

محاضرات في

الكيمياء التحليلية

لطلبة المرحلة الأولى

إعداد
مدرس المادة

أسس الكيمياء التحليلية Fundamentals of Analytical Chemistry

المصادر

1. أسس الكيمياء التحليلية : د. مؤيد قاسم العبايجي و د. ثابت سعيد الغيثية .
2. الأساسيات النظرية للكيمياء التحليلية اللاعضوية : د. هادي كاظم عوض و د. جواد البديري .
3. Chemical Calculations: An Introduction to use Mathematics in Chemistry . by Sidney W. Benson

الكيمياء التحليلية

هي أحد فروع علم الكيمياء وتعرف بأنها الوسيلة الكيميائية التي يتم بها الكشف عن العناصر والمواد وطرق فصلها ومعرفة مكونات تلك المواد في خليط منها إضافة إلى تقدير هذه المكونات تقديراً كمياً.

تشتمل الكيمياء التحليلية على:-

1. التحليل النوعي الذي يختص بمعرفة نوع العناصر الموجودة في المركب.
2. التحليل الكمي ويختص بإيجاد كمية كل عنصر من العناصر في المركب.

أهميتها:-

1. تدخل الكيمياء التحليلية في حل الكثير من المشكلات العلمية المتصلة بفروع علم الكيمياء والعلوم الأخرى.
2. تستخدم كوسيلة هامة في إجراء البحوث العلمية الصرفة والتطبيقية في المجالات البيولوجية، الزراعية، الهندسية وغيرها.

صفات المحلل الكيميائي:-

ينبغي للمحلل الكيميائي الدقيق أن يتصف بعدة صفات منها:-

1. أن يكون ملماً بالطرق العلمية الخاصة باستخدام أجهزة التحليل.
2. أن يكون متفهماً للأسس النظرية التي تعمل وفقها أجهزة التحليل المختلفة. وبذلك يكون قادراً على استخدام وتطبيق تلك الطرائق وكذلك (تطويرها).
3. أن يكون قادراً على ممارسة البحث العلمي وأستحداث طرق تحليلية جديدة وله القدرة على تقييم وتفسير نتائج التحليل. وبذلك فهو يختلف عن مساعد المختبر الذي يتقيد بخطوات العمل بشكل تقليدي بحت.

Classification of Analytical Chemistry

تصنيف الكيمياء التحليلية:-

يمكن تصنيف الكيمياء التحليلية اعتماداً على:-

1. وزن النموذج أو (حجم النموذج).
2. الغرض من التحليل.
3. وسيلة التحليل.

1. حسب وزن النموذج:-

- أ. الطرق الماكروية Macro للنماذج التي تتراوح أوزانها بحدود (100) ملغم.
- ب. الطرق شبه المايكروية Semi Micro للنماذج التي تتراوح أوزانها بحدود (10) ملغم.
- ج. الطرق المايكروية Micro للنماذج التي تتراوح أوزانها بحدود (1) ملغم.
- د. الطرق فوق المايكروية Ultra Micro للنماذج التي تتراوح أوزانها بحدود (0.001) ملغم.
- هـ. طرق أجزاء المايكروغرام Submicrogram Sample للنماذج بحدود (0.01) مايكروغرام.

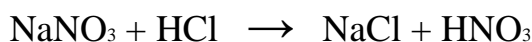
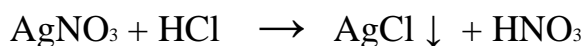
2. حسب الغرض من التحليل:-

أ. الكيمياء التحليلية الوصفية (النوعية) أو التحليل الكيميائي النوعي. Qualitative

Analytical Chemistry

وهي فرع من فروع الكيمياء وتبحث في كيفية فصل العناصر أو المواد من المخاليط والتعرف عليها (تشخيصها) من خلال طرق الفصل Separation Methods وكذلك التعرف على حامضية Acidity وقاعدية Basicity المركبات أو المخاليط ويتم ذلك من خلال:-
أولاً:- استخدام الحواس:- المذاق للسكريات و الأملاح وتمييز اللون والشكل البلوري (كما في حالة الفحم والكبريت).

ثانياً:- استخدام المواد الكيميائية:- عندما تعجز عن التمييز والتشخيص بالطريقة الاولى كما في حالة نترات الفضة $AgNO_3$ ونترات الصوديوم $NaNO_3$ كونهما متشابهان في اللون والصفات الطبيعية الأخرى لذلك يمكن اللجوء إجراء تفاعل كيميائي لهذه المواد مع حامض الهيدروكلوريك HCl على سبيل المثال حيث تعطي المادة الأولى $AgNO_3$ راسب أبيض هو كلوريد الفضة $AgCl$ بينما لايتكون راسب مع المادة الثانية $NaNO_3$.



ويمكن إجراء عمليات كيميائية (تحليلات كيميائية) أخرى مثل الذوبان Solubility ، الترسيب Precipitation أو الترشيح Titration للتعرف على وجود العنصر أو المركب.

ب- الكيمياء التحليلية الكمية:- Quantitative Analytical Chemistry

وهو ذلك الفرع من فروع الكيمياء المختص بالتقدير الكمي للعناصر أو الجذور الحامضية أو القاعدية أو المركبات الموجودة في عينة ما Sample تقديرأ كميأ.

3. التصنيف حسب وسيلة التحليل:-

يمكن أن يكون هذا التصنيف على عدة أقسام وهو تصنيف خاص بالكيمياء التحليلية الكمية وكما يأتي :-

Volumetric Analysis

أ. التحليل الكمي الحجمي:-

في هذه الطريقة يمكن تسحيح جميع أو جزء معلوم من محلول النموذج مع المحلول القياسي الى أن نحصل على نقطة النهاية End Point والتي عندها تكون كمية المحلول القياسي تكافئ تماماً المادة المراد تحليلها. ويمكن تعيين نقطة نهاية التفاعل من خلال :-

أولاً:- استخدام دلائل ذات طبيعة كيميائية ملونة Color Indicator

ثانياً:- قياس صفات المحلول الفيزيوكيميائية مثل قياس فرق جهد المحلول.

Gravimetric Analysis

ب. التحليل الكمي الوزني:-

حيث يتم تقدير كمية العنصر أو المركب بعملية وزنية بعد عملية ترسيب المادة ومن ثم فصلها ووزنها وهذه العملية تتطلب استخدام :-

أولاً:- مرسبات عضوية Organic Precipitant

ثانياً:- مرسبات لاعضوية Inorganic Precipitant

ثالثاً:- عملية الترسيب الكهربائي Electro deposition

ج. امتصاص الطاقة الضوئية:- Absorption of photo Energy

وتتضمن هذه الطريقة قياس كمية الطاقة الضوئية الممتصة من قبل المادة المراد تحليلها (عند طول موجي معين). ويمكن استخدام الطرق التالية لهذا الغرض:-

أولاً:- الطرق الطيفية المرئية (اللونية) Colorimetical Methods

ثانياً:- الطرق الطيفية في المنطقة فوق البنفسجية Ultra-Violet Spectroscopy

ثالثاً:- الطرق الطيفية في المنطقة تحت الحمراء Infra Red Spectroscopy

رابعاً:- طريقة الأشعة السينية X-ray Method

خامساً:- الرنين النووي المغناطيسي Nuclear Magnetic Resonance(NMR)

وتتضمن هذه الطريقة التفاعل بين موجات الراديو ونوى الذرات التي تكون في مجال مغناطيسي.

د. انبعاث الطاقة الضوئية:- Emission of Photo Energy

وتتضمن هذه الطريقة استثارة المادة الى مستويات عالية من الطاقة بواسطة الطاقة الضوئية أو الكهربائية وعند رجوع المادة الى مستوى طاقة منخفض ينبعث منها كمية من الطاقة الممتصة حيث تكون هذه الكمية مقياس لكمية المادة.

هـ. تحليل الغازات Analysis of Gases

أولاً:- الطريقة الحجمية Volumetric Methods وفيها يقاس التغير في حجم المادة بعد تصاعد أو امتصاص الغاز.

ثانياً:- الطريقة المانومترية Manometric Method حيث يتم قياس ضغط الغاز أو التغير في الضغط.

و. الطرق الكهروكيميائية Electro- chemical Methods

وتتضمن طرق البولاروغرافيا Polarography ، التحليل بقياس كمية الكهرباء ،

التحليل بقياس فرق الجهد Potentiometry ، التحليل بقياس التوصيل الكهربائي Conductometry

ز. التحليل الكروماتوغرافي Chromatographic Analysis

يستند التحليل الكروماتوغرافي على اختلاف المواد في ميلها للامتزاز Adsorption أو التجزئة (التوزيع) Partition أو التبادل Exchange من خلال سطح ممتز أو سطح ممتز مغلف بمذيب مناسب أو خلال مادة كيميائية. وبالتالي يمكن أن تنفصل تلك المواد على هذا السطح بقدرات مختلفة فيسهل تعيينها وتقديرها.

تنقسم طرق التحليل الكروماتوغرافي الى:-

أولاً:- كروماتوغرافيا الأمتزاز Adsorption Chromatography

ثانياً:- كروماتوغرافيا التبادل الأيوني Ion Exchange Chromatography

ثالثاً:- كروماتوغرافيا التجزئة Partition Chromatography

ويقصد به التحليل الكروماتوغرافي عن طريق الفصل، التجزئة (الانتشار) لخليط من عدة مواد وتنقسم هذه الطريقة الى :-

1. كروماتوغرافيا العمود Column Partition

2. كروماتوغرافيا الورق Paper Partition Chromatography

3. كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة Thin Layer Chromatography

4. كروماتوغرافيا الغاز Gas Chromatography

ح. طرق أخرى:-

أولاً:- التحليل باستخدام البولارميتر Polarimetry

ثانياً:- التحليل باستخدام انكسار الضوء Refractometry

ثالثاً:- مطياف الكتلة Mass Spectrometry

رابعاً:- طرق تحليل المواد المشعة Radiochemical Methods

خامساً:- التوصيل الحراري Thermal Conductivity

استنتاج

بناءً على ماورد فإنه يمكن تصنيف طرق التحليل الى:-

1. طرق كيميائية:- تتضمن عمليات كيميائية واستخدام أجهزة وزجاجيات بسيطة.
2. طرق آلية:- تتضمن استخدام الآت وأجهزة معقدة تعتمد على الكهربائية، البصريات والحرارة حيث يتطلب التحليل قياس الطاقة التي لها علاقة بتركيز النموذج.

محاسن الطرق الآلية:-

1. يكون التشخيص أو التعيين سريعاً.
2. يمكن استخدام نموذج صغير.
3. يمكن تحليل النماذج المعقدة.
4. الحصول على حساسية عالية.
5. الحصول على قياسات موثوق بها.

عيوب وتحديات الطرق الآلية:-

1. نحتاج الى عملية معايرة Calibration أولية.
2. تعتمد الحساسية والدقة على مرجع الجهاز أو الآلة أو الطريقة الكيميائية المستخدمة في المعايرة.
3. غالباً ماتكون الدقة النهائية بحدود $\pm 5\%$.
4. تكاليف الأجهزة وإدامتها عالية.
5. تحتاج الى مكان واسع في المختبر.
6. تتطلب تدريب خاص.

محاسن الطرق الكيميائية التقليدية:-

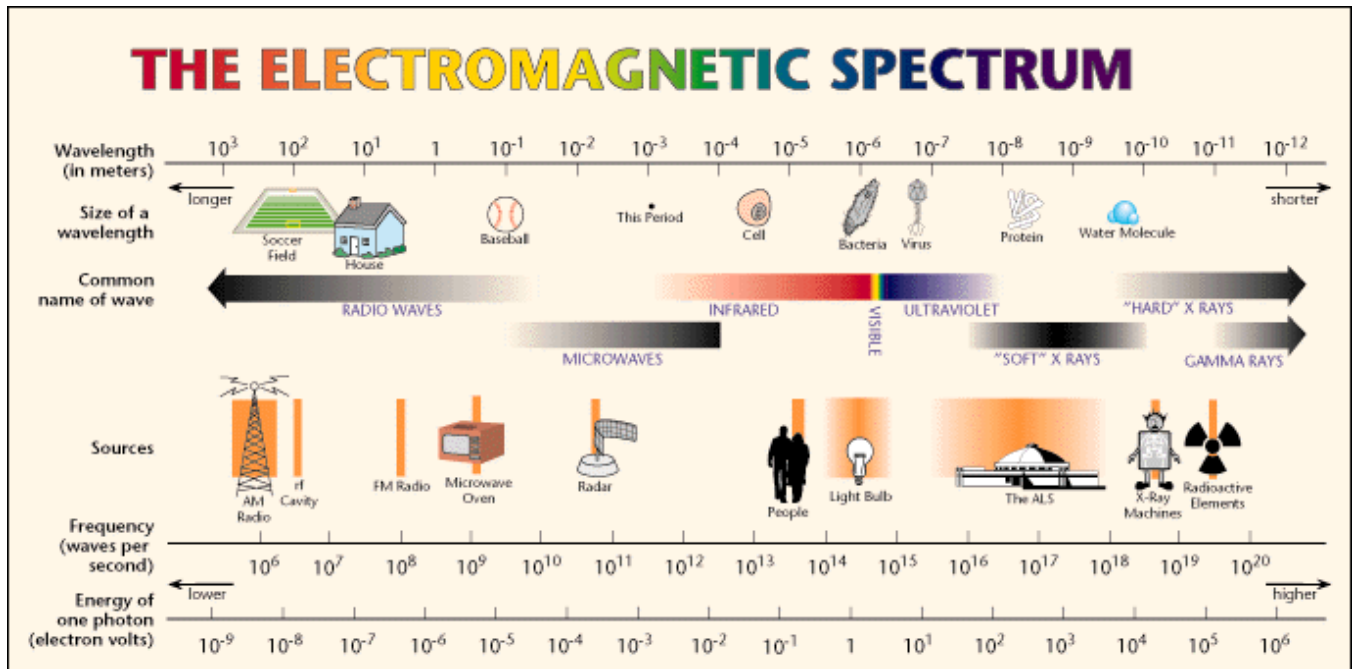
1. تكون الطريقة بسيطة.
2. تكون الطريقة مضبوطة.
3. بشكل عام تعتمد على قياسات مطلقة.
4. تكون الأجهزة المستخدمة رخيصة الثمن.

عيوب وتحديات الطرق الكيميائية التقليدية :-

1. فقدان في الخصوصية .
2. تكون الطريقة نوعاً "ما مملّة وتستغرق وقتاً" طويلاً .
3. تنخفض الدقة بانخفاض الكمية المحللة .
4. تكون الظروف الكيميائية المحيطة حرجة .

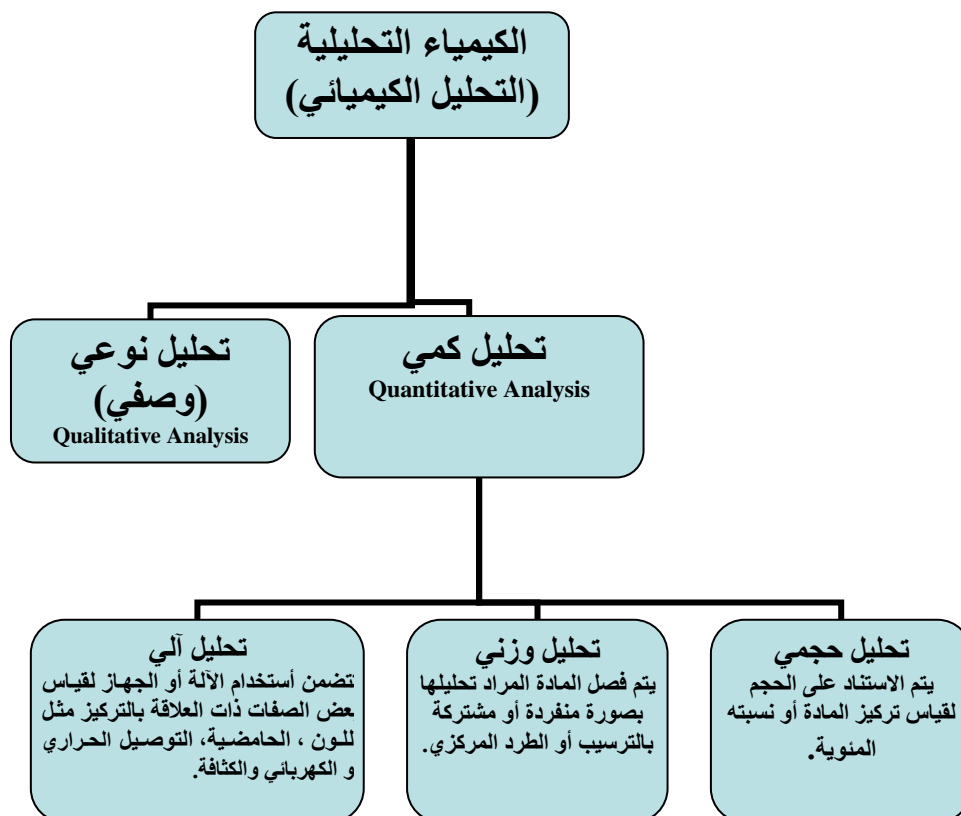
جدول يبين مناطق الطيف الكهرومغناطيسي

Region	Wavelength (Angstroms)	Wavelength (centimeters)	Frequency (Hz)	Energy (eV)
Radio	$> 10^9$	> 10	$< 3 \times 10^9$	$< 10^{-5}$
Microwave	$10^9 - 10^6$	$10 - 0.01$	$3 \times 10^9 - 3 \times 10^{12}$	$10^{-5} - 0.01$
Infrared	$10^6 - 7000$	$0.01 - 7 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{12} - 4.3 \times 10^{14}$	$0.01 - 2$
Visible	$7000 - 4000$	$7 \times 10^{-5} - 4 \times 10^{-5}$	$4.3 \times 10^{14} - 7.5 \times 10^{14}$	$2 - 3$
Ultraviolet	$4000 - 10$	$4 \times 10^{-5} - 10^{-7}$	$7.5 \times 10^{14} - 3 \times 10^{17}$	$3 - 10^3$
X-Rays	$10 - 0.1$	$10^{-7} - 10^{-9}$	$3 \times 10^{17} - 3 \times 10^{19}$	$10^3 - 10^5$
Gamma Rays	< 0.1	$< 10^{-9}$	$> 3 \times 10^{19}$	$> 10^5$



