط يخلو من التعقيد، وبلاستعانة بالتطبيقات والأشكال التي تدعم عملية اكتساب هذه المهارات.

والله نسأل أن يوفق القائمين على إعدادها والمستفيدين منها لما يحبه ويرضاه: إنه سميع مجيب الدعاء.

الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

تهدف هذه الحقيبة إلى تدريب المتدرب على إجراء عمليات التحليل الكهروكيميائي في المختبر ومن ثم معالجة النتائج والحصول على المعلومات الكمية أو النوعية المطلوبة. تنقسم هذه الحقيبة إلى ثلاث وحدات رئيسية : الوحدة الأولى وهي تعيير قطبي الزجاج والتوصيلية المستخدمة في أجهزة الرقم الهيدروجيني والتوصيلية بعد ذلك يمكن له قياس الرقم الهيدروجيني والتوصيلية للعينات. الوحدة الثانية وهي الطرق الجهدية تتعلق الطرق الجهدية المباشرة وغير المباشرة بقياس خاصية الجهد للعينات القياسية والمجهولة وإيجاد التركيز للعينات المجهولة . الوحدة الثالثة وهي الطرق الإلكتروليتية تنقسم إلى ثلاثة فصول :

- طريقة التحليل الوزني الكهربائي والتي يتم فيها استخدام قطب البلاتين لترسيب المادة المراد تحليلها عليه وسط محلول إلكتروليتي .
- طريقة الفولتاميتري والبولاروجرافي والتي يقاس فيها تيار الانتشار مقابل الجهد المطبق في التجربة وذلك للحصول على تركيز العينة المجهولة.
- طريقة المعايير التوصيلية وتتضمن إجراء معايرة بين أحماض وقواعد مختلفة يتم تحديد نقطة نهاية التفاعل فيها بواسطة قياس التوصيلية لكل حجم مضاف للتفاعل .

ياكمال هذه الوحدة يستطيع المتدرب أن يميز بين طرق التحليل الكهروكيميائي المختلفة وتحديد الطريقة المناسبة لإيجاد تركيز عينة مجهولة منها . وإتقان تشغيل أجهزه متقدمة مثل الفولتاميتري.



المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

طرق التحليل الكهروكيميائي (عملي)

تغير قطبي الزجاج والتوصيلية

تغير قطبي الزجاج والتوصيلية

الجدارة : معرفة الطريقة الصحيحة لتعبير قطبي الزجاج والتوصيلية .

الأهداف :

عندما تكتمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على :

- كيفية قياس ومعرفة الرقم الهيدروجيني للمحاليل .
- استخدام الطريقة الصحيحة لتخزين وصيانة القطب .
- التأكد من صلاحية الأقطاب الزجاجية للعمل .
- تقدير الرقم الهيدروجيني والتوصيلية والأملاح الذائبة لمحاليل مختلفة.
- تحديد صلاحية المياه لأغراض الشرب والزراعة .

مستوى الأداء المطلوب :

أن يصل المتدرب إلى إتقان هذه الجدارة بنسبة ١٠٠٪ .

الوقت المتوقع للتدريب :

٤ ساعات .

الوسائل المساعدة :

- محاليل منظمة .
- كلوريد البوتاسيوم 0.01 M قياسي .
- قطب الزجاج .
- قطب التوصيلية .
- كأس زجاجي.
- بالطو مختبر و قفازات .

متطلبات الجدارة :

اجتياز جميع الحقائب السابقة .

تجربة رقم ١٠

تعبير قطب الزجاج وتعيين الرقم الهيدروجيني لمحاليل مختلفة

مقدمة عامة :

استحدث العالم سورنسون ما يعرف بالرقم الهيدروجيني pH و الذي يساوي

$$P^H = -\log[H^+]$$

يستخدم هذا المصطلح للاستدلال على الأوساط الحمضية و القاعدية للمحاليل المائية.

إذا أخذنا في الاعتبار ثابت التآين للماء Kw نجد أن :

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

بأخذ اللوغاريتم للمعادلة (1) نحصل على

$$\log K_w = \log [H^+] + \log [OH^-] = -14$$

بالضرب في إشارة سالبة (-) نحصل على

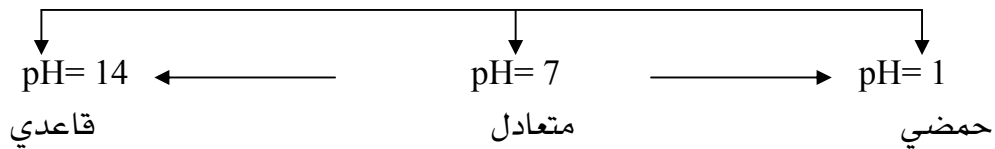
$$-\log K_w = (-\log [H^+]) + (-\log [OH^-]) = 14$$

وبما أن log - معناه p نجد :

$$pK_w = pH + pOH = 14.$$

$$pH = pOH = 7$$

إذاً للماء النقي



قياس و معرفة الرقم الهيدروجيني ذات أهمية قصوى في كل أوجه الحياة. فمثلاً نقل

الأكسجين بواسطة الدم يتم في pH = 7.4 فإذا تغير الـ pH بمقدار 0.1 فإن الدم لا يستطيع حمل

الأكسجين لأجزاء الجسم المختلفة. أيضاً تتبع أهمية الرقم الهيدروجيني في التأكد من صلاحية المياه

للشرب و التربة للزراعةالخ.

يستخدم قطب زجاج خاص لقياس الرقم الهيدروجيني هذا القطب (قطب دليل) يمثل جزء من خلية كهروكيميائية و الذي يوصل بقطب آخر (قطب مرجع) لتكملة الدائرة الكهربائية. حالياً يستخدم قطب مترابك combined electrode.

الخلية الكاملة يمكن تمثيلها كالآتي:

قطب مرجع	المحلول الداخلي	الغشاء الخارجي	محلول العينة	قطب مرجع
داخلي		(محلول منظم)	pH = ?	خارجي

و بما أن جهد قطب المرجع الخارجي و الداخلي ثابت فإن جهد الخلية (E_{cell}) يعبر عن جهد الغشاء الخارجي المغموس في محلول العينة.

$$E_{cell} = K - 2.303 \frac{RT}{nF} \log [H^+]$$

$$E_{cell} = K + 2.303 \frac{RT}{nF} pH$$

و بالأخذ في الاعتبار قيم T,F,R نجد أن كل 59.1 mV يعادل وحدة رقم هيدروجيني.

تجدر الإشارة إلى أن أجهزة الرقم الهيدروجيني مدرّجة لقياس الجهد و الرقم الهيدروجيني معاً.

الثابت K عبارة عن جهد قطبي المرجع (الخارجي و الداخلي) و جهد اتصال السائل و جهد اللاتماثل. جهد اللاتماثل ينشأ نتيجة لعدم تماثل جانبي الغشاء الداخلي و الخارجي في التركيب و درجة التميؤ... إلخ. هذا الجهد يتغير مع الزمن خاصة إذا ترك القطب ليحفظ لذا لا بد من معايرة قطب الزجاج باستعمال محاليل منظمة (معروفة الرقم الهيدروجيني). pH = 4 or 9 and pH = 7.

معلومات عامة:

١ - تخزين القطب Electrode Storage:

- يترك القطب دائماً معلقاً في كمية من الماء المقطر أو المحلول المنظم أو داخل غطاء خاص لمقدمة القطب يحتوي على محلول كلوريد البوتاسيوم بتركيز 3M.

- عند ترك القطب ليحفظ يجب وضعه في محلول من كلوريد البوتاسيوم بتركيز 3M لحوالي 12 ساعة على الأقل قبل استعماله مرة أخرى.

٢ - صيانة قطب المرجع Maintenance of Reference Electrode:

يجب تغيير محلول قطب المرجع الداخلي (3M KCl) المشبع كل 6 أشهر تقريباً.

- تغطى فتحة قطب المرجع عند عدم الاستعمال بغطاء من المطاط.

- بعد كل تغيير لمحلل القطب يجب وضع القطب في الماء المقطر ثم معايرة القطب.
- ٣ - عمر القطب Life-Time of the pH electrode :
- عند المحافظة على القطب و المداومة على نظافته و تشغيله بالطريقة الصحيحة فإنه يعمر طويلاً. و لكن عندما يبدأ ميل القطب في النقصان و بالتالي لا يمكن معايرة القطب بمفتاح slope adjust و assym ، تجرى محاولة تنشيط القطب بوضعه في محلول KCl لفترات طويلة و تغيير محلول قطب المرجع.
- عندما يفشل القطب بعد المعالجة في إعطاء قراءات صحيحة عند المعايرة يجب تغييره بقطب آخر.
- ٤ - لقياس الرقم الهيدروجيني للمحاليل القاعدية بدقة ، يفضل إجراء القياس في غياب غاز ثاني أكسيد الكربون CO₂ الموجود في الهواء. فتؤخذ القراءات للمحاليل بسرعة و بأقل تعريض ممكن للهواء الجوي.
- ٥ - تغمر الأقطاب الزجاجية الجديدة في محلول منظم pH = 7 لمدة ساعتين و ذلك للحصول على كفاءة جيدة للقطب عند التشغيل و يلزم إعادة هذه العملية عند ترك القطب جافاً. حيث يفضل دائماً بقاء القطب ، عند عدم الاستعمال ، مغموساً في ماء مقطر أو في محاليل منظمة pH = 4 or 7 .
- ٦ - يحتوي قطب المرجع عادةً على فتحة تعبئة بالمحلول الألكتروليتي المناسب حيث يفضل بقائها مفتوحة عند أخذ القياسات و تغلق عند تخزين القطب لمنع تبخر المحلول الألكتروليتي. لذا توخى الحذر من أي دخول من العينة أو من الماء المقطر عبر هذه الفتحة لداخل القطب.
- ٧ - الأجزاء الزجاجية من الأقطاب يجب الاعتناء بها فقط بالمناديل الورقية الناعمة.

الخطوات:

- أولاً : معاير الجهاز المستخدم لقياس الرقم الهيدروجيني بحسب خطوات المعايرة المرفقة مع الجهاز.
- ثانياً : قس الرقم الهيدروجيني للمحاليل المعطاة لك.

النتائج:

في كراسة المتدرب:

- ١ - حدد مدى صلاحية الأقطاب التي قمت بمعايرتها.
- ٢ - سجل استنتاجك عن الرقم الهيدروجيني للمحاليل المعطاة.

تجربة رقم ٢.

تعبير قطب التوصيلية وقياس التوصيلية لمحاليل مختلفة

مقدمة عامة:

ينص قانون أوم على أن شدة التيار (I) المقاس بالأمبير و المار خلال موصل يتناسب طردياً مع الجهد الكهربائي المطبق (E) المقاس بالفولت، و يتناسب عكسياً مع المقاومة (R) المقاس بالأوم (ohm) حسب العلاقة:

$$I = \frac{E}{R}$$

حيث يعرف مقلوب المقاومة (I/R) بالتوصيل (G) و يقاس بوحدة ohm^{-1} ، و حالياً تستخدم وحدة سيمنس S, Siemens .

تعطى مقاومة محللول متجانس ذو الأبعاد: طول (L) و مساحة مقطع (a) من العلاقة:

$$R = \frac{P.L}{a}$$

حيث تمثل P المقاومة النوعية resistivity و هذه تعتبر خاصية مميزة للمادة و من العلاقة أعلاه

نجد أن المقاومة النوعية P تساوي:

$$P = \frac{R.a}{L}$$

وحدة P هي ohm cm .

مقلوب المقاومة النوعية هي التي تعرف الآن بالتوصيلية K:

$$K = \frac{1}{P} = \frac{L}{Ra}$$

و تقاس التوصيلية K حالياً بوحدة Sm^{-1} أو بوحدة Scm^{-1} .

تجدر الإشارة إلى أن قياس التوصيلية يعتبر ذو أهمية قصوى في تصنيف المياه و بالذات في مياه الري فمثلاً إذا كانت التوصيلية أقل من $700 \mu \text{S cm}^{-1}$ تعتبر هذه المياه من الدرجة الأولى. أما من 700 إلى 3000 فتعد مياه من الدرجة الثانية بينما أكثر من 3000 تعتبر من الدرجة الثالثة.

