

الفصل الثالث عشر : المعايرات الجهدية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الثالث عشر
المعايرات الجهدية

الفصل الثالث عشر : المعايرات الجهدية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الثالث عشر**المعايرات الجهدية**

تعتمد المعايرات الجهدية على تتبع تغير جهد القطب الكشاف (Indicator Electrode) المغمور في محلول الإلكتروليت المطلوب تقدير أيوناته مع حجم المادة المستخدمة في المعايرة. وحيث أن الجهد يتغير مع تركيز أيونات الإلكتروليت كما درس سابقاً، أو إذا كانت هذه الأيونات تتفاعل مع المادة المستخدمة في المعايرة، وعلى هذا فإن تركيز أيونات الإلكتروليت يكون دالة في حجم المادة المستخدمة في المعايرة وبالتالي فإن جهد القطب المستخدم يكون دالة في حجم المادة المضافة أو المستخدمة في المعايرة. وإذا تم رسم العلاقة بين تغير جهد الخلية (e.m.f) مع حجم المادة المستخدمة في المعايرة أمكن تعيين نقطة النهاية للتفاعل كما هو موضح في الحالات التالية :

أ) تفاعلات التعادل (Neutralization Reaction)

في حالة معايرة حمض HA مع قاعدة تتكون الخلية المستخدمة مما يلي :

(١) قطب قياسي (reference electrode) مثل الكالوميل.

الفصل الثالث عشر : المعايرات الجهدية

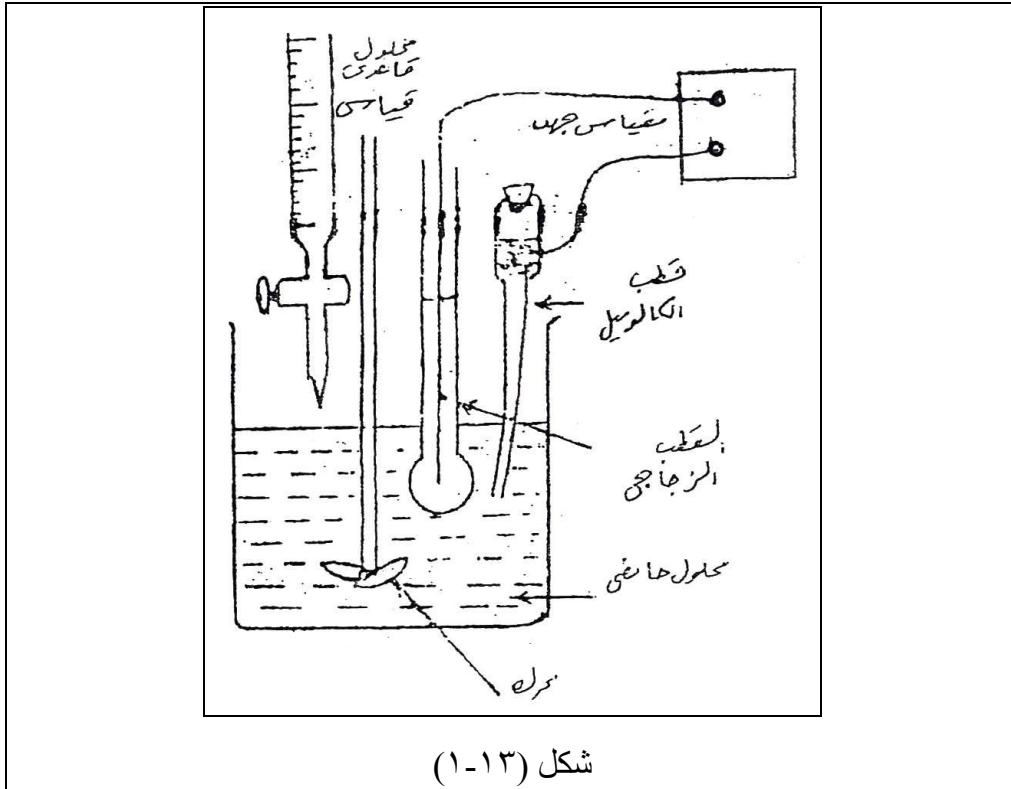
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٢) قطب كشف (indicator electrode) يكون حساساً لأيونات الهيدروجين وعادة يستخدم القطب الزجاجي (شكل ١٣-١).