جدول (2) يبين مناطق الطيف المرئي

Red	6300 - 7600 Å
Orange	5900 - 6300 Å
Yellow	5600 - 5900 Å
Green	4900 - 5600 Å
Blue	4500 - 4900 Å



بعض المصطلحات

Specific Gravity	الوزن النوعي	gm	غرام
Dilution	تخفيف	Kg	كيلوغرام
Solution	محلول	Percent	نسبة مئوية
Solute	مذاب	Aqueous	مائي
Salt	ملح	Organic Solvent	مذيب عضوي
Molarity	مولارية	Molecular Weight	الوزن الجزيئي
Formality	فورمالية	Molecular Formula	الصيغة الجزيئية
Normality	عيارية	Equivalent Weight	وزن مكافئ
Reducing Agent	عامل مختزل	Defined	يعرف
Oxidizing Agent	عامل مؤكسد	ppm	جزء لكل مليون
Acid	حامض	ppb	جزء لكل بليون
Base	قاعدة	Per	لكل
Substitution	تعويض	ml	مللتر
Units	وحدات	L	لتر. Liter.
Microgram μgm	مايكرو غرام		
Nanogram	نانو غرام		
mg	ملغرام		

Properties	خواص	Reagent	كاشف
Emission	انبعاث	Precise	دقيق
Absorption	امتصاص	Burette	ماصة
Inorganic	لاعضوية	Dissolve	يذيب
Organic	عضوية	Interfere	يتدخل
Physical	فيزيائية	Masking Agent	عوامل كاشفة
Analytical	تحليلية	Substance	مادة
Separation	فصل	Precipitation	ترسيب
Components	مكونات	Adjusting	ضبط
Qualitative	نوعي	Calculation	حسابات
Quantitative	كمي	End Point	نقطة الانتهاء
Material	مادة	Turbidity	العكورة
Compound	مركب	Equivalent Point	نقطة التكافؤ
Solid Phase	الحالة الصلبة	Gas Analysis	التحليل الغازي
Procedure	خطوات العمل	Conductivity	التوصيلية
Analysis	تحليل	Instrumental	آلي
Determination	تقدير	Physiochemical	فيزيوكيميائي
Mixture	خليط	Refractive Index	معامل الانكسار
Gravimetric	وزني	Thermal	حراري
Products	نواتج	UV	الأشعة فوق البنفسجية
Volumetric	حجمي	Visible	مرئي
Titration	تسحيح	Sample	نموذج
Concentration	تركيز	Wave Length	الطول الموحى
Indicators	دلائل	Spectrum	طيف
Radiation	إشعاع	Electro	كهربائي
Equilibrium	اتزان	Conductivimeter	مقياس التوصيلية
Spectrometer	مطياف	Potentiometer	المكهربائية
Invisible	غير مرئي	Nondestructive	مقياس الجهدية
Solution	محلول	Destructive	لا إتلافي
Solvent	مذيب	Represent	إتلافي
Steps	خطوات	Laboratory	يمثل
Accuracy	صحة النتائج	Sample	النموذج المختبري
Equipments	أجهزة	Contamination	تلوث
Homogenized	متجانس	Interpretation	تفسير
Crashing	سحق	Expression	تعبير
Grinding	طحن	Gram Equivalent	المكافئ الغرامي
Formula	صيغة	Density	الكثافة

Volumetric Analysis

التحليل الحجمي

ويتضمن طريقتين رئيسيتين وهما:-

1. التحليل الغازي Gas Analysis

حيث يتم قياس كمية الغازات الناتجة أو المستهلكة ومن حجم هذه الغازات يتم تقدير المواد المراد تحليلها بصورة مباشرة أو غير مباشرة.

2. التسحيح:- Titration

تتضمن عملية التسحيح تفاعل حجم معين من المادة المراد تحليلها Analyte مع المحلول القياسي Standard Solution الذي يضاف من السحاحة Burette ويكون عادة معروف التركيز، لذا يجب قياس حجم المحلول القياسي Titrant الذي يتفاعل بصورة تامة مع المادة المراد تحليلها (المسحَح Analyte).

وباستخدام معادلة التكافؤ الكيميائية :

$$C_1 \times V_1 \text{ (eq.1)} = C_2 \times V_2 \text{ (Eq.2)}$$

حيث إن C_1 = تركيز المحلول القياسي (في السحاحة)

V_1 = حجم المحلول القياسي (النازل من السحاحة) اللازم لبلوغ نقطة التكافؤ

C_2 = تركيز المادة المراد تحليلها

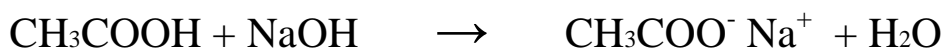
V_2 = حجم المادة المراد تحليلها

eq.1 = عدد مكافئات المحلول الأول .

eq.2 = عدد مكافئات المحلول الثاني المراد تحليله .

وهناك متطلبات لعملية التسحيح يمكن إجمالها بما يلي:-

أ. أن يكون التفاعل بين المادة المراد تحليلها والمحلول القياسي متوازناً Stoichiometric أي يمكن تمثيله بمعادلة كيميائية متوازنة ومعروفة، مثال على ذلك تفاعل حامض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم:-



ب. يجب أن يكون التفاعل سريعاً وهذا ما يحدث فعلاً في التفاعلات الأيونية التي تكون سريعة جداً.

ج. عدم وجود تفاعلات جانبية أي أن يكون التفاعل خاصاً Specific .

د. يجب أن يكون التفاعل كميّاً ويسير باتجاه اليمين.

هـ. يجب أن يظهر المحلول تغيراً واضحاً في صفاته عند اكتمال التفاعل مثلاً تغير (اللون، أو بعض الصفات الكهربائية أو الفيزيائية الأخرى) بحيث يمكن إضافة دليل أو كاشف مناسب لإظهار هذا التغير.

و. إن النقطة التي يكون عندها كمية المحلول القياسي مكافئة تماماً لكمية المادة المراد تحليلها تدعى نقطة التكافؤ Equivalence Point (نظرياً) وعملياً تدعى نقطة النهاية End Point وهي نقطة إنتهاء التفاعل حيث يجب أن تتطابق كلا النقطتين أو أن يكون الفرق ضئيلاً جداً بينهما وهو ما يدعى بالخطأ التسحيحي.

الخطأ التسحيحي : هو الفرق بين نقطة التكافؤ النظرية ونقطة انتهاء المعايرة (التسحيح) ويجب أن تكون اصغر ما يمكن .

Solutions

المحاليل:-

المحلول:-

عبارة عن خليط متجانس من مادتين أو أكثر لا يحدث بينهما تفاعل كيميائي ، (والمحلول عبارة عن نظام ذي طور أو صنف واحد)..

ينتج المحلول من خلال إذابة Solvation أو اختفاء ذرات أو جزيئات أو أيونات المادة المذابة Solute (المادة الموجودة بنسبة أقل في المحلول) بين ذرات أو جزيئات أو أيونات المادة المذيبة Solvent (المادة الموجودة بوفرة في المحلول) .

تعتمد ذوبانية مادة في أخرى لتكوين محلول متجانس على طبيعة المواد الداخلة في عملية الذوبان ، وتتأثر الذوبانية بالتغيرات في درجة الحرارة وبطبيعة المواد المكونة للمحلول والضغط ، بالرغم من أن المؤثر الأخير ذو أهمية بالنسبة للغازات فقط

تصنيف المحاليل:-

1. حسب حجم ذرات أو جزيئات المذاب:-

أ. محاليل حقيقية True Solution

وهي المحاليل التي تمر من خلال ورقة الترشيح بسهولة وبصورة تامة مثل محلول السكر أو ملح الطعام في الماء ولا يمكن رؤية دقائق المذاب بالعين المجردة ولا تترسب بعد فترة من الزمن.

ب. محاليل غروية Colloidal Solution

وهي محاليل لا يمكن أن تمر دقائق المذاب فيها من ورقة الترشيح ولا تترسب إذا ترك المحلول راکداً مالم يضاف إليها مواد كيميائية تتسبب في ترسيبها ولا يمكن رؤية دقائق المذاب فيها مثل الحليب.

ج. المحاليل العالقة Suspended Solutions

وهي المحاليل التي لا تمر دقائق المذاب فيها من ورقة الترشيح ويسهل رؤية دقائق المذاب العالقة فيها وتترسب إذا ما تركت فترة من الزمن مثل محلول التراب والماء.

2. حسب كمية أو تركيز المذاب في المحلول:-

أ. المحاليل المشبعة: Saturated Solutions

وهي المحاليل التي يكون فيها المذاب في حالة توازن حركي مع المحلول بدرجة حرارة معينة، أي ما يذوب من المذاب يساوي ما يترسب منه في ذلك الحجم في تلك الدرجة الحرارية.

ب. المحاليل غير المشبعة: Unsaturated Solutions

وهي محاليل تكون فيها كمية المذاب أقل مما يجب أن تكون في حالة المحلول المشبع بنفس الدرجة الحرارية أي إن للمذيب القابلية على إذابة كمية أخرى من المذاب.

ج. المحاليل فوق المشبعة: Super Saturated Solutions

وهي محاليل تحوي كمية من المذاب أكثر مما تحويه المحاليل المشبعة في توازنها الحركي ويحدث هذا نتيجة لإمكانية المذيب في إذابة كميات إضافية من المذاب بعد رفع درجة حرارته. وباختصار :

عدد الجزيئات الذائبة = عدد الجزيئات المترسبة	←	(محلول مشبع) .
عدد الجزيئات الذائبة < عدد الجزيئات المترسبة	←	(محلول فوق مشبع)
عدد الجزيئات الذائبة > عدد الجزيئات المترسبة	←	(محلول غير مشبع)

المحلول القياسي Standard Solution

وهو المحلول الذي يحتوي الحجم المعين منه على وزن مضبوط من مادة قياسية أولية Primary Standard Substance أي تركيزه ثابت لا يتغير بمرور الزمن ومن شروطه (شروط التفاعلات الحاصلة في التحليل الحجمي):-

شروط المادة القياسية الأولية:-

1. نقاوتها عالية لا تقل عن 99.8 % .
2. استقرارها عالي (لا تتأثر بالمحيط الخارجي) وغير متميعة Non Hygroscopic وغير متزهرة .
3. عالية الذوبان في الماء.
4. وزن مكافئ عالي نسبياً لتلافي الأخطاء الحاصلة أثناء الوزن.
5. محلولها غير ملون للتعرف على نقطة التكافؤ بسهولة.

جدول التحويل

Factor	Name	Symbol	Factor	Name	Symbol
10^1	deka	da	10^{-1}	deci	D
10^2	hecto	h	10^{-2}	centi	C
10^3	kilo	k	10^{-3}	milli	M
10^6	mega	M	10^{-6}	micro	μ
10^9	giga	G	10^{-9}	nano	N
10^{12}	tera	T	10^{-12}	pico	P
10^{15}	peta	P	10^{-15}	femto	F
10^{18}	exa	E	10^{-18}	atto	A
10^{21}	zetta	Z	10^{-21}	zepto	Z
10^{24}	yotta	Y	10^{-24}	yocto	Y

التكافؤ :- Valence

هو عدد مكافئات Equivalents العنصر أو المركب الموجود في 1 مول منه (العنصر أو المركب) .

$$\text{Valence} = \frac{\text{Equivalents}}{\text{Mole}}$$

حيث إنه عند مقارنة الأوزان المكافئة مع الأوزان الجزيئية أو الذرية للمادة نجد إن الوزن الجزيئي أو الذري يمثل مضاعف البسط للوزن المكافئ .

Substance المادة	Equivalent weight g/eq. الوزن المكافئ	Molecular weight g/mole. الوزن الجزيئي	M.Wt نسبة Ratio Eq.Wt
O	8	16	2
C	3	12	4
Ca	20	40	2
NO ₃ ⁻¹	62	62	1
(SO ₄ ⁻²) Sulfate	48	69	2
CaSO ₄	68	136	2

وإن النسبة الأخيرة Ratio = M.Wt/Eq.Wt تكون بوحدات eq./Mole وهذه النسبة تمثل (التكافؤ) الذي هو عدد الأوزان المكافئة أو القدرة الاتحادية للعنصر أو المركب في 1 مول منه .

$$\text{Ratio} = \frac{\text{M.Wt}}{\text{Eq.Wt}} = \frac{\text{g/Mole}}{\text{g/eq}} = \frac{\text{Eq.}}{\text{Mole}}$$

مثلاً (بالنسبة للأوكسجين O فإن) :-

$$\begin{aligned} (1 \text{ eq. O} = 8 \text{ g of O}) & \quad 16 \\ (1 \text{ Mole O} = 16 \text{ gm O}) & \rightarrow \text{Valence} = \frac{16}{8} = 2 \end{aligned}$$

ولذلك فإنه عندما يقال بأن للأوكسجين تكافؤ = 2 (ثنائي التكافؤ) وللهيدروجين تكافؤ = 1 (أحادي التكافؤ) فهذا يعني (إن القدرة الاتحادية لـ 1 مول من الأوكسجين هي ضعف القدرة الاتحادية لـ 1 مول من الهيدروجين) وبتعبير آخر فإن 1 مول من الأوكسجين يستطيع الإتحاد مع 2 مول من الهيدروجين .

التكافؤ والصيغة الكيميائية :- Valence and Chemical Formulae

بمعرفة تكافؤ العنصر أو المجموعة يمكن كتابة الصيغة الكيميائية للمركب المؤلف منها.

مثلاً:- يكون الألمنيوم Al ثلاثي التكافؤ أما الكلور Cl فهو أحادي التكافؤ .

لذلك فإن 1 مول من الألمنيوم يمكن أن يتحد مع 3 مول من الكلوريد وستكون الصيغة الكيميائية لكلوريد الألمنيوم هي AlCl₃ .

وبنفس الطريقة :-

يكون تكافؤ الكبريتات SO₄ (ثنائي) = 2 فإن 2 مول من الألمنيوم Al سيتحد مع 3 مول من الكبريتات SO₄⁻² وتكون الصيغة الكيميائية لكبريتات الألمنيوم هي Al₂(SO₄)₃ ولذلك يجب مراجعة جدول تكافؤ العناصر أو أعداد تأكسدها لنتمكن من كتابة الصيغ الكيميائية للمركبات .

(راجع جدول أعداد التكافؤ والتأكسد)

مثال// إذا علمت إن الكروم ثلاثي التكافؤ وأيون الكبريتات ثنائي التكافؤ . ماهي صيغة كبريتات الكروم (كيف سيتم إتحاد الكروم مع الكبريتات) ؟

ج : بما إن الكبريتات ثنائي التكافؤ والكروم ثلاثي التكافؤ لذلك فإن مولين من الكروم سيتحد

مع 3 مولات من أيون الكبريتات . وستكون صيغة كبريتات الكروم Cr₂(SO₄)₃

س// إذا علمت إن الأوكسجين ثنائي التكافؤ ، أحسب تكافؤ العناصر الأخرى في كل من المركبات التالية :-



طرق التعبير عن كمية المذاب

Gram Atomic Weight (At.wt)

1. الوزن الذري الغرامي

وهو الوزن الذري للعنصر مقدراً بالغرامات والذي يحتوي على عدد معين من الذرات المسمى بعدد أفوكادرو (6.02×10^{23}) (مثلاً " $H=1, O=16, C=12$ ولبقية العناصر راجع الجدول الدوري) .
(مراجعة لمعلومات سابقة)

• إن الوزن الجزيئي الغرامي هو الوزن الجزيئي مقدراً بالغرامات ويحتوي على 6.02×10^{23} جزيئة .

- الوزن الذري الغرامي لعنصر = الوزن المطلق لذرة العنصر (غم) $\times 6.02 \times 10^{23}$ ذرة .
- الوزن الجزيئي الغرامي = الوزن المطلق لجزيئة العنصر (غم) $\times 6.02 \times 10^{23}$ جزيئة .
- المول:- هو مقدار المادة الذي يحوي (6.02×10^{23}) من وحدات الأشياء (الذرات ، الجزيئات أو الأيونات) .