وبالإضافة لقياس التوصيلية يستخدم جهاز التوصيلية أيضاً في قياس:

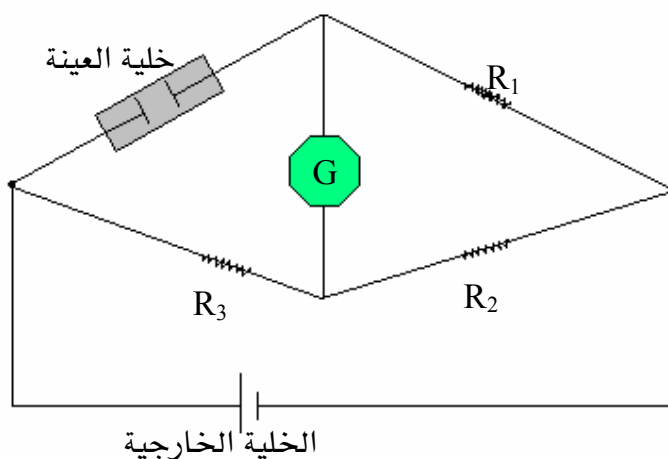
(i) الأملاح الكلية الذائبة T.D.S Total Dissolved Solids.

(ii) المقاومة النوعية.

(iii) درجة الحرارة.

قياس التوصيلية:

لقياس التوصيلية تملأ خلية العينة (التي تحتوي على قطبين من البلاتين) وهذه الخلية هي التي تُعاير باستخدام محلول قياسي من كلوريد البوتاسيوم (0.01M) والتي لها توصيلية معلومة في درجات حرارة مختلفة. هذه الخلية تمثل جزءاً من قنطرة ويتستون كما في الشكل رقم (١). المقاومة R_1 تثبت عند قيمة معينة أما المقاومتين R_2 و R_3 فيمكن التحكم بهما و تغييرهما للحصول على نقطة التوازن التي يشير عندها الجلفانوميتر إلى الصفر دالاً على عدم مرور تيار كهربائي و عند هذه النقطة نجد أن: المقاومة $R_1 = R_3/R_2$ /مقاومة محلول العينة.



شكل رقم (١): قنطرة و يتستون.

وبما أن مقاومة R_1, R_2, R_3 معلومة لذا يمكن حساب مقاومة محلول العينة والتي تمثل التوصيلية و تستخدم حالياً أجهزة إلكترونية عوضاً عن نظام توازن الجلفانوميتر.

الهدف من التجربة:

- ١- تدريب المتدرب على كيفية معايرة خلية التوصيل.
- ٢- قياس التوصيلية لعينات مياه مختلفة وإمكانية تصنيفها من حيث الصلاحية للشرب أو الري.

الخطوات:

- أولاً : عاير الجهاز المستخدم لقياس التوصيلية بحسب خطوات المعايرة المرفقة مع الجهاز .
- ثانياً : قس التوصيلية للمحاليل المعطاه لك .

النتائج:

في كراسة المتدرب :

١. سجل التوصيلية و مجموع الأملاح الصلبة المذابة T.D.S. من الجهاز وباستخدام التحويل المباشر من

التوصيلية إلى T.D.S. بالمعادلة

$$a. \text{T.D.S.} = 0.6 \times \text{التوصيلية بالميكروسيمنس}$$

٢. اكتب ملاحظتك حول القيم المعطاة .

امتحان ذاتي

أجب على الأسئلة التالية.

- (١) اذكر أهمية قياس الرقم الهيدروجيني ؟
- (٢) ما أهمية تحديد التوصيلية والأملاح الذائبة ؟
- (٣) ما الغرض من استخدام المحاليل المنظمة ؟
- (٤) مم تتكون المحاليل المنظمة ؟
- (٥) عرف المحلول المنظم ؟
- (٦) كيف يمكنك الاستدلال على عدم صلاحية القطب للعمل ؟
- (٧) كيف تحافظ على القطب أثناء التخزين لفترة طويلة ؟
- (٨) لماذا تعاير قطب الزجاج ؟
- (٩) إذا كانت التوصيلية لعينة ما تساوي $200 \mu S$ احسب الأملاح الكلية الذائبة ؟
- (١٠) كيف يعمر القطب طويلاً ؟
- (١١) عرف التوصيلية والتوصيل ؟
- (١٢) ماهي الوحدة المستخدمة لقياس التوصيل والتوصيلية ؟

إجابة الامتحان الذاتي

- (١) تتبع أهمية قياس الرقم الهيدروجيني في التأكد من :
 (أ) صلاحية مياه الشرب والتربة للزراعة .
 (ب) تحديد الحموضة والقاعدية للمحاليل .
 (٢) الأهمية تأتي في :
 (أ) تصنيف المياه وبالذات في مياه الري .
 (ب) لتحديد صلاحية المياه للشرب .
 (٣) يستخدم المحاليل المنظمة لتعبير قطب الزجاج والتأكد من صلاحيتها لقياس الرقم الهيدروجيني المطلق .
 (٤) يتكون المحلول المنظم من :
 (أ) حمض ضعيف مع أحد أملاحه .
 (ب) قاعدة ضعيفة مع أحد أملاحه .
 (٥) هو المحلول الذي لا يتأثر رقمه الهيدروجيني بإضافة حمض أو قاعدة أو بالتخفيف .
 (٦) عندما يبدأ ميل القطب في النقصان .
 (٧) بتركه دائماً معلقاً في كمية من الماء المقطر أو المحلول المنظم أو داخل غطاء خاص لمقدمة القطب يحتوي على محلول كلوريد البوتاسيوم بتركيز 3 M .
 (٨) للتأكد من صلاحيته .
 (٩) الأملاح الكلية الذائبة = 0.6 x التوصيلية بالميكروسيمنس .

$$200 \times 0.6 = 120 \text{ mg/l}$$

 (١٠) عند المحافظة عليها والمداومة على نظافته وتشغيله بالطريقة الصحيحة ووضعه دائماً داخل كمية من الماء .
 (١١) (أ) التوصيل يساوي مقلوب المقاومة . (ب) التوصيلية تساوي مقلوب المقاومة النوعية .
 (١٢) (أ) ohm^{-1} أو سيمنس هي وحدة التوصيل .
 (ب) Sm^{-1} أو Scm^{-1} هي وحدة التوصيلية .



المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

طرق التحليل الكهروكيميائي (عملي)

الطرق الجهدية

الطرق الجهدية

١

الجدارة : معرفة الطرق المختلفة للتحليل بواسطة الطرق الجهدية المباشرة وغير مباشرة.

الأهداف :

عندما تكتمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:

- استخدام الأجهزة اليدوية والآلية للطرق الجهدية غير المباشرة.
- معرفة رسم منحنيات الطرق الجهدية غير المباشرة وكيفية إيجاد تركيز المجهول من هذه المنحنيات .
- تحديد ميل القطب الانتقائي للتعرف على صلاحية القطب .
- استخدام الأقطاب الانتقائية لتحديد تركيز المحاليل بواسطة منحنى الإضافة القياسية و منحنى التدرج القياسي .

مستوى الأداء المطلوب :

أن يصل المتدرب إلى إتقان هذه الجدارة بنسبة ٩٥٪.

الوقت المتوقع للتدريب :

١٦ ساعة.

الوسائل المساعدة :

- قطب الزجاج .
- قطب الكالسيوم الانتقائي .
- قطب الكلوريد الانتقائي .
- جهاز الرقم الهيدروجيني.
- جهاز الأيون ميتر .
- جهاز تايترينو .
- محاليل منظمة .
- أدوات زجاجية .
- بالطو مختبر وقفازات .

متطلبات الجدارة :

اجتياز الوحدة الأولى .

تجارب في الطرق الجهدية

مقدمة :

تعتبر الطرق الجهدية إحدى طرق التحليل الكهروكيميائي حيث يتم قياس الجهد للمحلول المراد تحليله باستخدام أجهزة مثل جهاز قياس الجهد (جهاز الرقم الهيدروجين وجهاز الأيون ميتر) تحت ظروف محكمة باستخدام نوعين من الأقطاب وهما :

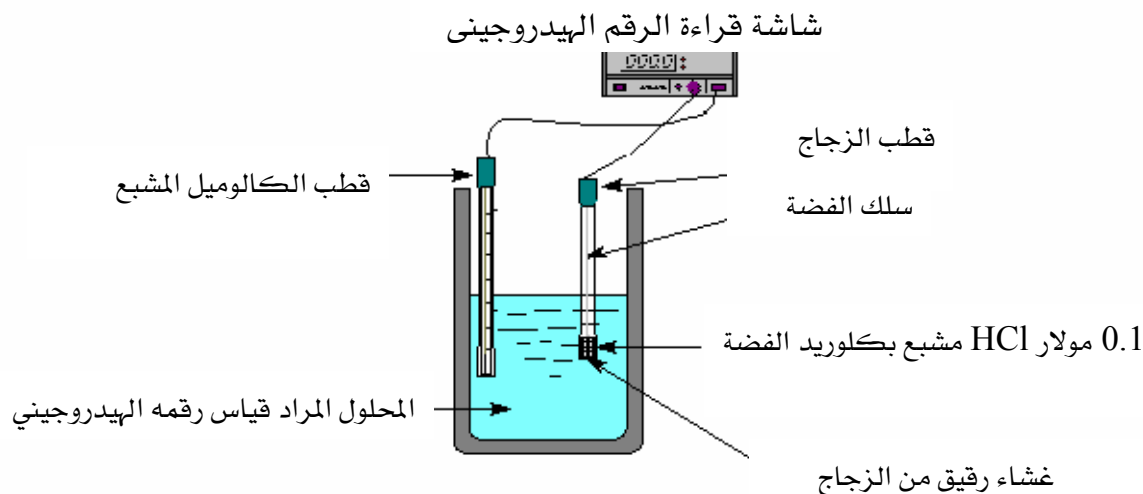
(١) الأقطاب الانتقائية (أقطاب الأدلة) Indicator Electrodes :

هذا النوع يعتمد جهده على تركيز أيون معين ومن أمثلة هذا قطب الزجاج الذي يتابع أيون الهيدروجين. وهناك أقطاب أخرى مثل قطب النترات والكلوريد والفلوريد.... إلخ.

(٢) الأقطاب المرجعية Reference Electrodes :

هذا النوع جهده ثابت ولا يعتمد على تركيز المادة المراد تحليلها ، ويستخدم لتكملة الدائرة الكهربائية ومن أمثلة هذا النوع قطب الكالوميل المشبع.

الشكل رقم (٢) يوضح الجهاز المستخدم لقياس الجهد والرقم الهيدروجيني :



شكل رقم (٢): جهاز قياس الرقم الهيدروجيني

وتتقسم الطرق الجهدية إلى نوعين:

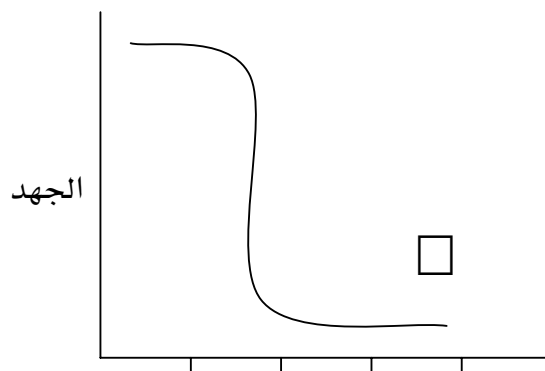
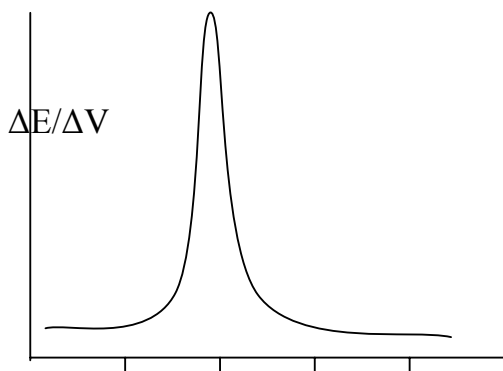
١. الطرق الجهدية غير المباشرة (المعايرات الجهدية).

٢. الطرق الجهدية المباشرة.

٢.١ الطرق الجهدية غير المباشرة (المعايير الجهدية)

مقدمة:

تعتبر المعايير التقليدية باستخدام الأدلة الكيميائية مريحة جداً ولكن في الحالات التي يتعذر فيها استخدام الأدلة الكيميائية كأن تكون المحاليل ملونة أو مخففة جداً نلجأ للمعايير الجهدية. كل ما نحتاجه في المعايير الجهدية هو قطب دليل يستجيب لتركيز أحد الأيونات في معايير التفاعل وقطب مرجع يوصلان بجهاز قياس الجهد. يتم تسجيل الجهد في المعايير الجهدية بعد كل إضافة من المحلول القياسي المعيار على محلول العينة المراد تحليلها وتتوفر في المختبرات حالياً أجهزة معايرة أتوماتيكية بدلاً من الطرق اليدوية. لتحديد نقطة التكافؤ يتم رسم العلاقة بين الجهد والحجم المضاف من السحاحة بطرق مختلفة منها (أ) المنحنى البسيط و (ب) منحنى الاشتقاق الأول شكل رقم (٣).



50

0 10 20 30 40 50

الحجم

(ب)

0 10 20 30 40

الحجم

(i)

شكل رقم (٣): (أ) المنحنى البسيط و(ب) منحنى الاشتقاق الأول.

