

الكيمياء التحليلية

التحليل الكمي - الحجمي

CHEM 131

مفردات المقرر:

الفصل الأول : طرق التعبير عن تراكيز المحاليل

- التركيز المولاري
- التركيز النورمالي
- النسبة المئوية
- الجزء بالمليون

الفصل الثاني : الدالة الحامضية (PH)

- للحوامض و القواعد القوية
- للحوامض و القواعد الضعيفة
- للمحاليل المنظمة
- للأملاح (مجموعة 1 , 2 , 3 , 4)

الفصل الثالث : اساسيات التحليل الحجمي وتسحيحات التعادل

- المحلول القياسي , نقطة انتهاء التفاعل ، نقطة التكافؤ (.....)
- نظريات تفسير عمل الدلائل (الأيونية و الكروموفورية)
- منحنيات التسحيح (حامض قوي + قاعده قوية , حامض ضعيف +)
- التسحيح التفاضلي

الفصل الرابع : التسحيح الترسيبي

- طريقة مور
- طريقه فولهارد
- منحنيات التسحيح الترسيبي

الفصل الخامس : تسحيحات تفاعلات التاكسد - الاختزال

التحليل الكميّ - الحجمي

مقدمة :

تعريف الكيمياء التحليلية Analytical Chemistry : هي إحدى فروع علم الكيمياء تهدف إلى تشخيص هوية و تركيب المواد و طرق فصلها و تعيين نسب مكوناتها والذي يتم في ثلاث طرق.

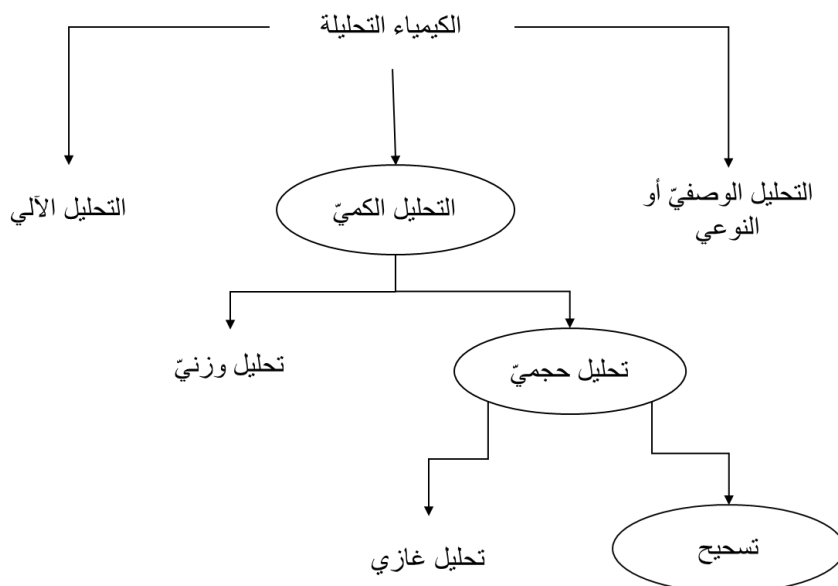
(1) التحليل الوصفي او النوعي Qualitative analysis: و يتم عن طريق الكشف عن هوية المواد أو المركبات أو العناصر الداخلة في تركيب مادة معينة.

(2) التحليل الكميّ Quantitative analysis: و يتم عن طريقة تقدير كميات المكونات او العناصر الداخلة في تركيب مادة معينة و يقسم إلى قسمين:

أ – التحليل الوزني Gravimetric analysis : و يتم فيه تقدير المادة عن طريق ترسيبها بصورة عنصر منفرد أو مشتق معروف التركيب.

ب _ التحليل الحجمي Volumetric analysis: و يقسم إلى قسمين هما, التسحيح Titration و التحليل الغازي Gas analysis. وهذا ما سنتطرق له في هذا الفصل.

3- التحليل الآلي Instrumental analysis : و يتم فيه تقدير المادة عن طريق قياس إحدى أو بعض خواصها الفيزيائية أو الكيميائية مثل الكثافة و اللون و معامل الانكسار.



قبل البدء بالتحليل الحجمي نحن بحاجة لمعرفة موضوعين مهمين وهما طرق التعبير عن تراكيز المحاليل وحسابات الدالة الحامضية. وهذا ما سنتطرق له في الفصلين الأول والثاني .

الفصل الأول

طرق التعبير عن تراكيز المحاليل Methods of Expression of Solutions

المحلول (Solution): هو خليط متجانس من مادتين أو أكثر لا يحدث بينهما تفاعل كيميائي يُطلق على أحدهما بالمذيب Solvent و على الأخرى بالمذاب Solute. أما تركيز المحلول فهو الكمية النسبية للمذاب الموجود في المحلول أو في المذيب و هنالك عدة طرق يعبر فيها عن تراكيز المحاليل و هي الطرق الكيميائية (التي تتطلب معرفة الوزن الذري أو الوزن الجزيئي إضافة الى حجم المادة أو وزنها) و الطرق فيزيائية والتي تتطلب فقط معرفة الحجم والوزن.

أهم طرق التعبير عن تراكيز المحاليل:

1- التركيز المولاري (المولارية) Molarity (M):

و يمثل عدد مولات المادة المذابة في لتر من المحلول و يُعبر عنها بوحدة مول/لتر أو ملمول/مللتر.

$$\text{المولارية} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{حجم محلول بالالتار}}$$

$$M = \frac{\text{Moles of Solute}}{\text{Volume of Solution (L)}}$$

وبما ان المول هو كتلة المادة، التي تحتوي على عدد أفوكادرو ($10^{23} * 6.0221$)، من الذرات أو الإلكترونات أو الجزيئات، لذا فإن عدد مولات المادة الصلبة يمثل كتلة المادة بالغرام مقسوما على الكتلة المولية وغالبا ما يعبر عنه ب (الوزن بالغم/الوزن الجزيئي).

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{الكتلة بالغم}}{\text{الكتلة المولية}} = \frac{\text{الوزن بالغم}}{\text{الوزن الجزيئي}}$$

$$\text{المولارية} = \frac{\text{الوزن بالغم}}{\text{الوزن الجزيئي}} / \text{حجم المحلول بالالتار}$$

$$\text{المولارية} = \frac{\text{الوزن بالغم}}{\text{الوزن الجزيئي}} \times \frac{1000}{\text{حجم المحلول بالمللتر}}$$

$$\text{حيث } Vml \text{ تمثل حجم المحلول بالمللترات} \quad \text{Molarity} = \frac{\text{weight}}{\text{Molecular weight}} \times \frac{1000}{V ml}$$

أو بشكل مختصر

$$\text{حيث } Wt \text{ الوزن بالغم، } Mwt = \text{الوزن الجزيئي للمذاب، } M = \text{المولارية} \quad M = \frac{Wt}{M wt} \times \frac{1000}{V ml}$$

ويمكن حساب وزن المادة الصلبة اللازم لتحضير تركيز مولاري معين منها حسب العلاقة التالية:

$$Wt (g) = \frac{M \times Mwt \times Vml}{1000} \quad \text{أو} \quad \text{الوزن بالغم} = \frac{\text{المولارية} \times \text{الوزن الجزيئي} \times \text{الحجم بالمللتر}}{1000}$$

أمثلة حول التركيز المولاري

مثال 1: احسب التركيز المولاري لـ 4 غم من NaOH مذاب في 500 مللتر من المحلول إذا علمت ان الوزن الجزيئي لهيدروكسيد الصوديوم 40 غم/مول.

الحل:

$$\text{المولارية} = \frac{\text{الوزن (غم)}}{\text{الوزن الجزيئي}} \times \frac{1000}{\text{حجم المحلول بالمللتر}}$$

$$M = \frac{Wt}{M wt} \times \frac{1000}{V ml}$$

$$M = \frac{4}{40} \times \frac{1000}{500}$$

$$M = 0.2 \text{ mol/L}$$

مثال 2: ما مقدار كلوريد الصوديوم NaCl اللازم لتحضير (0.5 M) في محلول حجمه (1.5 L). إذا علمت ان الوزن الذري للكلور 35.5 وللصوديوم 23.

الحل: بما ان الحجم المعطى هو بوحدات اللتر، إذا نستخدم القانون التالي:

$$\text{المولارية} = \frac{\text{الوزن (غم)}}{\text{الوزن الجزيئي}} / \text{حجم المحلول بالأنتار}$$

الوزن = المولارية x الوزن الجزيئي x حجم المحلول بالأنتار
وبما أن الوزن الجزيئي ل NaCl = مجموع الأوزان الذرية = 35.5 + 23 = 58.5 غم / مول

$$\text{إذا الوزن (غم)} = 1.5 \times 58.5 \times 0.5 = 43.87$$

مثال 3: ما عدد غرامات نترات الفضة AgNO₃ اللازمة لتحضر 500 مل من محلول تركيزه 0.125 مولاري إذا علمت أن الوزن الذري لل O = 16, N = 14, Ag = 108

الحل: بما ان الحجم بالمللتر ومطلوب الوزن ، إذا نستخدم القانون التالي:

$$\text{الوزن بالغم} = \frac{\text{المولارية} \times \text{الوزن الجزيئي} \times \text{الحجم بالمللتر}}{1000}$$

نحسب الوزن الجزيئي لنترات الفضة = مجموع الأوزان الذرية

$$170 = 108 + 14 + 3 \times 16$$

$$\text{الوزن} = \frac{500 \times 170 \times 0.125}{1000} = 10.6 \text{ غم}$$

حساب التركيز المولاري لمزيج من المحاليل:

لحساب مولارية محلول ناتج من مزج عدة محاليل مختلفة التركيز لنفس المادة (عدم حدوث اي تفاعل) يجب ان نحسب اولاً عدد مولات (او عدد مملولات) لكل محلول منفرداً ثم يتم جمع عدد المولات (او المملولات) للحصول على مولات المزيج . بعد ذلك يتم تقسيم عدد مولات المزيج على الحجم الكلي للخليط. نحسب عدد المولات عند اخذ الحجم بالألترار وعدد المولات عند أخذ الحجم بالملتر. وذلك حسب العلاقتين التاليتين:

$$\text{مولارية المزيج} = \frac{\text{عدد مولات المحلول الأول} + \text{عدد مولات المحلول الثاني}}{\text{حجم المزيج بالألترار}}$$

أو

$$\text{مولارية المزيج} = \frac{\text{عدد مملولات المحلول الأول} + \text{عدد مملولات المحلول الثاني}}{\text{حجم المزيج بالملتر}}$$

$$\text{عدد المولات} = \text{التركيز المولاري} \times \text{الحجم باللتر}$$

$$\text{عدد المملولات} = \text{التركيز المولاري} \times \text{الحجم بالملتر}$$

ملاحظة: تنطبق هذه الحسابات على التركيز النورمالي ايضاً ولكن بدلا من المولات والمملولات نعوض بعدد المكافئات والملمكافئات

$$\text{أي ان نورمالية المزيج} = \frac{\text{عدد ملمكافئات المحلول الأول} + \text{عدد ملمكافئات المحلول الثاني}}{\text{حجم المزيج بالملتر}}$$

$$\text{وأن عدد عدد الملمكافئات} = \text{التركيز النورمالي} \times \text{الحجم بالملتر}$$

مثال: تم مزج 50 مل من M 0.15 حامض الهيدروكلوريك مع 120 مل من M 0.05 حامض الهيدروكلوريك. أحسب مولارية المزيج.

الحل :

$$\text{مولارية المزيج} = \frac{\text{عدد مملولات المحلول الأول} + \text{عدد مملولات المحلول الثاني}}{\text{حجم المزيج بالملتر}}$$

$$\text{عدد مملولات المحلول} = \text{المولارية} \times \text{الحجم بالملتر}$$

$$\text{مولارية المزيج} = \frac{120 \times 0.05 + 50 \times 0.15}{120 + 50}$$

$$= 0.079 \text{ مول / لتر .}$$

حساب التركيز المولاري للمواد السائلة باستخدام النسبة المئوية والكثافة:

عادةً ما تحتوي أوعية المواد الكيميائية السائلة على معلومات مثل النسبة المئوية (%) والكثافة (أو الوزن النوعي) والوزن الجزيئي (M.w). من خلال هذه المعلومات يمكننا أن نحسب التركيز المولاري بشكل مباشر باستخدام العلاقة التالية:

$$\frac{\text{النسبة المئوية} \times \text{الكثافة} \times 10}{\text{الوزن الجزيئي}} = \text{المولارية}$$

$$M = \frac{(\%) \times d \times 10}{M.w}$$

مثال:

احسب مولارية محلول حامض الهيدروكلوريك HCl إذا كانت كثافة المحلول 1.2 غرام / ملتر والنسبة المئوية للحامض في المحلول هي 37% (الوزن الجزيئي للحامض = 36.5)

الحل:

$$M = \frac{(\%) \times d \times 10}{M.o.w}$$

$$M = (37 \times 1.2 \times 10) / 36.5 = 12.16 \text{ mol / L}$$

2- التركيز النورمالي (النورمالية أو العيارية) Normality (N)

و تمثل عدد الأوزان المكافئة (Equivalent Weights) للمذاب في لتر واحد من المحلول، و وحداتها عدد المكافئات/ لتر (eq/L) أو عدد الملمكافئات/ملتر صغيرة (meq/ml) ويعبر عنها بالعيارية. لحساب النورمالية أو العيارية للمواد الصلبة نستخدم العلاقة التالية:

$$\frac{\text{عدد مكافئات المذاب}}{\text{حجم المحلول بالآلتر}} = \text{النورمالية}$$

و بما أن

$$\text{عدد المكافئات} = \frac{\text{الوزن (غم)}}{\text{الوزن المكافئ}}$$

ولكن الشائع استخدام الحجم بوحدة المليلتر لذا يكون القانون كالتالي:

$$\text{النورمالية} = \frac{\text{الوزن}}{\text{الوزن المكافئ}} \times \frac{1000}{\text{حجم المحلول بالمليلتر}}$$

$$N = \frac{Wt}{Eq.w} \times \frac{1000}{Vml} \text{ حيث } N = \text{النورمالية} ، Eq.w = \text{الوزن المكافئ}$$

كيفية حساب الوزن المكافئ (Eq.w) :

الوزن المكافئ لأي مادة = الوزن (غم) / عدد الوحدات الفعالة

الوحدات الفعالة : للحوامض = عدد H^+ القابلة للتأين ، للقواعد = عدد OH^- القابلة للتأين

للعوامل المؤكسدة والمختزلة = عدد الالكترونات المكتسبة أو المفقودة ، للأملاح = عدد الشحنات الكلية للأيونات الموجبة

مثلا الوزن المكافئ لحمض H_2SO_4 = $\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$

الوزن المكافئ للقاعدة $Al(OH)_3$ = $\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{3}$

والوزن المكافئ ل $NaCl$ = $\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1}$

الوزن المكافئ للعنصر = $\frac{\text{وزنه الذري}}{\text{عدد التأكسد}}$

أمثلة حول حسابات النورمالية:

مثال 1: ما مقدار فتالات البوتاسيوم الحامضية ($KHC_8H_4O_4$) اللازمة لتحضير محلول ذو نورمالية مقدارها 0.05 N في دروق حجمي ذو سعة 250 مللتر.