ولما كان الوزن الذري الغرامي يحوي على 6.02×10^{23} ذرة .
والوزن الجزيئي الغرامي يحوي على 6.02×10^{23} جزيئة .
فإن: وزن مول واحد من أي عنصر = الوزن الذري الغرامي = وزن 6.02×10^{23} ذرة .
ووزن مول واحد من أي مادة = الوزن الجزيئي الغرامي = وزن 6.02×10^{23} جزيئة .

2. الوزن الجزيئي الغرامي (المول) Gram Molecular Weight

وهو وزن الصيغة الجزيئية للمركب أو الوزن الجزيئي للعنصر مقدراً بالغرامات (أي وزن عدد أفوكادرو من الذرات أو الجزيئات 6.02×10^{23}) ويحسب وزن الصيغة الجزيئية للمركب على أساس مجموع الأوزان الذرية للعناصر الداخلة في تكوين المركب مقدرة بالغرامات .
الوزن الجزيئي لمركب = مجموع الأوزان الذرية لعناصره \times عدد ذرات هذه العناصر في المركب

مثال:- جد الوزن الجزيئي للماء H_2O إذا علمت إن الوزن الذري ($H=1$) ، ($O=16$)
الوزن الجزيئي H_2O = الوزن الذري لـ $O \times$ عدد ذراته + الوزن الذري $H \times$ عدد ذراته
 $18 = 2 + 16 = 2 \times 1 + 1 \times 16 =$

مثال : جد الوزن الجزيئي لحمض الخليك CH_3COOH



$$60 = 1 + (16 \times 2) + 12 + (1 \times 3) + 12$$

ملاحظات :

- بالنسبة للعناصر أحادية الذرة مثل (Na, K) فإن عدد المولات (n) يحسب كما يلي :
Wt.

$$(n) = \frac{\text{Wt.}}{\text{At.Wt.}}$$

and

no. of Atoms

$$(n) = \frac{\text{no. of Atoms}}{6.02 \times 10^{23}}$$

أما بالنسبة للعناصر ثنائية الذرة مثل F_2, O_2, N_2, Cl_2 والمركبات فإن عدد المولات (n) يحسب كما يلي :

$$(n) = \frac{Wt.}{M.Wt.}$$

and

$$(n) = \frac{\text{no. of Molecules}}{6.02 \times 10^{23}}$$

مثال // ما وزن مول واحد من الكلوكوز وزنه الجزيئي 180 غم/مول ؟

$$n = \frac{Wt.}{M.Wt.} \rightarrow Wt. = n \times M.Wt. = 1 \text{ Mole} \times 180 \text{ gm/mole}$$

$$Wt. = 180 \text{ gm}$$

مثال // ما عدد ذرات الكربون في مول واحد من الكلوكوز $C_6H_{12}O_6$ ؟

$$(n) = \frac{\text{no. of Molecules}}{6.02 \times 10^{23}}$$

$$\text{no. of Molecules} = n \times 6.02 \times 10^{23} = 1 \times 6.02 \times 10^{23} = 6.02 \times 10^{23} \text{ جزيئة سكر}$$

ولما كانت كل جزيئة سكر تحتوي على (6) ذرات كربون

$$\therefore \text{عدد ذرات الكربون في مول واحد من السكر} = 6.02 \times 10^{23} \times 6 = 36.12 \times 10^{23} \text{ ذرة}$$

وبصورة أخرى:-

عدد ذرات عنصر في مركب = عدد ذرات العنصر في جزيئة واحدة من المركب \times عدد جزيئات المركب.
أو:-

$$\text{عدد ذرات عنصر في مركب} = \text{عدد ذرات العنصر} \times \text{عدد المولات} \times \text{في جزيئة واحدة من المركب}$$

مثال: احسب عدد ذرات الهيدروجين في 9 غم من الماء ؟ وما عدد مولات ذرات الهيدروجين في الماء ؟ علماً
إن و.ذ. $16=O$ ، $1=H$

$$M.Wt. \text{ of } H_2O = 2 \times 1 + 16 = 18 \text{ gm/mole}$$

$$n = \frac{Wt.}{M.Wt.} = \frac{9}{18} = 0.5 \text{ mole}$$

$$\text{عدد ذرات عنصر في مركب} = \text{عدد ذرات العنصر} \times \text{عدد المولات} \times \text{في جزيئة واحدة من المركب}$$

$$\text{عدد ذرات H في 9 غم من الماء} = 2 \times 0.5 \times 6.02 \times 10^{23} = 6.02 \times 10^{23}$$

$$\text{no. of Moles (n)} = \frac{\text{no. of Atoms}}{6.02 \times 10^{23}} = \frac{6.02 \times 10^{23}}{6.02 \times 10^{23}} = 1 \text{ mole}$$

$$\text{no. of Atoms} = 0.5 \times 6.02 \times 10^{23} = 3.01 \times 10^{23} \text{ atom}$$

مثال: ما وزن 3.01×10^{23} ذرة هيدروجين ، علماً إن $1 = H$ ؟
ج: يجب استخراج عدد المولات ومنه يستخرج الوزن

$$n = \frac{\text{no. of Atoms}}{6.02 \times 10^{23}} \rightarrow n = \frac{3.01 \times 10^{23}}{6.02 \times 10^{23}} = 0.5 \text{ mole}$$

$$\text{Wt} = \frac{\text{Wt. of H}}{\text{At. Wt.}} \rightarrow \text{Wt. of H} = n \times \text{At. Wt.} = 0.5 \times 1 = 0.5 \text{ gm}$$

3. الوزن المكافئ الغرامي Gram Equivalent Weight

تتفاعل (تتحد) العناصر الكيميائية فيما بينها إستناداً الى نسب وزنية Weight Ratio وغالباً ماتكون هذه النسبة هي نسبة الأوزان الذرية للعناصر .
وعليه فإن 8 gm من الأوكسجين O ستتفاعل بدقة مع 20 gm من الكالسيوم Ca لتكوين أوكسيد الكالسيوم CaO .

أي إنه 1 مكافئ من عنصر ما = 1 وزن مكافئ من نفس العنصر بالغرام
1 وزن مكافئ من مركب ثنائي = وزن ذلك المركب الذي يحتوي على مكافئ واحد
وعليه يمكن تعريف الوزن المكافئ الغرامي بأنه الوزن المكافئ للعنصر أو المركب مقدراً بالغرامات
الوزن المكافئ الغرامي للعنصر:- هو عدد أوزان العنصر المتحدة منه أو التي تحل محل 8 أوزان من الاوكسجين أو وزناً واحداً من الهيدروجين أو 1 وزن من الكربون . ويحسب من المعادلة التالية:-
وزنه الذري At . Wt

$$\frac{\text{وزنه الذري}}{\text{التكافؤ}} = \text{Eq. wt للعنصر}$$

$$\frac{\text{وزنه الذري}}{\text{At . Wt}} = \text{تكايف العنصر في المركب} \times \text{وزن المكافئ في المركب نفسه}$$

$$\text{Eq. Wt.} = \frac{\text{At. Wt.}}{\text{Eq.}}$$

فالوزن المكافئ للعناصر أحادية التكافؤ = وزنها الذري (K^+, Br^-, Na^+, Cl^-)
والوزن المكافئ للعناصر ثنائية التكافؤ = نصف وزنها الذري $(Fe^{+2}, Mg^{+2}, O^{-2})$
والوزن المكافئ للعناصر ثلاثية التكافؤ = ثلث وزنها الذري $(Cr^{+3}, Fe^{+3}, B^{+3}, Al^{+3})$
والوزن المكافئ للعناصر رباعية التكافؤ = ربع وزنها الذري $(Pb^{+4}, Ce^{+4}, Pd^{+4})$

حساب الأوزان المكافئة :-

$$\text{Eq. Wt} = \frac{\text{M.Wt}}{\text{Valence}} \quad \text{للجزيئات}$$

أو

$$\text{Eq. Wt} = \frac{\text{At. Wt}}{\text{Valence}} \quad \text{للعناصر}$$

س// ماهو الوزن المكافئ للقصدير Sn إذا علمت إنه رباعي التكافؤ ووزنه الذري هو 118.7 g/Mole ؟

$$\text{Eq. Wt} = \frac{118.7}{4} = 29.68 \text{ g/eq.}$$

الوزن المكافئ الغرامي للمركب :-

هو وزن المركب الذي يتحد مع أو يحل محل وزن من الهيدروجين أو ثمانية أوزان من الاوكسجين أو اثنا عشر وزناً من الكربون .

ويحسب كما يأتي :

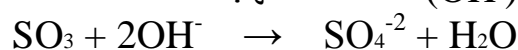
1.الوزن المكافئ للحامض : وهو الوزن الجزيئي للحامض مقسوماً على عدد يملكه من ذرات الهيدروجين الفعالة أو القابلة للانحلال أو على عدد مجاميع الهيدروكسيل (OH⁻) المتفاعلة معها .

$$\text{Eq.Wt. of } \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{\text{M.Wt}}{2} = \frac{98}{2} = 49$$

$$\text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{\text{M.Wt}}{3}$$

$$\text{HClO}_4, \text{HCl}, \text{HBr}, \text{CH}_3\text{COOH} = \frac{\text{M.Wt}}{1}$$

2. الوزن المكافئ للمادة التي تسلك سلوك الحامض (تتفاعل مع القاعدة) :- ويساوي وزنها الجزيئي مقسوماً على عدد مجاميع (OH⁻) المتفاعلة معها.



$$\text{Eq.wt.SO}_3 = \frac{\text{M.wt}}{2} = \frac{80}{2} = 40$$

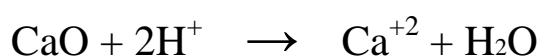
3. الوزن المكافئ للقاعدة :- هو وزنها الجزيئي مقسوماً على عدد مجاميع (OH⁻) الهيدروكسيل الفعالة (القابلة للانحلال) . أو عدد ذرات H المتفاعلة معها

$$\text{KOH}, \text{NaOH}, \text{LiOH} = \frac{\text{M.wt}}{1}$$

$$\text{Ca(OH)}_2, \text{Mg(OH)}_2 = \frac{\text{M.wt}}{2}$$

$$\text{Al(OH)}_3, \text{Fe(OH)}_3 = \frac{\text{M.wt}}{3}$$

4.الوزن المكافئ للمادة التي تسلك سلوك القاعدة (التي تتفاعل مع الحامض) . هو وزنها الجزيئي مقسوماً على عدد ذرات H المتفاعلة معها .



$$\text{Eq.wt.CaO} = \frac{\text{M.wt}}{2} = \frac{56}{2} = 28$$

5. الوزن المكافئ للأملاح:-

هو وزنها الجزيئي مقسوماً على عدد ذرات الفلز مضروباً في تكافؤه .

$$\text{AgCl}, \text{KCl}, \text{NaCl}, \text{NaNO}_3 = \frac{\text{M.Wt}}{1 \times 1}$$

$$\text{MgCl}_2, \text{CdCl}_2, \text{HgCl}_2, \text{MnCl}_2, \text{FeCl}_2 = \frac{\text{M.Wt}}{2 \times 1}$$

$$\text{FeCl}_3, \text{AlCl}_3 = \frac{\text{M.Wt}}{3 \times 1}$$

$$\text{SnCl}_4, \text{PdCl}_4 = \frac{\text{M.Wt}}{4 \times 1}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{\text{M.Wt.}}{2 \times 1}$$

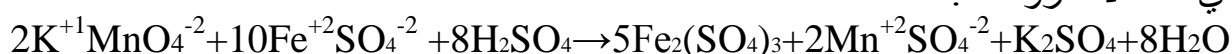
الوزن المكافئ للعامل المختزل والعامل المؤكسد:-

هو وزنها الجزيئي مقسوماً على عدد الإلكترونات المفقودة أو المكتسبة لمول واحد فقط .

العامل المؤكسد Oxidant Factor :-

هي المادة الكيميائية التي تؤكسد غيرها وتختزل هي أي تكتسب الإلكترونات .

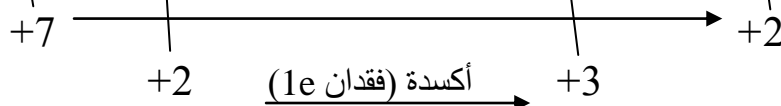
العامل المختزل Reducing Factor :- هي المادة الكيميائية التي تختزل غيرها وتتأكسد هي أي تفقد الإلكترونات .



عامل مؤكسد

عامل مختزل

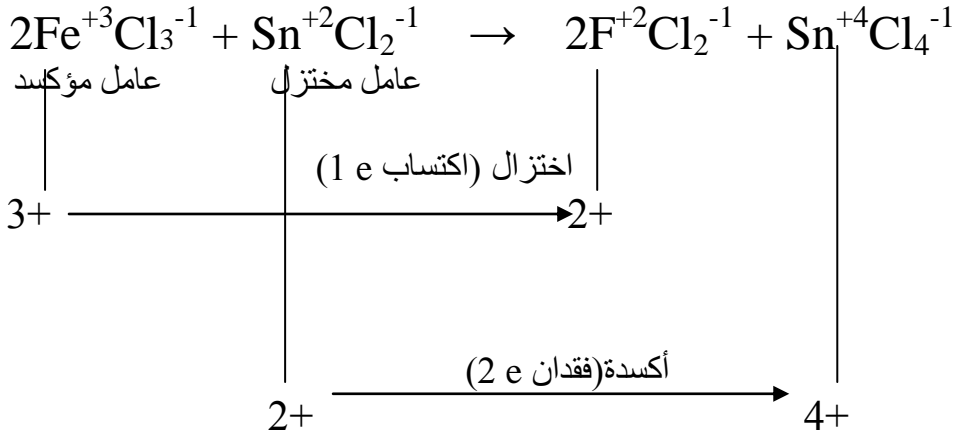
اختزال (اكتساب 5e)



$$\text{Eq.wt.KMnO}_4 = \frac{\text{M.Wt.}}{\text{عدد e المكتسبة}} = \frac{\text{M.Wt}}{5}$$

$$\text{Eq.wt.FeSO}_4 = \frac{\text{M.Wt.}}{\text{عدد e المفقودة}} = \frac{\text{M.Wt.}}{1}$$

يجب أن تكون المعادلة موزونة كيميائياً وكهربائياً (عدد e المفقودة = عدد e المكتسبة)



$$\text{Eq.wt. FeCl}_3 = \frac{\text{M.Wt.}}{1}$$

$$\text{Eq.wt. SnCl}_2 = \frac{\text{M.Wt.}}{2}$$

6 . الوزن المكافئ للمادة المشتركة في تفاعل الترسيب أو في تكوين المعقد :-

هو الوزن الذي يتفاعل مع أو يجهز وزن صيغة غرامية واحدة من الكاتيون المتفاعل إذا كان أحادي التكافؤ ونصف وزن الصيغة الغرامية إذا كان ثنائي التكافؤ وثالث وزن الصيغة الغرامية إذا كان ثلاثي التكافؤ .

$$\text{BaCl}_2 , \text{Ag}_2\text{SO}_4 = \frac{\text{M.Wt}}{2}$$

$$\text{Ag}^+ , \text{AgNO}_3 , \text{NaCl} = \frac{\text{M.wt}}{1}$$

$$\text{AlCl}_3 = \frac{\text{M.Wt}}{3}$$

الوزن
عدد المكافئات الغرامية =
الوزن المكافئ

او

$$\text{No. of Gramm Equivalents} = \frac{\text{Wt.}}{\text{Gram Eq. Wt.}}$$

طرق التعبير عن التراكيز

هنالك نوعين من الوحدات التي يتم استخدامها للتعبير عن التراكيز :-

* الأولى وحدات تعتمد على وزن المحلول (مثل المولالية M Molality و التركيز بالنسبة المئوية الوزنية Weight Percentage Conc. %W/W) وهذا النوع من الوحدات يستخدم في التجارب التي تحتاج الى دقة عالية .

* النوع الثاني من الوحدات يعتمد على حجم المحلول (المولارية ، العيارية ، وكذلك وزن المذاب

التركيز الوزني = —————) ويستخدم هذا النوع بشكل أكثر شيوعاً .
حجم المحلول باللتر

ومن أهم طرق التعبير عن التركيز مايلي :

1. الفورمالية (التركيز الفورمالي) Formality (F)
2. المولالية (التركيز المولالي) Molality (M)
3. المولارية (التركيز المولاري) Molality (M)
4. النورمالية (العيارية) Normality (N)
5. التركيز بالجزء بالمليون Part Per Million (PPM)
6. التركيز بالنسبة المئوية %W/W Weight Percentage Concentration
7. التركيز بالنسبة المئوية الحجمية %V/V Volume Percentage Conc.

1. الفورمالية (التركيز الفورمالي) Formality (F)

وتمثل عدد أوزان الصيغة الغرامية Formula Weight للمادة المذابة في لتر واحد من المذيب أو المحلول ويمكن أن تقاس بوحدة (g.FW/Liter) أو (m.FW/ml) اعتماداً على وحدات الحجم (اللتر أو المليلتر).