تجربه رقم ٢.١.١

تعيين تركيز هيدروكسيد الصوديوم باستخدام جهاز الدوسمات أو السحاحة العادية

أدوات التجربة :

كأس سعة 250 مل - ماصة سعة 25 مل - قضيب مغناطيسي - قطب الهيدروجين المتراكب - جهاز الرقم الهيدروجيني pH meter - جهاز الدوسمات أو سحاحة عادية.

خطوات التجربة :

١. اضبط جهاز الدوسمات كالآتي:
 (v-Lim. To 55 ml) → الحجم النهائي
 (Dos ↑ to 5 ml/min) → معدل تفريغ السحاحة.
 (Dos ↓ to 100 ml/min) → معدل ملأ السحاحة
٢. مستعملاً الماصة انقل محلول (حجم محدود) من هيدروكسيد الصوديوم إلى كأس سعة 250 مل.
٣. ضع القطب المتراكب combined electrode (قطب الزجاج + قطب المرجع) داخل المحلول ثم شغل المحرك المغناطيسي.
٤. ابدأ المعايرة بالضغط على مفتاح "Go" ولاحظ اعتماد الـ pH على الحجم.
٥. سجل الـ pH لكل 1.0 مل مضاف من الحمض إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم.
٦. عندما يبدأ الـ pH في التغير بمعدل كبير، ابدأ بإضافة كميات أقل من الحمض 0.5ml.
٧. تابع المعايرة حتى يبدأ الرقم الهيدروجيني pH في التغير بمعدل صغير جداً.

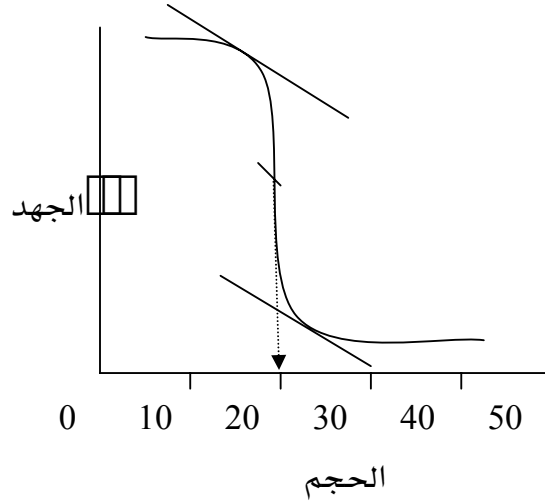
النتائج :

١. سجل الحجم المضاف والتغير في الرقم الهيدروجيني في الجدول الخاص بذلك .
٢. ارسم منحنى المعايرة البسيط والاشتقاق الأول .
٣. أوجد حجم الحمض المكافئ لـ NaOH.
٤. احسب تركيز هيدروكسيد الصوديوم بالمولارية وبالجرام / لتر .

مسألة:

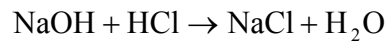
عند معايرة 25 مل من هيدروكسيد الصوديوم مع محلول قياسي من حمض الهيدروكلوريك (0.07 M) وجد من المنحنى أن حجم HCl يساوي 20 مل. أوجد مولارية هيدروكسيد الصوديوم.

مثال لمنحنى بسيط:



الحل:

تفاعل المعايرة:



نلاحظ أن نسبة التفاعل 1:1

$$\frac{1}{1} = \frac{\text{NaOH}}{\text{HCl}}$$

$$\frac{1}{1} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times M_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}} \times M_{\text{HCl}}}$$

$$\frac{1}{1} = \frac{25 \times M_{\text{NaOH}}}{20 \times 0.07}$$

$$\frac{20 \times 0.07}{25}$$

$$M_{\text{NaOH}} =$$

مولارية هيدروكسيد الصوديوم = 0.06 مولار

تجربة رقم ٢.١.٢

تقدير تركيز كلوريد الأمونيوم باستخدام

جهاز المعايرة الأتوماتيكية (702 S Titrino)

المحاليل المطلوبة:

١. محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم 0.1 M.
٢. 2.0 مل من محلول كلوريد الأمونيوم (مجهول التركيز).
٣. 50 مل ماء.
٤. قطب الزجاجي المتراكب combined pH glass electrode.

خطوات التجربة:

اضبط جهاز المعايرة الأتوماتيكية حسب التعليمات المرفقة مع الجهاز.

النتائج والحسابات:

في كراسة المتدرب:

١. سجل تركيز كلوريد الأمونيوم بالجرام / لتر من الجهاز المباشرة والتي تعطى من العلاقة التالية:

$$RSI = EPI \times COI/COO; g/l$$

٢. أوجد التركيز بالجرام / لتروقرن نتائجك مع نتائج الجهاز بالمعايرة التقليدية.

علماً بأن:

RSI = تركيز NH_4Cl (المجهول) بالجرام / لتر

EPI = حجم $NaOH$ الصوديوم عند نقطة التعادل.

COI = تركيز $NaOH$ بالمولارية (0.1) X الوزن الجزيئي لكلوريد الأمونيوم (53.5)

COO = حجم كلوريد الأمونيوم ب المل .

تجربة رقم ٢٠١.٣

تعيين تركيز الكالسيوم والماغنسيوم والعسرة الكلية في المياه بجهاز المعايرة الأوتوماتيكية

(702 Titrino)

المحالييل المطلوبة :

١. محلول إدتا (E.D.T.A) القياسي (0.5 M) في 0.1 M KOH

٢. 50 مل من عينة المياه.

٣. محلول عامل تعقيد المساعد

(ويحضر من 0.1 M استايل اسيتون + 2 M Trishydroximethylamino methane)

الأقطاب:

(i) قطب الكالسيوم الانتقائي (يوضع لمدة ربع ساعة في محلول 0.2 M CaCl) .

(ii) قطب الفضة كلوريد الفضة (مرجع).

خطوات التجربة :

اضبط جهاز المعايرة الأوتوماتيكية حسب التعليمات المرفقة مع الجهاز.

النتائج والحسابات :

في كراسة المتدرب :

١. سجل التركيز بالممول / لتر لكل من :

أ. عسرة الكالسيوم =

ب. عسرة الماغنسيوم =

ج. العسرة الكلية =

احسب العلاقات التالية :

$$RSI = EPI * COI * CO_2 / COO;$$

$$RS2 = (EP2 - EP1) * CO1 * CO_2 / COO;$$

$$RS3 = EP2 * COI * CO_2 / COO;$$

$$COO = 50$$

$$CO1 = 0.05$$

$$CO2 = 1000$$

علما بأن:

$$RS1 = \text{عسرة الكالسيوم بالملمول / لتر}$$

$$RS2 = \text{عسرة الماغنسيوم بالملمول / لتر}$$

$$RS3 = \text{العسرة الكلية بالملمول / لتر}$$

$$COO = \text{حجم الماء .}$$

$$CO1 = \text{مولارية إدتا (0.05M)}$$

$$CO2 = \text{تحويل المول إلى مليمول}$$

٢. احسب المتطلبات أعلاه بطريقتك الخاصة بعد إجراء التجربة بطريقة تقليدية ، ثم قارن

نتائجك مع النتائج المباشرة من الجهاز (راجع مدرب المادة) .

تجربة رقم ٤.١.٢

تقدير تركيز الحديدوز (Fe^{2+}) باستخدام

جهاز المعايرة الأوتوماتيكية (702 SM Titrino)

المحليل المطلوبة:

(١) برمنجنات البوتاسيوم القياسي 0.02 M.

(٢) 2.0 مل من محلول Fe^{2+} + 10 مل حمض الكبريتيك 0.5 M + 40 مل ماء مقطر .

القطب :

قطب البلاتين المتراكب combined Pt electrode

خطوات التجربة:

اضبط جهاز المعايرة الأوتوماتيكية حسب تعليمات التشغيل المرفقة مع الجهاز.

النتائج والحسابات:

قي كراسه المتدرب :

(١) سجل تركيز Fe^{2+} بالجرام / لتر من الجهاز المباشرة والتي تعطى من العلاقة التالية :

$$RSI = EPI * COI * CO_2 / COO ; g/l$$

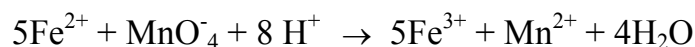
$$COO = 2$$

$$COI = 0.13955$$

$$CO_2 = 55.5$$

(٢) أوجد تركيز Fe^{2+} بطريقة المعايرة التقليدية ثم قارن نتائجك مع نتائج الجهاز .

معادلة التفاعل :



علما بأن :

$$RSI = \text{تركيز } Fe^{2+} \text{ بالجرام / لتر (g/l)}$$

$$COI = \text{حاصل ضرب مولارية البرمنجنات x عامل التصحيح x نسبة التفاعل}$$

$$0.02 \times 1.3955 \times 5 = 0.13955$$

$$COO = \text{حجم } Fe^{2+}$$

$$CO_2 = \text{الوزن الذري للحديد (} Fe^{2+} \text{)} = 55.85$$

٢.٢ الطرق الجهدية المباشرة

مقدمة:

تعتبر الطرق الجهدية المباشرة من الطرق السريعة والمناسبة لتقدير العديد من الكاتيونات (Na^+ مثلاً) والآنيونات (Cl^- مثلاً) وتجدر الإشارة إلى أن لكل أيون قطب خاص به. في هذه الطريقة يتم غمس كل من قطبي الدليل (قطب الأيون المراد تحليله) والمرجع في المحلول المراد تقديره، ويتم قياس الجهد عن طريق توصيل هذين القطبين بجهاز الجهد ion selective meter . الطرق الجهدية المباشرة يمكن التعبير عنها بالمعادلة التالية:

$$E_{cell} = E_{ind} - E_{ref} + E_j \dots\dots\dots (1)$$

حيث نجد أن:

$$E_{cell} = \text{جهد الخلية.}$$

$$E_{ind} = \text{جهد قطب الدليل (الأيون المراد تحليله).}$$

$$E_{ref} = \text{جهد قطب المرجع (جهد ثابت).}$$

$$E_j = \text{جهد اتصال السائل.}$$

فمثلاً للكاتيونات (X^{n+}) في درجة حرارة ٢٥ م.

استجابة القطب يمكن إيجاده من معادلة نيرلست :

$$E_{ind} = L - \frac{0.0592}{n} p^x = L + \frac{0.0592}{n} \log a_x \dots\dots\dots (2)$$

حيث نجد أن :

$$L = \text{جهد قطب الدليل القياسي (ثابت).}$$

$$p^x = \text{سالب لوغاريتم تركيز الكاتيون.}$$

$$a_x = \text{التركيز الفعال.}$$

بدمج المعادلة (1) و (2) وإعادة الترتيب نحصل على:

$$P^X = -\log a_x = -\frac{E_{cell} - (E_j + E_{ref} + L)}{0.0592/n} \dots\dots\dots (3)$$

الثوابت التي بين القوسين يمكن دمجها في ثابت جديد K

$$P^X = -\log a_x = -\frac{E_{cell} - K}{0.0592/n} \dots\dots\dots (4)$$

أما للآنيونات (A^{n-})

$$\frac{E_{cell} - K}{0.0592/n} \dots\dots\dots (5) P^A =$$

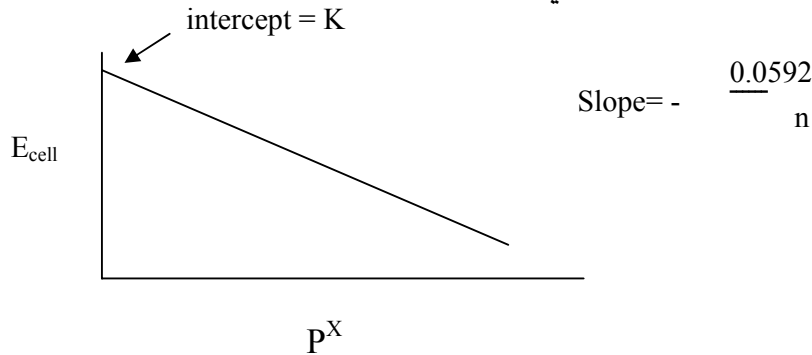
كل الطرق الجهدية المباشرة تعتمد على المعادلتين (4) و (5) وبحل المعادلتين (4) و (5) في جهد

الخلية E_{cell} .