الحل: نجد الوزن الجزيئي (g/mole) لملح فتالات البوتاسيوم $KHC_8H_4O_4$ ويساوي مجموع الأوزان الذرية

$$Mwt = 39 + 1 \times 5 + 12 \times 8 + 16 \times 4 = 240$$

ثم نطبق قانون حساب الوزن من النورمالية

$$W = \frac{M \times eq.w \times Vml}{1000}$$

$$W = \frac{0.05 \times 240 \times 250}{1000}$$

$$3 \text{ g} = \text{وزن الفتالات}$$

مثال 2: ما عيارية (نورمالية) محلول حجمه 500 مللتر يحتوي على 20 غم من هيدروكسيد الصوديوم NaOH ؟

الحل: الوزن الجزيئي ل NaOH = مجموع الأوزان الذرية = 23 + 16 + 1 = 40

$$\text{الوزن المكافئ} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1} = 40 \text{ (لان عدد OH القاعدية = 1)}$$

$$N = \frac{W}{eq.w} \times \frac{1000}{Vml}$$

$$N = \frac{20}{40} \times \frac{1000}{500}$$

$$= 1 N$$

مثال 3: مانورمالية حامض الهيدروكلوريك الذي يحتوي اللتر الواحد من محلوله على 37.4 غم من غاز HCl (Mw = 36.5)

الحل:

$$\text{من تعريف النورمالية} = \frac{\text{وزن المادة المذابة في لتر}}{\text{الوزن المكافئ}}$$

وبما ان الوزن المكافئ لحمض الهيدروكلوريك = الوزن الجزيئي/1 = 36.5

$$\text{النورمالية} = \frac{37.4}{36.5} = 1.02 \text{ غرام مكافئ / لتر}$$

مثال 4: أحسب عدد غرامات كربونات الصوديوم اللازمة لتحضير محلول تركيزه 0.1 نورمالي في 250 مللتر.

الحل:

$$\text{الوزن المكافئ لـ } \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$$

$$\text{M.w Na}_2\text{CO}_3 = 23 \times 2 + 12 + 3 \times 16 = 106$$

$$\text{Eq.w} = \frac{106}{2} = 53$$

$$W = \frac{M \times \text{Eq.w} \times V_{ml}}{1000}$$

$$W = \frac{0.1 \times 53 \times 250}{1000} = 1.325 \text{ g}$$

حساب التركيز النورمالي (العياري) للمواد السائلة

$$\text{النورمالية} = \frac{\text{النسبة المئوية} \times \text{الكثافة} \times 10}{\text{الوزن المكافئ}}$$

$$N = \frac{(\%) \times d \times 10}{\text{Eq.w}}$$

مثال: أحسب عيارية محلول حامض الكبريتيك تركيزه بالنسبة المئوية 20% وكثافته 1.14 غم/مل إذا علمت أن الوزن الجزيئي للحامض 98.

$$\text{الحل: نجد الوزن المكافئ لحامض } \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{98}{2} = 49$$

$$N = \frac{(\%) \times d \times 10}{\text{Eq.w}} = \frac{20 \times 1.14 \times 10}{49} = 4.65 \text{ N}$$

4- النسبة المئوية Percentage

يمكن التعبير عن النسبة المئوية بثلاث حالات

أ- النسبة المئوية الوزنية % w/w: وهي كمية المذاب الموجودة في 100 وحدة وزنية من المحلول, و تكون خالية من الوحدات.

$$100 \times \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن المحلول}} = \text{النسبة المئوية الوزنية للمذاب}$$

$$w/w \% = \frac{\text{Weight of Solute}}{\text{Weight of Solution}} \times 100$$

و لا يشترط أن تكون وحدات الوزن بالغرام بل بأي وحدة وزنية شرط ان تكون موحدة.

ب- النسبة المئوية الحجمية % v/v: و تمثل حجم المذاب الموجود في 100 وحدة حجمية من المحلول و هي أيضاً خالية من الوحدات.

$$100 \times \frac{\text{حجم المذاب}}{\text{حجم المحلول}} = \text{النسبة المئوية الحجمية}$$

$$v/v \% = \frac{\text{Volume of Solute}}{\text{Volume of Solution}} \times 100$$

ج- النسبة المئوية الوزنية-الحجمية % (w/v): تُعرف بأنها كمية المذاب بالغرامات الموجودة في 100 ملتر من المحلول و لها وحدات غم/ ملتر (g/ml). كما يمكن التعبير عنها بوحدات وزنية وحجمية اكبر.

$$100 \times \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{حجم المحلول}} = \text{النسبة المئوية الوزنية الحجمية}$$

$$w/v \% = \frac{\text{Weight of Solute (g)}}{\text{Volume of Solution (ml)}} \times 100$$

أمثله حول حساب النسبة المئوية:

مثال 1: حضر محلول 15% V/V من حامض الكبريتيك H₂SO₄

الحل: نأخذ 15 ملتر من الحامض و نكمل الحجم إلى 100 ملتر. (هذا السؤال يعبر عن نسبة (الحجم/الحجم)%)

مثال 2: حضر 20% V/V من حامض الكبريتيك في قنينة حجمية سعة 500 ملتر. (هذا السؤال يعبر عن النسبة الحجمية/ الحجمية% أيضاً).

الحل: نحسب أولاً مقدار حجم الحامض المذاب (V solute) من مقدار النسبة المئوية الحجمية

$$\frac{\text{النسبة المئوية الحجمية}}{100} \times \text{حجم المذاب} = \text{حجم المحلول}$$

$$20 \times \frac{\text{حجم المذاب}}{500} = 100$$

$$\text{حجم المذاب} = 100$$

نأخذ 100 ملتر من الحامض و قبلها نأخذ قنينة حجمية ذات سعة 500 ملتر و نضيف لها حوالي 250 ملتر من الماء المقطر ثم نضيف ال 100 ملتر حامض و بعدها نكمل الحجم إلى 500 ملتر. (ملاحظة: لا يجوز إضافة الماء الى الحامض المركز مباشرة)

مثال 3: أحسب النسبة المئوية الوزنية لمحلول حُضر من أذابة 5 غم من نترات الفضة في 100 ملتر من الماء مفترضاً أن كثافة الماء 1 غم/سم³

الحل: نجد أولاً وزن المذيب (الماء) من قانون الكثافة (الكثافة = الوزن/ الحجم)

$$\text{وزن الماء} = \text{الحجم} \times \text{الكثافة}$$

$$100 = 1 \times 100 =$$

ثم نجد وزن المحلول = وزن المذاب + وزن المذيب.

$$105 = 200 + 5 =$$

ثم نطبق قانون النسبة المئوية الوزنية

$$100 \times \frac{\text{النسبة المئوية الوزنية للمذاب}}{\text{وزن المحلول}} = \text{وزن المذاب}$$

$$100 \times \frac{5}{105} = \text{النسبة المئوية الوزنية للمذاب} = 4.76\%$$

مثال 4: إذا كانت نسبة الوزن / الحجم لمحلول الكلوكوز يساوي 5 % فما عدد غرامات الكلوكوز المذابة في اللتر.

الحل:

$$\text{عدد الغرامات} = \text{النسبة المئوية} \times \text{الحجم} = 50 = 1000 \times \frac{5}{100}$$

5- الجزء بالمليون (ppm) Part per Million

و هو تعبير يمثل عدد غرامات المذاب الموجودة في مليون غرام من المحلول (أو مليون ملتر من المحلول) و يستخدم للتعبير عن التراكيز القليلة جداً.

$$\text{الجزء بالمليون} = \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن المحلول}} \times 10^6$$

$$\text{ppm} = \frac{\text{gram of Solute}}{\text{gram of Solution}} \times 10^6 = \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$$

$$\text{الجزء بالمليون} = \frac{\text{وزن المذاب بالغرام}}{\text{حجم المحلول بالملتر}} \times 10^6$$

$$\text{ppm} = \frac{\text{gram of Solute}}{\text{ml of Solution}} \times 10^6 = \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

و يمكن التعبير عنه بوحدهات أصغر و هي مايكروغرام /غم , مايكروغرام / ملتر و هي كما يلي:

$$\text{Or } \text{ppm} = \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}} \quad \text{or} \quad \frac{\mu\text{g}}{\text{g}} \quad \text{or} \quad \frac{\text{mg}}{\text{ml}} \times 1000$$

أمثلة تطبيقية على حسابات ال ppm:

مثال 1: إذا كان الغالون (3800 ml) من محلول الكحول الايثيلي يحتوي على كحول بنسبة عشرة أجزاء بالمليون (10 ppm) فكم ملغراماً في هذا المحلول؟

الحل:

بما أن حجم المحلول بالملتر و المطلوب عدد الغرامات إذاً نطبق القانون التالي

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{Vml}} \times 1000$$

$$\text{وزن الكحول } 10 = \frac{\text{mg}}{3800} \times 1000 \quad \therefore \text{mg} = 38$$

مثال 2: ما تركيز محلول بوحدهات ال ppm ناتج من أذابة (0.02 g) من فوسفات الصوديوم Na_3PO_4 في (1000 g) من الماء؟

الحل:

$$\text{الجزء بالمليون} = \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن المحلول}} \times 10^6$$

$$20 \text{ جزء بالمليون} = 1000000 \times \frac{0.02}{1000.02} =$$

تحضير محلول ppm من عنصر معين بأستخدام ملح أو مركب مشتقاً من ذلك العنصر.

لتحضير محلول من الصوديوم بوحدة ال ppm بأستخدام كلوريد الصوديوم أو تحضير محلول من البوتاسيوم بوحدة ال ppm بأستخدام كبريتات البوتاسيوم. في مثل هذه الحالة يجب أن نعرف الوزن الذري للعنصر و الوزن الجزيئي للمركب و كما في الأمثلة التالية:

مثال: حضر 10 جزء بالمليون (10 ppm) من الصوديوم على هيئة كلوريد الصوديوم في قنينة حجمية سعة 100 مللتر، إذا علمت أن الوزن الذري للصوديوم 23 و للكلور 35.5.

الحل:

$$\text{الجزء بالمليون} = \frac{\text{وزن المذاب بالغرام}}{\text{حجم المحلول بالملتر}} \times 10^6$$

$$1000000 \times \frac{wt}{100} = 10$$

$$Wt = 0.001 \text{ غم}$$

ثم نجد وزن كلوريد الصوديوم المقابل عن طريق ايجاد علاقة كتلة بكتله بين الصوديوم و كلوريد الصوديوم

$$\text{الوزن الجزيئي ل NaCl} = 23 + 35.5 = 58.5$$

| | |
|-------|------|
| Na | NaCl |
| 23 | 58.5 |
| 0.001 | ? |

$$\therefore NaCl = \frac{58.5 \times 0.001}{23} = 0.0025g$$

العلاقة بين تراكيز المحاليل:

(1) العلاقة بين النسبة المئوية الوزنية / الحجمية وكل من المولارية والنورمالية

$$\frac{\text{النسبة المئوية الوزنية الحجمية} \times 10}{\text{الوزن الجزيئي}} = \text{المولارية}$$

$$\frac{\text{النسبة المئوية الوزنية الحجمية} \times 10}{\text{الوزن المكافئ}} = \text{النورمالية}$$

(2) العلاقة بين النسبة المئوية (%) و تركيز ال ppm

$$\text{التركيز ب ppm} = \text{التركيز بالنسبة المئوية} \times 10000$$

$$\text{ppm} = 10000 \times \%$$

مثال: ما مقدار التركيز ب ال ppm لمحلول تركيزه 1.7 %

الحل: التركيز ب ppm = التركيز بالنسبة المئوية $\times 10000$

$$170000 = 10000 \times 1.7$$

(3) العلاقة بين النسبة المئوية (الوزنية / الوزنية) و النسبة المئوية (الحجمية)

النسبة المئوية (الوزنية / الحجمية) = النسبة المئوية (الوزنية / الوزنية) \times الكثافة

$$(w/v)\% = (w/w)\% \times density$$

(4) العلاقة بين المولارية و النورمالية

$$النورمالية = n \times المولارية$$

حيث n تُمثل عدداً للوحدات الفعالة و يُمثل شحنة الأيون الموجب أو عدد بروتونات الحامض أو عدد OH في القاعدة.....)

(5) العلاقة بين ال ppm و النورمالية و المولارية:

$$ppm = M \times M.w \times 1000$$

$$ppm = N \times Eq.w \times 1000$$

(6) قانون التخفيف (إضافة مزيد من المذيب)

عند تخفيف محلول ما ، يتم ذلك عن طريق إضافة كميات من المذيب مما يؤدي الى انخفاض في التركيز وزيادة في الحجم مع بقاء كمية المادة المذابة دون تغيير. فإذا كانت كمية المادة المذابة = الحجم \times التركيز .

$$C1 V1 = C2 V2 \quad \text{قانون التخفيف}$$

V1 الحجم الأول (قبل التخفيف) = C1 التركيز الأول (المركز)

V1 الحجم الثاني (بعد التخفيف) = C2 التركيز الثاني (المخفف)

مثال: محلول من NaOH حجمه 5 مللتر وتركيزه 1.5 مولاري احسب تركيز المحلول إذا خفف بالماء المقطر إلى 15 مللتر.