Glass Electrode | KCl | Calomel Electrode

(1)

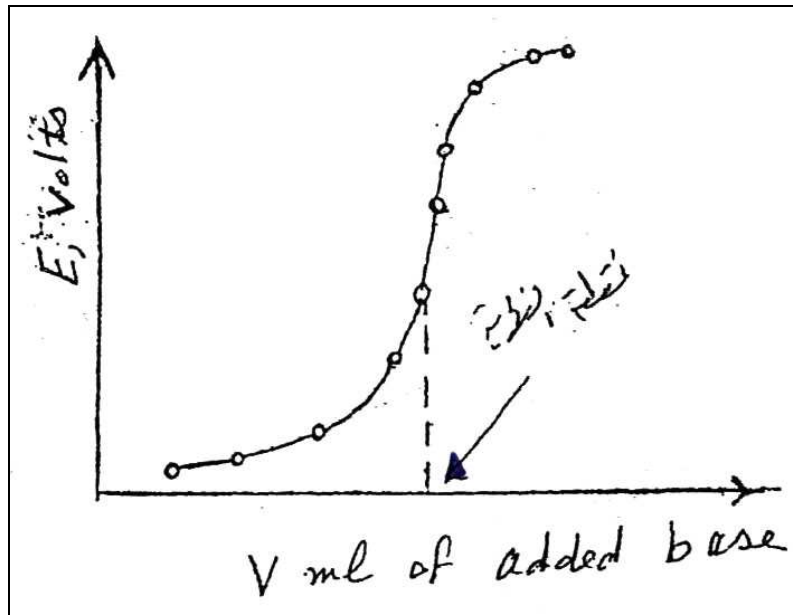
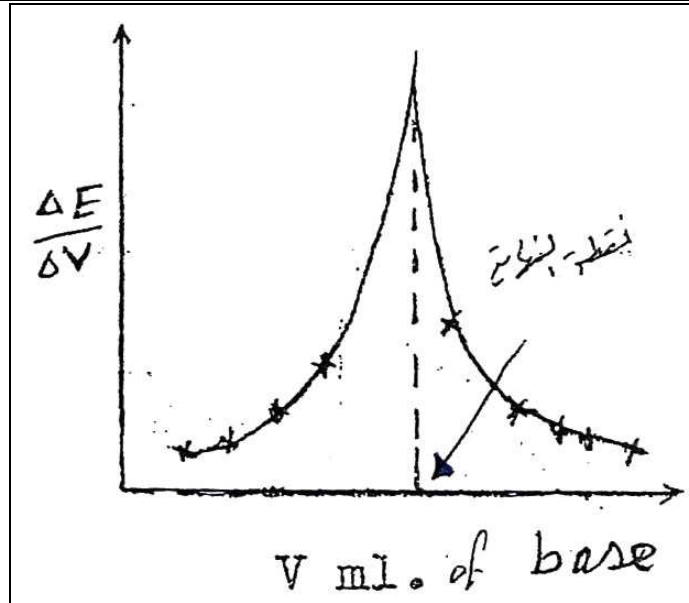
(2)



وعند بداية المعايرة نجد أن (e.m.f) للخلية تتأثر قليلاً بإضافة القاعدة المستخدمة في المعايرة ولكن عند نقطة النهاية نجد تغيراً حاداً (Sharp Rise) في جهد الخلية مع إضافات القاعدة، وبعد هذه النقطة نجد أن تغير جهد الخلية يكون تقريباً ثابتاً كما هو موضح في الشكل (١٣-٢).

الفصل الثالث عشر: المعايرات الجهدية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



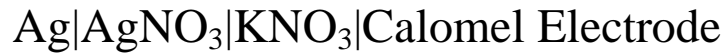
شكل (٢-١٣)

الفصل الثالث عشر : المعايرات الجهدية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

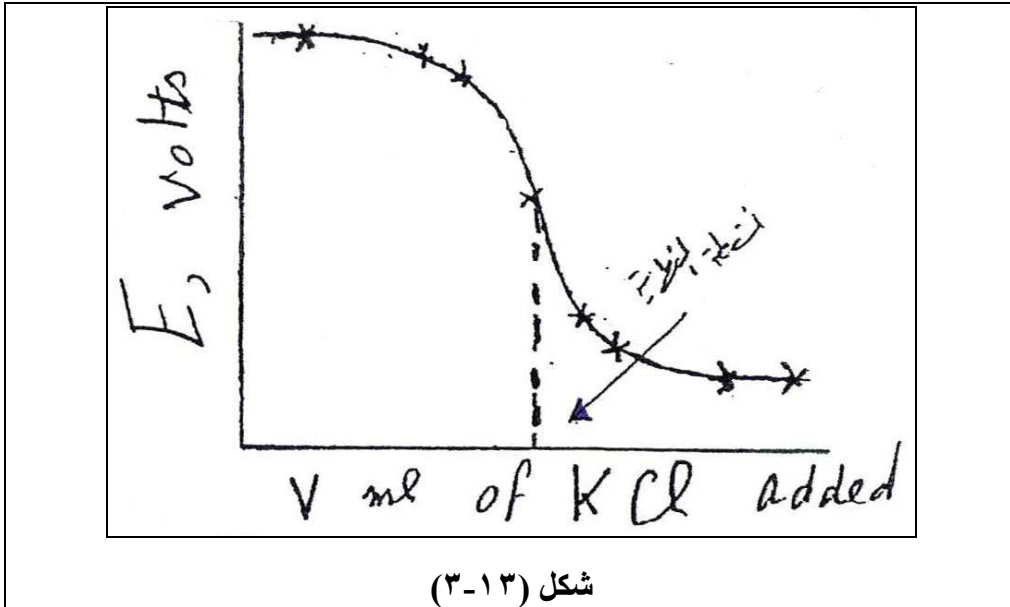
(ب) معايرات الترسيب (Precipitation Reaction)