نجد أن جهد الخلية E_{cell} للكاثيونات كما يلي:

$$E_{cell} = K - \frac{0.0592}{n} P^X \dots\dots\dots (6)$$

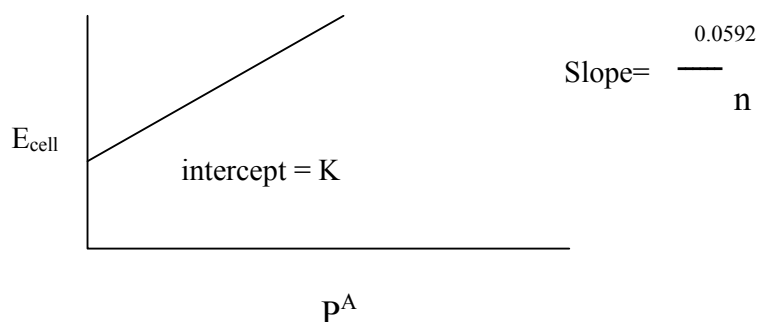
والمنحنى الناتج للمعادلة (5) يكون كما يلي:



بينما نجد أن جهد الخلية E_{cell} للآنيونات يكون كما يلي:

$$E_{cell} = K + \frac{0.0592}{n} P^A \dots\dots\dots (7)$$

المنحنى الناتج للمعادلة (6) يكون كما يلي:



ومن النادر استخدام المعادلات أعلاه لإيجاد التركيز ويستخدم بدلاً من ذلك:

(i) طريقة منحنى التدرج القياسي وذلك بقياس الجهد لكل من المحاليل القياسية للمادة المراد تحليلها والمجهول ومن ثم رسم العلاقة بين الجهد المقاس ولوغاريتم التركيز ومن هذا الرسم يتم إيجاد تركيز المجهول .

(ii) طريقة الإضافة القياسية، في هذه الحالة يقاس جهد المجهول ثم يضاف محلول قياسي للمجهول ويقاس الجهد مرة أخرى وباستخدام المعادلة التالية نتحصل على تركيز المجهول.

$$\frac{Cu \cdot 101}{100Cu + Cs} = \frac{\Delta E}{\alpha} \text{Anti log}_{10} -$$

❖ يجب الإشارة إلى أن التركيز الفعال والمستخدم في المعادلات أعلاه لا يكون مساوياً للتركيز المولاري إلا باستخدام ما يسمى بمحول منظم القوة الأيونية.

❖ العيب الرئيسي للطرق الجهدية المباشرة مقارنةً بطرق المعايرات الجهدية (الطرق الجهدية غير المباشرة) إنه أقل دقة نظراً لأن هناك عوامل كثيرة تؤثر على الجهد المقاس مثل E_z والقوة الأيونية للمحلول.

تجربة رقم ٢.٢.١

تقدير تركيز الكلوريد (Cl⁻) في المياه باستخدام قطب الكلوريد الانتقائي

بطريقة منحى التدرج القياسي

مقدمه :

يتكون قطب الكلوريد من غشاء يحتوي على راسب AgCl ضمن دعامة خاملة مثل المطاط . عند غمس هذا القطب في محلول يحتوي على أيونات الكلوريد ينشأ جهد عبر الغشاء . هذا الجهد والذي يعتمد على تركيز الكلوريد يتم قياسه في وجود قطب مرجع (جهده ثابت) باستخدام جهاز مقياس الجهد ion selective meter المقاس والذي يعتمد على تركيز Cl⁻ يمكن توضيحه بمعادلة نيرنست :

$$E = E^{\circ} + S \log A$$

حيث أن

$$E = \text{جهد القطب المقاس.}$$

$$E^{\circ} = \text{جهد قطب الكلوريد القياسي (ثابت).}$$

$$S = \text{ميل القطب .}$$

$$A = \text{تركيز الكلوريد الفعال (active concentration).}$$

بما أننا نستخدم في المختبر التركيز المولاري بدلاً من التركيز الفعال (النشاط الأيوني) يضاف للمحاليل القياسية والمجهول كمية من محلول مركز يسمى محلول منظم القوة الأيونية Ionic Strength Adjustor "ISA" بحيث تصبح القوة الأيونية لتلك المحاليل متقاربة وبالتالي نتفادى الخطأ الناتج من استخدام التركيز المولاري بدلاً من التركيز الفعال . عند تقدير الكلوريد يستخدم نترات الصوديوم بتركيز 5M . في حالة عدم استخدام " ISA " فإن العلاقة بين الجهد المقاس ولو غار يتم التركيز ستكون غير خطية .

المحاليل المطلوبة :

١. المحاليل المطلوبة لقطب المرجع : محلول داخلي 3M KCl و محلول خارجي 10 % KNO₃ .
٢. محلول منظم القوة الأيونية ISA 5M NaNO₃ . ويحضر بإذابة 42.5 جرام نترات الصوديوم في دورق قياس سعة 100 مل باستخدام الماء المقطر .
٣. محلول الكلوريد القياسي 0.1 M NaCl (10⁻¹M) :

ويحضر بإذابة 5.84 جرام من كلوريد الصوديوم في لتر من الماء ، ثم حضر المحاليل القياسية التالية $10^{-2}M$, $10^{-3}M$, $10^{-4}M$, $10^{-5}M$ في دوارق قياسية سعة 100مل .

خطوات التجربة :

أولاً : معايرة القطب " تعيين ميل القطب Electrode Slope .

1. ضع القطبين (قطب مرجع + قطب Cl^-) في كأس سعة 150 مل يحتوي على 100 مل الماء المقطر و 2.0 مل من محلول ISA وحول مفتاح الاختيار إلى mV .
 2. ضع 1.0 مل من محلول 0.1 M ($10^{-1}M$) كلوريد الصوديوم في الكأس ، حرك المحلول بمحرك مغناطيسي ثم سجل قيمة الجهد عن ثبوت القراءة .
 3. ضع 10 مل من محلول 0.1 M ($10^{-1}M$) كلوريد الصوديوم في نفس الكأس، حرك المحلول بمحرك مغناطيسي ثم سجل قيمة الجهد عند ثبوت القراءة .
 4. سجل الفرق بين القراءتين. القيمة الصحيحة يجب أن تكون في حدود $57 \pm 2mV$ في درجة حرارة 25 – 20 درجة مئوية .
- ويعرف الميل (ميل القطب) بأنه الفرق في الجهد عندما يتغير التركيز من تركيز معين إلى عشرة أضعافه .

ثانياً : قياس الجهد للمحاليل القياسية والمجهول :

1. ضع القطبين في 100 مل من المحلول القياسي ذي التركيز $10^{-5}M$ وأضف إليه 2.0 مل ISA ، حرك المحلول بمحرك مغناطيسي ، ثم سجل قيمة الجهد عند ثبوت القراءة .
2. كرر الخطوة رقم 1 للمحاليل القياسية الأخرى وللمجهول .

النتائج والحسابات :

في كراسة المتدرب :

أولاً : أوجد ميل القطب وذلك بحساب الفرق في الجهد المقاس للمحلولين في الجزء الأول من خطوات التجربة (القيمة الصحيحة في حدود $57 \pm 2mV$) .

ثم احسب :

(i) ميل القطب المثالي من العلاقة

$$\text{ideal slope} = \frac{2.303 RT}{F}$$

علماً بأن $R = \text{ثابت الغاز} = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

$T = \text{درجة الحرارة المطلقة} = \text{درجة حرارة المحلول} + 273$.

$F = \text{ثابت فراداي} = 96510 \text{ C}$.

(ii) النسبة المئوية لميل القطب =

ميل القطب المقاس

ميل القطب المثالي

ثانياً :

١. سجل قيم الجهد المقاس للمحاليل القياسية والمجهول:

٢. ارسم منحنى التدرج القياس بين الجهد والتركيز على ورق الرسم البياني اللوغاريتمي .

❖ ثم حدد :

١. تركيز المجهول من المنحنى بالمولارية .

٢. تركيز المجهول بالـ p.p.m.

تجربة ٢.٢.٢

تقدير تركيز الكلوريد (Cl⁻) في المياه باستخدام قطب الكلوريد الانتقائي

بطريقة الإضافة القياسية .

مقدمة :

تعتبر طريقة الإضافة القياسية من الطرق المفضلة في مجال التحليل الكيميائي وذلك بسبب عدم تشابه خلفية (matrix) المجهول والمحاليل القياسية.

حيث يتم قياس جهد المجهول أولاً ثم يضاف للمجهول كمية معلومة من محلول قياسي للمادة نفسها (معلوم التركيز) ويقاس الجهد مرة أخرى وباستخدام معادلة خاصة يمكن إيجاد تركيز المجهول .

المواد المطلوبة :

١. محلول قياسي من الكلوريد 0.1 M .
٢. محلول منظم القوة الأيونية ISA (نترات الصوديوم 5.0 M) .
٣. عينات مختلفة من المياه.

خطوات التجربة :

١. أولاً : حدد ميل القطب (α) بالرجوع إلى خطوات التجربة رقم ١,٢,٢ .
٢. ثانياً : يتم قياس جهد المجهول قبل وبعد إضافة المحلول القياسي متبعاً الخطوات الآتية :
 ١. خذ 100 مل من المحلول المجهول ثم أضف 2.0 مل من محلول منظم القوة الأيونية .
 ٢. ضع قطبي الكلوريد والمرجع داخل المحلول المجهول ثم سجل الجهد .
 ٣. أضف 1.0 مل من المحلول القياسي 1.0M الي المحلول أعلاه ثم سجل الجهد مرة أخرى .

النتائج الحسابات :

في كراسة المتدرب :

١. أوجد ميل القطب وذلك بحساب الفرق في الجهد المقاس للمحلولين .

٢. أ (استخدم المعادلة التالية لإيجاد تركيز المجهول

$$\frac{Cu \cdot 101}{100Cu + Cs} = \frac{\Delta E}{\alpha} \text{ Anti } \log_{10} -$$

علماً بأن :

$\Delta E =$ الفرق في الجهد للمجهول قبل وبعد إضافة المحلول القياسي.

$\alpha =$ ميل القطب (يجب أن يكون في حدود $57 \pm 2mV$)

Cu = تركيز المجهول بالمولارية .

Cs = تركيز المحلول القياسي بالمولارية.

ب) سجل تركيز العينات المختلفة بالمولارية وبجزء من المليون (p.p.m) .

ثم قارن بين نتائج التجربة رقم ١,٢,٢ وهذه التجربة .

تجربة ٢.٢.٣

تقدير النترات (NO₃⁻) باستخدام قطب النترات الانتقائي

مقدمة :

قطب النترات يتكون من جسم القطب وجزء حساس (في الأسفل) يمكن تغييره . الجزء الحساس يتكون من محلول داخلي في تلامس مع غشاء جلاتيني يحتوي على مبادل النترات الانتقائي. عندما يكون الغشاء في تلامس مع محلول خارجي للنترات (المجهول مثلا) ينشأ جهد عبر الغشاء . هذا الجهد والذي يعتمد على مستوى (تركيز) النترات يقاس بالتضامن مع قطب مرجع يوصلان بجهاز مقياس الجهد (أيون ميتر) . الجهد المقاس يمكن توضيحه من خلال معادلة نيرنست :

$$E = E^{\circ} - S \log (A)$$

علماً بأن

$E =$ جهد قطب النترات المقاس.

$E^{\circ} =$ جهد قطب المرجع (ثابت).

$A =$ مستوى (التركيز الفعال) أيون النترات في المحلول.

$S =$ ميل القطب.

يضاف هنا أيضا محلول عالي التركيز من منظم القوة الأيونية لتفادي الاختلاف بين التركيز الفعال والتركيز المولاري.

المحاليل المطلوبة :

١. المحاليل المطلوبة لقطب المرجع محلول داخلي 3M KCl ومحلول خارجي مكون من 100 مل ماء مقطر + 2.0 مل ISA الخاص بالنترات .
٢. محلول منظم القوة الأيونية ISA (كبريتات الأمونيوم بتركيز 2.0 M) . يحضر بإذابة 26.4 جرام من كبريتات الأمونيوم في دورق قياسي سعة 100 مل باستخدام الماء المقطر.
٣. محلول حافظ (مادةحافظة): يحضر بإذابة 6.2 جرام من حمض البوريك في 100 مل من الماء المقطر (ويستخدم هذا بمعدل 1.0 مل لكل 100 مل من المحلول المراد قياسه) . هذه المادة تضاف لمنع التحلل البيولوجي للمحلول .
٤. محلول النترات القياسي: يحضر 0.1 مولار (10⁻¹M) ثم يحضر من هذا المحلول المحاليل القياسية التالية :

10⁻²M, 10⁻³M, 10⁻⁴M, 10⁻⁵M في دوارق قياسية سعة 100 مل.

خطوات التجربة :

تابع خطوات التجربة رقم ١,٢,٢

النتائج والحسابات :

في كراسة المتدرب:

أولاً :

أوجد ميل القطب وذلك بحساب الفرق في الجهد المقاس للمحلولين في الجزء الأول من خطوات التجربة.

ثم احسب :

١ . ميل القطب المثالي .

٢ . النسبة المئوية لميل القطب .

ثانياً :

١ . سجل قيم الجهد للمحاليل القياسية والمجهول .