الحل:

$$C1 V1 = C2 V2$$

$$1.5 \times 5 = C2 \times 15$$

$$C2 = (1.5 \times 5) / 15$$

$$C2 = 0.5 \text{ M} \quad \text{تركيز المحلول المخفف}$$

الفصل الثاني

الدالة الحامضية (ال pH)

تكون قيم التركيز المولاري لأيون الهيدروجين في المحاليل المائية بشكل عام صغيرة جداً وأقل من الواحد لذا يُعبر عنه بدلالة الأس الهيدروجيني وهو عدد بسيط موجب يتم حسابه حسب الحالات التالية:

1- الدالة الحامضية للحوامض والقواعد القوية

2- الدالة الحامضية للحوامض والقواعد الضعيفة

3- الدالة الحامضية للمحاليل المنظمة

4- حساب الدالة الحامضية للأملاح

1- الدالة الحامضية للحوامض والقواعد القوية (The pH of Strong Acid and Strong Base)

يمكن التعبير عن الحامضية والقاعدية بواسطة ال pH و pOH بأرقام تقع بين صفر- 14 و ذلك لكون ثابت حاصل ضرب الأيون للماء يُعبر عنه بالعلاقة التالية عند درجة حرارة 25 C°

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

ففي حالة الماء النقي يكون $[OH^-] = [H^+] = 1 \times 10^{-7}$

يتم حساب ال pH من قانون اللوغارتم

$$pH = -\log [H^+] = -\log 1 \times 10^{-7} = 7$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 1 \times 10^{-7} = 7$$

$$pH + pOH = 14 = p^{kw}$$

لذا عندما يزداد تركيز أيون الهيدروجين على تركيز الهيدروكسيد يصبح المحلول حامضي و تكون قيمه ال pH > 7 والعكس صحيح.

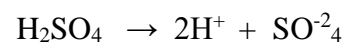
ألحوامض القوية مثل : $HCl, HNO_3, H_2SO_4, HClO_4$ (حامض البيروكلوريك، الكبريتيك، النتريك والهيدروكلوريك)

القواعد القوية مثل: $NaOH, KOH, Ca(OH)_2, Ba(OH)_2$ (هيدروكسيد الباريوم، الكالسيوم، البوتاسيوم والصوديوم)

مثال:

أحسب pH كل من حامض الكبريتيك تركيزه 0.1 مولاري و حامض الهيدروكلوريك تركيزه 0.1 مولاري كل على انفراد.

الحل:



$$0.1 \rightarrow 2 \times 0.1 \quad 0.1$$

$$\text{pH} = -\log 2 \times 0.1 \quad \text{بالنسبة لحمض الكبريتيك}$$

$$\text{pH} = -\log 0.2 = 0.69$$

أما بالنسبة لحمض الهيدروكلوريك



$$0.1 \quad 0.1 \quad 0.1$$

$$\text{pH} = -\log 0.1 = 1$$

أن الأختلاف في ذلك يعود لكون حمض الكبريتيك ثنائي البروتون بينما حمض الهيدروكلوريك أحادي البروتون.

مثال: أحسب pH محلول 0.01 مولاري من هيدروكسيد الصوديوم.

الحل: بما ان المحلول قاعدي لذا نجد أولاً pOH



$$0.1 \quad 0.1$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$= -\log 0.01 = -\log 10^{-2} = 2$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{PH} = 14 = 12$$

الدالة الحامضية لمزيج من الحوامض و القواعد القوية:

عند مزج حامضين قويين مثل $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ فإن ذلك يتوجب إيجاد تركيز $[\text{H}^+]$ النهائي الناتج من عملية المزج عن طريق جمع عدد مملكافئات كل أجزاء المزيج وتقسيمها على الحجم الكلي.

$$\frac{\text{عدد مملكافئات HCl} + \text{عدد مملكافئات HNO}_3}{\text{الحجم الكلي}} = [\text{H}^+]$$

$$\text{عدد مملكافئات} = \text{التركيز النورمالي} \times \text{الحجم بالملتر}$$

ونفس الشيء ينطبق عند مزج محلولين أو أكثر من محاليل قاعدية قوية حيث يتم حساب تركيز ايون الهيدروكسيد $[\text{OH}^-]$

مثال: أحسب pH محلول ناتج من مزج 20 ml من 0.1 نورمالي من حمض HCl مع 30 ml من 0.02 نورمالي من حمض النتريك HNO_3 ثم أكمل الحجم إلى 100 ml.

الحل:

نجد أولاً عدد مليمكافئات كل حامض على حده:

عدد المليمكافئات = التركيز النورمالي × الحجم بالملتر

$$\text{عدد مليمكافئات حامض HCl} = 20 \times 0.1 = 2$$

$$\text{عدد مليمكافئات حامض HNO}_3 = 30 \times 0.02 = 0.6$$

$$[\text{H}^+] = \frac{\text{عدد مليمكافئات HCl} + \text{عدد مليمكافئات HNO}_3}{\text{الحجم الكلي}}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{\text{Total Meq}}{\text{All Volume}} = \frac{\text{عدد المليمكافئات}}{\text{الحجم الكلي}} = [\text{H}^+]$$

$$= \frac{2 + 0.6}{100} = 2.6 \times 10^{-2}$$

$$\text{pH} = -\log 2.6 \times 10^{-2} = 1.6$$

أما عند مزج حامض قوي مع قاعدة قوية فإن قيمة الـ pH تعتمد على عدد مليمكافئات كل من الحامض والقاعدة فإذا كان عدد مليمكافئات الحامض أكبر فالمحلول يكون حامضي ونستطيع إيجاد قيمة $[\text{H}^+]$ من خلال علاقة الطرح التالية

$$[\text{H}^+] = \frac{\text{عدد مليمكافئات الحامض} - \text{عدد مليمكافئات القاعدة}}{\text{الحجم الكلي}}$$

عدد المليمكافئات = النورمالية × الحجم بالملتر

ثم نجد بذلك الـ pH

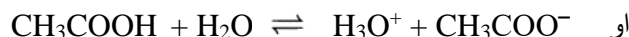
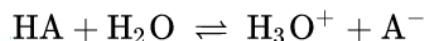
أما إذا كانت عدد مليمكافئات القاعدة أكبر فيتم حساب تركيز الـ $[\text{OH}^-]$ وكما في العلاقة التالية

$$[\text{OH}^-] = \frac{\text{عدد مليمكافئات القاعدة} - \text{عدد مليمكافئات الحامض}}{\text{الحجم الكلي}}$$

تفاصيل هذا الموضوع سيتم التطرق لها في الفصل الثالث

2- الدالة الحامضية للحوامض والقواعد الضعيفة The pH of Weak Acid and Weak Base

تتفكك الحوامض الضعيفة و القواعد الضعيفة تفكك جزئي في محاليلها المائية ويعبر عنها بالمعادلة التالية ، كمثال لحمض الخليك CH_3COOH ويرمز له AH



إذا كان ثابت تفكك الحامض K_a فإن معادلة التفكك (ثابت التفكك = النواتج / المواد الأصلية)

$$K_a = \frac{\text{النواتج}}{\text{المواد الأصلية}}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

بما أن تركيز جذر الخلات $[\text{CH}_3\text{COO}^-] =$ تركيز أيون الهيدروجين $[\text{H}^+]$

$$\therefore K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

لو رمزنا لتركيز الحامض $\text{Ca} = [\text{CH}_3\text{COOH}]$ ومن خلال ضرب الطرفين \times الوسطين نحصل على

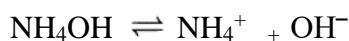
$$[\text{H}^+]^2 = K_a \text{ Ca}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \text{ Ca}}$$

ومن حساب تركيز الحامض المولاري $[\text{H}^+]$ نستطيع إيجاد ال pH من العلاقة التالية:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

أما بالنسبة للقواعد الضعيفة مثل هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH



ثابت تفكك القاعدة K_b

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

حيث C_b تركيز القاعدة المولاري $[\text{NH}_4\text{OH}]$

$$[\text{OH}^{-2}] = K_b C_b$$

$$[\text{OH}^{-}] = \sqrt{K_b C_b}$$

مثال: أحسب pH و pOH حامض الخليك تركيزه المولاري 0.01 و درجة تأينه 0.135

الحل:

حامض الخليك حامض ضعيف يتأين جزئياً و بما أن نسبة التأين 0.135 معنى ذلك أن الجزء المتأين = 135 والجزء الغير متأين = 1000

$$\frac{\text{الجزء المتأين}}{\text{الجزء غير المتأين}} \text{ أي } \frac{135}{1000}$$

تركيز $[\text{H}^+] = \text{درجة التأين} \times \text{تركيز الحامض الأصلي}$

$$[\text{H}^+] = 0.135 \times 0.01$$

$$= 1.35 \times 10^{-3}$$

$$\text{P}^{\text{H}} = -\log 1.35 \times 10^{-3} = 3 - \log 1.35$$

$$= 3 - 0.135 = 2.87$$

$$\text{P}^{\text{OH}} = 14 - \text{P}^{\text{H}}$$

$$= 14 - 2.87 = 11.14$$

3- الدالة الحامضية للمحاليل المنظمة The pH of Buffer Solutions

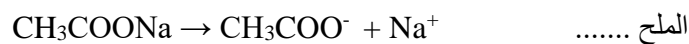
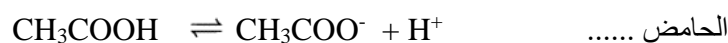
المحلول المنظم هو المحلول الذي لا يتغير فيه تركيز أيون الهيدروجين عند اضافة كميات محددة من الحامض و القاعدة. يتكون المحلول المنظم من (حامض ضعيف + ملح) أو من (قاعدة ضعيفة + ملحها).

مثل $(\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa})$ أو $(\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl})$

يمكن أن يتكون عند اضافة قاعدة قوية إلى الحامض الضعيف بحيث تكون عدد مملكفئات القاعدة أقل من الحامض.

أو من اضافة حامض قوي إلى القاعدة الضعيفة بحيث يكون عدد مملكفئات الحامض أقل من القاعدة (سنأتي لذلك في موضوع منحنيات التسحيح).

لو أخذنا محلول منظم حامضي مثل $(\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa})$ فإن أيون الخلات CH_3COO^- هو أيون مشترك بين الحامض والملح.



لذا فإن التركيز الكلي لأيون الخلات سوف يأتي من مصدرين هما الملح و الحامض ولكن تركيز الخلات الناتج من الملح اكبر بكثير من الخلات الناتج من الحامض لكون الملح يتأين كلياً و الحامض يتأين جزئياً. بالنسبة للحامض نجد أن

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$[H^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

أن تركيز الخلات CH_3COO^- في المعادلة أعلاه يساوي تقريباً تركيز الملح CH_3COONa لذا نعبر عن العلاقة

$$[H^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COONa]}$$

$$[H^+] = K_a \times \frac{[Acid]}{[Salt]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[Salt]}{[Acid]}$$

من هذه المعادلة نستطيع حساب قيمة الدالة احامضية لمحلول منظم حامضي أذ عرفنا تركيز الحامض الضعيف وتركيز الملح وقيمة ثابت تفكك الحامض الضعيف

أما في حالة كون المحلول المنظم هو محلول قاعدي فإن تركيز أيون الهيدروكسيد هو الذي يحسب حسب العلاقة التالية

$$[OH^-] = K_b \times \frac{[Base]}{[Salt]}$$

$$pOH = pK_b + \log \frac{[Salt]}{[Base]}$$

$$pH = p^{kw} - p^{OH}$$

و يمكن أن نحسب قيمة ال PH للمحلول المنظم القاعدي بشكل مباشر وذلك بتعويض ثابت تفكك الماء p^{kw}

$$pH = p^{kw} - p^{OH}$$

$$pH = p^{kw} - pK_b - \log \frac{[Salt]}{[Base]}$$

مثال:

أحسب pH محلول منظم يحتوي على حامض البنزويك 0.5 مولاري و بنزوات الصوديوم تركيزه 10 g/L علماً بأن pK_a الحامض يساوي 4.1 والوزن الجزيئي للملح 144.

الحل: المحلول هو عبارته عن محلول منظم حامضي ومتطلبات القانون هي التركيز المولاري للحامض والملح وبما ان التركيز المولاري لمُح بززوات الصوديوم غير معروف، اذا نجد التركيز المولاري من معرفة درجة التركيز (الوزن 10 غم والحجم 1 لتر) ، وذلك بتطبيق قانون المولارية وكما يلي:

التركيز المولاري = عدد المولات / الحجم بالألتر

$$1 / \left(\frac{10}{144}\right) = 0.007 \text{ مول / لتر}$$

$$pH = PKa + \log \frac{[Salt]}{[Acid]}$$

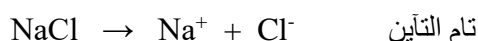
$$= 4.1 + \log \frac{0.007}{0.5} = 2.26$$

4- حساب الدالة الحامضية للأملاح The pH for Salts

هنالك أربعة مجاميع من الأملاح

أ – أملاح المجموعة الأولى (نتاج متفاعل حامض قوي مع قاعدة قوية)

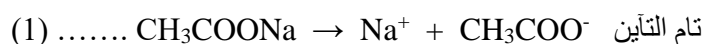
مثل NaCl ، أن مثل هذه الأملاح تتأين كلياً في محاليلها المائية لذا يكون تركيز الأيون السالب مساوياً للأيون الموجب.



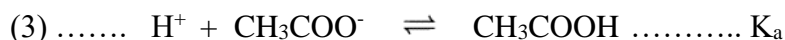
قيمة $[H^+]$ لهذه الأملاح تكون قيمة ثابتته و هي مقدار تركيز $[H^+]$ في الماء النقي 1×10^{-7} لذا فإن قيمة الـ **P^H** لها = 7.

ب- أملاح المجموعة الثانية (نتاج من تفاعل حامض ضعيف مع قاعدة قوية)

مثل خلات الصوديوم CH_3COONa .