أ. للمواد الصلبة Solids

$$F = \frac{\text{عدد أوزان الصيغة}}{\text{حجم المذيب باللتر}} = \frac{Wt / F.Wt}{V(L)} \quad (\text{بوحدة g.FW/Liter})$$

ويمكن ان تقاس الفورمالية بوحدة (m.Fw/ml) باستخدام العلاقة التالية

$$F = \frac{Wt}{F.wt} \times \frac{1000}{V(ml)} \quad (\text{بوحدة m.FW/ml})$$

ب. أما المواد السائلة Liquids

$$F = \frac{\% \times (d \text{ or Sp. Gr.}) \times 1000}{g F.Wt}$$

حيث أن :

Wt تمثل وزن المذاب بالغرام
V تمثل حجم المحلول
d تمثل كثافة السائل
Sp. Gr تمثل الوزن النوعي للسائل
g F.Wt تمثل وزن الصيغة الغرامية
% تمثل النسبة المئوية لنقاوة السائل

$$F_1 \times V_1 (\text{قبل التخفيف}) = F_2 \times V_2 (\text{بعد التخفيف}) \quad \text{معادلة التخفيف}$$

مثال : أذيب 4.57 g من $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($F_{\text{wt}} = 244$) في 250 ml . احسب التركيز الفورمالي لكل من $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ و Cl^- ؟
الحل :

$$F = \frac{Wt}{F_{\text{wt}}} \times \frac{1000}{V(\text{ml})}$$

$$F (\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{4.57 \text{ gm}}{244} \times \frac{1000}{250 \text{ ml}} = 0.074 \frac{\text{m fw}}{\text{ml}}$$

$$F(\text{Cl}^-) \times 2 \times F (\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 2 \times 0.074 = 0.1498 (F) \frac{\text{m fw}}{\text{ml}}$$

مثال : تم إذابة 0.1753 غم من كلوريد الصوديوم NaCl في كمية كافية من الماء ليعطي 240 مل . احسب فورمالية المحلول ؟

$$F_{\text{Wt. of NaCl}} = 58.44 \quad \text{ج:}$$

$$F = \frac{Wt}{F_{\text{wt}}} \times \frac{1000}{V(\text{ml})}$$

$$F = \frac{0.1753}{58.44} \times \frac{1000}{240} = 0.0125 \text{ mfw/ml}$$

واجب : حضر 100 ml من Na_2SO_4 (0.1 F) من المادة النقية Na_2SO_4 ؟

2. المولالية (التركيز المولالي) Molality (M)
وتمثل عدد مولات المذاب في 1000 غم من المذيب . وتقاس بوحدات مللي مول / غم أو مول / كغم.
$$\text{Molality} = \frac{Wt(\text{gm})}{M.Wt} \times \frac{1000}{Wt. \text{ of Solvent (gm or kg)}}$$

مثال : احسب مولالية محلول 10% وزناً (% w/w) NaOH إذا أخذنا 100 غم من المحلول ؟
الحل: $M.Wt. \text{ of NaOH} = 40 \text{ gm/mole}$

بما إن تركيز محلول NaOH هو 10% w/w فهذا يعني أن :
كل 100 غم من المحلول تحتوي على (10 غم NaOH + 90 غم H_2O)

$$\text{Molality} = \frac{Wt(\text{gm})}{M.Wt} \times \frac{1000}{Wt. \text{ of Solvent (gm or kg)}}$$

$$\text{Molality} = \frac{10}{40} \times \frac{1000}{0.9 \text{ kg}} = 2.778 \text{ Mole/kg}$$

3. المولارية (التركيز المولاري) -: Molarity (M)

هو عدد مولات (أوزان جزيئية) المذاب في لتر واحد (ديسمتر³ d³) من المحلول. وتقاس المولارية بوحدات الـ (مول / لتر) أو (مول . لتر⁻¹) أو (مولاري) (Mole/liter or Mole.liter⁻¹) أو M ويرمز لها [قوس مربع. ويحسب كما يأتي:

$$\text{Molarity} = \frac{\text{Moles of solute}(n)}{\text{Volume of Solution}(L)}$$

$$n = \frac{\text{Wt. of solute (gm)}}{\text{M.Wt. of solute}}$$

$$1\text{Liter} = 1000 \text{ ml} = 1000 \text{ cm}^3$$

بالنسبة للمواد الصلبة Solids

$$\text{Molarity} = \frac{\text{Wt(gm)}}{\text{M.Wt}} \times \frac{1000}{V(\text{ ml or cm}^3)}$$

أما المواد السائلة Liquids

$$M = \frac{\% \times (d \text{ or Sp. Gr.}) \times 1000}{\text{M.Wt}}$$

معادلة التخفيف (بعد التخفيف) $M_2 \times V_2 = M_1 \times V_1$ (قبل التخفيف)
 مثال:- أذيب 5.3 غم من كاربونات الصوديوم Na_2CO_3 في الماء المقطر ثم أكمل الحجم الى ربع لتر . احسب مولارية المحلول ؟ علماً إن الأوزان الذرية $\text{Na}=23$ $\text{O}=16$ $\text{C}=12$
 الحل:- يحسب الوزن الجزيئي لكاربونات الصوديوم كما يأتي :

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = (23 \times 2) + (12 \times 1) + (16 \times 3) = 106 \text{ غم/مول}$$

$$n = \frac{\text{Wt.}}{\text{M.Wt.}} = \frac{5.3}{106}$$

$$1\text{Liter} = 1000\text{ml} \rightarrow 1/4\text{L}=250 \text{ ml}$$

$$\text{Molarity} = \frac{\text{Moles of solute}(n)}{\text{Volume of Solution}(L)} = \frac{5.3/106}{1/4}$$

ويمكن أن يحل باستخدام العلاقة التالية :

$$\text{Molarity} = \frac{\text{Wt(gm)}}{\text{M.Wt}} \times \frac{1000}{V. \text{ of solution(ml or cm}^3)}$$

$$M = \frac{5.3}{106} \times \frac{1000}{250} = 0.2 \text{ Mole/liter}$$

مثال واجب:- احسب مولارية محلول يحتوي 100 مل منه على 0.001 مول من KOH ؟

كيفية تحضير محاليل ذات تراكيز مولارية معينة:-

$$\text{Molarity} = \frac{\text{Wt(gm)}}{\text{M.Wt}} \times \frac{1000}{\text{V. of solution(ml or cm}^3\text{)}}$$

مثال// ما وزن هيدروكسيد الصوديوم اللازم لتحضير نصف لتر من محلول 0.1 مولاري ،
علماً إن و.ذ 1=H ، 16=O ، 23=Na ؟

$$\text{ج. و.ج NaOH} = 1 \times 23 + 1 \times 16 + 1 \times 1 = 40 \text{ غم/مول}$$

$$0.1 = \frac{1000}{500\text{ml}} \times \frac{40}{\text{Wt}} \quad \leftarrow \text{و } 2 \text{ gm من NaOH}$$

نأخذ 2 غم من هيدروكسيد الصوديوم ونخففه بالماء المقطر الى نصف لتر .

واجب:-

1. كم مل من حامض HCl بتركيز 10 مولاري يجب إضافته الى لتر من الماء المقطر لجعل تركيز المحلول 0.01 مولاري ؟

2.- احسب مولارية المحلول الناتج من إضافة 1 مل من محلول 5 مولاري من H₂SO₄ الى لتر من الماء المقطر؟ (ج: 0.005 مولاري)

مثال// احسب التركيز المولاري لمحلول حامض الكبريتيك إذا علمت إن نسبته المئوية 98% ووزنه النوعي 1.84 sp.gr ؟

$$M = \frac{\frac{98}{100} \times \text{sp.gr} \times 1000}{\text{M.Wt}} = \frac{100 \times 1.84 \times 1000}{98} = 18.4 \frac{\text{m.mole}}{\text{ml}} \text{ (M)}$$

مثال// احسب حجم محلول الأمونيا المركزة الواجب سحبه لتحضير محلول تركيزه 0.1 مولاري وحجمه 500 مل علماً إن الوزن النوعي 0.90 والنسبة المئوية 28% ؟

$$\text{محلول مركز} (M_1 \times V_1) = \text{محلول مخفف} (M_2 \times V_2)$$

$$\frac{\% \times \text{sp.gr} \times 1000}{\text{M.Wt}} \times V = 0.1 \times 500$$

$$\frac{28}{100 \times 0.90 \times 1000} \times V_1 = 0.1 \times 500 \rightarrow V_1 = 3.33 \text{ ml}$$

Normality (N)

4.النورمالية (العيارية)

وهي عدد المكافئات الغرامية للمادة المذابة في لتر واحد من المحلول وتقاس بوحدات مكافئ غرامي /لتر (g. eq./L). ويرمز لها بالرمز N .

$$\text{Normality} = \frac{\text{No. of Gram Equivalents of the Solute}}{\text{Volume of Solution(L)}}$$

$$\text{No. of Gramm Equivalents} = \frac{\text{Wt.}}{\text{gm Eq. Wt.}}$$

ولذلك تكون العيارية هي عدد غرامات المادة المذابة في لتر واحد من المحلول مقسوماً على الوزن المكافئ الغرامي للمذاب . ويمكن تمثيل ذلك بالعلاقة التالية :

ت. للمواد الصلبة Solids

$$N = \frac{\text{Wt(gm)}}{\text{Eq.Wt}} \times \frac{1000}{V(\text{ ml or cm}^3)}$$

ث. للسوائل Liquids

$$N = \frac{\% \times (\text{d or Sp. Gr.}) \times 1000}{\text{Eq.Wt}}$$

معادلة التخفيف $N_1 \times V_1 (\text{ قبل التخفيف}) = N_2 \times V_2 (\text{ بعد التخفيف})$

مثال : احسب مولارية وعيارية محلول يحتوي على 10.6 غم من كاربونات الصوديوم Na_2CO_3 في لتر واحد من محلوله المائي ؟

الحل: $\text{M.Wt. of Na}_2\text{CO}_3 = 106 \text{ gm/mole}$
أ. بالنسبة للمولارية :

$$M = \frac{\text{Wt(gm)}}{\text{M.Wt}} \times \frac{1000}{V. \text{ of solution(ml)}}$$

$$M = \frac{10.6}{106} \times \frac{1000}{1000} = 0.1 \text{ Mole/L (Molar)}$$

ب. بالنسبة للعيارية :

$$N = \frac{\text{Wt(gm)}}{\text{Eq.Wt}} \times \frac{1000}{V(\text{ ml})}$$

$$\text{Eq. Wt. of Na}_2\text{CO}_3 = \frac{\text{M.Wt}}{2 \times 1} = 106/2 = 53$$

$$N = \frac{10.6}{53} \times \frac{1000}{1000} = 0.2 \text{ N (g.eq / L)}$$

مثال : احسب عدد غرامات المادة المذابة في :

أ. واحد لتر من محلول 0.2 N Ba(OH)₂ .
الحل :

$$\text{Eq. Wt. of Ba(OH)}_2 = \frac{\text{M.Wt.}}{2} = 171.4/2 = 85.7$$

$$N = \frac{\text{Wt(gm)}}{\text{Eq.Wt.}} \times \frac{1000}{V(\text{ ml})}$$

$$0.2 = \frac{\text{Wt(gm)}}{85.7} \times \frac{1000}{1000}$$

$$\text{Wt.} = 17.14 \text{ gm Ba(OH)}_2$$

ب. 5 لتر من محلول 0.2 N NaOH .

$$\text{Eq. Wt. of NaOH} = \frac{\text{M.Wt}}{1} = 40/1 = 40$$

$$N = \frac{\text{Wt(gm)}}{\text{Eq.Wt.}} \times \frac{1000}{V(\text{ ml})}$$

$$0.2 = \frac{\text{Wt(gm)}}{40} \times \frac{1000}{5000}$$

$$\text{Wt.} = 40 \text{ gm NaOH}$$

مثال // ما عدد المكافئات الغرامية لحامض الكبريتيك الذي يحتوي اللتر منه على 49 غم منه ؟

$$\frac{\text{Wt}}{\text{عدد المكافئات}} = \text{Eq. wt} \quad \text{الوزن المكافئ}$$

$$1 = \frac{49 \text{ wt. gm}}{49 \text{ Eq. wt}} = \text{No. Eq.} \quad \text{عدد المكافئات الغرامية}$$

مثال // ما عيارية حامض الهيدروكلوريك HCl الذي يحتوي اللتر الواحد من محلوله على 37.413 غم من غاز HCl ؟

$$N = \frac{\text{wt. in L}}{\text{Eq. wt}} = \frac{\text{وزن المذاب في لتر}}{\text{الوزن المكافئ}} = \frac{37.413}{36.5} = 1.025 \text{ Eq/L (N)}$$

مثال // جد السنتمترات المكعبة (ملليترات) من حامض الكبريتيك المركز الذي كثافته (وزنه النوعي) 1.84 والذي تكون نسبة الحامض فيه 96% اللازمة لتحضير 5 لتر من حامض الكبريتيك الذي عياريته 0.1N ؟

$$N = \frac{\% \times \text{sp.gr} \times 1000}{\text{M. wt}} = \frac{100 \times 1.84 \times 1000}{98} = 36.04 \text{ N} \left(\frac{\text{mEq.}}{\text{ml}} \right)$$

$$(N_1 V_1)_{\text{conc.}} = (N_2 V_2)_{\text{dilin.}}$$

$$36.04 \times V_1 = 0.1 \times 5000$$

$$V_1 = 13.8 \text{ ml}$$

((العلاقة بين المولارية والعيارية))

$$N = M \times \text{Eq}$$

مثال // احسب عيارية محلول $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ الذي مولاريته 0.2 مولاري ؟

$$N = M \times \text{Eq}$$

$$N = 3 \times 0.2 = 0.6 \text{ N}$$

مثال // احسب مولارية محلول $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ الذي عياريته 0.3 N . ؟

5. التركيز بالنسبة المئوية الوزنية % W/W Weight Percentage Conc. % W/W
التركيز المئوي الوزني أو النسبة المئوية الوزنية %w/w هو عدد غرامات المذاب في 100 غم من المحلول .

Wt. of Solute

$$\% \text{W/W} = \frac{\text{Wt. of Solute}}{\text{Wt. of Solution}} \times 100$$

Wt. of Solution

مثال // احسب النسبة المئوية الوزنية لمحلول حضر بإذابة 5.0 غم من نترات الفضة في 100 مل من الماء مفترضاً كثافة الماء تساوي (1 غم/سم³) ؟

$$\frac{\text{wt}}{\text{wt}} \% = \frac{\text{wt. gm (solute)}}{\text{wt. gm (solution)}} \times 100$$

$$\frac{\text{wt}}{\text{wt}} \% = \frac{5.0 \text{ gm}}{5.0 \text{ gm} + 100 \text{ ml} \times 1 \text{ gm / ml}} \times 100 = 4.76 \%$$

6. التركيز بالنسبة المئوية الحجمية % V/V Volume Percentage Conc. % V/V

التركيز المئوي الحجمي أو النسبة المئوية الحجمية %v/v هو عدد مليلترات المذاب في 100 مل من المحلول .