٢ . ارسم منحنى التدرج القياسي بين الجهد ولوغاريثم التركيز على ورق الرسم البياني

اللوغاريتمي الخاص .

(أ) حدد تركيز المجهول من المنحنى بالمولارية.

(ب) تركيز المجهول بالـ p.p.m .

تجربة ٢.٢.٤

تقدير الفلوريد (F⁻) في مياه الشرب باستخدام قطب الفلوريد الانتقائي

مقدمة :

قطب الفلوريد الانتقائي يعتبر مثلاً جيداً لأقطاب الحالة الصلبة والتي تستخدم فيها بلورة واحدة من فلوريد اللانثانيوم وبها كمية قليلة من عنصر الايورويوم (II) والذي يُستخدم لتقليل مقاومة الغشاء لتسهيل انتقال شحنة الأيون . قطب المرجع الداخلي (قطب الفضة / كلوريد الفضة) يكون مغموساً في محلول داخلي يتكون من :

(١) 0.1 M فلوريد الصوديوم .

(٢) 0.1 M كلوريد الصوديوم.

نشاط أيون الفلوريد في المحلول الداخلي يتحكم في جهد الغشاء الداخلي ونلاحظ أن الذوبانية الشحيحة لفلوريد اللانثانيوم يسمح باستخدام قطب الفلوريد في مدى كبير من الرقم الهيدروجيني وفي وجود الكثير من عوامل التعقيد complexing agents .

هنالك بعض المشاكل التي تتعلق بالتداخلات من قبل بعض الأيونات مثل OH⁻ و الهاليدات و Fe³⁺ والتي تكون معقدات مع الفلوريد مؤثرة بذلك على نتائج التحليل . أثر OH⁻ يمكن حله بإضافة محلول منظم . علماً بأن الرقم الهيدروجيني المناسب لعمل قطب الفلوريد هو pH= 5 .

أثر المتداخلات العامة عموماً يمكن تفاديه بإضافة محلول منظم من محلول القوة الأيونية للمجهول والمحاليل القياسية هذا المحلول يتكون من NaCl 1.0M و CH₃COOH 0.25M و 0.75M خلات الصوديوم و 1.0 ملمول سترات الصوديوم .

علماً بأن NaCl و CH₃COOH يعملان كمحلول منظم القوة الأيونية ، خلات الصوديوم يعمل كمحلول منظم أما سترات الصوديوم فيكون معقدات مع أيونات الفلزات التي تتداخل مع الفلوريد .

تحت الظروف المثالية قطب الفلوريد الانتقائي يتبع المعادلة الآتية :

$$E = K - \frac{2.303 RT}{F} \log aF^{-}$$

وبإضافة محلول منظم القوة الأيونية يمكن كتابة المعادلة أعلاه بالتركيز المولاري بدلاً من التركيز الفعال .

$$E = K - \frac{2.303 RT}{F} \log [F^{-}]$$

الأدوات المطلوبة :

١. عدد 8 كاسات سعة 150 مل .
٢. قطب الفلوريد الانتقائي وقطب المرجع.
٣. ترمومتر.
٤. جهاز مقياس الجهد ion selective meter .
٥. عدد 8 دوارق قياسية سعة 100 مل.

الكيمائيات المطلوبة :

١. فلوريد الصوديوم.
٢. محلول منظم من محلول القوة الأيونية (راجع المقدمة).

خطوات التجربة :

أولاً : حدد صلاحية القطب وذلك بإجراء خطوات تحديد ميل القطب من التجربة رقم ١.٢.٢ .

ثانياً : تحضير وقياس الجهد للمحاليل القياسية والمجهول :

١. جفف حوالي 1.0 جرام من فلوريد الصوديوم في فرن (110 درجة مئوية) لمدة ساعة . ثم برد في المجفف desicator.
٢. علم 8 دوارق حجمية سعة 100 مل كالآتي، ١، ٢، ٣، ٤، ٥، ١س، ٢س، ٣س .
٣. مستخدماً الماصة أضف 10 مل من محلول منظم القوة الأيونية لجميع الدوارق أعلاه.
٤. أوزن 0.42 جرام المجفف في الخطوة رقم (١) ، وأنقله إلى الدورق رقم ١ ثم أكمل بالماء المقطر حتى العلامة (يعادل تركيز 10-1M) .
٥. استخدم الماصة وبخذر شديد انقل 10 مل من مادة الفلوريد من دورق رقم ١ إلى الدورق رقم ٢ ثم خفض إلى العلامة بالماء المقطر .
٦. واصل التخفيف من الدورق ٢ إلى الدورق ٣ ومن الدورق ٤ إلى الدورق ٥ وفي كل مرة يكمل الدورق إلى العلامة. للحصول على التراكيز التالية :
10-5M, 10-4M, 10-3M, 10-2M
٧. أكمل الدوارق س١ ، س٢ ، س٣ بمحلول عينة المياه حتى العلامة .
٨. علم 8 كاسات سعة 150 مل من ١ إلى س٣ ثم انقل محتويات الدوارق الحجمية إلى هذه الكاسات

٩. سجل درجة الحرارة لجميع الكأسات .

١٠. قس الجهد لجميع المحاليل .

النتائج والحسابات :

في كراسة المتدرب :

أولاً :

أوجد ميل القطب وذلك بحساب الفرق في الجهد المقاس للمحلولين في الجزء الأول من خطوات

التجربة ثم احسب :

أ. ميل القطب المثالي .

ب. النسبة المئوية لميل القطب.

ثانياً :

أ. سجل قيم الجهد المقاس للمحاليل القياسية والمجهول .

ب. ارسم منحنى التدرج القياسي بين الجهد ولوغاريتم التركيز على ورق الرسم البياني اللوغاريتمي ثم

حدد التركيز بالمولارية للفلوريد F^- في الكأسات (عامل تخفيف ٩٠ إلى ١٠٠) ثم أوجد المتوسط

والانحراف المعياري للنتائج أعلاه .

امتحان ذاتي رقم (١)

أجب على الأسئلة التالية.

- ١ - ممّ يتكون قطب الكلوريد الانتقائي ؟
- ٢ - اكتب المعادلة التي تعبر عن الطرق الجهدية المباشرة ؟
- ٣ - اكتب معادلتى جهد الخلية للكابتونات والأنيونات ؟
- ٤ - يستخدم في الغالب طرق أخرى غير المعادلات لإيجاد التركيز أذكرها .
- ٥ - عرف ميل القطب ؟
- ٦ - ممّ يتكون قطب النترات الانتقائي ؟
- ٧ - اكتب عن قطب الفلوريد الانتقائي ؟

امتحان ذاتي رقم (٢)

أجب على الأسئلة التالية.

علل :

- (١) الطرق الجهدية المباشرة تُعد من الطرق السريعة والمناسبة لتقدير العديد من الكاتيونات والآنيونات .
- (٢) الطرق الجهدية المباشرة أقل دقة من الطرق الجهدية غير المباشرة .
- (٣) استخدام محلول منظم القوة الأيونية في الطرق الجهدية المباشرة .
- (٤) استخدام طريقة الإضافة القياسية في عمليات التحليل الكيميائي بكثرة .

امتحان ذاتي رقم (٣)

أجب على الأسئلة التالية.

إختر الإجابة الصحيحة :

(١) في الطرق الجهدية غير المباشرة (المعايير الجهدية) يرسم المنحنى البسيط من العلاقة:

$$\text{أ) } \frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V} \text{ مقابل الحجم} \quad \text{ب) pH مقابل الحجم}$$

(٢) في الطرق الجهدية المباشرة يجب إضافة المحلول التالي للمحاليل القياسية والمجهول :

ii. كلوريد البوتاسيوم . ب) منظم القوة الأيونية.

(٣) في الطرق الجهدية المباشرة يتم رسم العلاقة بين :

أ) الجهد مقابل الحجم المضاف من السحاحة . ب) الجهد مقابل لوغاريثم التركيز.

(٤) تجربة تقدير تركيز الحديدوز بواسطة البرمنجنات تعتبر طريقة :

أ) غير المباشرة ب) المباشرة.

(٥) تجربة تقدير الكلوريد بالقطب الانتقائي تعتبر طريقة.

أ) المباشرة ب) غير مباشرة.

(٦) يعرف ميل القطب في الطرق الجهدية المباشرة بـ :

أ) الفرق في الجهد عند تغير التركيز إلى الضعفين .

ب) الفرق في الجهد عند تغير التركيز إلى عشرة أضعافه.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (١)

١ - يتكون قطب الكلوريد الانتقائي من غشاء يحتوي على راسب AgCl ضمن دعامة خاملة مثل المطاط .

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j \quad \text{٢ - المعادلة هي :}$$

٣ - معادلة جهد الخلية للأنيونات:

$$E_{\text{cell}} = K + \frac{0.0592}{n} P^x$$

أما معادلة جهد الخلية للكاتيونات:

$$E_{\text{cell}} = K - \frac{0.0592}{n} P^x$$

٤ - يستخدم في الغالب طرق أخرى غير المعادلات لإيجاد التركيز هي :

(أ) طريقة منحنى التدرج القياسي وذلك بقياس الجهد لكل من المحاليل القياسية

للمادة المراد تحليلها والمجهول ومن ثم رسم العلاقة بين الجهد المقاس ولوغاريتم التركيز ومن هذا الرسم يتم إيجاد تركيز المجهول.

(ب) طريقة الإضافة القياسية ، في هذه الحالة يقاس جهد المجهول ثم يضاف محلول

قياسي للمجهول ويقاس الجهد مرة أخرى وباستخدام المعادلة التالية نحصل على تركيز المجهول.

$$\frac{Cu \cdot 101}{100Cu + Cs} = \frac{\Delta E}{\alpha} \text{Anti log}_{10} -$$

٥ - ميل القطب هو : التغيير في الجهد عندما يتضاعف تركيز المادة المراد تحليلها إلى عشرة أضعافه .

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٢)

- ١ - تعد الطرق الجهدية المباشرة من الطرق السريعة والمناسبة لتقدير العديد من الكاتيونات والآنيونات حيث يتم غمس قطبي الأيون المراد تحليله والمرجع في المحلول المراد تقديره ومن ثم يتم قياس الجهد عن طريق توصيل هذين القطبين بجهاز الجهد ومنه تستطيع تقدير التركيز بالمقارنة مع محاليل قياسية أخرى عن طريق منحى التدرج القياسي او عن طريق الإضافة القياسية .
- ٢ - الطرق الجهدية المباشرة أقل دقة من الطرق الجهدية غير المباشرة لأن هناك عوامل كثيرة تؤثر على الجهد المقاس مثل القوة الأيونية للمحلول وجهد اتصال السائل.
- ٣ - يستخدم محلول منظم القوة الأيونية في الطرق الجهدية المباشرة لتفادي الخطأ الناتج من استخدام التركيز المولاري الذي عادة ما يستخدم في المختبر بدلاً من التركيز الفعال فيضاف محلول منظم القوة الأيونية للمحاليل القياسية والمجهول بحيث تصبح القوة الأيونية لهذه المحاليل متقاربة .
- ٤ - تستخدم طريقة الإضافة القياسية في عمليات التحليل الكيميائي بكثرة لأن هذه الطريقة تصلح في حالة عدم تشابه خلفية المجهول والمحاليل القياسية.
- ٥ - استخدام قطب الفلورايد الانتقائي في مدى كبير من الرقم الهيدروجيني نظراً للذوبانية الشحيحة لفلوريد اللانثانيوم الموجود في هذا القطب.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٣)

١. (ب) pH مقابل الحجم .
٢. (ب) منظم القوة الأيونية .
٣. (ب) الجهد مقابل لوغاريثم التركيز.
٤. (أ) غير مباشر .
٥. (أ) مباشر .
٦. (ب) الفرق في الجهد عند تغير التركيز إلى عشرة أضعافه.



المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

طرق التحليل الكهروكيميائي (عملي)

الطرق الإلكتروليتية

الطرق الإلكتروليتية

١

الجدارة : معرفة الطرق المختلفة للتحليل الإلكتروليتي .

الأهداف :

عندما تكتمل هذه الوحدة يكون لك القدرة على :

- تحديد تركيز العينات عن طريق المعايير التوصيلية .
- إمكانية رسم معايير التوصيلية .
- تحديد تركيز العينات عن طريق التحليل الوزني الكهربائي .
- تشغيل جهاز الفولتاميتري والاستفادة منه في تحليل عينات مختلفة مثل فيتامين C .

مستوى الأداء المطلوب :

أن يصل المتدرب إلى إتقان هذه الجدارة بنسبة ٩٥ ٪ .

الوقت المتوقع للتدريب :

١٠ ساعات

الوسائل المساعدة :

- جهاز التوصيلية .
- جهاز التحليل الوزني الكهربائي .
- جهاز الفولتاميتري .
- محاليل ومواد كيميائية .
- بالطو مختبر وقفازات .
- أدوات زجاجية .