تركيز أيون الخلات $[CH_3COO^-]$ الناتج من الملح مع تركيز الهيدروجين $[H^+]$ من المحلول المائي يُعطي حامض الخليك الغير تام التآين



هذا يؤدي إلى تقليل أيونات الهيدروجين في المحلول و لكن ستبقى أيونات الهيدروكسيد كما هي أي $[OH^-] < [H^+]$ لذا ففي هذه المحاليل تكون $pH < 7$ و المحلول سوف يكون ذو تأثير القاعدي. ويتم حساب تركيز أيون الهيدروجين من خلال معرفة تركيز الملح المولاري C_s وثابت تفكك الماء K_w وثابت تأين الحامض الضعيف K_a من العلاقة التالية .

$$[H^+]^2 = \frac{K_w \times K_a}{C_s}$$

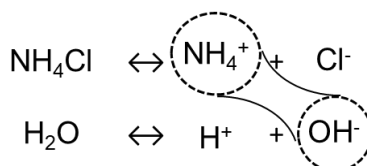
$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \times K_a}{C_s}}$$

وعند أخذ لوغارتم الطرفين نحصل على المعادلة التالية والتي من خلالها نستطيع إيجاد الدالة الحامضية لأي محلول ملحي ناتج من حامض ضعيف وقاعدة قوية والذي دائماً تكون قيمته اكبر من 7.

$$pH = \frac{1}{2} (pK_w + pK_a + \log C_s)$$

ج - أملاح المجموعة الثالثة (مشتق من حامض قوي وقاعدة ضعيفة)

مثل كلوريد الأمونيوم NH_4Cl



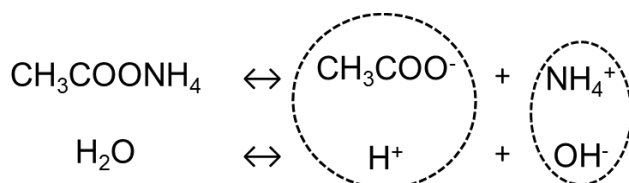
و بنفس الخطوات السابقة سوف يتكون قاعدة ضعيفة NH_4OH الذي تتأين جزئياً و حامض الهيدروكلوريك الذي يتأين كلياً. أن الناتج يعطي محلول ذو تركيز حامضي يعطي قيمة دالة حامضية أقل من 7

وبنفس الخطوات السابقة يتم حساب قيمة ال pH كما في المعادلة التالية

$$pH = \frac{1}{2} (pK_w - pK_b - \log C_s)$$

د - أملاح المجموعة الرابعة (الأملاح المشتقة من حامض ضعيف وقاعدة ضعيفة)

مثل خلات الأمونيوم CH_3COONH_4



أن تركيز أيون الهيدروجين هنا لا يعتمد على تركيز الملح الأصلي C_s و إنما يعتمد على ثابت تفكك كل من من الحامض الضعيف K_a و القاعدة K_b



وكما في المعادلة التالية:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C_s}}$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_w + pK_a - pK_b)$$

و في نفس الوقت يمكن حساب ثابت تفكك الملح K_h من العلاقة التالية

$$K_h = \frac{K_w}{K_a K_b}$$

مثال: أحسب pH, K_h لفورمات الأمونيوم CH_3COONH_4 اذا علمت أن K_a لحمض الفورميك 1.7×10^{-4} , K_b للقاعدة NH_4OH .

الحل: الملح هو من املاح المجموعة الرابعة ، اذا ننتطبق القانون

$$\begin{aligned} pH &= \frac{1}{2} (pK_w + pK_a - pK_b) \\ &= \frac{1}{2} (14 + 1.87 - 2.37) = 6.5 \end{aligned}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a K_b} = 3.1 \times 10^{-6}$$

الفصل الثالث

أساسيات التحليل الكمي الحجمي وتسحيحات التعادل

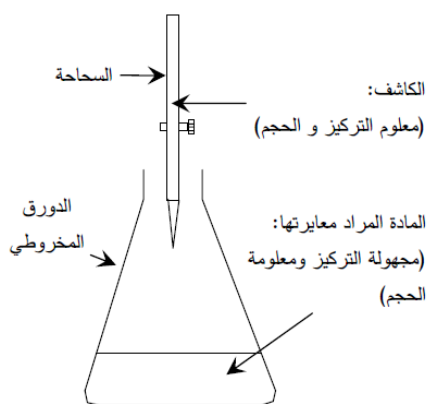
يهدف التحليل الكمي الحجمي إلى تعيين حجم محلول معلوم التركيز (محلول قياسي) يتفاعل كميًا مع حجم معين من المحلول المجهول التركيز و المطلوب تعيين كميته أو إيجاد تركيزه. تعتبر طرق التحليل الحجمي من الطرق المستخدمة كثيراً في الكيمياء و ذلك لسرعتها وسهولة التعامل معها, إضافة إلى بساطة الأدوات المستخدمة

التحليل الحجمي بالتسحيح (المعاييرة) Titration

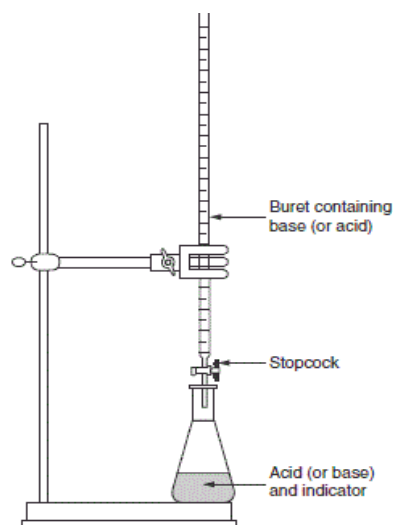
هي العملية التي تتم بها الأضافة البطيئة لمحلول قياسي أو الكاشف المسحح Titrant من الأنوية المدرجة المسماة بالسحاحة إلى Burette الى حجم معين من المادة المجهولة التركيز Titrand المراد تقديرها في الدورق المخروطي Conical Flask حتى يتم التفاعل بشكل تام حيث يُستدل على نقطة إنتهاء التفاعل من خلال تغير لون الدليل. و عليه فالمطلوب في هذه العملية هو

1- معرفة احجام المواد المتفاعلة بدقة

2- معرفة تركيز أحد المواد الداخلة في التفاعل.



الشكل ١: طريقة التحليل الحجمي



المحلول القياسي Standard Solution

يعرف المحلول القياسي بأنه المحلول الذي يحتوي الحجم المعين منه على وزن معلوم من المادة المذابة.

وتقسم المحاليل القياسية إلى نوعين:

- 1- المحاليل القياسية الأولية Primary standard solutions : تحضر بإذابة وزن مضبوط بدقة من مادة تتصف بكونها على درجة عالية من النقاوة والثبات في حجم معين من المحلول لتعطي تركيزاً مضبوطاً ومن المواد القياسية الأولية الشائعة هي كاربونات الصوديوم Na_2CO_3 .

2- المحاليل القياسية الثانوية Secondary Standard Solutions : وتتصف بعدم توفر شروط المادة القياسية الأولية لذا تحضر منها محاليل تقريبية التركيز اولاً ثم تتم معايرة هذه المحاليل مع مادة قياسية أولية للحصول على التركيز المضبوط مثل NaOH, HCl

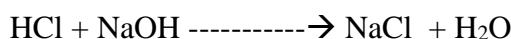
نقطة أنتهاء التفاعل ونقطة التكافؤ End point and Equivalence point

نقطة إنتهاء التفاعل End Point: هي نقطة عملية و التي يظهر فيها أكمال التفاعل من خلال تغير بعض الصفات الفيزيائية للدليل مثل تغير اللون.

نقطة التكافؤ Equivalence Point: و هي النقطة التي يكون فيها التفاعل بين الكاشف والمجهول تفاعلاً كاملاً أو اتحادياً وعنده يكون عدد مليمكافئات المادة القياسية (الكاشف) مساوياً لعدد مليمكافئات المادة المراد تقديرها (المجهول).

$$\text{عدد المليمكافئات} = \text{النورمالية} \times \text{الحجم بالملتر}$$

كما في معايرة محلول مجهول من حامض الهيدروكلوريك بواسطة محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم



عند نقطة التكافؤ يكون عدد مليمكافئات المحلول القياسي = عدد مليمكافئات المحلول المجهول وفي المثال أعلاه

$$N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} = N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}$$

لذا يسهل حساب تركيز المجهول HCl لتوفر الثلاث قيم المطلوبة في المعادلة أعلاه.

يمكن الاستدلال على نقطة التكافؤ من خلال نقطة إنتهاء التفاعل و التي تكون قريبة جداً من نقطة التكافؤ. و أن أي فرق في حجم المحلول القياسي بين نقطتي التكافؤ و نقطة إنتهاء التفاعل يسمى بالخطأ التسحيحي, لذا ففي كثير من الأحيان يُستخدم جهاز كشف التغيرات الفيزيائية الأخرى بدلاً من اللونية.

متطلبات المعايرة :

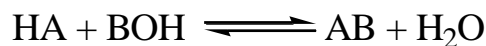
- 1- أن يكون التفاعل بين المحلولين بسيطاً وسريعاً ويمكن التعبير عنه بمعادلة كيميائية.
- 2- يمكن الاستدلال على نقطة أنتهاء التفاعل.
- 3- عدم ظهور تفاعلات جانبية .
- 4- يجب ان يكون التفاعل كيمياً وتاماً بحيث يكون توازن التفاعل متجهاً الى أقصى اليمين.

أنواع تفاعلات الكيمائية في التحليل الحجمي (التسحيح):

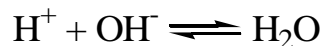
- 1) تسحيح حامض – قاعدة Acid – Base Titration
- 2) التسحيح الترسيبي Precipitation Titration
- 3) تسحيح تكوين معقدات Complex Formation Titration
- 4) تسحيح التأكسد – الأختزال Oxidation – Reduction Titration

أولاً: تسحيحات حامض القاعدة (معايير التبادل)

يتفاعل الحامض مع القاعدة مهما كانت قوة الحامض أو القاعدة و نحصل على ملح و ماء



و نرمز لها بالرمز المبسط



يرافق هذا التفاعل تغيرات في قيمة pH المحلول تبعاً لتغير تركيز أيونات H^+ و OH^- و تأخذ قيم $14 \geq pH \geq 0$.

عند معايرة حامض مع قاعدة قياسية ينخفض تركيز الحامض بشكل تدريجي في وعاء التحليل و بذلك تزداد قيمة pH حتى الإقتراب من نقطة التكافؤ التي يكون التغير حولها حاداً و مفاجئاً ، بعدها يختفي الحامض تماماً و يصبح الوسط قلويًا و تزداد قيمة pH ببطء مع ازدياد كمية القلوي المضافة تزداد دقة المعايرة مع تزايد القفزة المرافقة لقيمة pH المحلول قرب نقطة التكافؤ (أي قبل و بعد نقطة التكافؤ) . أما عند معايرة محلول قاعدي بحامض قياسي فإن التغيرات في pH المحلول ستكون معاكسة للحالة السابقة .

ترتبط قيمة pH المحلول الناتج عند نقطة التكافؤ بطبيعة الملح المتشكل و تأخذ القيم التالية :

$pH = 7$ عندما يكون الملح ناتج عن تفاعل حامض قوي مع محلول قاعدي قوي .

$pH > 7$ عندما يكون الملح ناتج عن تفاعل حامض ضعيف مع قاعدة قوية ، و السبب في ذلك تفاعل الشق الحمض الضعيف مع الماء (تميؤ الملح) .

$pH < 7$ عندما يكون الملح ناتج عن تفاعل حامض قوي مع قاعدة ضعيفة ، و السبب في ذلك تفاعل الشق القلوي الضعيف مع الماء (تميؤ الملح) .

الدلائل :

الدليل عبارة عن حامض ضعيف أو قلوي ضعيف يتغير لونه في مجال محدد من قيم pH يعرف بمجال الدليل . و هذه الحوامض أو القلويات تكون ضعيفة التأيين و يكون لون أيوناتها مختلف تماماً عن لون الجزيئات غير المتأينة . يتم اختيار الدليل المناسب الذي سيتغير لونه عن pH قريبة من pH نقطة التكافؤ المتوقعة . و من أهم الدلائل المستخدمة في معايرت التبادل هي

أ- دليل الميثيل البرتقالي Methyl Orange : و هو عبارة عن مركب عضوي مذبذب الخواص ضعيف القلوية ROH يتغير لونه في المجال pH قيمها من 3.1 - 4.4 .

ب - دليل الفينولفتالين Phenolphthalein : و هو عبارة عن حمض ضعيف RH يتغير لونه في مجال pH يتراوح ما بين 8-10 .

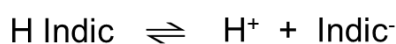
يستخدم دليل الفينولفتالين عند تعادل الحومض الضعيفة مع القواعد القوية في حين يستخدم الميثيل البرتقالي عند تعادل القواعد الضعيفة مع الحوامض القوية .

و هناك العديد من أدلة التبادل الأخرى مثل أحمر الميثيل Methyl Red و بروموثايمول الأزرق Bromothymol Blue .

نظريات تفسير عمل الدلائل:**أولاً: النظرية الأيونية Ionic Theory:**

تعرف هذه النظرية الدلائل على إنها عبارها عن حوامض ضعيفة أو قواعد ضعيفة تتأين في المحلول فيتميز لون الجزء المتأين بلون مختلف عن الجزء غير المتأين.

