**.طـرق الـتحـلــيل الحـجـمي.**

1. **تعـــــــاريف..**

**1.1 التحليل الحجمي:** هو طريقة في التحليل الكمي و التي تمكن من معرفة تركيز محلول أو مركب عن طريق القياس المضبوط و الدقيق لكمية المادة أو الحجم، عموما يستخدم في التحليل الحجمي محلولين متعاكسين كحمض مع أساس أو مؤكسد مع مرجع و هذا لتحقيق المعايرة المباشرة، كما تستعمل ثلاث محاليل لتحقيق المعايرة الغير المباشرة.

* **مثال:**  تحديد تركيز محلول أساسي لهيدروكسيد الصوديوم NaOH

من أجل تحديد تركيز NaOH نستعمل محلول حمضي قياسي مثل HCl ونضعه في السحاحة، يوضع حجم معلوم من المحلول القاعدي المراد معايرته في دورق مع قطرات من كاشف الفنول فتاليين ، نسكب االمحلول الحمضي من السحاحة إلى الدورق قطرة بقطرة. نغلق صنبور السحاحة بعد تغير لون الكاشف (ظهور نقطة التكافؤ). عند هذه النقطة أصبحت كمية الحمض تساوي كمية الأساس. نستعمل علاقة تكافؤ عدد المولات لتحديد تركيز الأساس .

المحلول القياسي HCl المستعمل في هذا المثال هو محلول محضر بطريقة دقيقة و هذا من أجل ضبط التركيز الحقيقي لـ NaOH بالمعايرة.

**2.1. نقطة التكافؤ:** هي النقطة التي تكون عندها كمية المحلول القياسي مكافئة لكمية المادة المجهولة وتقاس بعدد المكافئات الغرامية.

**عدد المكافئات الغرامية = الحجم × النظامية (العيارية)**

و بما أن المواد تتفاعل بنسبة أوزانها المكافئة إذَا عند نقطة التكافؤ يكون عدد المكافئات للمحلول القياسي = عدد المكافئات للمادة المراد معايرتها أي أنه عند نقطة التكافؤ يكون لدينا:

**NV = N’V’**

1. **طرق التحليل الحجمي..**

**1.2. التخفيف:** الهدف من هذه العملية هو تحضير محاليل أقل تركيز من المحاليل الأصلية المحضرة منها، لذلك فالمحاليل التجارية تكون ذات تراكيز عالية و من أجل تحضير محاليل أقل تركيز نضيف الماء المقطر وفقا للحسابات المتبعة. تستعمل العلاقة التالية في قانون التخفيف.

**N1V1 = N2V2**

N1 ,V1 : حجم و نظامية المحلول الأصلي ، N2 ,V2 : حجم و نظامية المحلول المخفف

**.تطبيق:** كيف يمكن تحضير محلول حمض كلور الماء HCl تركيزه C=0,25 mol/L وحجمه 300 cm3 إنطلاقا من محلول تجاري لـ HCl تركيزه Co=12 mol/L .

**2.2. المعايرة بالتعديل:** نطلق اسم المعايرة بالتعديل على كل تفاعل يتم بين محلول حمضي و آخر أساسي، تعطى المعادلة العامة للتفاعل بالشكل التالي: **AH + BOH ==> AB + H2O**

**.مثال:**  HCl ==> NaCl + H2O NaOH +

من بين طرق المعايرة بالتعديل هنالك الطريقة اللونية، بحيث تحدد نقطة التكافؤ بتغير لون المحلول المراد معايرته. كما يمكن متابعة عملية المعايرة باستعمال كاشف ملون مناسب و الذي يدل على نهاية المعايرة، فقبل المعايرة تضاف قطرات من الكاشف إلى المحلول الموجود بالكأس فيأخذ هذا المحلول لونا خاصا حسب طبيعة المزيج (الكاشف/المحلول) ، لما نسكب المحلول القياسي قطرة بقطرة من السحاحة إلى الدورق مع التحريك نلاحظ بعد مدة تغير لون المزيج في الدورق و الذي يدل على نهاية المعايرة (الوصول إلى نقطة التكافؤ)، نسجل الحجم المسكوب ونستعمل العلاقة الحسابية لتحديد التركيز المجهول للمحلول.

**.تطبيق:** من أجل معرفة تركيز عينة من حمض كلور الماء HCl قمنا بأخذ 10 cm3 منها و وضعناها في ورق مع بعض قطرات من كاشف الفنول فتاليين ثم ملأنا السحاحة بمحلول قياسي من KOH نظاميته  0,5. عند نقطة التكافؤ تحول لون الدورق من شفاف إلى وردي فاتح وكان حجم الأساس المسكوب هو 20 cm3 .