متطلبات الجدارة :

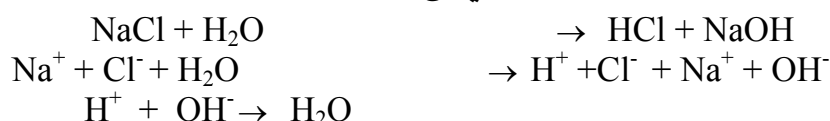
اجتياز الوحدة السابقة .

الفصل الأول

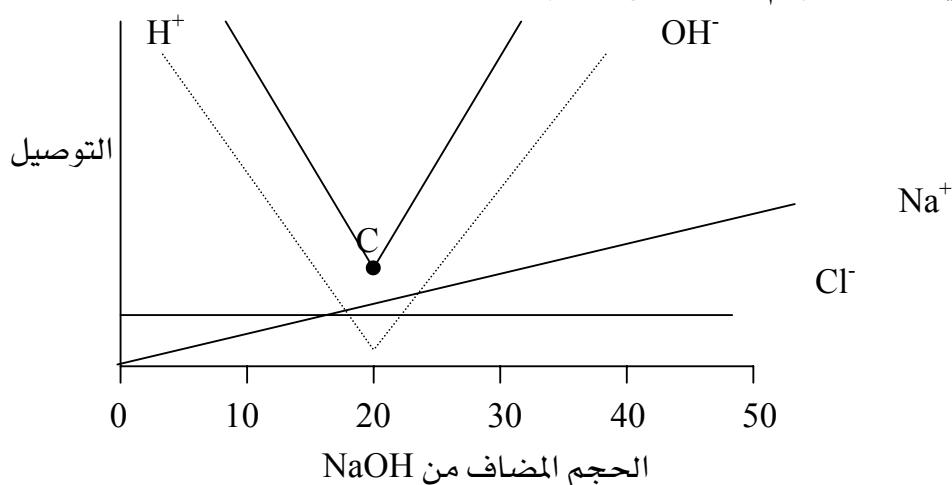
٣.١ معايرات التوصيلية

مقدمة:

في هذا النوع من المعايرات نتابع التغير في التوصيلية للمحلول أثناء إضافة المحلول المعيار من السحاحة ثم يرسم العلاقة بين التوصيلية والحجم المضاف ومنه يمكن تحديد حجم المعيار المكافئ وإيجاد تركيز المجهول من الحسابات المألوفة للتحليل الحجمي ($m_1v_1 = m_2v_2$)
لنأخذ مثلاً معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية:



يوضع محلول HCl في الكأس يحتوي على أيونات Cl^- و H^+ في الماء وباستمرار إضافة NaOH من السحاحة يقل تركيز H^+ لأنه يتفاعل مع OH^- وفي نفس الوقت يزداد تركيز Na بينما يظل تركيز Cl^- ثابتاً ويبين الشكل رقم (٤) منحنى المعايرة:



شكل رقم (٤) منحنى معايرة التوصيلية

حيث إنه من البداية وحتى النقطة C يقل توصيل H^+ ويزداد توصيل Na^+ أما توصيل Cl^- فيظل ثابتاً طوال المعايرة وعند النقطة C والتي تمثل التكافؤ تختفي أيونات H^+ من المحلول نتيجة تحويلها إلى H_2O بعد هذه النقطة يزداد التوصيل لزيادة تركيز أيونات OH^- و Na^+ .

نستنتج من ذلك إنه يمكننا أن نقيس التوصيل عند ثلاث نقاط قبل نقطة التكافؤ وثلاث بعدها ونحصل بذلك على مستقيمين وبتمديدهما نجد إنه ما يلتقيان عند نقطة التكافؤ C. تجدر الإشارة إلى إنه لا يمكن قياس توصيل الأيونات كل على انفراد وإنما الذي يقاس عملياً هو التوصيل الإجمالي للمحلول وقد رسمت منحنيات التوصيل للأيونات للتوضيح فقط. أما الذي نحصل عليه عملياً فهو المنحى الأعلى الموضح بالرسم أعلاه.

تجربة رقم ٣.١.١

تعيين مولارية حمض الهيدروكلوريك بجهاز التوصيلية

المحالييل المطلوبة:

(١) هيدروكسيد الصوديوم (0.2M)

(٢) حمض الهيدروكلوريك (مجهول).

خطوات التجربة:

- (١) انقل 100 مل من حمض الهيدروكلوريك إلى كأس سعة 400 مل. ضع قطعة مغناطيسية ثم شغل جهاز المحرك المغناطيسي.
- (٢) ضع خلية التوصيل الموصل بجهاز التوصيلية داخل المحلول (يجب أن لا يلامس القطعة المغناطيسية خلية التوصيل).
- (٣) سجل التوصيلية قبل بدء إضافة المحلول القياسي. ثم أضف المحلول على دفعات (حجم كل دفعة 0.5 مل) مع التحريك المستمر وسجل التوصيلية بعد كل إضافة.
- (٤) واصل الإضافة حتى ارتفاع قراءة التوصيلية بعد الانخفاض الذي كان مستمراً قبل نقطة التعادل.

النتائج والحسابات:

في كراسة المتدرب :

- (١) سجل قيم التوصيلية لكل حجم مضاف من هيدروكسيد الصوديوم .
- (٢) ارسم العلاقة بين التوصيلية وحجم المحلول القياسي المضاف.
- (٣) حدد نقطة التعادل عن طريق تمديد المستقيمين الناتجين.
- (٤) احسب مولاريه HCl بالطرق الحسابية المألوفة

تجربه رقم ٣٠١.٢

تحليل الأسبرين بالمعايير التوصيلية

مقدمة:

أستايل سالسليك والذي يعرف بالأسبرين حمض ضعيف. كمية أستايل سالسليك الموجودة في عينة الأسبرين يمكن تقديره بمعايرته بهيدروكسيد الصوديوم. تعتبر هذه التجربة بسيطة ولكنها دقيقة في تعيين تركيز أستايل سالسليك التجاري.

المحالييل الكيميائية والأدوات:

- (١) هيدروكسيد الصوديوم القياس (0.1 M)
- (٢) إيثانول.
- (٣) عينة أسبرين تجاري.
- (٤) جهاز التوصيلية وخلية التحليل .
- (٥) كأس طويل الشكل سعة 250 مل.
- (٦) دورق حجمي سعة 250 مل.

خطوات التجربة:

- (١) أوزن حبة الأسبرين وأنقله إلى دورق حجمي سعة 250 مل .
- (٢) أضف حوالي 15 مل من الماء المقطر ورج حتى الذوبان الجزئي.
- (٣) أضف 30 مل إيثانول ورج مرة أخرى حتى تذوب العينة بشكل كامل.
- (٤) أكمل بالماء المقطر حتى العلامة مع رج الدورق بشكل متواصل .
- (٥) انقل 100 مل من عينة الأسبرين المذاب إلى كأس سعة 250 مل.
- (٦) ضع قطعة مغناطيسية وشغل المحرك المغناطيسي.
- (٧) ضع خلية التوصيل داخل المحلول وسجل التوصيلية قبل إضافة هيدروكسيد الصوديوم من السحاحة.
- (٨) ابدأ بإضافة 0.5 مل من هيدروكسيد الصوديوم وسجل التوصيلية.
- (٩) واصل في الإضافة حتى يصل الحجم الكلي المضاف من هيدروكسيد الصوديوم حوالي 10 مل.

النتائج والحسابات :

في كراسة المتدرب:

- (١) سجل قيم التوصيلية.
- (٢) ارسم منحى العلاقة بين التوصيلية والحجم.
- (٣) أوجد حجم هيدروكسيد الصوديوم عند نقطة التعادل من المنحنى.
- (٤) احسب مولاريه أستايل سالسليك بالطرق الحسابية المألوفة.
- (٥) احسب تركيز أستايل سالسليك بالجرام (وزنه الجزيئي = 188) ثم احسب النسبة المئوية.

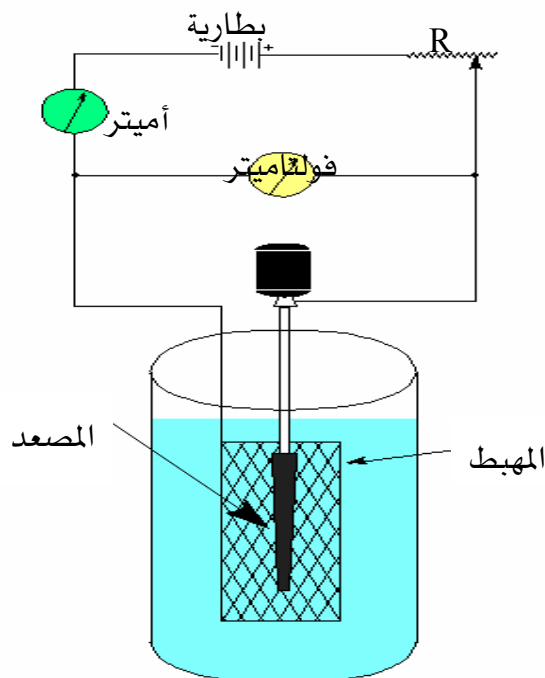
الفصل الثاني

٣.٣ التحليل الوزني الكهربائي

Electrogravimetry

مقدمة :

في التحليل الوزني الكهربائي العنصر المراد تحليله يتم طلاؤه كميّاً على قطب البلاتين ومن الزيادة على وزن هذا القطب يمكن حساب تركيز ذلك العنصر. التحليل الوزني الكهربائي يعتبر من الطرق التي تعتمد على الخلية الإلكتروليتية وأن تفاعلاتها غير تلقائية. يبين الشكل رقم (٥) الجهاز المستخدم لترسيب الكهربائي، حيث يتم تقدير الفلز بترسيبه على سطح المهبط الموزون مسبقاً، ثم يجفف ويوزن بعد إتمام عملية الترسيب يمثل الفرق بين الوزنين تركيز المادة المراد تحليلها.

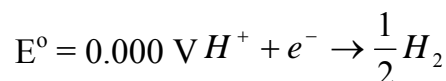


شكل رقم (٥): رسم توضيحي لجهاز الترسيب الكهربائي.

عادة ما تكون الأقطاب من البلاتين لكونها خاملة وكذلك لإمكانية حرقها للتخلص من الشوائب العالقة بها.

يعتبر تقدير النحاس من أحد أهم التطبيقات في هذا المجال.

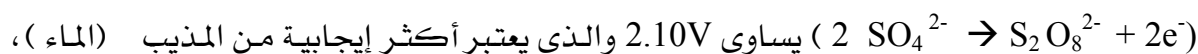
فمثلاً التفاعلات الممكنة في محلول يحتوى على النحاس وحمض الكبريت هي:
على المهبط:



على المصعد:



وبما أن قيمة الجهد القياسي (E°) لأكسدة الكبريتات



لذا يعتبر الكبريتات غير نشط كهربائياً في المحاليل المائية.

إذا أخذنا التراكيز التالية: النحاس 0.01 M و حمض الكبريت 0.05M (الهيدروجين يساوي 0.1M) في درجة حرارة ٢٥°م فيمكن حساب الجهد لكل نصف خلية من معادلة نيرلست كالآتي:

$$, Cu = 0.337 - 0.0592/2 \log 1/10^{-2} = +0.278 \text{ V } E_{Cu^{2+}}$$

$$, H_2 = 0.000 - 0.0592 \log 1/10^{-1} = -0.059 \text{ V } E_{H^{+}}$$

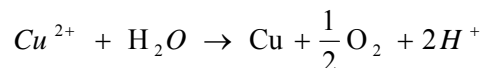
$$, H_2O = 1.229 - 0.0592/2 \log 1/(10^{-1})^2 = 1.170 \text{ V } E_{O_2}$$

وبما أن جهد النحاس أكثر إيجابية من جهد الهيدروجين نجد أن النحاس يختزل بسهولة ويطرسب

على سطح المهبط ويكون تفاعل المهبط كالآتي:



وعليه يكون التفاعل الكلي :



الجهد اللازم تطبيقه على الخلية من المصدر الخارجي يعتمد على عوامل كثيرة منها فوق الجهد

والاستقطاب التركيبي والجهد الأومي.

تجربة ١.٢.٣

تقدير تركيز النحاس بجهاز التحليل الوزني الكهربائي

المواد المطلوبة :

- (١) محلول من النحاس مجهول التركيز.
- (٢) 3M حمض الكبرتيك.
- (٣) حمض النتريك المركز.
- (٤) أسيتون أو إيثانول.
- (٥) يوريا.
- (٦) حمض النتريك المخفف.