فلو كان الدليل حامض ضعيف يُرمز له (H Indic) و إذا كان قاعدة ضعيفة يُرمز له (OH Indic)



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Indic}^-]}{[\text{H Indic}]} \dots\dots\dots (1)$$

دلت المشاهدات على أن العين البشرية لا تميز لون بوجود لون آخر إلا إذا كانت درجة تركيز احدهما عشرة أضعاف الآخر.

$$\frac{[\text{Indic}^-]}{[\text{H Indic}]} \leq \frac{1}{10} \quad \text{يظهر لون الحامض للعين}$$

$$\therefore \frac{[\text{Indic}^-]}{[\text{H Indic}]} \leq \frac{10}{1} \quad \text{يظهر لون القاعدة في العين}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{H Indic}]}{[\text{Indic}^-]}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \times 10 \quad \text{عند الحامض يكون}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} - 1 \quad \text{و بأخذ لوغاريثم الطرفين}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \times 0.1 \quad \text{أما عند القاعدة}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + 1$$

كيفية حساب مدى الدليل:

يتم ذلك من معرفة ثابت تفكك الدليل لكونه حامض ضعيف او قاعدة ضعيفة باتباع القانون التالي :

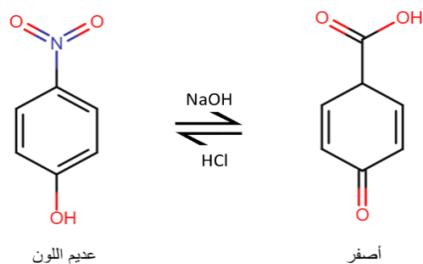
$$\text{pH}_{(\text{base})} - \text{pH}_{(\text{acid})} = (\text{pKa} + 1) - (\text{pKa} - 1) = 2$$

فلو فرضنا أن دليل ما له قيمة $\text{Ka} = 5$

فإن التغير في لون الدليل (مدى الدليل) يحدث عندما يتغير الأس الهيدروجيني من (5-1) في المحيط الحامضي إلى (5+1) في المحيط القاعدي أي أن مدى الدليل (4 ← 6).

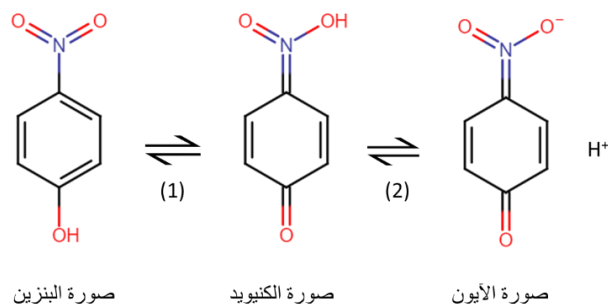
ثانياً: النظرية الكروموفورية Chromophore Theory

يحدث تغير في لو الدليل عند إضافة الحامض أو القاعدة عن طريق حدوث تغير في تركيب جزيئات الدليل كما في دليل البارانايتروفينول.



عند إضافة HCl مثلاً فإن التفاعل يتجه يساراً ليعطي تركيب لنواة البنزين العديم اللون أما إذا أضيف هيدروكسيد الصوديوم فإن التوازن يتجه يميناً ليعطي المركب ذو نوات الكينويد.

ثالثاً: النظرية الأيونية – الكروموفورية



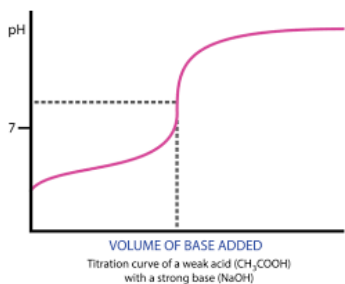
التوازن (1) هو بين الكينويد و البنزين كصورتين تركيبيتين مختلفتين.

التوازن (2) هو بين صور الكينويد و بين الأيون

منحنيات التسحيح :Titration Curves

منحنيات التعادل (Naturalization Curves)

تعريف منحني التعادل: هو المنحنى الذي يمكن رسمه بين قيم ال pH للمحلول المراد تسحيحه (الدورق) على المحور الصادي مع مقدار التغير بحجم المحلول القياسي النازل من السحاحة على المحور السيني.



تعد هذه المنحنيات ذات أهمية كبيرة عند اختيار الدليل المناسب و الذي بدوره يحدد نقطة التكافؤ (إنهاء التفاعل) إذ يمكن أن نستنتج من المنحنى مدى ال pH الذي تقع عنده نقطة التكافؤ ثم نبحث عن دليل مناسب يتغير لونه تغيراً حاداً في ال pH الذي يساوي هذا المدى.

هنالك طريقتين لرسم منحنيات التعادل و هما الطريقة العملية و التي يتم قياس ال pH بواسطة جهاز ال pH ميتر مع مراحل مختلفة من عملية التسحيح و الطريقة الثانية هي الطريقة الحسابية و التي ستناولها في هذا الفصل.

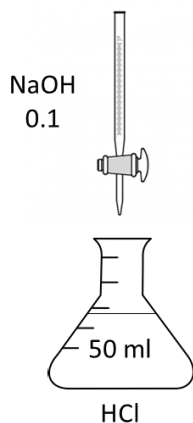
أنواع منحنيات التسحيح حامض – قاعدة

- 1- حامض قوي مع قاعدة قوية.
- 2- حامض ضعيف و قاعدة قوية.
- 3- قاعدة ضعيفة و حامض قوي.

1- منحنى المعايرة لحامض قوي مع قاعدة قوية: Titration Curve of Strong acid and Strong Base

مثال:

أرسم منحنى التسحيح الناتج من تفاعل 50 مللتر من حمض الهيدروكلوريك HCl تركيزه 0.1N مع هيدروكسيد الصوديوم تركيزها 0.1N ثم وضع الدليل المناسب لهذا التفاعل عند النقاط التالية:



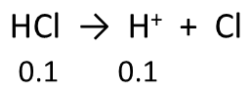
- a- قبل إضافة القاعدة.
- b- عند إضافة 10 مللتر من هيدروكسيد الصوديوم.
- c- عند نقطة التكافؤ.
- d- عند إضافة 0.1 مللتر من هيدروكسيد الصوديوم بعد نقطة التكافؤ.

الجواب:

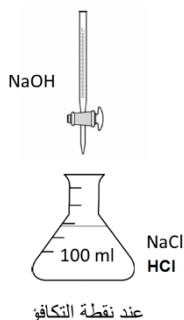
لتسهيل عملية الحل نرسم رسم بسيط يمثل عملية التسحيح. أين يجب أن نضع الحامض و أين يجب أن تكون القاعدة؟

بما أن حجم الحامض قد تم تحديده، أذاً الحامض في الدورق و القاعدة كمحلول قياسي في السحاحة.

الحل: a - قبل إضافة القاعدة المحلول هو حامضي فقط، إذاً نحسب ال pH الحامض القوي حسب العلاقة



$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 10^{-1} = 1$$

b- عند إضافة 10 ml من هيدروكسيد الصوديوم

سوف يحدث تفاعل التعادل
وبما ان هذه النقطة هي قبل نقطة انتهاء التفاعل ، اذا محلول الدورق الناتج في هذه النقطة
عبارة عن ناتج كلوريد الصوديوم مع ما تبقى من حامض الهيدروكلوريك غير المتفاعل،
بالنتيجة يتم حساب تركيز ايون الهيدروجين المولاري للمحلول حسب علاقة المزيج بين
حامض قوي و قاعدة قوية والتي تم التطرق لها في الفصل الأول.

بما أن عدد مليمكافئات الحامض أكبر فأن المحلول مازال حامضياً و لكن حامضيتة قد
قلت بسبب تفاعل القاعدة

$$\frac{\text{عدد مليمكافئات الحامض} - \text{عدد مليمكافئات القاعدة}}{\text{الحجم الكلي}} = [\text{H}^+] \quad \text{لذا فأن}$$

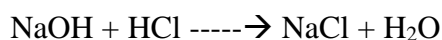
$$[\text{H}^+] = \frac{\text{Meq HCl} - \text{Meq NaOH}}{\text{Total Volume}}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{(50 \times 0.1) - (10 \times 0.1)}{50 + 10} = \frac{5 - 1}{60} = \frac{4}{60} = 0.06$$

$$\text{PH} = -\log [\text{H}^+] = -\log [0.06] = 2.18$$

c - نقطة التكافؤ:

يتساوى في هذه النقطة عدد مليمكافئات الحامض مع القاعدة ليعطي محلولاً متعادلاً وهو عبارة عن ملح كلوريد الصوديوم
NaCl وماء ذو قيمة $\text{PH} = 7$



$$\text{نفذت المواد المتفاعلة} \quad \text{PH} = 7$$

أما حجم القاعدة النازل من السحاحة واللازم لمكافئة الحامض فيحسب حسب علاقة التكافؤ:

$$(\text{عدد مليمكافئات الحامض} = \text{عدد مليمكافئات القاعدة})$$

$$\text{Meq}_{\text{HCl}} = \text{Meq}_{\text{NaOH}}$$

$$N \times V_{\text{ml}} = N \times V_{\text{ml}}$$

$$0.1 \times 50 = 0.1 \times V_{\text{ml}}$$

$$\therefore V_{\text{ml}} (\text{NaOH}) = 50 \text{ ml}$$

d- عند إضافة 0.1 مللتر قاعدة بعد نقطة التكافؤ :

أن إضافة القاعدة بعد نقطة التكافؤ سوف تجعل المحلول قاعدي بدلاً من متعادل أي ان ايونات $[OH^-]$ تكون أكبر من $[H^+]$ لذا فيمكن حساب قيمة تركيز الـ OH^- و التي تمثل الفرق بين مملكاتانات القاعدة و الحامض مقسوماً على الحجم الكلي.

$$[OH^-] = \frac{Meq NaOH - Meq HCl}{Total Volume}$$

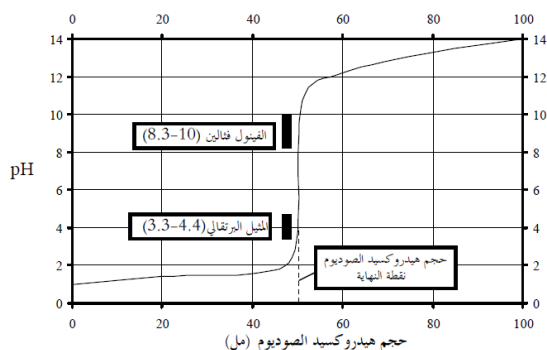
$$[OH^-] = \frac{(50.1 \times 0.1) - (50 \times 0.1)}{100.1}$$

$$= \frac{0.01}{100.1} = 9.9 \times 10^{-5}$$

| ت | NaOH ml | pH |
|---|---------|------|
| a | 0 | 1 |
| b | 10 | 2.18 |
| c | 50 | 7 |
| d | 50.1 | 10 |

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 9.9 \times 10^{-5} = 4$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 4 = 10$$



2- منحنى التسحيح الناتج من حامض ضعيف و قاعدة قوية Titration Curve of Weak Acid and Strong Base

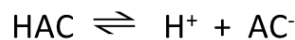
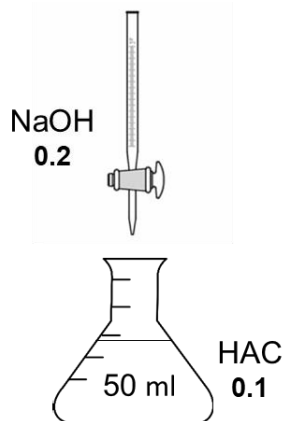
مثال تطبيقي:

أرسم منحنى التسحيح الناتج من 50 مللتر من 0.1 N حامض الخليك (HAC) مع 0.2 N NaOH عند النقاط التالية:

- قبل بدء التسحيح.
- بعد إضافة 10 مللتر من القاعدة.
- عند نقطة التكافؤ.
- بعد إضافة 5 ml من القاعدة بعد نقطة التكافؤ علماً أن K_a لحامض HAC $= 1.78 \times 10^{-5}$

الجواب:

- قبل بدء التسحيح يوجد في الدورق فقط 50 مللتر من حامض الخليك و هو حامض ضعيف. إذاً نحسب الـ pH كما في قوانين الحوامض الضعيفة

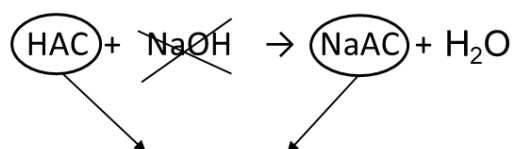


$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C_a} = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.1}$$

$$[\text{H}^+] = 1.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 1.3 \times 10^{-3} \approx 2.7$$

b- بعد إضافة 10 مللتر من القاعدة القوية فإن التفاعل سوف ينتج ملح خلات الصوديوم NaAC و كما في المعادلة التالية:



حامض ضعيف و ملحه (محلول منظم)

وفي نفس الوقت هنالك حامض ضعيف ، لذا فإن في نهاية التفاعل يتكون محلول منظم حامضي من حامض ضعيف وملحه لذا فلكي نحسب الدالة الحامضية يجب ان نطبق قانون المحلول المنظم الحامضي

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_s}{C_a}$$

تركيز الملح
تركيز الحامض

C_s تركيز الملح المتكون قد نتج من القاعدة المضافة لذا يمكن إيجاد تركيزه من عدد مليمكافئات القاعدة مقسوماً على الحجم الكلي. تركيز الملح = عدد مليمكافئات القاعدة / الحجم الكلي

أما C_a تركيز الحامض فإنه قد انخفض عن تركيزه الأصلي (0.1) وذلك لأن جزء منه قد تحول إلى ملح إضافة إلى زيادة في حجم المحلول. لذا فإن تركيز الحامض يُمثل الفرق بين (مليمكافئات الحامض الأصلي - عدد مليمكافئات القاعدة / مقسوماً على الحجم الكلي).

$$[\text{AC}] = \frac{\text{Meq NaOH}}{\text{Total Volume}} = \frac{0.2 \times 10}{50 + 10} = 0.033 \text{ M}$$

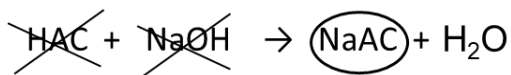
$$[\text{HAC}] = \frac{\text{Meq HAC} - \text{Meq NaOH}}{\text{Total Volume}} = \frac{(0.1 \times 50) - (0.2 \times 10)}{50 + 10}$$

= 0.05 تركيز الحامض المتبقي

$$\therefore \text{pH} = 4.76 + \log \frac{0.033}{0.05}$$

= 4.58

c - عند نقطة التكافؤ: يتكون خلات الصوديوم و ينتهي كل من الحامض و القاعدة



المحلول هو عبارة عن ملح ناتج من حامض ضعيف و قاعدة قوية لذا فإن قيمة ال pH يتم حسابها من القانون

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKw} + \frac{1}{2} \text{pKa} + \frac{1}{2} \log C_s$$

بقي لدينا معلومة غير متوفرة و هي حجم القاعدة المضافة عند نقطة التكافؤ لكي نحسب من خلالها تركيز الملح و كذلك لكي تدخل في جدول الرسم البياني.