V. of Solute(ml)

$$\text{V/V}\% = \frac{\text{V. of Solute(ml)}}{\text{V. of Solution(ml)}} \times 100$$

مثال // احسب النسبة المئوية الحجمية لمحلول حضر بإذابة 50.0 مل من الكحول الميثيلي إلى 200 مل من الماء مع الافتراض إن الحجم قابل للإضافة ؟

$$\frac{V}{V} \% = \frac{50.0}{50.0 + 200} \times 100 = 20 \%$$

7. التركيز بالنسبة المئوية للوزن /الحجم W/V Percentage Conc. % W/V

$$\%W/V = \frac{\text{Wt. of Solute(gm)}}{\text{V. of Solution(ml)}} \times 100$$

مثال: احسب مولارية محلول NaCl إذا كانت النسبة المئوية للوزن/الحجم %w/v تساوي 0.85% ؟

الحل: M.Wt. of NaCl = 58.5 gm/mole

بما ان %w/v تعني عدد غرامات المذاب في 100 مل من المحلول لذلك فان 100 مل من المحلول يحتوي على 0.85 غم من NaCl أو أن يتم استخدام العلاقة التالية :

$$\%W/V = \frac{\text{Wt. of Solute(gm)}}{\text{V. of Solution(ml)}} \times 100$$

ويتم بعدها حساب المولارية من العلاقة التالية :

$$M = \frac{\text{Wt(gm)}}{\text{M.Wt}} \times \frac{1000}{\text{V. of solution(ml)}}$$

$$M = \frac{0.85}{58.5} \times \frac{1000}{100} = 0.145 \text{ Mole/L (Molar)}$$

مثال// ما عدد غرامات NaCl الذي يحتوي حجم مقداره 500 مل من محلول السلاين الاعتيادي الذي نسبة الوزن الى الحجم فيه 0.859% ؟

8. التركيز بالجزء لكل مليون Part Per Million Conc. ppm

$$\text{ppm} = \frac{\text{Wt. of Solute}}{\text{V. of Solution (ml)}} \times 1000000$$

ويقاس بوحدات (ppm ,microgram $\mu\text{g/gm}$, microgram /ml , mg/L)

مثال: تم إذابة 16 غم من HNO_3 في 84 مل من الماء ليعطي محلول 16% . ماهو التركيز بوحدات الـ ppm ؟

الحل :

إن محلول 16% HNO_3 يعني انه يتكون من (16 غم HNO_3 + 84 غم H_2O)

$$\text{ppm} = \frac{\text{Wt. of Solute}}{\text{V. of Solution (ml)}} \times 1000000$$

$$\text{ppm} = \frac{16}{85} \times 1000000 = 10^6 \times 0.1905 (\mu\text{g /ml}) \text{ or } (\text{mg/L})$$

9. التركيز بالجزء لكل بليون Part Per Billion Conc. ppb

$$\text{ppb} = \frac{\text{Wt. of Solute}}{\text{V. of Solution (ml)}} \times 1000000000$$

ويقاس بوحدات (nanogram ng/ml , nanogram ng/ml ,microgram $\mu\text{g/L}$)

Mole Fraction (X)

الكسر المولي :

هو النسبة بين عدد مولات المذاب أو المذيب إلى العدد الكلي لمولات المذاب والمذيب .

$$X (\text{Solute}) = \frac{n (\text{Solute})}{n (\text{Solute}) + n (\text{Solvent})}$$

$$X (\text{Solvent}) = \frac{n (\text{Solvent})}{n (\text{Solute}) + n (\text{Solvent})}$$

$$X (\text{Solute}) + X (\text{Solvent}) = 1$$

مثال (1) :

احسب الكسر المولي لمكونات المحلول المكون من إذابة 20 غم من هيدروكسيد الصوديوم في 500 مل من الماء ؟

الحل :

$$\text{عدد مولات } NaOH = \frac{20}{40} = 0.5 \text{ مول}$$

$$\text{عدد مولات الماء} = \frac{500}{18} = 27.8 \text{ مول}$$

$$\text{الكسر المولي لـ } NaOH = \frac{0.5}{0.5 + 27.8} = 0.0176$$

$$\text{الكسر المولي للماء} = 1 - 0.0176 = 0.983$$

$$\text{أو التعويض في القانون} = \frac{27.8}{0.5 + 27.8} = 0.983$$

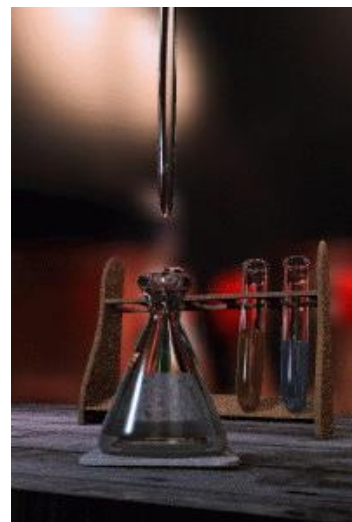
مثال : لديك محلول ($C_6H_{12}O_6$ + ماء) وكان تركيز السكر فيه (15% by weight) . احسب وزن السكر والكسر المولي له ؟

Volumetric Analysis

عمليات التحليل الحجمي

التسحيح:- Titration

تتضمن عملية التسحيح تفاعل حجم معين من المادة المراد تحليلها Analyte مع المحلول القياسي Standard Solution الذي يضاف من السحاحة Burette ويكون عادة معروف التركيز، لذا يجب قياس حجم المحلول القياسي (Titrant) الذي يتفاعل بصورة تامة مع المادة المراد تحليلها (Analyte).



وباستخدام معادلة التكافؤ الكيميائية : $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$

حيث ان C_1 = تركيز المحلول القياسي (في السحاحة)
 V_1 = حجم المحلول القياسي (النازل من السحاحة) اللازم لبلوغ نقطة التكافؤ
 C_2 = تركيز المادة المراد تحليلها
 V_2 = حجم المادة المراد تحليلها

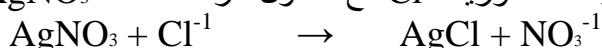
أنواع التسحيحات

1. التسحيحات التعادلية أو تسحيح حامض - قاعدة Acid-Base Titration

يتم تسحيح مركبات عضوية، لاعضوية، حوامض، أو قواعد (Analyte) مع محلول قياسي (حامض قوي مع قاعدة قوية) ويتم تعيين نقطة النهاية في هذه التسحيحات أما باستخدام:-
أ. دليل مناسب Indication .
ب. متابعة التغيير الحاصل في الحامضية (الأس الهيدروجيني) PH .

2. الترسيب Precipitation

في هذا النوع من التسحيحات يتم تفاعل المادة المراد تحليلها مع المحلول القياسي فتتكون نواتج غير ذائبة (مترسبة).
مثل تسحيح أيونات الكلوريد Cl^{-1} مع محلول نترات الفضة $AgNO_3$.



ويمكن استخدام دلالات لمتابعة نقطة النهاية كما يمكن متابعة فرق الجهد الكهربائي للمحلول

3. تكوين المعقدات Complex Formation

في هذه الحالة يدعى المحلول القياسي (المسحح Titrant) بالكاشف المعقد Complexing Agent أو (كاشف مخلبي Chelating Agent) يعمل على تكوين معقدات ذائبة في الماء مع المادة المراد تحليلها .
كما يمكن استخدام بعض الدلائل مثل EDTA (اثيلين ثنائي الأمين رباعي الخليك) لتكوين معقدات ملونة مع أيون الفلز.

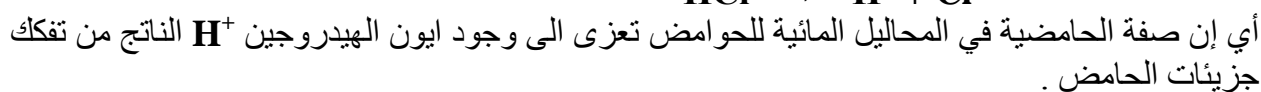
وتتضمن تسحيح العامل (الكاشف) المؤكسد Oxidizing Agent مع الكاشف (العامل) المختزل Reducing Agent. والعكس صحيح .. وهنا يجب أن يكون فرق الجهد بينهما كبير لغرض جعل التفاعل متكافئاً ويعطي نقطة نهاية حادة .

ويمكن استخدام دلائل مناسبة أو وسائل كهربائية لتمييز نقطة النهاية .

وتسمى أيضا "بتسحيحات الحامض – القاعدة Acid-Base Titration :- وهي التسحيحات المتضمنة تفاعل حامض أو ملح حامضي مع قاعدة أو ملح قاع حتى الوصول الى وسط متعادل ($\text{pH} \approx 7$) لذلك سميت بتسحيحات التعادل .

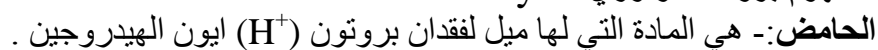


الحامض هو المادة التي تطلق ايون الهيدروجين H^+ في محلولها المائي.



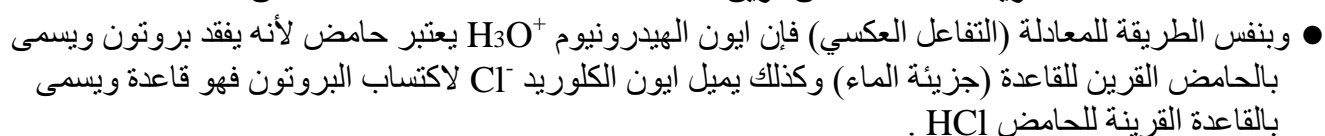
أي إن صفة القاعدية في المحاليل المائية للقواعد تعزى الى وجود ايون الهيدروكسيد OH^- الناتج من تفكك جزئيات القاعدة .

كما يتحد الماء مع نفسه حيث إن جزيئة من الماء تفقد بروتوناً (H^+) الى الجزيئة الثانية بتفاعل عكسي (يصل الى حالة التوازن الديناميكي) ويسمى هذا التفاعل بالتحلل البروتوني الذاتي Autoprotolysis .

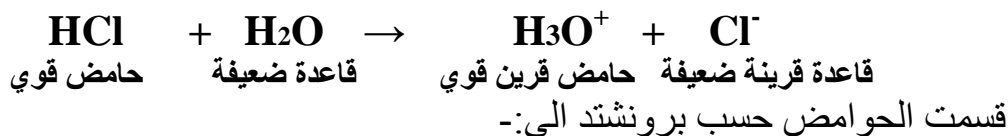


القاعدة:- هي المادة التي لها ميل لاكتساب بروتون (H^+) ايون الهيدروجين .

مثال: في جزيئة كلوريد الهيدروجين HCL تعتبر جزيئة HCL حامض حيث تفقد بروتون أما جزيئة الماء H₂O فتعتبر قاعدة لاكتساب بروتون .

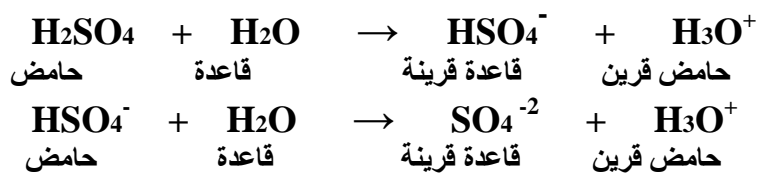


- **الحامض القرين:-** هو المادة الناتجة بعد اكتساب القاعدة (برونشتد) لبروتون .
- **القاعدة القرينة:-** هي المادة الناتجة بعد فقدان الحامض (برونشتد) لبروتون .
- ملاحظة:- يشابه سلوك حامض الهيدروكلوريك HCl مع الماء حامض النتريك وحامض الكبريتيك والخليك والهيدروبروميك والحوامض الأخرى .
- كلما كان الحامض مستعداً لفقدانه بروتونه أكثر كان الحامض (أقوى) وتكون قاعدة القرينة أضعف . كذلك كلما كانت القاعدة قوية فحامضها القرين ضعيف .



حوامض قوية	حوامض متوسطة القوة	حوامض ضعيفة
حامض الكبريتيك H_2SO_4	حامض الكبريتوز H_2SO_3	حامض الخليك CH_3COOH
حامض النتريك HNO_3	حامض النتروز HNO_2	حامض هيدروسيانيك HCN
حامض والهيدروبروميك HBr	حامض الفسفوريك H_3PO_4	حامض هيدروفلوريك HF
حامض الهيدروكلوريك HCl		

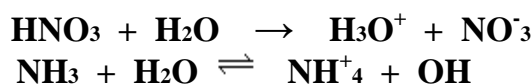
س// كيف يتفكك حامض الكبريتيك بالماء ؟
يتفكك حامض الكبريتيك بالماء كما يلي :-



أجب عن الأسئلة التالية :-

1. ما القاعدة القرينة لـ H_2SO_4 (ج) HSO_4^- .
2. ما الحامض القرين لجزيئة الماء (ج) H_3O^+ .

س // بين الحوامض والقواعد وقارنهما في ضوء مفهوم برونشتد :-

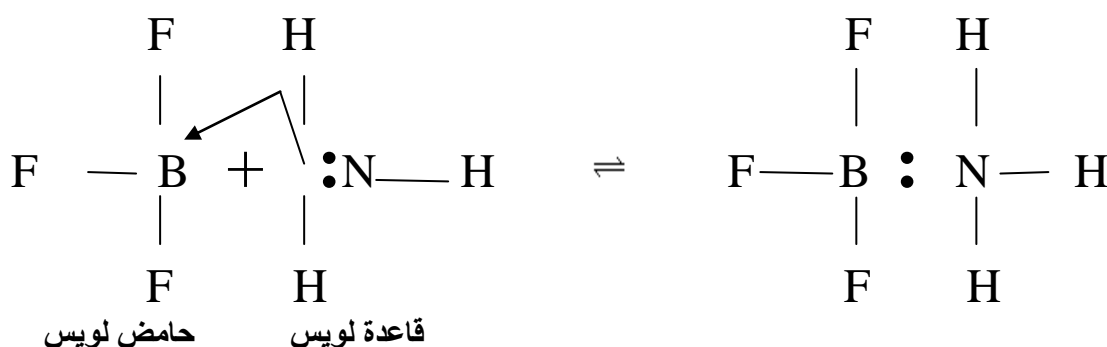


س // ما القاعدة القرينة للجزيئات والايونات التالية:-



3. مفهوم لويس:- Lewis

الحامض:- هو المادة التي تستطيع أن تتقبل زوج من الالكترونات .
القاعدة:- هي المادة التي تستطيع تقديم زوج من الالكترونات الحرة .



تعتبر جزيئة الأمونيا قاعدة بمفهوم لويس لوجود زوج حر (غير مشترك) من الالكترونات على ذرة النتروجين . ويعتبر ثلاثي فلوريد البورون حامض لأن ذرة البورون غير مكتملة الالكترونات حيث تحتوي على (6 الكترونات) في غلافها الخارجي فهي بحاجة الى إلكترونين لإشباع غلافها الخارجي ويتم ذلك بتقبلها الزوج الحر من الالكترونات على ذرة نتروجين الأمونيا وإشباع غلافها الخارجي بتكوين أصرة تناسقية .

ملاحظة:- إن ذرة النتروجين في جزيئة الأمونيا لم تفقد زوج الالكترونات الحر وإنما شاركت بهذا الزوج ذرة البورون في BF_3 .

المواد الامفوتيرية:- هي المواد التي تسلك سلوكاً حامضياً عند تفاعلها مع القواعد وتسلك سلوكاً قاعدياً عند تفاعلها مع الحوامض . مثل (هيدروكسيدات بعض الفلزات – هيدروكسيد الخارصين $Zn(OH)_2$ ، هيدروكسيد الألمنيوم $Al(OH)_3$ ، هيدروكسيد الرصاص $Pb(OH)_2$ ، وهيدروكسيد الكروم $Cr(OH)_3$) .

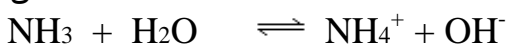
السلوك الامفوتيري للماء:-

يعتبر الماء مادة امفوتيرية حيث :



حامض قاعدة

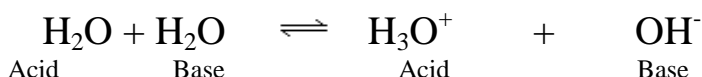
1- يسلك سلوك قاعدي عند تفاعله مع الحوامض



حامض قاعدة

2- يسلك سلوك حامضي عند تفاعله مع القواعد

لاحظ إن الماء يسلك سلوك حامض ثم قاعدة لذلك يسمى بـ (مادة امفوتيرية) Amphoteric (المادة التي لها القابلية على فقدان واكتساب البروتونات في تفاعلات منفصلة مع مادتين مختلفتين في الخواص) مثل الماء والكحولات وبعض الهيدروكسيدات الفلزية .



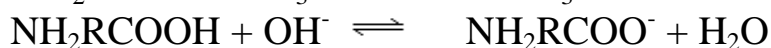
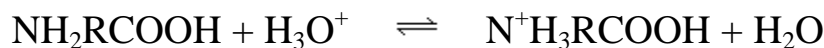
Acid

Base

Acid

Base

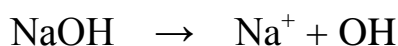
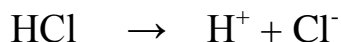
أما الامفوليتات Ampholytes (هي المواد التي تحتوي مجموعتين حامضية وقاعدية في نفس الجزيئة كالحوامض الأمينية Amino Acid) .



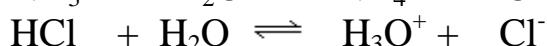
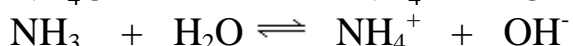
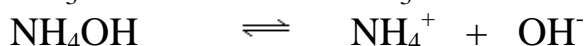
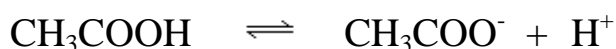
الالكتروليت (المادة الالكتروليتيّة) Electrolyte :- هي المادة التي تتأين الى ايونات موجبة وسالبة

لذلك توصل التيار الكهربائي وتصنف الى :-

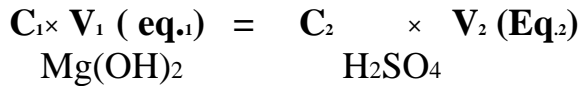
أ- الكتروليتات قوية Strong Electrolyte :- تتفكك تفككاً تاماً (تأين تام) الى ايونات موجبة وسالبة أي حتى تنتهي المادة تماماً .



ب- الكتروليتات ضعيفة Weak Electrolyte :- هي المادة التي تتفكك (تتأين) بصورة جزئية Partial (نسبة معينة) الى ايونات موجبة وسالبة لذلك فهي ضعيفة أو رديئة التوصيل الكهربائي .