* أكتب معادلة التفاعل الكيميائي الحاصل - ما هو اسم الملح الناتج - حدد نظامية عينة الحمض
* بعض الكواشف الكيميائية المستعملة: - لون المحلول حسب طبيعة وجود الكاشف في الوسط:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **عند التكافؤ** | **الأساسي** | **الحمضي** |  |
| **وردي فاتح** | **أحمر بنفسجي** | **شفاف** | **PP** |
| **وردي مصفر** | **أصفر** | **أحمر برتقالي** | **Hln** |
| **أخضر** | **أحمر** | **أصفر** | **BB** |
| **وردي** | **أصفر فاتح** | **أحمر** | **RM** |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **الحمض** | **الأساس** | **الكاشف** |
| **قوي** | **قوي** | **PP أو Hln** |
| **قوي** | **ضعيف** | **RM** |
| **ضعيف** | **قوي** | **PP** |

**PP:** فنول فتاليين Phénol phtaléine - **Hln:** الهيليانتين Hélianthine

**BB :** ازرق البروموتيمول Bleu de bromothimole - **RM:** أحمر المثيل Rouge de méthyle

**3.2. المعايرة بالأكسدة و الإرجاع**

نستعمل في هذه الطريقة مؤكسد مع مرجعو كمثال على ذلك نأخذ معايرة شوارد الحديد الثنائي Fe+2 بشوارد برمنغنات البوتاسيوم MnO4-

نضع في دورق حجم V1 = 100 cm3 من محلول كبريتات الحديد الثنائي FeSO4 تركيزه C1 مجهول ثم نسكب تدريجيا من السحاحة محلول برمنغنات البوتاسيوم KMnO4 بنفسجي اللون تركيزه C2=0,5 mol/L مع 3 cm3 من حمض الكبريت H2SO4 .

عند نقطة التكافؤ تتأكسد جميع شوارد الحديد الثنائي Fe+2 متحولة إلى شوارد الحديد الثلاثي Fe+3 و عندها يتغير اللون و يصبح ورديا مستقرا من أجل الحجم V1 = 50 cm3 لمحلول برمنغنات البوتاسيوم المؤكسد

MnO4-  + 8H3O+ + 5e ==> Mn+2 + 12 H2O

 Fe+2  ==> Fe+3  + 1e

------------------------------------------------------------------------------------

**MnO4-  + 5Fe+ + 8H3O+2  ==> Mn+2 + 5Fe+3 + 12 H2O**

 t=0 no n1 0 0

 t max  no - x max n1 - 5x max x max 5x max

 no - x max = 0 et n1 - 5x max = 0 ==> n1 - 5 no = 0 ==> **C1V1 = 5 C0V0** ………(1)

العلاقة (**1**) تستعمل في الحساب المباشر لتركيز محلول كبريتات الحديد الثنائي FeSO4

* **C1 = 5 C0V0 / V1**

**.تطبيق:**

**-** أكتب معادلة تفاعل الأكسدة الارجاعية الحاصل في وسط حمضي و علاقة التكافؤ بالنسبة للأفراد الكيميائية التالية

1. شاردة البرمنغنات MnO4- مع ثاني أكسيد الكبريت SO2

2. شاردة اليودات IO3- مع شاردة اليود I-

3. شاردة الكرومات Cr2O7-2 مع شاردة الحديد الثنائي Fe+2

تعطى الثنائية )مؤ/مر( (ox/red):

(MnO4- / Mn+2 ) ; (IO3- / I2) ; (I2 / I-) ; (SO4-2 / SO2 ) ; (Cr2O7-2 / Cr+3 ) ; (Fe+3 / Fe+2 )

**4.2. المعايرة عن طريق تشكيل معقد**

تعتمد هذه الطريقة على تفاعلات تنتج عنها مركبات ذات تركيب خاص تسمى المعقدات Les complexes ، بحيث أن المعقد ينتج عن اتحاد عنصر كيميائي معدني يحتوي على حجرات فارغة (أيون) مثل Fe+2,Pb+2,Me+2 و يسمى أيون مركزي مع ملح يحمل أزواج الكترونية حرة و يسمى بالسند . لبعض الجزيئات العضوية صفة تجعلها تكون معقدات ثابتة مع الأيونات المعدنية حيث تشكل معها روابط أيونية و أخرى نصف مستقطبة.

و من بين المركبات الأكثر استعمالا في معايرة الأيونات المعدنية نجد الـ **EDTA** [**E**thyle **D**iamine **T**étra **A**cétique]

و هو ملح من حمض إثيلين ثنائي أمين رباعي خلات.

الصيغة المفصلة للـ EDTA



تعود قدرة التعقيد في هذا المركب إلى وجود أزواج الكترونية حرة على ذرات الأزوت N و التي تملأ الحجرات الالكترونية على الأيون المركزي على الشكل التالي.



عموما تكون المعقدات الناتجة عديمة اللون لذلك تستعمل كواشف خاصة لبعض المعقدات تبين نهاية المعايرة ، تشكل هذه الكواشف معقدات مع الكاتيونات المعدنية و لكنها أقل ثباتا من تلك التي تتشكل مع الـ EDTA.

تستعمل المعايرة عن طريق تشكيل معقد في تحديد قساوة الماء حيث تعاير شوارد الـ Mg+2 و Ca+2 بمحلول الـ EDTA.