عند نقطة التكافؤ:

عدد مليمكافئات الحامض = عدد مليمكافئات القاعدة

(عدد المليمكافئات = الحجم \times النورمالية)

$$\text{Meq}_{\text{NaOH}} = \text{Meq}_{\text{HAC}}$$

$$N \times V_{\text{ml}} = N \times V_{\text{ml}}$$

$$0.2 \times V_{\text{ml}} = 0.1 \times 50$$

$$\therefore V_{\text{NaOH}} = \frac{0.1 \times 50}{0.2} = 25 \text{ ml}$$

من ذلك نستنتج إن حجم الملح الناتج سيكون ($75 = 25 + 50$ مللتر) أما تركيز الملح فهو يُمثل عدد مليمكافئات الحامض أو القاعدة مقسوماً على الحجم الكلي و ذلك لأنهما متساويتان عند نقطة التكافؤ. نجد هذه القيمة و نعوضها في القانون أعلاه (قانون ال pH). تركيز الملح C_s .

$$C_s = \frac{0.1 \times 50}{75} = 0.066$$

و بتطبيق قانون ال pH أعلاه

$$\therefore \text{pH} = 7 + 4.76 + (-1.22)$$

$$\text{pH} = 10.56$$

هذه القيمة للملح (خلات الصوديوم) (CH_3COONa) هي قيمة معقولة جداً لكونه ملح ذو تأثير قاعدي.

d - عند إضافة 5 ملتر من القاعدة بعد نقطة التكافؤ.

كما ذكرنا في النقطة c أن الملح NaAC هو ناتج التفاعل لذا فإن إضافة قاعدة سوف تؤدي إلى زيادة في أيونات الـ OH⁻ على حساب الـ H⁺

فيكون حجم القاعدة المضاف في هذه النقطة = 5 + 25 = 30 ملتر و حجم المحلول الكلي (50+30)

يتم حساب تركيز أيونات الهيدروكسيد من الفرق بين عدد الملمكافئات مقسوما على الحجم الكلي

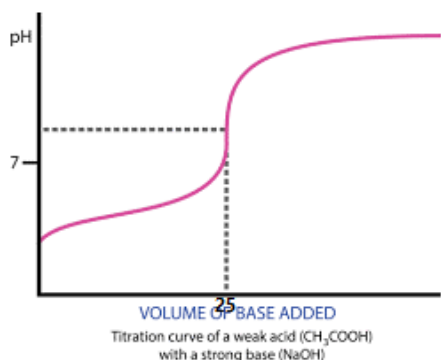
$$[\text{OH}^-] = \frac{(0.2 \times 30) - (0.1 \times 50)}{50 + 30}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{6 - 5}{80} = 0.0125$$

$$\text{pH} = -\log 0.0125 = 1.9$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1.9 = 12.1$$

الآن نعمل جدول فيه قيم الـ pH و حجم القاعدة النازل من السحاحة



| pH | NaOH ml | النقطة |
|-------|---------|--------|
| 2.7 | 0 | a |
| 4.58 | 10 | b |
| 10.65 | 25 | c |
| 12.1 | 30 | d |

3- منحنى التسحيح الناتج بين قاعدة ضعيفة و حامض قوي

مثال تطبيقي:

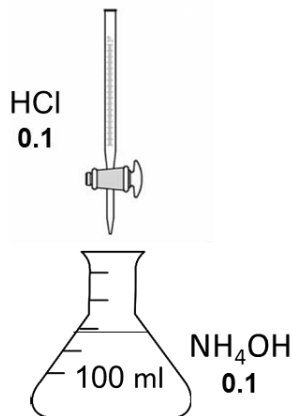
أرسم منحنى التسحيح الناتج من تفاعل 100 ml من 0.1 نورمالي من هيدروكسيد الأمونيوم مع نفس التركيز من حامض الهيدروكلوريك إذا علمت أن K_b لهيدروكسيد الأمونيوم 1.8 × 10⁻⁵.

- قبل بدأ التسحيح.
- عند إضافة 99 ml من الحامض.
- عند نقطة التكافؤ.
- عند إضافة 0.1 ملتر حامض بعد التكافؤ.

الحل:

بما أن حجم القاعدة الضعيفة و تركيزها معلومان, اذاً تكون القاعدة في الدورق و الحامض في السحاحة.

a- **قبل بدء التسحيح** : المحلول عبارة عن قاعدة ضعيفة, لذا يتم إيجاد مقدار ال P^H من خلال تطبيق قانون القاعدة الضعيفة



$$[OH^-] = \sqrt{K_b C_b}$$

$$[OH^-] = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 10^{-1}}$$

$$= 1.35 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

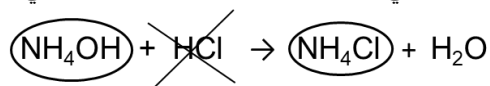
ثم نجد مقدار قيمة ال P^{OH} من خلال

$$P^{OH} = -\log [OH^-]$$

$$= -\log 1.35 \times 10^{-3} = 2.87$$

$$\therefore P^H = 14 - P^{OH} = 14 - 2.87 = 11.13$$

b- **عند إضافة 99 ملتر من الحامض و هي قبل التكافؤ يحدث فيها التفاعل التالي**



الناتج هو عبارة عن قاعدة ضعيفة و ملحها و ذلك لأن الحامض النازل من السحاحة لم يكافئ القاعدة بل بقي جزء منها غير متفاعل. اذاً المحلول النهائي المتبقي في المحلول هو عبارة عن محلول مُنظم (قاعدة ضعيفة و ملحها)

نطبق قانون المحلول المنظم القاعدي

$$P^{OH} = P^{K_b} + \log \frac{C_s}{C_b}$$

حيث C_s : تركيز الملح الناتج NH_4OH و هو يمثل (عدد مليمكافئات الحامض المضاف / الحجم الكلي)

C_b تركيز القاعدة المتبقية NH_4OH و هو يمثل (عدد مليمكافئات القاعدة - عدد مليمكافئات الحامض / مقسوماً على الحجم الكلي).

$$\text{الحجم الكلي} = 100 + 99 = 199 \text{ ملتر}$$

$$C_s = \frac{\text{Meq HCl}}{\text{Total Volume}} = \frac{0.1 \times 99}{199}$$

$$C_b = \frac{\text{Meq NH}_4\text{OH} - \text{Meq HCl}}{\text{Total Volume}} = \frac{(100 \times 0.1) - (0.1 \times 99)}{199}$$

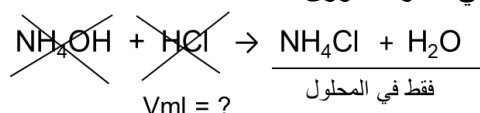
$$C_b = 0.005$$

$$p^{\text{OH}} = p^{\text{Kb}} + \log \frac{C_s}{C_b}$$

$$p^{\text{OH}} = 4.7 + \log \frac{0.05}{0.005} = 6.74$$

$$\therefore p^{\text{H}} = 14 - p^{\text{OH}} = 14 - 6.74 = 7.26$$

c- **عند نقطة التكافؤ:** يتكون ملح حامضي NH_4Cl هنالك معلومتين مجهولتين عند نقطة التكافؤ و هما حجم الحامض النازل من السحاحة و قيمة ال p^{H} الناتجة في محلول الدورق.



عند نقطة التكافؤ لم يتبقى في المحلول أيا للملح و الماء. لكي نجد حجم HCl المكافئ ل NH_4OH عند التكافؤ نستخدم قانون التكافؤ التالي: (عدد مليمكافئات الحامض = عدد مليمكافئات القاعدة)

$$\text{Meq HCl} = \text{Meq NH}_4\text{OH}$$

$$N \times \text{Vml} = N \times \text{Vml}$$

$$0.1 \times \text{Vml} = 0.1 \times 100$$

$$\therefore \text{Vml (HCl)} = \frac{0.1 \times 100}{0.1} = 100 \text{ ml}$$

من ذلك نستنتج أن حجم المحلول النهائي (الملح) سيساوي (مجموع ما اضيف من الحامض + ما كان موجود في الدورق)

$$\text{Total Volume} = 100 + 100 = 200 \text{ ml}$$

بقي أن نعرف تركيز الملح NH_4Cl (و هو يساوي عدد مليمكافئات الحامض أو القاعدة / مقسوماً على الحجم الكلي)

$$C_s = \frac{\text{Meq HCl}}{\text{Total Volume}} = \frac{0.1 \times 100}{200} = 0.05 \text{ M}$$

بعد أن عرفنا تركيز الملح الناتج (من حامض قوي و قاعدة ضعيفة) نستطيع إيجاد ال p^{H} من خلال القانون التالي:

$$pH = \frac{1}{2} (pK_w - pK_b - \log C_s)$$

$$pH = \frac{1}{2} (14 - 4.7 - 0.05) = 5.28$$

أن قيمة ال $pH = 5.28$ و هي أقل من 7 هي قيمة صحيحة لأن الملح NH_4Cl ملح ذو تأثير حامضي لأنه ناتج من حامض قوي و قاعدة ضعيفة.

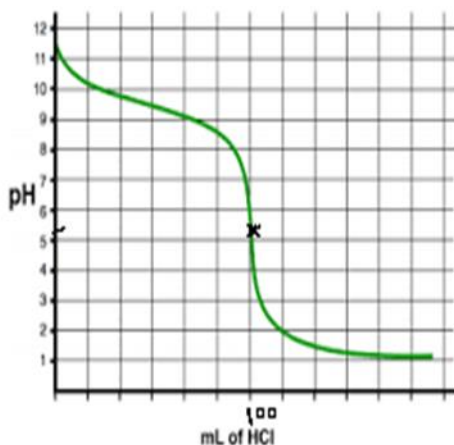
d- عند إضافة 0.1 مللتر من الحامض زيادة على نقطة التكافؤ سيتحول المحلول الى حامضي لأن عدد مليمكافئات الحامض أصبحت أكبر من عدد مليمكافئات القاعدة. في هذه الحالة نجد تركيز $[H^+]$ الذي يساوي (عدد مليمكافئات الحامض – عدد مليمكافئات القاعدة / الحجم الكلي).

$$\text{الحجم الكلي} = 0.1 + 200 = 200.1 \text{ مللتر}$$

$$[H^+] = \frac{\text{Meq HCl} - \text{Meq } NH_4OH}{\text{Total Volume}}$$

$$\frac{(0.1 \times 100.1) - (0.1 \times 100)}{200.1} = 5 \times 10^{-5}$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log 5 \times 10^{-5} = 4.3$$



| pH | HCl ml | ت |
|-------|--------|---|
| 11.13 | 0 | a |
| 7.26 | 99 | b |
| 5.28 | 100 | c |
| 3.4 | 100.1 | d |

مسائل غير محلولة حول

(التحليل الكمي الحجمي)

ملاحظة: أثناب والاوزان الذرية تؤخذ من المصادر

- س¹ / أذيب 3 غم من كاربونات الصوديوم Na_2CO_3 في 90 مللتر من الماء و سُحّت مع محلول HCl تركيزه 0.1 M. أحسب pH المحلول عند نقطة التكافؤ، وعندما تضاف نقطتان زيادة من الحامض (0.1 مللتر) بعد نقطة التكافؤ.
- س² / أحسب pH محلول ناتج من تسحيح 50 ملمكافئ من حامض ضعيف ($\text{pK}^a = 6$) تركيزه 0.05 مولاري مع 0.1 مولاري من هيدروكسيد الصوديوم عند نقطة التكافؤ مفترضاً أن الحجم النهائي عند تلك النقطة 100 مللتر.
- س³ / ما تركيز حامض الهيدروكلوريك الذي يكافئ 30 مللتر من كاربونات الصوديوم (0.1M) إذا علمت أن حجم الحامض النازل من السحاحة عند نقطة التكافؤ 10 مللتر.
- س⁴ / ما وزن هيدروكسيد الصوديوم المذاب في 100 مللتر من المحلول، إذا أخذ منه 10 مللتر و سححت مع 0.05 مولاري من HCl، إذا علمت أن حجم الحامض اللازم للوصول إلى نقطة التكافؤ 15 مللتر.
- س⁵ / ما تركيز حامض الخليك حجمه 20 مللتر إذا كان (0.03 نورمالي) من هيدروكسيد الصوديوم يكافئه عند حجم 12 مللتر.
- س⁶ / أرسم منحنى التسحيح الناتج من تفاعل 10 مللتر من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1N مع حامض الهيدروكلوريك تركيزه 0.05 نورمالي عند

- a- قبل إضافة الحامض.
b- عند مُنتصف الطريق للوصول إلى نقطة التكافؤ.
c- عند نقطة التكافؤ.
d- عند إضافة 0.1 مللتر حامض بعد نقطة التكافؤ.
e- عند إضافة 2 مللتر حامض بعد نقطة التكافؤ.
- س⁷ / أرسم منحنى التسحيح الناتج من 20 مللتر من 0.1N من هيدروكسيد الصوديوم مع 0.1N من حامض الكربونيك (H_2CO_3) ($\text{pK}^a = 6.35$) عند النقاط التالية:

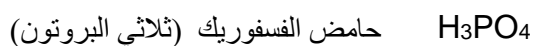
- a- قبل بدء التسحيح.
b- عند إضافة 5 مللتر حامض.
c- عند نقطة التكافؤ.
d- عند إضافة 1 مللتر حامض بعد التكافؤ.
- س⁸ / أرسم منحنى التسحيح الناتج من تفاعل 50 مللتر من 0.1 مولاري من حامض الهيدروكلوريك مع 0.2 مولاري من هيدروكسيد الأمونيوم عند النقاط التالية:

- a- قبل بدء التسحيح.
b- عند إضافة 10 مللتر قاعدة.
c- عند إضافة 20 مللتر قاعدة.
d- عند نقطة التكافؤ.
e- عند إضافة 2 مللتر بعد نقطة التكافؤ.