من أمثلة معايرات الترسيب معايرة نترات الفضة (AgNO_3) مع كلوريد البوتاسيوم (KCl)، ويستخدم في هذه المعايرة قطب الفضة كقطب كاشف. وتتكون الخلية كالتالي :



قنطرة ملحية

وبإضافة KCl من السحاحة على AgNO_3 ند أن قيمة (e.m.f) للخلية تنقص، ونجد أن قطب الفضة يصبح أكثر سالبية بإضافة مزيد من محلول KCl لأن أيونات الفضة (Ag^+) تطرد من المحلول بالترسيب ويكون تغير جهد الخلية مع حجم KCl المضاف كما هو موضح بالشكل (٣-١٣).



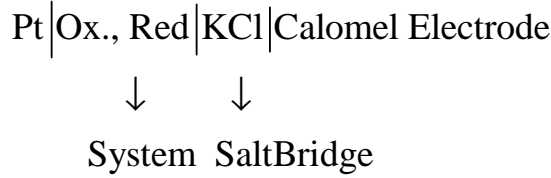
الفصل الثالث عشر : المعايرات الجهدية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ج) تفاعلات الأكسدة والإختزال (Redox Reaction)

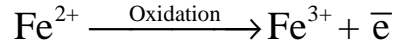
يستخدم قطب البلاتين في هذه الحالة كقطب كشاف (indicator electrode) لحمل الإلكترونات الداخلة في تفاعل الأكسدة والإختزال.

وتكون الخلية على الصورة التالية :



مثال توضيحي

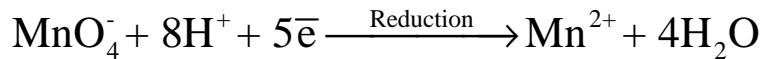
تقدير تركيز أيونات الحديدوز (Fe^{2+}) باستخدام محلول برمنجنات البوتاسيوم القياسي.



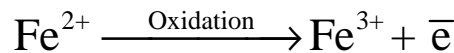
$$E = E^{\circ} + 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

وتزداد النسبة $\left(\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right)$ بإضافة محلول البرمنجنات، فعندما تصل

(MnO_4^-) تتحول الى (Mn^{2+}) وفقاً لتفاعل الإختزال التالي :



ويتحول (Fe^{2+}) إلى (Fe^{3+}) :



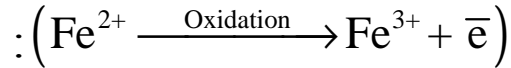
الفصل الثالث عشر : المعايير الجهدية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

في هذه الحالة نجد أن جهد قطب البلاتين يعتمد على النسبة بين

$$\left(\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right)$$

وهذا مستنتج من قانون نيرنست المطبق على التفاعل

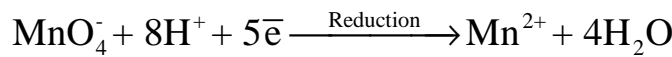


$$E = E^{\circ} + 0.0591 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

حيث يلاحظ أن الجهد يزداد بزيادة تركيز أيونات الحديد (Fe³⁺).

وعند استهلاك جميع (Fe²⁺) بتحويلها إلى أيونات حديد (Fe³⁺) فإن المنحنى يرتفع لأن جهد قطب (Pt) يعتمد حينئذ على النسبة

$$\left(\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \right) \text{ كما يتضح من معادلة نيرنست :}$$



$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

$$\Rightarrow E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

حيث أن البرمنجنات بعد استهلاك الحديد لن تختزل إلى أيون المنجنيز لذلك يزداد تركيزها في المحلول باستمرار بالإضافة مما

الفصل الثالث عشر : المعايرات الجهدية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

يعني زيادة جهد القطب وفقاً للعلاقة

$$\left(E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

حيث أن تركيز أيون المنجنيز

$[\text{Mn}^{2+}]$ ثابت لا يتغير، بينما تركيز $[\text{MnO}_4^-]$ يزداد بعد كل

إضافة لأنه لا يتحول إلى منجنيز.