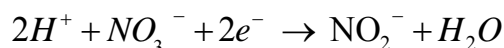
خطوات التجربة :

- (١) نظف قطبي البلاتين بمحلول مخفف و دافئ من حمض النتريك، ثم بالماء المقطر وأخيراً بالأسيتون أو الإيثانول، وجفف في الفرن لمدة ٥ دقائق ثم برد القطبين ثم أوزن قطب المهبط.
- (٢) انقل 25 مل من محلول النحاس إلى كأس سعة 250 مل، أضف 5.0 مل محلول $3\text{MH}_2\text{SO}_4$ و 2 مل من حمض النتريك المركز ثم أضف 2.0 جرام من اليوريا.
- (٣) أضف ماء مقطر للكأس مع ملاحظة أن الجزء الأعلى من القطب حوالي 1.0 سم لا يغطى بالماء.
- وصل قطب المهبط بالنهاية السالبة والمصعد بالنهاية الموجبة للجهاز، تأكد أن قطب المصعد الصغير يكون في وسط قطب المهبط الكبير دون أن يلامسه.
- (٤) شغل المحرك المغناطيسي واضبط الجهد المعطى بحيث تحصل على تيار في حدود 2 أمبير حيث يترسب النحاس على المهبط ويتصاعد غاز الأكسجين عند المصعد. حاول المحافظة على جعل التيار ثابتاً وذلك بزيادة الجهد المعطى. استمر في التحليل لمدة 45 دقيقة.
- (٥) بعد التأكد من تمام ترسيب النحاس أطفئ المحرك ثم ارفع الأقطاب خارج المحلول قبل إطفاء الجهاز ثم أغسل المهبط بالماء المقطر لأن أي حمض يبقى على الراسب سوف يؤدي لذوبانه.

- ٦) انزع المهبط من الجهاز واغسله بالأسيتون أو الإيثانول ثم جففه في الفرن عند درجة حرارة 110 درجة مئوية لمدة 3 دقائق ثم برد وسجل وزن المهبط. لاحظ أن أي زيادة في زمن التجفيف قد يؤدي إلى أكسدة النحاس.
- ٧) احسب تركيز النحاس في العينة المعطاة كجزء في المليون (ppm) parts per million .

ملاحظات:

١. عنصر النحاس ($E^{\circ} = +0.34V$) يتم تحليله في وسط حمضي لأنه جهد القياسي أكثر إيجابية من جهد الهيدروجين القياسي، لذا يضاف حمض الكبريتيك.
٢. يضاف حمض النتريك لمنع تصاعد غاز الهيدروجين :



يضاف اليوريا للتخلص من أيونات NO_{2}^{-} الناتجة من التفاعل أعلاه ويمكن تمثيل تفاعل

اليوريا كما يلي:



حيث إن أيونات NO_{2}^{-} تمنع تمام ترسيب النحاس.

يجب ملاحظة أن العناصر التي جهد القياس أقل إيجابية من الهيدروجين يتم ترسيبه في

الوسط القاعدي ومثال ذلك إلخارصين ($E^{\circ} = - 0.763$).

مسألة:

تم تحليل 25 مل من عينة من خام النحاس بجهاز التحليل الوزني الكهربائي. فإذا كان وزن المهبط قبل الترسيب يساوي 16.45 جرام وبعد تمام عملية الترسيب يساوي 16.50 جرام، احسب تركيز النحاس في هذه العينة بال p.p.m ؟

الحل:

$$\text{وزن المهبط} + \text{وزن الراسب} = 16.50 \text{ جم}$$

$$\text{وزن المهبط} = 16.45 \text{ جم}$$

$$\text{وزن الراسب} = 0.05 \text{ جم}$$

بما أن 25 مل من المحلول يحتوي على 0.05 جم

1000 مل من المحلول يحتوي على ؟ جم

$$1000$$

$$\text{إذا وزن الراسب في 1000 مل} = 0.05 \times \frac{1000}{25} = 2.0 \text{ جم}$$

بما أن تركيز النحاس بالجرام / لتر = 2.0 جم / لتر

$$\text{إذا تركيز النحاس بالـ p.p.m} = 1000 \times 2 = 2000 \text{ p.p.m}$$

ملاحظة:

$$1 \text{ p.p.m} = 1 \text{ mg} / \text{Litre}$$

تجربة رقم ٢.٢.٣

تقدير تركيز النحاس والخاصين في سبيكة النحاس باستخدام التحليل الوزني الكهربائي

مقدمة :

من التطبيقات الهامة للتحليل الوزني الكهربائي فصل النحاس ($E^0 = 0.34 \text{ V}$) من الخاصين ($E^0 = -0.763 \text{ V}$) وتقديرهما في السبائك . يترسب النحاس في الوسط الحمضي بينما لا يترسب الخاصين وبعد فصل وترسيب النحاس يتم ترسيب الخاصين في الوسط القاعدي .

• لاحظ أن الخاصين لا يترسب في الوسط الحمضي لأن NO_3^- و H^+ الموجود في الوسط الحمضي أسهل اختزالاً من الخاصين.

المواد المطلوبة :

١. حمض النيتريك المركز .
٢. حمض الكبريتيك المركز .
٣. هيدروكسيد الصوديوم (2 M) .
٤. أسيتون .
٥. قطبين من البلاتين .
٦. كأس سعة ٢٥٠ مل .
٧. تيرمو متر .
٨. مجفف .
٩. ورق حجمي سعة ٥٠٠ مل .

خطوات التجربة :

أولاً : تحضير محلول من سبيكة النحاس :

١. أوزن 1.0 جم من السبيكة وذوية في حوالي 10 مل من حمض النيتريك (في دولاب الغازات) .
٢. سخن المحلول حتى قرب الجفاف ثم برد لدرجة حرارة الغرفة .
٣. أضف بحدز 5.0 مل من حمض الكبريتيك المركز .
٤. سخن الكأس حتى إختفاء اللون المصفر من الغاز المتصاعد .

٥. برد الكأس ثم أضف 5.0 مل من حمض الكبريتيك المركز ثم سخن حتى ظهور لون حمض الكبريتيك الأبيض ثم برد إلى درجة حرارة الغرفة مرة أخرى .
٦. املاً دورق قياسي سعة 500 مل بالماء (حوالي 200 مل) ثم انقل إليه وبحذر محلول السبيكة .
٧. أغسل الكأس عدة مرات للتأكد من نقل كل المادة المذابة للدورق القياسي ثم أكمل بالماء المقطر حتى العلامة .

ثانياً : فصل النحاس :

١. نظف قطبي البلاتين بمحلول مخفف ودافئ من حمض النتريك ثم بواسطة الأستيون ، وجفف في الفرن لمدة 5 دقائق ثم برد القطبين داخل مجفف وزن قطب المهبط فقط .
 ٢. انقل 50 مل من محلول السبيكة إلى كأس سعة 250 مل ثم أضف 1.0 جرام من اليوريا .
 ٣. وصل قطبي البلاتين بجهاز التوصيل الكهربائي . تأكد من عدم تلامس القطبين .
 ٤. شغل المحرك المغناطيسي واضبط الجهد بحيث تحصل على تيار في حدود 2-3 A (في حالة عدم وصول التيار إلى هذه القيمة يضاف كمية قليلة من حمض الكبريتيك) .
 ٥. استمر في التحليل مع الحفاظ على قيمة التيار أعلاه لمدة 45 – 60 دقيقة أو حتى اختفاء اللون الأزرق لأيونات النحاس.
 ٦. بعد تمام ترسيب النحاس أطفئ المحرك ثم ارفع الأقطاب خارج المحلول قبل إطفاء الجهاز ثم أغسل أي حمض يبقى على الراسب.
 ٧. انزع المهبط ثم اغسله بالأستيون ثم جففه في الفرن (110 درجة مئوية) لمدة 3 دقائق فقط ، ثم برد في مجفف وأوزن المهبط مره أخرى .
- (يستخدم المهبط المرسب عليه النحاس لتجربة فصل الخارصين)

ثالثاً : فصل إلكارصين :

١. المحلول الخالي من النحاس من التجربة أعلاه يعالج بمحلول هيدروكسيد الصوديوم 2M حتى يتم ذوبان هيدروكسيد إلكارصين المتكون مرة أخرى.
٢. وصل القطب (المترسب عليه النحاس) مره أخرى للجهاز ثم ابدأ التحليل الكهربائي مرة أخرى لمدة 60 دقيقة في درجة حراره 60 مئوية ، والجهد المطبق في حدود 4.0 Volt .
٣. بعد تمام الترسيب أطفئ المحرك ثم ارفع الأقطاب خارج المحلول قبل إطفاء الجهاز .

٤. انزع المهبط ثم اغسله بالأسيتون ثم جففه تحت ضغط منخفض داخل مجفف (وذلك لتفادي تكون أكسيد إلكارصين من الهواء) .
٥. سجل وزن الراسب قبل وبعد عملية ترسيب إلكارصين .

النتائج والحسابات :

في كراسة المتدرب :

١. من وزن مادتي النحاس وإلكارصين . احسب كمية كل منهما في 50 مل ثم في 500 مل (الحجم الكلي للمحلول) .

٢. احسب النسبة المئوية لكل منهما من العلاقة التالية :

وزن الراسب 50 مل

500 مل ٩

$$\text{النسبة المئوية} = \text{وزن الراسب} \times \frac{500}{1} \times \frac{1}{100} \times \text{وزن السبيكة}$$

الفصل الثالث

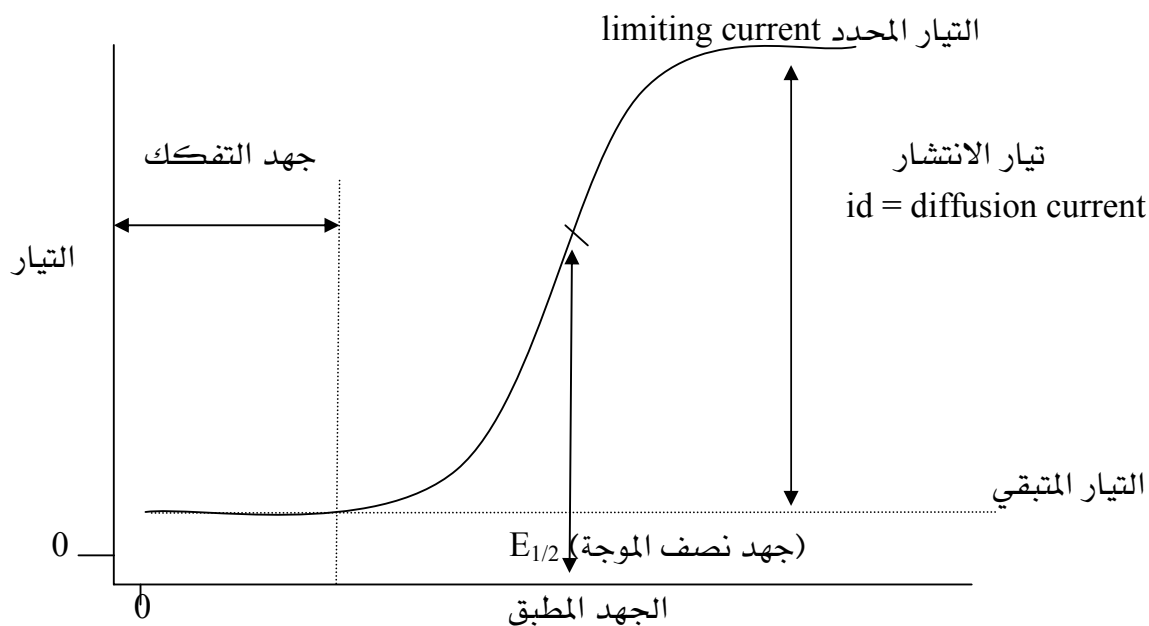
٣.٣ الفولتاميتري Voltammetry

مقدمة:

في الطرق الفولتاميترية يقاس التيار (تيارا لانتشار) كدالة الجهد المطبق على قطب صغير جداً micro electrode من الفضة أو البلاتين أو الذهب. وعندما يكون القطب من الزئبق تسمى بالبولاروجرافي.

في الفولتاميتري والبولاروجرافي التيار الذي يسري نتيجة للجهد المطبق يكون صغير جداً ومحدوداً في زمنه وبالتالي لا يحدث تغير ملحوظ في تركيبة المادة المراد تحليلها (قارن بالتحليل الوزن الكهربائي).
خلية الفولتاميتري يتكون من قطب عامل working electrode وقطب مساعد auxiliary electrode وقطب مرجع reference electrode .

منحنى تيار الجهد الناتج يعرف بالفولتاموجرام أو البولاروجرام كما في الشكل رقم (٦) .



شكل رقم (٦) يوضح منحنى التيار الناتج مقابل الجهد المطبق

التيار الناتج (والذي يعرف بتيار الانتشار "id") يتناسب طردياً مع التركيز (تحليل كمي) ، بينما

جهد نصف الموجة $E_{1/2}$ يعطي فكرة عن نوع المادة المحللة (تحليل نوعي).