التسحيح التفاضلي:

عند تسحيح أكثر من حامض أو قاعدة في آن واحد مع كاشف مُعين فإن الحامض القوي أو القاعدة القوية هو الذي يتفاعل أولاً وتظهر لكل منها نقطة تكافؤ مُفصلة باستخدام دليلين مُختلفين. يُشترط في مثل هذا التسحيح أن تكون النسبة بين قوة الحامضين أو القاعدتين 10^4 أو أكثر، أما إذا قلت النسبة عن ذلك فإن التسحيح يتم كما لو كان حامضاً واحداً أو قاعدة واحدة.

كذلك يُلاحظ التسحيح التفاضلي عند بعض المركبات ذات مجموعتين حامضيتين أو قاعديتين في نفس الجزيء. و تعرف هذا النوع بالحوامض ثنائية البروتون أو ثلاثية البروتون مثل حامض القسقوريك.

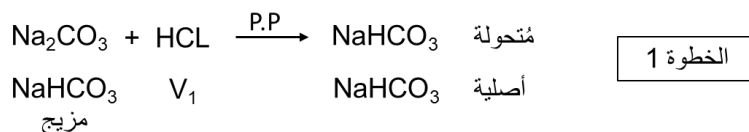


أمثلة تطبيقية على التسحيح التفاضلي:

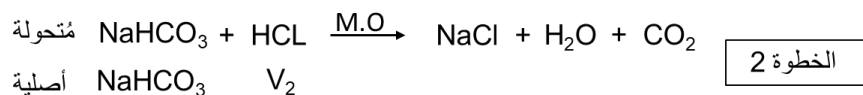
1- تسحيح مزيج محلول يحتوي على الكربونات والبيكربونات.

يمكن تقدير كمية الكربونات والبيكربونات (مثل كربونات الصوديوم أو البوتاسيوم) في مخلوط بواسطة التسحيح التفاضلي و يتضح من قيمة pK_a . أن الكربونات CO_3^{2-} قاعدة أقوى من البيكربونات HCO_3^- و تتم العملية كما يلي:

الخطوة الأولى : يسحح المخلوط بحامض الهيدروكلوريك القياسي بوجود الفينولفتالين و في هذه الحالة تسحح الكربونات فقط و عند نقطة النهاية تكون قد تحولت إلى البيكربونات وتسمى بالبيكربونات المتحولة. أما البيكربونات الأصلية فتبقى بالمحلول دون تفاعل.



أما في الخطوة 2 فيحدث تفاعل البيكربونات (الأصلية والمتحولة) مع حامض الهيدروكلوريك :



حيث يمثل V_1 حجم الحامض الذي يكافئ نصف الكربونات (لأن التفاعل لم يعطي نتائج نهائية وهي الملح والماء) لذا فإن $2V_1$ تساوي حجم الحامض المكافئ لكل الكربونات.

أما V_2 فتمثل حجم الحامض المكافئ لكل البيكربونات (الأصلية و المتحولة) لذا فإن حجم الحامض المكافئ للبيكربونات الأصلية يساوي $V_1 - V_2$ و دائماً تكون V_2 أكبر من V_1 في هذا النوع من التسحيح.

في هذا التفاعل توجد نقطتين للتكافؤ مما يتطلب وجود دليلين:

- **النقطة الأولى :** والتي تتم بوجود الفينولفتالين و عندها يكون فيها عدد مليمكافئات الحامض = عدد مليمكافئات الكربونات



و يمكن التعبير عن عدد مليمكافئات الحامض = النورمالية × الحجم بالمليتر . و عدد مليمكافئات القاعدة = $\frac{\text{الوزن}}{\text{الوزن المليمكافئ}}$

لذا يكتب قانون التكافؤ بالشكل التالي

..... (1)

$$N_{HCl} \times V_{HCl} = \frac{Wt Na_2CO_3}{Meq.wt Na_2CO_3}$$

ويتم حساب الوزن بالشكل التالي

$$Wt Na_2CO_3 = N_{HCl} \times V_{HCl} \times Meq. Wt Na_2CO_3$$

و لكون الكربونات تحمل شحنة ثنائية التكافؤ CO_3^{2-} ، إذا الوزن الملمكافيء للكربونات = $\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$

$$53 = \frac{106}{2} = \text{الوزن المكافئ للكربونات}$$

$$0.053 = \frac{53}{1000} = \text{الوزن الملمكافيء} \therefore$$

- **النقطة الثانية للتكافؤ** : وتتم بوجود المثيل البرتقالي وفيها تتعادل البيكاربونات مع الحامض .

عدد ملمكافئات الحامض = عدد ملمكافئات البيكاربونات

..... (2)

$$N_{HCl} \times V_{HCl} = \frac{Wt NaHCO_3}{Meq NaHCO_3}$$

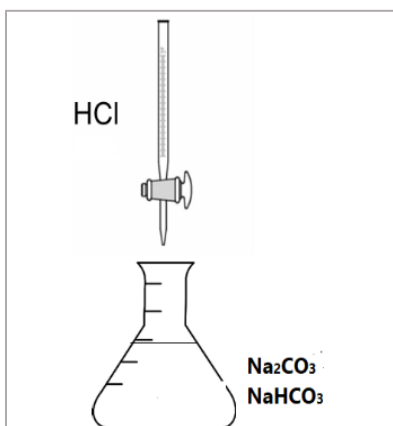
الدورق يمكن ايجاده

لذا فإن وزن البيكاربونات في نموذج من العلاقة التالية

$$Wt NaHCO_3 = N_{HCl} \times V_{HCl} \times Meq. Wt NaHCO_3$$

$(V_1 < V_2)$

و يكون حجم حامض الهيدروكلوريك V_{HCl} هنا عبارة عن $V_1 - V_2$



$$84 = \frac{84}{1} = \text{الوزن المكافئ للبيكاربونات}$$

$$0.084 = \text{الوزن الملمكافيء}$$

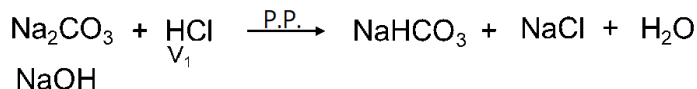
وأذا علمنا وزن النموذج الذي تم أذابته في محلول الدورق

يمكننا أيجاد النسبة المئوية للكربونات او البيكاربونات وكما يلي:

$$100 \times \frac{\text{وزن الكربونات}}{\text{وزن النموذج}} = \text{النسبة المئوية للكربونات}$$

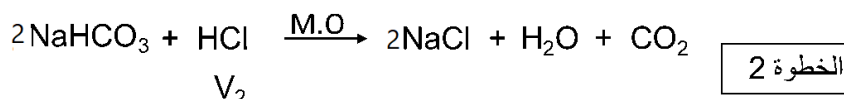
2- تسحيح مزيج من الهيدروكسيد والكاربونات

عند وجود مزيج من الهيدروكسيد والكاربونات مثل هيدروكسيد الصوديوم NaOH و كاربونات الصوديوم Na₂CO₃ فيمكن تسحيح هذا المزيج تسحيحاً تفاضلياً في خطوتين فرغم أن هيدروكسيد الصوديوم قاعدة أقوى من Na₂CO₃ إلا أنها ليست بالقوة الكافية لأحداث نقطة نهاية ثالثة في منحنى التسحيح. التفاعل التالي يمثل الخطوة 1



في هذه المرحلة من التسحيح (الخطوة 1 أعلاه) يتحول هيدروكسيد الصوديوم إلى ملح و ماء و في نفس الوقت تتحول الكاربونات إلى بيكاربونات (كما مر بنا في الموضوع السابق) ، لذا فإن V_1 سيمثل حجم HCl الذي يكافئ الهيدروكسيد و البيكاربونات (نصف الكاربونات) ويتم ذلك بوجود دليل الفينولفثالين.

و عند استمرار تسحيح المزيج مع الحامض ولكن بوجود دليل المثيل البرتقالي فيحدث التفاعل وكما في الخطوة 2



في الخطوة 2، حجم الحامض النازل V_2 سوف يكافئ نصف الكاربونات لأنه يمثل منتصف الطريق لتكافؤها ، لأذا فإن حجم الحامض الذي يكافئ كل الكاربونات هو $2V_2$.

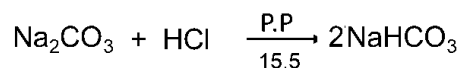
أما حجم الحامض الذي يكافئ الهيدروكسيد $V_2 - V_1 =$ و دائماً في مثل هكذا مزيج $V_2 < V_1$.

ويأتبع نفس الخطوات السابقة في تقدير مزيج الكاربونات و البيكاربونات يمكننا إيجاد النسبة المئوية لكل من الكاربونات و الهيدروكسيد في مزيج لهما

مثال:

أخذت عينة غير نقية تحتوي على كاربونات و بيكاربونات الصوديوم وزنها 1 غم و أُذيب في الماء ثم سُحبت مع حامض الهيدروكلوريك تركيزه 0.1 مولاري فأذا كانت قراءة السحاحة عند نقطة الفينولفثالين 15.5 مللتر و عند نقطة المثيل البرتقالي 40.1 مللتر، احسب النسبة المئوية للكاربونات و البيكاربونات في العينة.

الحل: عند نقطة التكافؤ الأولى بوجود الفينولفثالين يحدث التفاعل التالي من خلاله نستطيع إيجاد وزن الكاربونات



حجم الحامض المكافئ للكاربونات $= 2V_1 = (2 \times 15.5)$

عدد مليمكافئات $\text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{\text{الوزن}}{\text{الوزن المليمكافئ}}$

عدد مليمكافئات HCl = النورمالية \times الحجم

$$\text{Meq}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \text{Meq}_{\text{HCl}} \quad \text{عند نقطة التكافوء}$$

$$\frac{\text{wt}}{\text{Meq. wt}} = N \times V_{\text{ml}}$$

$$\text{wt} = N \times V_{\text{ml}} \times 0.053$$

حيث 0.053 الوزن الملمكافئ للكاربونات. wt تمثل وزن الكاربونات.

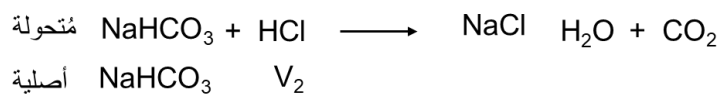
و بما أن وزن العينة معروف = 1 غم

$$\therefore \text{النسبة المئوية للكاربونات} = \frac{\text{وزن الكاربونات}}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

$$\begin{aligned} \% \text{Na}_2\text{CO}_3 &= \frac{N \times V_{\text{ml}} \times 0.053}{1} \\ &= \frac{0.1 \times (15.5 \times 2) \times 0.053}{1} \\ &= 16.4 \% \end{aligned}$$

النسبة المئوية للكاربونات في العينة

لإيجاد النسبة المئوية للبيكاربونات في العينة و عند وجود M.O



$$\begin{aligned} V_1 - V_2 &= \text{حجم HCl المكافئ للبيكاربونات} \\ (15.5 - 40.1) &= \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{NaHCO}_3 &= \frac{N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} \times \text{Meq}_{\text{NaHCO}_3}}{1} \\ &= \frac{0.1 \times (40.1 - 15.5) \times 0.084}{1} \\ &= 20.6 \% \end{aligned}$$

النسبة المئوية للبيكاربونات في العينة

أسئلة غير محلولة مهمة :

السؤال الأول :

سُحح مخلوط يحتوي على قاعدتين بحامض الهيدروكلوريك باستخدام الفينولفثالين ثم المثليل الأحمر و كانت قراءة السحاحة 28 مللتر عند نقطة النهاية الأولى و 40 مللتر عند نقطة النهاية الثانية و المطلوب:

أ- معرفة هل يحتوي المحلول على هيدروكسيد الصوديوم + كاربونات الصوديوم أم يحتوي على كاربونات و بيكاربونات الصوديوم.

ب- حساب حجم حامض الهيدروكلوريك المكافئ للكاربونات.

السؤال الثاني:

نموذج وزن 1.5 غم قد يحتوي على كاربونات البوتاسيوم وبيكاربونات البوتاسيوم أو قد يحتوي على كاربونات البوتاسيوم و هيدروكسيد البوتاسيوم . أُذيب هذا النموذج و خفف في 100 مللتر من الماء المقطر. سُححت 10 مللتر من هذا المحلول مع 0.07 عياري من حامض الهيدروكلوريك بأضافة دليل الفينولفثالين فإحتاج التفاعل إلى 35 مللتر من الحامض لأختفاء لون الدليل. ثم أُضيف دليل المثليل البرتقالي و أُكمل التسحيح فأحتاج التفاعل إلى 10 مللترزيادة من الحامض لتغيير لون الدليل.

(1) ما هي مكونات المزيج؟

(2) أحسب النسب المئوية للمكونات.

(3) أحسب النسبة المئوية للشوائب.

الفصل الرابع

التسحيح الترسيبي Precipitation Titration

تسحيحات الترسيب: و هي التسحيحات التي تتضمن تفاعلات كيميائية تؤدي في النهائية إلى تكوين راسب ضئيل الذوبان في الماء و تمتاز بأهميتها في تقدير الهالوجينات وأشبه الهالوجينات باستخدام نترات الفضة كمحلول قياسي.

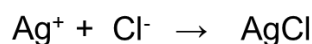
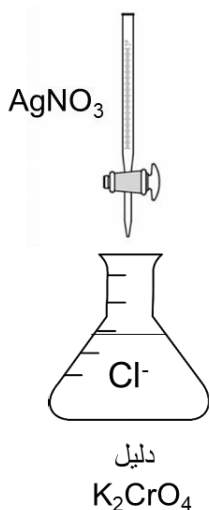
أن نظرية الترسيب تعتمد على قانون التوازن الكيميائي و ثابت تفكك الراسب أو ثابت حاصل الأذابة Solubility Product K_{sp} .

هنالك عدة طرق يمكن استخدامها لتعين نقطة إنتهاء التفاعل في التسحيح الترسيبي:

- 1- طريقة مور Mohr Method و تعتمد على تكوين راسب ملون
- 2- طريقة فولهارد Volhard Method و تعتمد على تكوين معقد ملون
- 3- طريقة فايان Fajan Method و تعتمد على امتزاز الدليل على سطح الراسب

1- طريقة مور Mohr Method

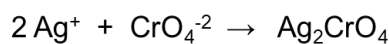
و تسمى أيضاً بالطريقة المباشرة و تُستخدم بشكل كبير في تقدير أيونات الكلوريد Cl^- و البروميد Br^- مقابل تسحيحها مع محلول نترات الفضة $AgNO_3$ باستخدام دليل كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 حيث يتكون راسب ابيض من كلوريد الفضة.