مثال// وجد أن 15 مل من محلول حامض الكبريتيك يتعادل بإضافة 10 مل من محلول هيدروكسيد المغنيسيوم 0.1 مولاري فما هي مولارية الحامض ؟



$$0.1 \times 10 \times 2$$

$$1 \times 10 \times 2 = C_2 \times 15 \times 2 \rightarrow C_2 = \frac{1 \times 10 \times 2}{15 \times 2} = 0.066 \text{ Mole/l}$$

مثال// تعادل 0.320 غم من حامض مذاب في 50 مل من الماء مع 32.5 مل محلول 0.125 مولاري هيدروكسيد الصوديوم فإذا علمت بأن الحامض يحتوي على ذرة هيدروجين واحدة قابلة للتأين فما وزنه الجزيئي ؟



$$0.125 \times 32.5 \times 1 = C_2 \times 50 \times 1 \rightarrow C_2 = 0.08125 \text{ M الحامض}$$

$$\text{Molarity} = \frac{\text{Wt(gm)}}{\text{M.Wt}} \times \frac{1000}{V \text{ (ml or cm}^3\text{)}}$$

$$\text{Molarity} = \frac{0.320}{\text{M.Wt}} \times \frac{1000}{50}$$

$$\text{M.Wt} = 78.77 \text{ gm/mole}$$

أسئلة

س1// سحح 20 مل من حامض الكبريتيك تركيزه 0.2 مولاري مع 0.8 مولاري هيدروكسيد الصوديوم فكم مللتر من القاعدة استهلك للتعادل ؟

س2// تعادل 10 مللتر من محلول حامض ثلاثي البروتون تركيزه 0.1 مولاري مع 15 مللتر من محلول هيدروكسيد الصوديوم احسب وزن القاعدة المتفاعلة ؟

$$\text{Na}=32, \text{H}=1, \text{O}=16 \text{ و.ذ.}$$

س3// احسب عدد مولات ايونات الهيدروكسيد في مول واحد من محلول قاعدة تركيزه 0.1 مولاري يتعادل 10 مل منها مع 20 مل من حامض ثنائي البروتون تركيزه 0.5 مولاري ؟

ثابت التأين الذاتي للماء Kw



$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$K_w = K [\text{H}_2\text{O}]$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

في المحاليل المتعادلة $10^{-7} = [\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$
 في المحاليل الحامضية $10^{-7} < [\text{H}^+] \text{ or } [\text{OH}^-] < [\text{H}^+]$
 في المحاليل القاعدية $10^{-7} > [\text{H}^+] \text{ or } [\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$

الأس الهيدروجيني (الدالة الحامضية) PH Value

$$\text{PH} = -\text{Log} [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{PH}}$$

$$\text{POH} = -\text{Log} [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{POH}}$$

$$\text{PH} + \text{POH} = 14$$

$$\text{PK}_w = \text{PH} + \text{POH} = 14$$

$$-\text{Log } K_w = -\text{Log} [\text{H}^+] + (-\text{Log} [\text{OH}^-])$$

$$\text{PK}_w = -\text{Log } K_w$$

في المحاليل المتعادلة $7 = \text{POH} = \text{PH}$
 في المحاليل الحامضية $7 > \text{PH}$
 في المحاليل القاعدية $7 < \text{PH}$
 ($0 \rightarrow 7$)
 ($7 \rightarrow 14$)

ثابت التوازن لزوج حامض- قاعدة :-

يمكن كتابة قانون ثابت التوازن لأي تفاعل عكسي وتميله بالعلاقة التالية:



$$K = \frac{[\text{X}]^b [\text{Y}]^c}{[\text{XY}]^a}$$

حيث ان :

K = ثابت التوازن (التفكك أو التآين)

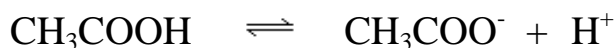
XY = المادة المتفككة الأصلية

X, Y = نواتج التفكك أو التآين

a = عدد مولات المادة المتفككة الأصلية

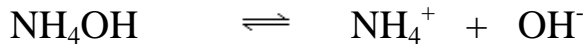
b, c = عدد مولات نواتج التفكك X, Y على التوالي

ثابت تفكك (تآين) الحامض K_a



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

ثابت تفكك (تأين) القاعدة Kb



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

$$K_w = K_a \times K_b$$

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

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

حيث إن K_w = ثابت التأين الذاتي للماء
 K_a = ثابت تأين الحامض
 K_b = ثابت تأين القاعدة

درجة التأين : Ionization Degree

$$\frac{\text{الكمية المتأينة (المتفككة)}}{\text{الكمية الكلية}} = \text{درجة التأين Ionization Degree}$$

النسبة المئوية للتأين : Ionization Ratio

$$100 \times \frac{\text{الكمية المتأينة (المتفككة)}}{\text{الكمية الكلية}} = \text{النسبة المئوية للتأين}$$

$$100 \times \text{درجة التأين} = \text{النسبة المئوية للتأين}$$

ملاحظات حول المعادلات اللوغاريتمية (الأسية)

(اللوغاريتم هو أس للأساس 10 في الحسابات مثلا " $\log 1=0$, $\log 10=1$, $\log 100=3$... وهكذا) .

وبصورة عامة يمكن كتابة المصطلح كالآتي :

$$pX = -\log x$$

وعليه يمكن استخدامها في التعبير عن تراكيز أيونات الفلزات C_m حيث

$$pC_m = -\log C_m$$

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

$$[H^+] = 10^{-P^H}$$

$$\log 10^x = x \log 10 = x \times 1 = x$$

$$\log 10^{-x} = -x \log 10 = -x \times 1 = -x$$

$$\log 10^{-6} = -6 \times \log 10 = -6 \times 1 = -6$$

$$\log (x \times y) = \log x + \log y \rightarrow \log (2 \times 3) = \log 2 + \log 36 \text{ or } \log 6$$

$$-\log (x \times y) = -\log (x + y) = -\log x - \log y$$

ex;

$$-\log 2 \times 10^{-8} = -(\log 2 + \log 10^{-8}) = -\log 2 - 8 \log 10 = -\log 2 - 8 \dots \text{etc}$$

$$\log = \frac{x}{y} = \log x - \log y$$

$$\log = \frac{3}{2} = \log 3 - \log 2$$

مثال // أحسب P^H ، P^{OH} وتركيز ايون الهيدروكسيل لمحلول التركيز المولاري
لأيون الهيدروجين $= 5 \times 10^{-3} M$ ؟

$$[H^+] [OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$5 \times 10^{-3} [OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \rightarrow [OH^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5 \times 10^{-3}} = 2 \times 10^{-12}$$

$$P^H = -\log [H^+] = -\log 5 \times 10^{-3} = 2.3$$

$$P^{OH} = -\log [OH^-] = -\log 2 \times 10^{-12} = 11.7$$

$$\text{or } P^H + P^{OH} = 14$$

$$2.3 + P^{OH} = 14 \rightarrow P^{OH} = 14 - 2.3 = 11.7$$

مثال // أحسب P^H ، P^{OH} لما يلي ؟

أ. محلول حامض الخليك $0.01 M$ ودرجة تأينه 0.135 ؟

ب. محلول هيدروكسيد الأمونيوم بتركيز $0.01 M$ وتأينه بنسبة 0.125 ؟

مثال // احسب تركيز ايون الهيدروجين لمحلول $0.1 (N)$ عياري حامض الخليك إذا علمت إن ثابت تأين
الحامض $K_b = 1.85 \times 10^{-5}$ ؟

	$[H^+]$	pH	Example
Acids	1×10^0	0	HCl
	1×10^{-1}	1	Stomach acid
	1×10^{-2}	2	Lemon juice
	1×10^{-3}	3	Vinegar
	1×10^{-4}	4	Soda
	1×10^{-5}	5	Rainwater
	1×10^{-6}	6	Milk
Neutral	1×10^{-7}	7	Pure water
Bases	1×10^{-8}	8	Egg whites
	1×10^{-9}	9	Baking soda
	1×10^{-10}	10	Tums[®] antacid
	1×10^{-11}	11	Ammonia
	1×10^{-12}	12	Mineral lime - Ca(OH)₂
	1×10^{-13}	13	Drano[®]
	1×10^{-14}	14	NaOH

Hydrolysis of Salt

التحلل المائي للأملاح

هو تفاعل في حالة توازن أيوني بين الأيون الموجب أو الأيون السالب أو كليهما مع الماء فيكون المحلول حامضي أو قاعدي أو متعادل التأثير في الدلائل الكيميائية .

الأملاح:- هي المادة الناتجة من اتحاد أيونات موجبة من القاعدة (فلز أو جذر أمونيوم NH_4^+) مع أيونات سالبة من الحامض .

أنواع الأملاح:-

أملاح ثنائية	أملاح ثلاثية (او كسجينية)
تتكون من : أيون لافلزي (سالب) + أيون فلزي (موجب)	تتكون من : مجموعة لافلزية (سالبة) + أيون فلزي (موجب)
التسمية / أسم اللافلز + يد + أسم الفلز	التسمية / أسم المجموعة السالبة للحامض + أسم الفلز

أمثلة (أملاح ثنائية) :-

كلوريد الصوديوم	NaCl
بروميد الفضة	AgBr
فلوريد الكالسيوم	CaF ₂
كبريتيد النحاس	CuS
يوديد البوتاسيوم	KI

أمثلة (أملاح ثلاثية) :-

كبريتات البوتاسيوم	K ₂ SO ₄
نترات الفضة	AgNO ₃
خلات الصوديوم	CH ₃ COONa
فوسفات الكالسيوم	Ca ₃ (PO ₄) ₂
كربونات الصوديوم	Na ₂ CO ₃

طرق تحضير الأملاح :-

يمكن تحضير الأملاح بالطرق التالية :

1. تفاعل فلز مع لافلز
2. تفاعل حامض مع قاعدة
3. إحلال فلز محل هيدروجين حامض
4. تبادل الجذور

ملاحظة:

- من القواعد القوية : Ca(OH)_2 , KOH , NaOH
- من القواعد الضعيفة : هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH ، هيدروكسيد النحاس Cu(OH)_2 . الاتيلين(ماصيغته الكيميائية).

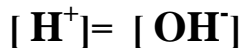
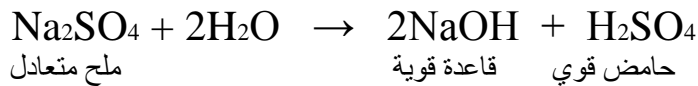
- من الحوامض القوية : HBr , HNO_3 , HCl , H_2SO_4

- من الحوامض الضعيفة : HCN , HF , HCOOH , CH_3COOH

أصناف للأملاح :-

تعتمد خواص الأملاح على خواص الايونات السالبة والايونات الفلزية الموجبة فيها بعد تحليلها مائياً" وبذلك فان الأملاح تكون على أربعة أصناف:-

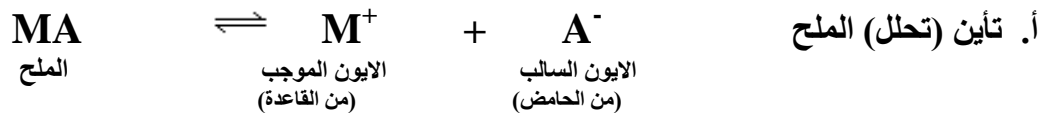
(أ) **الأملاح المتعادلة** : وهي الأملاح المشتقة من حامض قوي وقاعدة قوية مثل NaCl , KCl حيث تتأين تماماً في الماء (مالانهاية $K_h =$) لكونها (الكتروليتات قوية) ويكون محلولها المائي متعادلاً".



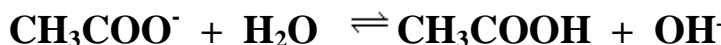
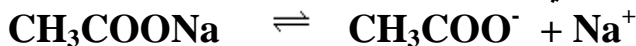
(ب) **الأملاح القاعدية** : وهي الأملاح المشتقة من حامض ضعيف وقاعدة قوية (ويكون محلولها المائي قاعدياً) مثل خلات الصوديوم و فورمات الصوديوم:-



خطوات التحلل المائي :



ج. تفاعل الايون الذي مصدره (القاعدة او الحامض) الضعيف لكون قرين قوي مع الماء حيث يتبقى H_3O^+ أو H^+ في المحيط الحامضي و OH^- في المحيط القاعدي



ثابت التحلل المائي للملح K_h

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{Acid}] [\text{Base}]}{\text{unhydrolyzed Salt}}$$

درجة التفكك a
C تمثل تركيز الملح

$$K_h = \frac{a^2 C}{1 - a}$$

$$K_w = K_h K_a$$

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

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

$$PH = \frac{1}{2} PK_w + \frac{1}{2} PK_a + \frac{1}{2} \text{Log } C$$

كما أنه في حالة تأين الأحماض أو القواعد الضعيفة فإنه يمكن التعبير عن ثابت التأين K_b ، K_a باستخدام المعادلة السابقة كالآتي :

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pK_b = -\log K_b$$

مثال واجب // احسب تركيز ايون الهيدروكسيل لمحلول 0.01 M هايوكلوريت الصوديوم NaOCl علماً إن $K_b = 3.3 \times 10^{-7}$ ؟

مثال :

احسب قيمة pK_a لحمض الخليك ، علماً أن قيمة $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ؟ :

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

$$= -\log 1.8 \times 10^{-5}$$

$$= 4.75$$

مثال // احسب $[OH^-]$ لمحلول الانيلين (0.2M) علماً إن $K_b = 4.2 \times 10^{-10}$

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B] - [OH^-]} = \frac{[OH^-]^2}{[B]}$$

$$4.2 \times 10^{-10} = \frac{[OH^-]^2}{0.2}$$

$$[OH^-]^2 = 4.2 \times 10^{-10} \times 0.2 \rightarrow [OH^-] = \sqrt{4.2 \times 10^{-10} \times 0.2}$$

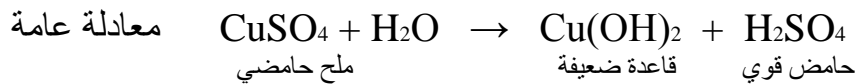
مثال // احسب الأس الهيدروجيني PH و K_h لمحلول سيانيد البوتاسيوم 0.01 M KCN علماً إن $K_a(KCN) = 7 \times 10^{-10}$ ؟

$$PH = \left(\frac{1}{2} \times 14 \right) + \frac{1}{2} (10 - \text{Log } 7) + \frac{1}{2} \times -2$$

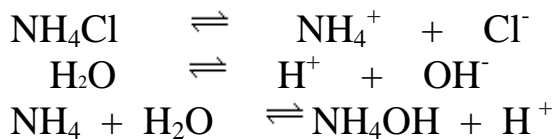
$$PH = 7 + 4.57 - 1 = 10.57$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{7 \times 10^{-10}} = 1.4 \times 10^{-5}$$

(ج) الأملاح الحامضية : وهي الأملاح المشتقة من حامض قوي وقاعدة ضعيفة مثل NH_4Cl و $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ حيث يكون محلولها المائي حامضياً :-



خطوات التحلل المائي :



$$K_h = \frac{[\text{Base}] [\text{Acid}]}{[\text{unhydrolyzed Salt}]} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_h = \frac{a^2 C}{1 - a}$$

$$K_w = K_h K_b$$

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

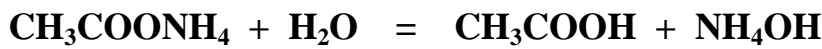
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w C}{K_b}}$$

$$\text{PH} = \frac{1}{2} \text{PK}_w - \frac{1}{2} \text{PK}_b - \frac{1}{2} \text{Log } C$$

مثال: احسب الأس الهيدروجيني PH وثابت التحلل المائي للملح K_h لمحلول NH_4Cl 0.01 M علماً إن $K_{b\text{NH}_4\text{Cl}} = 1.8 \times 10^{-5}$ ؟

(د) الأملاح المشتقة من قاعدة ضعيفة وحامض ضعيف مثل خلات الأمونيوم و فورمات الأمونيوم حيث يكون محلولها المائي أما (متعادلا " إذا كان $K_a = K_b$) أو أن يكون حامضيا " أو قاعديا " (إذا كان K_a لا يساوي K_b) وان K_h لا يعتمد على تركيز الملح C ؟

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



$$PH = \frac{1}{2} PK_w + \frac{1}{2} PK_a - \frac{1}{2} PK_b$$

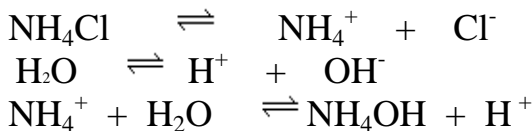
ملاحظة : يتضح مما سبق ان التناسب عكسي بين (K_a او K_b) مع K_h ; حيث انه كلما كان (K_a او K_b) صغيرا " كان K_h كبيرا " والملح يتحلل مائيا " بدرجة اكبر .

مثال // احسب PH و K_h لمحلول فورمات الأمونيوم 0.05 N علماً إن $K_a(HCOOH) = 1.77 \times 10^{-4}$ ، $K_b = 1.79 \times 10^{-5}$ ؟

أسئلة :

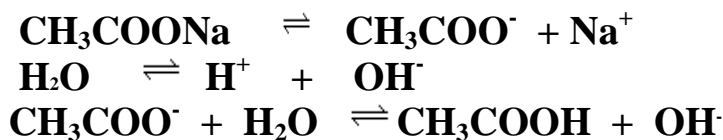
س: ناقش ماذا يحدث عند إذابة كلوريد الأمونيوم NH_4Cl في الماء ؟

ج : يتأين كلوريد الأمونيوم NH_4Cl عند ذوبانه في الماء بعد ذلك يتفاعل ايون الأمونيوم NH_4^+ (حامض قرين قوي لان مصدره قاعدة ضعيفة حسب نظرية برونشتد) مع الماء فيتحلل H_3O^+ أو H^+ فيؤدي الى ان يكون المحلول ذو تأثير حامضي في الدلائل الكيميائية .