تجربة رقم ٣.٣.١

تقدير الرصاص بجهاز البولاروجرافي

بطريقة الإضافة القياسية

المواد المطلوبة :

١. كلوريد البوتاسيوم (إلكتروليت مساند) بتركيز 3.0M.
٢. محلول قياسي من الرصاص 1.0 جرام / اللتر (1000 p.p.m).
٣. عينة من الرصاص مجهول التركيز.

خطوات التجربة :

١. تابع خطوات تشغيل الجهاز (مرفق مع الجهاز) لبدء الخطوات الأولية لبدء التجربة ثم اختار ملف Test pb in standard solution
٢. انقر على مفتاح O.K لتحميل الطريقة .
٣. أضف 20مل من الماء الخالي من الأيونات إلى خلية التحليل .
٤. أضف 0.5مل من كلوريد البوتاسيوم (3M).
٥. تابع خطوات التشغيل الخاصة لما قبل إضافة المجهول
٦. أضف 100مايكروليتر من المجهول في خلية القياس ثم اضغط (OK) لقياس تيار الانتشار
٧. أضف 100مايكروليتر من الرصاص القياسي (1000 p.p.m) (تعتبر الإضافة القياسية الأولى) ثم اضغط على (OK) لقياس تيار الانتشار
٨. كرر الخطوة ٧ لإضافة الإضافة القياسية الثانية ثم اضغط على (OK).

النتائج والحسابات:

سوف يقوم الجهاز بطبع منحنى الجهد والتيار (البولاروجرام) ، ومنحنى آخر لمنحنى الإضافة القياسية للتيار مقابل التركيز بإضافة للتركيز النهائي للمجهول .

في كراسة المتدرب سجل النتائج والملاحظات .

تجربة رقم ٣.٣.٢

تقدير تركيز فيتامين ج (C) في عصير البرتقال بجهاز البولاروجرافي

بطريقة الإضافة القياسية

المحاييل المطلوبة:

١. محلول منظم من إخلات (حمض إخليلك 2.0 M + 3.0 M NH₃) .
٢. فيتامين C القياسي (1000 p.p.m)
٣. عصير البرتقال .

خطوات التجربة:

١. اتبع نفس خطوات التجربة (١.٣.٣) مع الاختلاف في الآتي:
 - أ) حجم الماء الخالي من الأيونات = 10 مل
 - ب) المحلول المنظم يضاف 1.0 مل
 - ج) محلول العينة (عصير البرتقال) 0.25 مل
 - د) حجم الإضافة القياسية 50 مايكروليتر من فيتامين ج (C) القياسي
٢. أكمل خطوات التجربة للحصول على النتيجة النهائية.

النتائج والحسابات:

سوف يقوم الجهاز بطبع منحنى الجهد والتيار (البولاروجرام) ومنحنى آخر لمنحنى الإضافة القياسية للتيار مقابل التركيز بالإضافة للتركيز النهائي المجهول.

امتحان ذاتي رقم (١)

اجب على الأسئلة التالية.

- ١ - وضح باختصار كيفية إجراء المعايرات التوصيلية ؟
- ٢ - اذكر العوامل التي يعتمد عليها الجهد اللازم تطبيقه من المصدر الخارجي على خلية التحليل الوزني الكهربائي ؟
- ٣ - أعط مثال لعنصر يتم ترسيبه في طريق التحليل الوزني الكهربائي في وسط حمضي وآخر في وسط قاعدي ؟
- ٤ - ما هي الخاصية الكهربائية التي تقاس في تجارب الفولتاميتري ؟
- ٥ - بم تسمى الطريقة في حالة الزئبق كقطب عامل في الطرق الفولتاميتريّة ؟
- ٦ - في أي من الطرق الإكتروليتية التي درستها يمكن إعادة التجربة في نفس المحلول . ولماذا ؟
- ٧ - في تجربة لتحديد تركيز حمض الكبريت H_2SO_4 بجهاز التوصيلة وجد أن حجم $NaOH$ (تركيزه $0.1M$) عند نقطة التكافئ = 20 مل . فإذا كان حجم $H_2SO_4 = 100$ مل . احسب تركيز حمض الكبريت بالمولارية .

امتحان ذاتي رقم (٢)

أجب على الأسئلة التالية

اختر الإجابة الصحيحة :

- ١ - قبل نقطة التكافؤ في معايرة تحديد تركيز حمض HCl بواسطة هيدروكسيد الصوديوم (في السحاحة) بجهاز التوصيل .
- (أ) تقل التوصيلية
(ب) تزداد التوصيلية
- ٢ - المعايير التوصيلية تعتمد على الخلية :
- (أ) الجلفانية
(ب) الإلكتروليئية
- ٣ - في تجربة تقدير النحاس بواسطة التحليل الوزني الكهربائي يضاف حمض النتريك للتخلص من :
- (أ) H^+
(ب) NO_2^-
- ٤ - في تجربة تقدير النحاس بواسطة التحليل الوزني الكهربائي يضاف اليوريا للتخلص من :
- (أ) NO_2^-
(ب) NO_3^-
- ٥ - التحليل الوزني الكهربائي يعتمد على الخلية :
- (أ) الإلكتروليئية
(ب) الجلفانية .
- ٦ - جهد نصف الموجة في الطرق الفولتامترية يستفاد منه في التحليل:
- (أ) الكمي
(ب) النوعي
- ٧ - تيار الانتشار - الناتج من الطرق الفولتامترية يستفاد منه في التحليل:
- (أ) الكمي
(ب) النوعي

امتحان ذاتي رقم (٣)

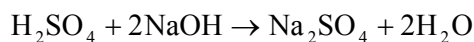
اجب على الأسئلة التالية

علل لما يلي :

- ١ - تزداد التوصيلية بعد نقطة التكافؤ في معايرة HCl بواسطة هيدروكسيد الصوديوم NaOH (في السحاحة).
- ٢ - لا يستخدم حمض HCl في تجارب التحليل الوزني الكهربائي .
- ٣ - يجب نزع كأس التحليل من جهاز التحليل الوزني بعد الانتهاء من التحليل قبل قفل الدائرة الكهربائية .
- ٤ - تصاعد الهيدروجين في تجارب التحليل الوزني غير مرغوب فيه .
- ٥ - لا يتم ترسيب إلكتروليتات المساند في الوسط الحمضي.
- ٦ - إضافة الإلكتروليت المساند في تجارب الطرق الفولتامترية .
- ٧ - التيار المتبقي خاصية غير مرغوب فيها في الطرق الفولتامترية .

إجابة الامتحان الذاتي رقم (١)

- ١ - تتابع التغيير في التوصيلية للمحلول أثناء إضافة المحلول المعايير من السحاحة ثم يرسم العلاقة بين التوصيلية والحجم المضاف ومنه يتم تحديد حجم المعايير المكافئ وإيجاد تركيز المجهول من الحسابات المألوفة للتحليل الحجمي .
- ٢ - العوامل هي :
 - فوق الجهد .
 - الاستقطاب التركيبي .
 - الجهد الأومي .
- ٣ - يتم ترسيب النحاس في وسط حمضي .
يتم ترسيب إلكارصين في وسط قاعدي .
- ٤ - الخاصية الكهربائية المقاسة هي تيار الانتشار .
- ٥ - البولاروجراف .
- ٦ - من الطرق الفولتامترية . لأن القطب المستخدم قطب صغير جداً وبالتالي فقد في المادة أثناء التحليل لا يؤثر على كمية المادة بينما نجد في التحليل الوزني الكهربائي مثلاً أن المادة كلها تترسب على سطح المهبط أثناء التحليل .
- ٧ - يكتب معادلة التفاعل أولاً :



من معادلة التفاعل نجد :

$$\frac{\text{no of mmoles of } \text{H}_2\text{SO}_4}{\text{no of mmoles of } \text{NaOH}} = \frac{2}{1}$$

$$\frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}} = \frac{2}{1}$$

$$\frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 100}{0.1 \times 20} = \frac{2}{1}$$

$$M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{2(0.1 \times 20)}{100} = 0.04M$$

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٢)

- ١ - نقل التوصيلية .
- ٢ - الإلكتروليتية.
- ٣ - H^+
- ٤ - NO_2^-
- ٥ - الإلكتروليتية.
- ٦ - النوعي .
- ٧ - الكمي .

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٣)

- ١ - لإختفاء أيونات H^+ من المحلول نتيجة تحولها إلى H_2O وزيادة تركيز OH^- و Na^+ .
- ٢ - لتجنب تصاعد Cl_2 والذي يؤدي إلى تلف المصعد .
- ٣ - تجنباً لتحول الخلية إلى جلفانية وبالتالي فقد كمية من الراسب (ذوبان) نتيجة الأكسدة.
- ٤ - وذلك لأن تصاعد غاز الهيدروجين يؤدي إلى تكوين راسب إسفنجي غير متماسك.
- ٥ - لأن H^+ و NO_3^- الموجود في الوسط الحمضي أسهل اختزالاً من إلخارصين.
- ٦ - لإلغاء الجذب الكهربائي في المحلول وإتاحة الفرصة للأيون المراد تحليله الوصول للمهبط تحت تأثير الانتشار فقط .
- ٧ - لأنه يؤدي إلى تقليل الحساسية.

المحتويات

الصفحة	الموضوع
	مقدمة
	الوحدة الأولى : تعيير قطبي الزجاج والتوصيلية
٢	تعيين الرقم الهيدروجيني لمحاليل مختلفة.
٦	تعيين قطب التوصيلية و قياس التوصيلية لمحاليل مختلفة.
٩	امتحان ذاتي.
١٠	إجابة الامتحان الذاتي.
	الوحدة الثانية : الطرق الجهدية
	تعيين تركيز هيدروكسيد الصوديوم
١٤	باستخدام جهاز الدوسمات أو السحاحة العادية
	تقدير تركيز كلوريد الأمونيوم
١٧	باستخدام جهاز المعايرة الأتوماتيكية (702 S Titrino)
	تعيين تركيز الكالسيوم والمغنسيوم والعسرة الكلية في المياه
١٨	بجهاز المعايرة الأتوماتيكية (702 Titrino)
	تقدير تركيز الحديدوز (Fe^{+2})
٢٠	باستخدام جهاز المعايرة الأتوماتيكية (702 SM Titrino)
	تقدير تركيز الكلوريد (Cl^-) في المياه
٢٤	باستخدام قطب الكلوريد الانتقائي بطريقة منحنى التدرج القياسي
	تقدير تركيز الكلوريد (Cl^-) في المياه
٢٧	باستخدام قطب الكلوريد الانتقائي بطريقة الإضافة القياسية
٢٩	تقدير النترات (NO_3^-) باستخدام قطب النترات الانتقائي

الصفحة	الموضوع
	تقدير الفلوريد (F^-) في مياه الشرب
٣١	باستخدام قطب الفلوريد الانتقائي
٣٤	امتحان ذاتي رقم (١)
٣٥	امتحان ذاتي رقم (٢)
٣٦	امتحان ذاتي رقم (٣)
٣٧	إجابة الامتحان الذاتي رقم (١)
٣٨	إجابة الامتحان الذاتي رقم (٢)
٣٩	إجابة الامتحان الذاتي رقم (٣)
	الوحدة الثالثة : الطرق الإلكتروليتية
	الفصل الأول معايرات التوصيلية
	تعيين مولارية حمض الهيدروكلوريك
٤٣	باستخدام هيدروكسيد الصوديوم بجهاز التوصيلية
٤٤	تحليل الأسبرين بالمعايرات التوصيلية
	الفصل الثاني التحليل الوزني الكهربائي
٤٨	تقدير تركيز النحاس بجهاز التحليل الوزني الكهربائي
	تقدير تركيز النحاس والخاصين في سبيكة النحاس
٥١	باستخدام التحليل الوزني الكهربائي
	الفصل الثالث الفولتاميتري Voltammetry
٥٦	تقدير الرصاص بجهاز البولاروجراف في بطريفة الإضافة القياسية

الصفحة	الموضوع
٥٧	تقدير تركيز فيتامين جـ (C) في عصير البرتقال بجهاز البولاروجراف
٥٨	امتحان ذاتي رقم (١)
٥٩	امتحان ذاتي رقم (٢)
٦٠	امتحان ذاتي رقم (٣)
٦١	إجابة الامتحان الذاتي رقم (١)
٦٢	إجابة الامتحان الذاتي رقم (٢)
٦٣	إجابة الامتحان الذاتي رقم (٣)

تقدر المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني الدعم

المالي المقدم من شركة بي آيه إي سيستمز (العمليات) المحدودة

GOTEVOT appreciates the financial support provided by BAE SYSTEMS

BAE SYSTEMS