راسب أبيض

$$K_{sp} \text{ للراسب } AgCl = 1.2 \times 10^{-10}$$

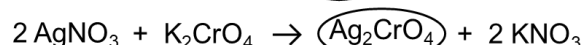
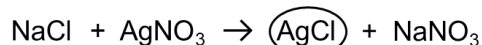
و عند نفاذ جميع أيونات Cl^- فأى قطرة زائدة من نترات الفضة سوف تتفاعل مع الدليل و تكون كرومات الفضة الراسب الاحمر اللون و كما يلي:



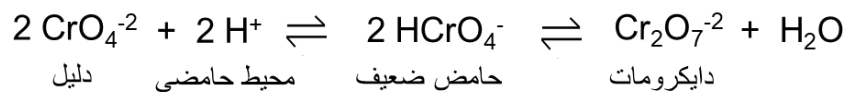
راسب أحمر

$$K_{sp} \text{ للراسب } Ag_2CrO_4 = 1.7 \times 10^{-12}$$

أن هذا النوع من التسحيبي الترسيبي هو نوع من أنواع الترسيب التجزيئي للملحين الشحيحي الذوبان ($K_{sp} = 1.2$ $AgCl$, $K_{sp} = 1.7 \times 10^{-12}$) و (Ag_2CrO_4). أن ذاتية كرومات الفضة أكبر عدة مرات من ذاتية هايدات الفضة و عليه في معايرة مور لا مجال لتكوين كرومات الفضة الى ان تترسب كليا جميع الهاليدات .



تتم مثل هذه التسخيحات في محيط متعادل أو في محيط قاعدي ضعيف و ذلك لأن المحيط الحامضي سوف يؤدي إلى تكوين حامض الكروميك HCrO_4^- الضعيف الذي يؤخر نقطة إنتهاء التفاعل.



أن تحول أيون الكرومات CrO_4^{2-} إلى الدايكرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ سوف يُبعد نقطة الأنتهاء.

أما إذا كان وسط التفاعل قاعدي قوي فقد يترسب هيدروكسيد الفضة ($\text{AgOH } K_{sp} = 2.3 \times 10^{-8}$) و الذي له قيمة حاصل إذابة أكبر من كلوريد الفضة ($K_{sp} = 1.2 \times 10^{-10}$).

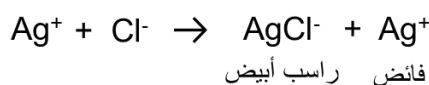
ولهذا ينبغي أن يكون الرقم الهيدروجيني في المجال من 7-10 أما إذا كان الوسط حامضياً فيمكن التغلب على ذلك بإضافة كمية قليلة من بيكربونات الصوديوم أو ملح البوراكس حتى يجعل تركيز أيون الهيدروجين في الحدود المناسبة.. أما لغرض تحويل المحلول القاعدي القوي إلى متعادل فتضاف كميات زائدة من حامض الخليك يليها إضافة كربونات الكالسيوم.

وبما أن ارتفاع درجة الحرارة يزيد من قيمة ثابت حاصل الأذابة لكرومات الفضة K_{sp} لذا فإن هذا التسخيح يجب أن يتم في درجة حرارة الغرفة.

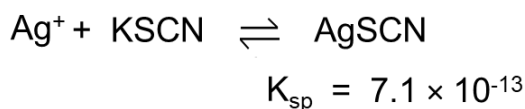
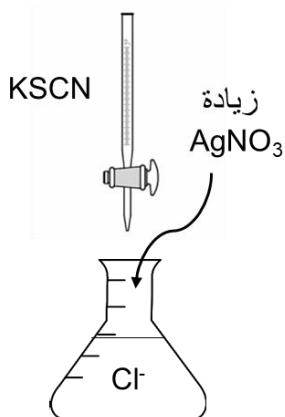
2- طريقة فولهارد Volhard Method

و تسمى أيضاً بالطريقة غير المباشرة (التسخيح الرجعي). و يتم فيها تقدير الهاوجينات باستخدام محلولين قياسين و هما نترات الفضة (ويضاف بكميات فائضة) و ثايوسيانات البوتاسيوم KSCN . حيث يتم ذلك بخطوتين.

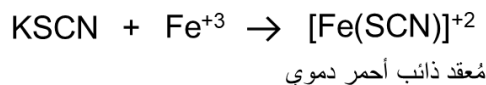
الخطوة الأولى: تضاف زيادة من نترات الفضة ذات حجم معلوم إلى محلول الهالوجين و بدون استخدام دليل فيتكون راسب أبيض من كلوريد الفضة.



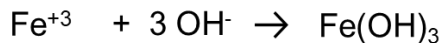
الخطوة الثانية: تسمح الزيادة من محلول نترات الفضة مع محلول قياسي ثايوسيانات البوتاسيوم بوجود دليل من محلول نترات الحديد.



و عند إضافة قطرة واحدة زيادة من الثايوسيانات و بعد نفاذ أيونات الفضة فإنها سوف تتفاعل مع الدليل و تُكون مُعقد أحمر ذائب من $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{+2}$



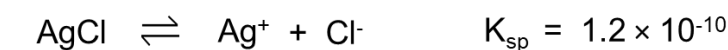
يجب أن يجرى هذا التسحيح في محيط حامضي قوي و ذلك بأضافة حامض النتريك المركز وسبب ذلك هو لمنع التحلل المائي لأيون الحديدك و الذي يكون راسب جيلاتيني من هيدروكسيد الحديدك $Fe(OH)_3$ في المحيط القاعدي بدلا من المعقد الذائب.



راسب جيلاتيني

في هذا النوع من التسحيح الترسيبي (الطريقة الغير مباشرة) يجب أن يتم عزل الراسب المتكون $AgCl$ من الخطوة الأولى قبل البدء بالتسحيح مع $KSCN$ و ذلك بسبب ذوبان $AgCl$ في المحلول لأن قابلية ذوبانه أكبر من قابلية ذوبان $AgSCN$.

يتم عزل الراسب إما بأضافة مذيب عضوي مثل البنزين أو النتروبنزين أو عن طريق عزل الراسب بالترشيح.



منحنيات تسحيح الترسيبي:

تمتاز منحنيات التسحيح الترسيبي بما يلي:

- 1- التغير في تراكيز المواد المتفاعلة أثناء التسحيح.
- 2- يعبر عن تراكيز المواد بالتركيز المولاري و ليس النورمالي. لذا يتم حساب عدد الممولات بدلا من الملمكافئات.
- 3- يحدث الخطأ التسحيح عادة عند استخدام الدليل.
- 4- منحنى التسحيح هو علاقة بين P^{Cl} المحلول الهالوجيني في الدورق و حجم محلول النترات الناتج من السحاحة.

مثال:

أرسم منحنى التسحيح الناتج من تفاعل 50 مللتر من 0.1M من $NaCl$ مع $AgNO_3$ 0.1 M, عند النقاط التالية إذا علمت أن

$$(K_{sp} AgCl = 1.8 \times 10^{-10})$$

- a- قبل بدأ التسحيح.
- b- بعد أضافة $AgNO_3$ 10 ml.
- c- بعد أضافة $AgNO_3$ 49.95 ml.
- d- عند نقطة التكافؤ.
- e- بعد أضافة $AgNO_3$ 52.5 ml.

الحل:

- يلاحظ في مثل هذا التسحيح (طريقة مور) أن تركيز Cl^- و تركيز ال Ag^+ هما المؤثرات على منحنى التسحيح.

- يتأثر المنحنى أيضاً بقيمة K_{sp} .

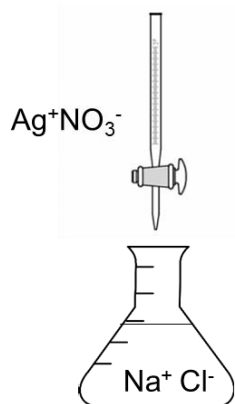
- أثناء التسحيح يقل تركيز الهالوجين Cl^- مع الزمن ولسهولة الحسابات يُعبر عنه بدلالة الأس الكلوريدي P^{Cl} . فنلاحظ زياده في قيمة P^{Cl} مع استمرار إضافة النترات

a- قبل بدأ التسحيح: يوجد في الدورق فقط NaCl

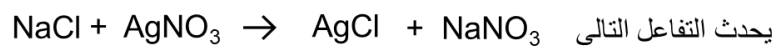


$$0.1 \quad 0.1 \quad 0.1$$

$$P^{Cl} = -\log [Cl^-] = -\log 0.1 = 1$$



b- بعد إضافة 10 ml من $AgNO_3$



$$\begin{array}{ccc} 50 \text{ ml} & 10 \text{ ml} & \text{راسب أبيض} \\ 0.1 & 0.1 & \end{array}$$

من خلال حساب عدد ممولات المواد المتفاعلة نجد ان تركيز الكلوريد Cl^- المتبقي هو :

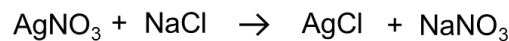
$$\frac{\text{عدد مولات NaCl} - \text{عدد مولات } Ag^+}{\text{الحجم الكلي}} = \text{نجد أنه تركيز } Cl^- \text{ المتبقي}$$

$$[Cl^-] = \frac{(50 \times 0.1) - (10 \times 0.1)}{60} = \frac{4}{60} = 6.7 \times 10^{-2}$$

$$P^{Cl} = -\log [Cl^-] = -\log 6.7 \times 10^{-2} = 1.17$$

c- بعد إضافة 49.95 مللتر $AgNO_3$

بما أننا في هذه المرحلة لم نصل إلى نقطة التكافؤ، أذاً خطوات هذه النقطة هي نفسها خطوات (b)



$$\begin{array}{ccc} 49.95 \text{ ml} & 50 \text{ ml} & \text{راسب} \\ 0.1 & 0.1 & \end{array}$$

$$[Cl^-] = \frac{0.5}{99.95} = 5 \times 10^{-5}$$

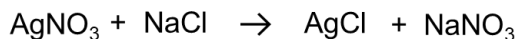
$$P^{Cl} = -\log [Cl^-] = -\log 5 \times 10^{-5} = 4.3$$

d- عند نقطة التكافؤ : يكون الناتج النهائي في الدورق هوراسب كلوريد الفضة وذائب نترات الصوديوم فقط والتي عندها يتساوى عدد مليمكافئات كل من نترات الفضة وكلوريد الصوديوم

قانون التكافؤ : عدد مليمكافئات نترات الفضة = عدد مليمكافئات كلوريد الصوديوم

$$N \times V_{(NaCl)} = N \times V_{(AgNO_3)}$$

نحسب حجم نترات الفضة المكافئ لكلوريد الصوديوم في هذه النقطة

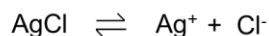


$$V_{ml} = ? \quad 50 \text{ ml}$$

$$0.1 \quad 0.1$$

$$V_{ml} (AgNO_3) = \frac{50 \times 0.1}{0.1} = 50 \text{ ml}$$

اما التركيز المولاري للكلورايد فيحسب من علاقة ثابت حاصل الذابة لكلوريد الفضة



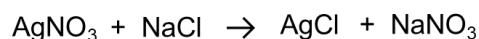
$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

$$K_{sp} = [Cl^-]^2$$

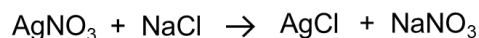
$$[Cl^-] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} = 1.35 \times 10^{-5}$$

$$P_{Cl} = -\log [Cl^-] = -\log 1.35 \times 10^{-5} = 4.87$$

e- بعد إضافة 52.5 مللتر $AgNO_3$ تعني إضافة 2.5 مللتر زيادة من النترات بعد نقطة التكافؤ . في هذه النقطة يكون الحجم الكلي النازل من السحاحة 52.5 ml . وهذا يعني هنالك زيادة بعدد ممولات نترات الفضة مقارنة بالكلوريد . ان الحجم الكلي في الدورق يساوي مجموع حجمي الكلوريد والنترات . في هذه الحالة يجب ان نحسب تركيز أيونات الفضة



زيادة



$$52.5 \text{ ml} \quad 50 \text{ ml}$$

$$0.1 \quad 0.1$$

$$[Ag^+] = \frac{(52.5 \times 0.1) - (50 \times 0.1)}{102.5}$$

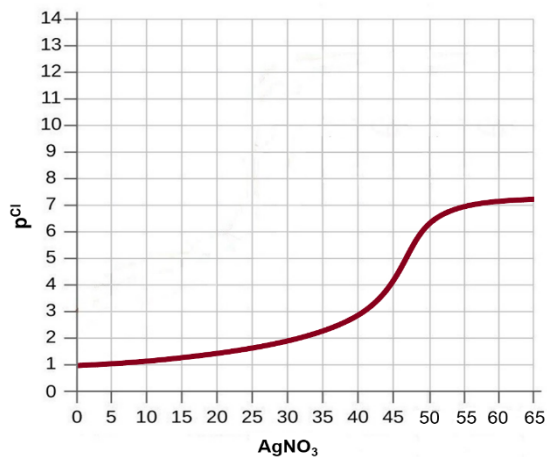
$$[Ag^+] = 2.4 \times 10^{-3}$$

$$K_{sp} = [Ag^+] [Cl^-]$$

$$1.8 \times 10^{-10} = 2.4 \times 10^{-3} \times [Cl^-]$$

$$\therefore [Cl^-] = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{2.4 \times 10^{-3}} = 2.62 \times 10^{-6}$$

$$P^{Cl} = -\log 2.62 \times 10^{-6} = 7.12$$



سؤال غير محلول:

أرسم منحنى التسحيح الناتج من تفاعل 50 مللتر من 0.05 مولاري من NaCl مع 0.1M من $AgNO_3$ عند a- قبل التسحيح (b- 5 ml نترات) (c- 10 مل نترات) (d- 15 مل نترات) (e- 25 مل نترات)