س: لماذا يكون المحلول المائي لخلات الصوديوم CH_3COONa قاعديا " ؟

ج: المحلول قاعدي لان الملح مشتق من حامض ضعيف وقاعدة قوية حيث يبقى ايون OH^- في المحلول



س : لماذا لايتحلل ملح كلوريد الصوديوم NaCl مائيا " ؟



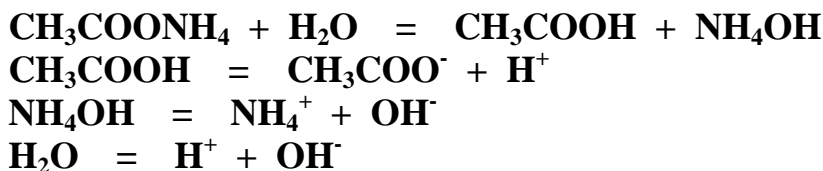
ج:

لان هذا الملح مشتق من حامض قوي HCl وقاعدة قوية NaOH لذلك فان كلا القرينين الناتجين عنهما يكونان ضعيفان فلا يتفاعلان مع الماء .

س : علل لماذا يكون المحلول المائي لخلات الأمونيوم متعادل التأثير في الدلائل الكيميائية؟

ج : ان المحلول المائي لخلات الامونيوم متعادل التأثير في الدلائل الكيميائية وذلك لتخلف

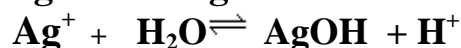
H^+ , OH^- بتركيز متساوية حيث ان ($K_b = K_a$)



س: علل لماذا لا تتغير قيمة P^{H} الماء النقي (المقطر) عند إذابة نترات البوتاسيوم KNO_3 فيه ؟
ج: ان هذا الملح مشتق من حامض قوي HCl وقاعدة قوية KOH لذا فان محلوله المائي متعادل وقيمة $\text{P}^{\text{H}}=7$. لذلك يبقى المحلول متعادلا ولا تتغير قيمة P^{H} الماء النقي وهي 7 .



س: لماذا تنخفض قيمة قيمة P^{H} الماء النقي (المقطر) عند إذابة نترات الفضة AgNO_3 فيه ؟
ج. ان هذا الملح مشتق من حامض قوي HNO_3 وقاعدة ضعيفة AgOH لذا فان محلوله المائي حامضي فتتخفض قيمة P^{H} الى اقل من 7 حيث يتبقى H^+ في المحلول .



س: ناقش مع المعادلات ماذا يحدث عند إذابة سيانيد البوتاسيوم KCN في الماء ؟
س : علل: لماذا تزداد قيمة PH الماء النقي عند إذابة فلوريد البوتاسيوم KF فيه ؟

المحاليل المنظمة Buffer Solution :-

هي المحاليل التي تقاوم التغير في الأس الهيدروجيني عند إضافة كمية قليلة من حامض أو قاعدة قوية أو عند التخفيف وهو يتكون من حامض ضعيف وملحه أو قاعدة ضعيفة وملحها .

$$\text{PH} = \text{PKa} + \text{Log} \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Acid}]}$$

$$\text{POH} = \text{PKb} + \text{Log} \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Base}]}$$

مثال// احسب PH لمحلول يتكون من 0.1 M حامض الخليك 0.01 M خلات الصوديوم علماً إن $\text{Ka} = 1.8 \times 10^{-5}$ ؟

$$\text{PH} = \text{PKa} + \text{Log} \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Acid}]}$$

$$\text{PH} = \text{Log K} + \text{Log} \frac{[\text{CH}_3\text{COONa}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\text{PH} = -\text{Log } 1.85 \times 10^{-5} + \text{Log} \frac{[0.01]}{[0.1]} = 3.37$$

مثال// احسب PH للمحلول المنظم المكون من 0.1 M هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH وكلوريد الأمونيوم NH_4Cl علماً إن $\text{Kb} = 1.76 \times 10^{-5}$ ؟

مثال// احسب الأس الهيدروجيني لمحلول منظم مكون من حامض البنزويك 0.5 M $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ومحلول بنزوات الصوديوم $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ بتركيز 10 g/L علماً إن $\text{PKa} = 4.1$ ؟

$$M_{C_6H_5COONa} = \frac{wt}{M. wt} \times \frac{1000}{Vml}$$

$$M_{C_6H_5COONa} = \frac{10}{144} \times \frac{1000}{1000} = 0.007 M$$

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

ويكمل الحل؟؟

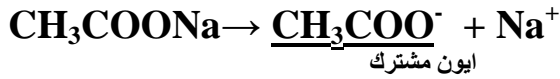
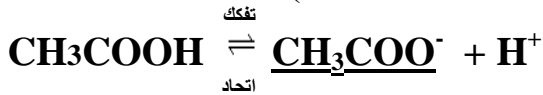
تأثير ظاهرة الايون المشترك في المحاليل المنظمة

قاعدة لي – شاتليه :

(إذا كانت مجموعة مواد في حالة توازن ، فإن التغير الذي يحصل على احد العوامل التي يعتمد عليها التوازن سيؤدي الى تغير في اتجاه التوازن بطريقة ما بحيث يسبب تقليل أو إزالة هذا التغير والعودة الى التوازن).
الايون المشترك :

هو الايون الذي يطلقه الكتروليت قوي ليقفل من تفكك الكتروليت ضعيف وهو يشبه احد نوعي الايونات التي يطلقها الكتروليت الضعيف .
تأثير الايون المشترك :

1. يقلل من حامضية الحامض الضعيف فيزداد الـ P^H مثلاً (حامض ضعيف وملحه)

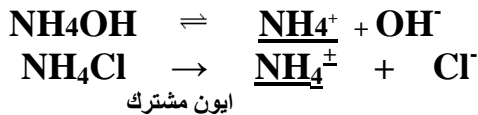


عند إذابة ملح خلات الصوديوم في محلول حامض الخليك سيؤدي الى زيادة تركيز ايون الخلات المشترك فينحرف التوازن نحو اليسار (تزداد سرعة التفاعل الخلفي) حسب قاعدة لي – شاتليه فيزداد تركيز الحامض الأصلي (غير المتفكك) ويقل تركيز ايونات الهيدروجين $[H^+]$ فيزداد الـ P^H (تقل الحامضية) .
*أسئلة

س: لماذا تزداد قيمة الـ P^H لحامض النتروز HNO_2 عند إضافة نترات الصوديوم $NaNO_2$ إليه؟

س: ناقش مايلي : (تقل درجة تفكك حامض HCN عند إضافة KCN إليه) .

2. يقلل من قاعدية القاعدة الضعيفة (فيزداد الـ P^{OH}) مثلاً " قاعدة ضعيفة وملحها



عند إذابة ملح كلوريد الأمونيوم في محلول الأمونيا (هيدروكسيد الأمونيوم) سيؤدي الى زيادة تركيز ايون الأمونيوم المشترك فينحرف التوازن نحو اليسار (ترجيح التفاعل الخلفي) حسب قاعدة لي –

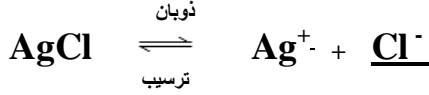
شاتليه فيقل تركيز ايون الهيدروكسيل $[OH^-]$ ويزداد الـ P^{OH} ويقل الـ P^H .

س: ناقش مع المعادلات لماذا يقل P^H محلول البيريدين C_5H_5N عند إذابة ملح كلوريد

البيريدين $C_5H_5NH^+ Cl^-$ فيه ؟

س : بين كيف يمكن تقليل قاعدية محلول NH_4OH ؟

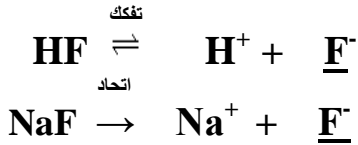
3. يزيد من ترسيب الأملاح شحيحة الذوبان بالماء فتقل قابلية ذوبانها



عند إذابة ملح كلوريد الصوديوم في محلول كلوريد الفضة سيؤدي الى زيادة تركيز ايون الكلوريد المشترك فينحرف التوازن نحو اليسار (التفاعل الخلفي وهو الترسيب) حسب قاعدة لي – شاتليه فيزداد الترسيب ويقل الذوبان .

س: في ضوء قاعدة لي – شاتليه . فسر لماذا تقل درجة تفكك حامض HF عند إضافة NaF الى محلوله المائي بينما تزداد درجة تفككه عند إضافة الماء إليه ؟

ج : ان اضافة NaF سيزيد من تركيز ايون F⁻ المشترك مما يرجح التفاعل الخلفي حسب قاعدة لي – شاتليه فيقل التفكك وتقل درجة التفكك .



بينما عند اضافة الماء تتباعد الايونات فيقل عددها في وحدة الحجم (يقل تركيز النواتج) مما يرجح التفاعل الأمامي (أي يزداد التفكك) لازالة هذا التأثير والعودة للتوازن حسب قاعدة لي – شاتليه .

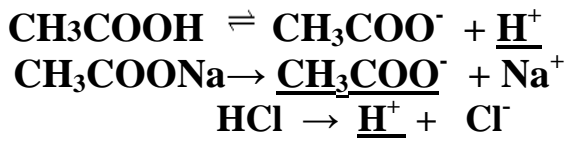
كيفية حفاظ المحلول المنظم

على قيمة الـ P^H عند إضافة كمية من حامض قوي او قاعدة قوية اليه

ان المحلول المنظم (البفر) هو المحلول الذي يقاوم التغير في الأس الهيدروجيني عند إضافة كمية قليلة من حامض أو قاعدة قوية أو عند التخفيف وهو يتكون من حامض ضعيف وملحه أو قاعدة ضعيفة وملحها .

أنواع المحاليل المنظمة

01 حامض ضعيف وملحه



أ. عند إضافة كمية قليلة من حامض قوي إليه

سوف يزداد تركيز ايونات الهيدروجين [H⁺] فينحرف التفاعل نحو اليسار وتتحد ايونات الخلات مع

ايونات الهيدروجين [H⁺] المضافة فيقل تركيزها حسب قاعدة لي – شاتليه وبذلك لايتغير تركيز [H⁺]

كثيراً ويكون تغير الـ P^H طفيفاً .

وتكون قوانين الـ P^H كما يأتي :

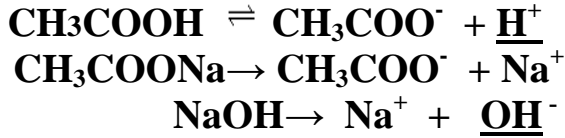
$$\text{PH} = \text{PKa} + \text{Log} \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Acid}]}$$

(الأولي)

$$\text{PH} = \text{PKa} + \text{Log} \frac{[\text{Salt}] - [\text{Acid added}]}{[\text{Acid}] + [\text{Acid added}]}$$

(الجديد)

ب. عند إضافة كمية قليلة من قاعدة قوية NaOH إليه



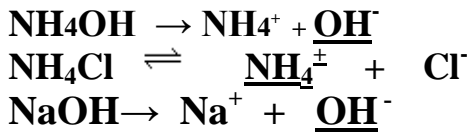
سوف يقل تركيز ايونات الـ $[\text{H}^+]$ وذلك لاتحادها مع ايونات الـ $[\text{OH}^-]$ لتكوين الماء فينحرف التفاعل نحو اليمين لتعويض النقص في تركيز ايونات الـ $[\text{H}^+]$ المستهلك حسب قاعدة لي - شاتليه وبذلك لايتغير تركيز $[\text{H}^+]$ كثيرا" ويكون تغير الـ pH طفيفا". وسيكون قانون الـ pH الجديد كما يأتي :

$$\text{PH} = \text{PKa} + \text{Log} \frac{[\text{Salt}] + [\text{Base added}]}{[\text{Acid}] - [\text{Base added}]}$$

(الجديد)

02 قاعدة ضعيفة وملحها

أ. عند إضافة كمية قليلة من قاعدة قوية NaOH إليه



سوف يزداد تركيز ايونات الهيدروكسيل $[\text{OH}^-]$ فينحرف التفاعل نحو اليسار وتتحد ايونات الأمونيوم مع ايونات الهيدروكسيل $[\text{OH}^-]$ المضافة فيقل تركيزها حسب قاعدة لي - شاتليه وبذلك لايتغير تركيز ايونات الهيدروكسيل $[\text{OH}^-]$ كثيرا" ويكون تغير الـ pOH وبالتالي الـ pH طفيفا"

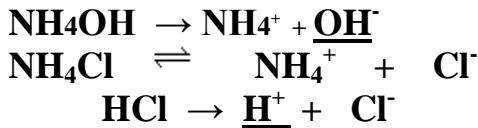
$$\text{pOH} = \text{PKb} + \text{Log} \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Base}]}$$

(الاولي)

$$\text{pOH} = \text{PKb} + \text{Log} \frac{[\text{Salt}] - [\text{Base added}]}{[\text{Base}] + [\text{Base added}]}$$

(الجديد)

ب: عند إضافة كمية قليلة من حامض قوي إليه



سوف يقل تركيز ايونات الـ $[\text{OH}^-]$ وذلك لاتحادها مع ايونات الـ $[\text{H}^+]$ لتكوين الماء فينحرف التفاعل نحو اليمين لتعويض النقص في تركيز ايونات الـ $[\text{OH}^-]$ المستهلك حسب قاعدة لي - شاتليه وبذلك لايتغير تركيز $[\text{OH}^-]$ كثيرا" ويكون تغير الـ pOH وبالتالي الـ pH طفيفا".

$$\text{POH} = \text{PKb} + \text{Log} \frac{[\text{Salt}] + [\text{Acid added}]}{[\text{Base}] - [\text{Acid added}]}$$

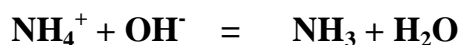
(الجديد)

مثال // احسب تغير PH الذي يحصل نتيجة إضافة 100 ml من 0.5 M HCl و 0.5 M NaOH الى 400 ml من المحلول المنظم المكون من (0.3 M NH₄Cl و 0.20 M NH₄OH) علماً إن K_b = 1.7 × 10⁻⁵ ؟

$$P^{OH} = PK_b + \text{Log} \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Base}]}$$

$$P^{OH} = -\text{Log} 1.76 \times 10^{-5} + \text{Log} \frac{0.3}{0.2} = 9.07$$

أ. عند إضافة 100 ml 0.5 M NaOH ؟



فإنه يتحول جزء من الملح الى قاعدة وبنفس الكمية أي إن هنالك زيادة في تركيز القاعدة ونقصان في تركيز الملح بنفس النسبة .

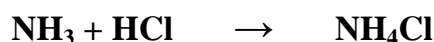
$$P^{OH} = PK_b + \text{Log} \frac{[\text{Salt}] - [\text{Base added}]}{[\text{Base}] + [\text{Base added}]}$$

$$P^{OH} = -\text{Log} 1.76 \times 10^{-5} + \text{Log} \frac{0.3 \times 400 - 0.5 \times 100}{500} = 4.99$$

$$PH = 14 - 4.99 = 9.11$$

$$\Delta PH = 9.11 - 9.07 = 0.04$$

ب. إضافة 100 ml 0.05 M HCl ؟



سوف يزداد تركيز الملح ويقل تركيز القاعدة بنفس تركيز الحامض المضاف :-

$$POH = PK_b + \text{Log} \frac{[\text{Salt}] + [\text{Acid added}]}{[\text{Base}] - [\text{Acid added}]}$$

$$POH = -\text{Log} 1.76 \times 10^{-5} + \text{Log} \frac{0.3 \times 400 + 0.5 \times 100}{0.2 \times 400 - 0.5 \times 100} = 4.98$$

$$PH = 14 - 4.98 = 9.02$$

$$\Delta PH = 9.02 - 9.07 = -0.05$$

قدرة المحلول المنظم Buffer Capacity :- تعرف بأنها عدد مكافئات الحامض أو القاعدة القوية اللازمة لتغيير PH لتر واحد من المحلول المنظم بوحدة PH واحدة .

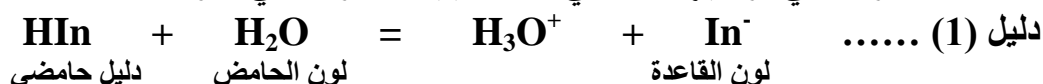
الدلائل Indicators

هي مواد عضوية يتغير لونها في المحيط الحامضي عن لونها في المحيط القاعدي أو المتعادل مثل الفينولفثالين ، المثيل الأحمر أو (هي مركبات عضوية فائدتها معرفة المحلول فيما إذا كان حامضياً أو قاعدياً أو متعادلاً حيث تعطي ألوان مختلفة في كل منها) .

الدلائل المستخدمة في تسحيحات التعادل (الحامض - القاعدة) :-

دلائل الحامض - القاعدة :-

وهي مركبات عضوية تتصرف كحوامض أو قواعد ضعيفة . و تصحب تفاعلات تفكك الدلائل أو تفاعلات اتحاد الدلائل تغيرات في تركيبها الداخلي مما يسبب التغيرات في اللون .



بالنسبة للدليل من النوع الأول (الحامضي) يظهر لونه الحامضي بشرط .

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \leq \frac{1}{10}$$

ويظهر لونه القاعدي بشرط .

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \geq \frac{10}{1}$$

أي لملاحظة تغير اللون وتمييزه من قبل العين البشرية يجب أن يتغير تركيز الدليل (شدة لونه) 10 مرات عن الصيغة الأخرى .

مدى (PH) (وحدتين PH)

$$\Delta \text{PH} = \text{PKa} \pm 1$$

أي إن تغير PH المحلول بوحدين عند نقطة التكافؤ دلالة أو كافي لتغيير التركيز (شدة اللون) للدليل عشرة مرات وتمييزها من قبل العين البشرية .

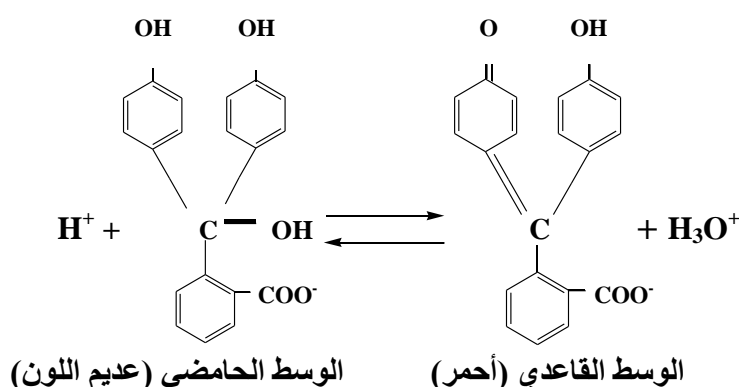
وتصنف دلائل الحامض-قاعدة الى ثلاثة أصناف رئيسية :-

1. دلائل الفثالين Phthalein Indicators ومعظمها عديمة اللون في المحاليل معتدلة

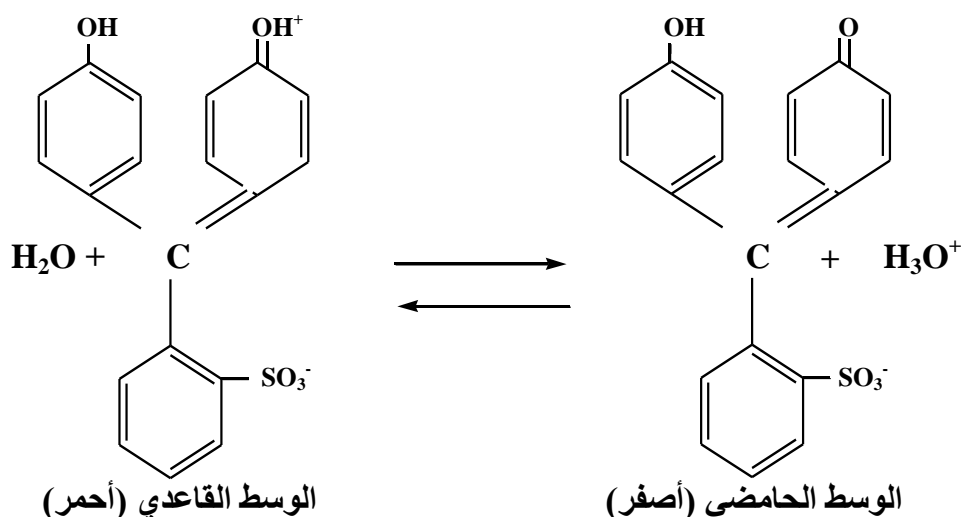
الحامضية وتظهر ألواناً مختلفة في الأوساط القاعدية في المحاليل الحامضية القوية يضمحل

لونها ببطء فهي غير ملائمة في هذه التطبيقات ومجموعة الفثالين شحيحة الذوبان في الماء

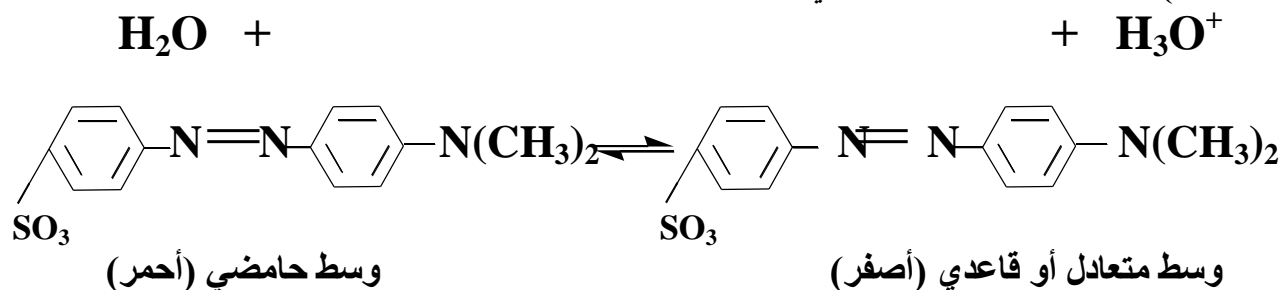
ويعتبر الكحول الأثيل مذيب جيد لها وأفضلها هو الفينولفثالين .



2. دلائل السلفونفثالين Sulfonaphthalein Indicators :- يظهر العديد من دلائل السلفونفثالينات مديين مفيدتين لتغير اللون يحدث الأول في المحاليل الحامضية نوعاً ما بينما يحدث الثاني في الأوساط المتعادلة أو معتدلة القاعدية وبالعكس دلائل الفثالينات يكون لون القاعدة مستقرأ في القواعد القوية ومن أهمها دليل فينول سلفونفثالين Phenolsulfonphthalein (الفينول الأحمر) .



3. دلائل الازو Azo Indicators :- يظهر معظم دلائل ازو تغيراً في اللون من الأحمر الى الأصفر كلما زادت القاعدية وبصورة عامة يكون مدى التحول الى الجهة الحامضية من التعادل (حامضي ضعيف) وأهمها هو المثيل البرتقالي .



تغير اللون		مدى التحول (PH)	الاسم الشائع
قاعدة	حامض		
أصفر	أحمر	4.0-2.9	المثيل الأصفر
أصفر	أحمر	4.4-3.1	المثيل البرتقالي
أزرق	أصفر	5.4-3.8	بروموكريسول الأخضر
أصفر	أحمر	6.3-4.2	المثيل الأحمر
أحمر	أصفر	6.4-4.8	كلوروفينول الأحمر
أزرق	أصفر	7.6-6.0	بروموثيمول الأزرق
أحمر	أصفر	8.0-6.4	الفينول الأحمر
أصفر برتقالي	أحمر	8.0-6.8	المتعادل الأحمر
قرمزي	أصفر	9.0-7.4	الكريسول القرمزي
أحمر	عديم اللون	9.6-8.0	الفينولفثالين
أزرق	عديم اللون	10.5-9.3	الثيرموفثالين
بنفسجي	عديم اللون	12.0-10.1	الليزارين الأصفر

منحنيات معايرة الحوامض والقواعد :-

أ. منحنى معايرة حامض قوي مع قاعدة قوية :- تنتج ايونات الهيدرونيوم (H_3O^+) في المحلول المائي للحامض القوي من مصدرين أولهما من تفاعل المذاب مع الماء والآخر من تفكك الماء نفسه على أية حال في جميع المحاليل عدا المخففة جداً (إذا كان تركيز المذاب أقل من 1×10^{-6}) فيهمل ما ينتجه الماء .

مثال // اشتق منحنى معايرة 50 ml من 0.05 M HCl مع 0.01 M NaOH ؟
 لحل المثال هناك أربعة مراحل هي :-
 • قبل إضافة القاعدة .

$$PH = -\log [H_3O^+] = -\log 0.05 = 1.30$$

• بعد إضافة 10 ml من القاعدة (زيادة من الحامض) .

$$PH = -\log \frac{(50 \times 0.05)_{HCL} - (10 \times 0.01)_{NaOH}}{50 + 10} = 1.60$$

كذلك بالنسبة لكافة الإضافات قبل نقطة التكافؤ .

• عند نقطة التكافؤ (إضافة 25 ml من القاعدة) :- لا يحتوي المحلول اية زيادة من HCl أو NaOH (تعاادل،تكافؤ)
 لهذا يتم حساب PH من تفكك الماء . حامض قوي وقاعدة قوية .

$$PH = POH = 7$$

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

- بعد نقطة التكافؤ (بعد إضافة 25.10 ml من NaOH هنا زيادة من NaOH (OH⁻)).

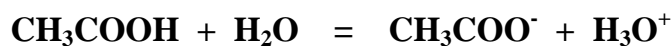
$$\begin{aligned} \text{PH} &= 14 - \text{POH} \\ &= 14 - (-\text{Log} \frac{(25.10 \times 0.1)_{\text{NaOH}} - (50 \times 0.05)_{\text{HCl}}}{25.10 + 50}) \\ &= 14 - 3.88 = 10.12 \end{aligned}$$

وهكذا بالنسبة للإضافات البقية من NaOH (بعد 25 مللتر).

ب. منحنى معايرة الحامض الضعيف مع القاعدة القوية :-

مثال // اشتق منحنى معايرة 50 ml CH₃COOH 0.1 M مع NaOH 0.1 M علماً إن Ka = 1.75 × 10⁻⁵ ؟

- قبل إضافة القاعدة (حامض ضعيف لوحده) :-



$$\begin{aligned} \text{Ka} &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \\ [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] &= \sqrt{\text{Ka} \text{ Ca}} = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.1} \\ \text{PH} &= -\text{Log} [\text{H}^+] = -\text{Log} 0.00132 = 2.88 \end{aligned}$$

- بعد إضافة 10 ml من NaOH يكون المحلول منظماً (حامض ضعيف وملحه) :-

$$\begin{aligned} \text{PH} &= \text{PKa} + \text{Log} \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Acid}]} \\ \text{PH} &= -\text{Log} 1.75 \times 10^{-5} \\ &\quad + \text{Log} \frac{(10 \times 0.1)_{\text{NaOH}}}{50 + 10} \\ &\quad + \text{Log} \frac{(50 \times 0.1)_{\text{H}^+} - (10 \times 0.1)_{\text{NaOH}}}{50 + 10} = 4.16 \end{aligned}$$

- عند نقطة التكافؤ (بعد إضافة 50 ml من NaOH) :-
حيث يتحول كل حامض الخليك الى خلات الصوديوم .

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \sqrt{\text{Kb} \text{ Cs}} = \sqrt{\frac{\text{Kw}}{\text{Ka}}} \times \text{Cs} \\ &= \sqrt{\frac{1 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}}} \times \frac{50 \times 0.1}{100} = 5.34 \times 10^{-6} \\ \text{POH} &= -\text{Log} [\text{OH}^-] = -\text{Log} 5.34 \times 10^{-6} = 5.27 \end{aligned}$$

$$\text{PH} = 14 - \text{POH} = 14 - 5.27 = 8.73$$

- بعد نقطة التكافؤ (بعد إضافة 50.10 ml من NaOH) زيادة القاعدة :-

$$\begin{aligned} \text{POH} &= -\text{Log} (\text{OH}^-) \\ &= -\text{Log} \frac{(50.10 \times 0.1)_{\text{NaOH}} - (50 \times 0.1)}{50.10 + 50} = 4.00 \\ \text{PH} &= 14 - \text{POH} = 14 - 4.00 = 10.00 \end{aligned}$$

- ج. معايرة القاعدة الضعيفة مع الحامض القوي :-

مثال // اشتق منحنى معايرة 50 ml من NaCN 0.05 M مع HCl 0.1 M علماً إن $K_{\text{aHCN}} = 2.1 \times 10^{-9}$ ؟

- قبل إضافة الحامض :-

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \sqrt{K_b C_s} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \times C_s} = \sqrt{\frac{1 \times 10^{-14}}{2.1 \times 10^{-9}} \times 0.05} = 0.00048 \\ \text{POH} &= -\text{Log} (\text{OH}^-) = -\text{Log} 0.00048 = 3.31 \\ \text{PH} &= 14 - \text{POH} = 14 - 3.31 = 10.96 \end{aligned}$$

- بعد إضافة 10 ml من الحامض HCl فيكون محلول منظم من حامض ضعيف HCN وملحه NaCN ؟

$$\begin{aligned} \text{PH} &= \text{PKa} + \text{Log} \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Acid}]} \\ &= -\text{Log} 2.1 \times 10^{-9} + \text{Log} \frac{(50 \times 0.05) - (10 \times 0.1)}{50 + 10} = 5.08 \end{aligned}$$

- نقطة التكافؤ (عند إضافة 25 ml من الحامض) :-

والفصيل الرئيسي الموجود هو HCN فقط (كل NaCN تحول بفعل HCl الى HCN).

$$[\text{H}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_a} = \sqrt{2.1 \times 10^{-9} \times \frac{25 \times 0.1}{25 + 50}} = 8.85$$

- بعد نقطة التكافؤ (عند إضافة 26 ml من الحامض) فإن الحامض القوي HCl يكبح (يمنع) تفكك الحامض الضعيف HCN فيصبح تأثيره مهماً :-

$$\begin{aligned} \text{PH} &= -\text{Log} [\text{H}^+] \\ &= -\text{Log} \frac{(26.0 \times 0.1)_{\text{HCL}} - (50 \times 0.05)_{\text{NaCN}}}{2.6 + 50} = 2.88 \end{aligned}$$

2. تسحيحات الترسيب Precipitation Titration :-

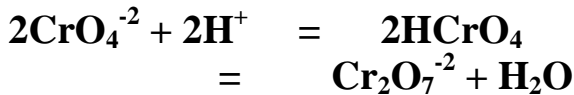
يعتبر استعمال محلول نترات الفضة كعامل مرسب للكثير من الأيونات السالبة كالهالوجينات و CN^- ، S^{2-} ، SCN^- الخ . فتسمى العملية أحياناً بالتسحيحات الفضية Argentimetric Titration .

تعيين نقطة التكافؤ (إنهاء التفاعل) في التسحيحات الترسيبية :-

هناك ثلاث طرق رئيسية وهي :-

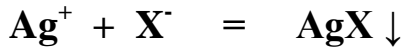
أ. تكوين راسب ملون (طريقة مور) Mohr Method

تستخدم لتعيين الكلوريد والبروميد حيث يستعمل محلول كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 ، بعد نقطة التكافؤ تصبح هناك زيادة من أيونات الفضة (حرة) تتخذ من أيونات الكرومات CrO_4^{2-} حيث إن ثابت حاصل إذابة ($\text{Ksp AgCl} = 1.2 \times 10^{-10}$) يترسب أولاً AgCl ثم يترسب Ag_2CrO_4 لأن $\text{Ksp Ag}_2\text{CrO}_4 = 1.7 \times 10^{-12}$ حيث ظهور الراسب الثاني الأحمر Ag_2CrO_4 دلالة على إنتهاء التفاعل يجب أن يجري التسحيح في وسط متعادل لأن الوسط الحامضي يسبب تكون HCrO_4 حامض ضعيف فإن تركيز أيون الكرومات سينخفض وقد لا يزداد نتيجة ذلك حاصل إذابة كرومات الفضة فتتأخر نقطة التكافؤ .

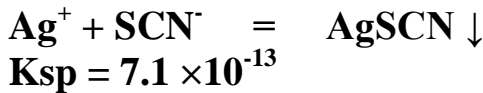


أما في المحاليل القلوية فقد تترسب هيدروكسيد الفضة $\text{Ksp}_{(\text{AgOH})} = 2.3 \times 10^{-8}$

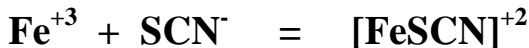
ب. تكوين مركب ملون ذائب (طريقة فولهارد) (التسحيح الرجوعي) Folhard (Back Titration) Method تتمثل الطريقة بتسحيح نترات الفضة بوجود حامض النتريك مقابل محلول ثايوسيانات الأمونيوم أو البوتاسيوم القياسي ويستعمل محلول نترات الحديدك أو كبريتات الأمونيوم الحديدك كدليل (احمر دموي) . حيث تضاف زيادة من أيونات الفضة



بعد نقطة التكافؤ هناك زيادة من أيونات الفضة تسحح هذه الزيادة مع محلول التايوسيانات القياسي بوجود دليل الحديدك (Fe^{+3}) .



وزيادة الثايوسيانات بعد نقطة تكافؤها مع أيونات (Ag^+) سوف تتفاعل مع أيون (Fe^{+3}) (الدليل) لتكون المعقد الأحمر اللون كدالة على إنتهاء التفاعل :-



وتطبق الطريقة لتقدير I^- ، Br^- ، Cl^- في المحاليل الحامضية .

ولأن ذوبانية AgSCN أقل من ذوبانية AgCl ولمنع تفكك الراسب AgCl من جديد يضاف النتروبنزين كسائل عضوي غير ممتزج مع الماء يغطي دقائق كلوريد الفضة ويمنعها من التفكك والتفاعل مع Ag^+ مع SCN^- (1سم³ لكل 50 ملغ من الكلوريد) .

ح. طريقة الدلائل الأمتزازية (طريقة فاجان) (Adsorption Method (Fajan Method)

دلائل الأمتزاز أما أصباغ حامضية Acid Dyes الفلورسين Fluorescein والايوسين Eosin على شكل أملاح الصوديوم أو أصباغ قاعدية Basic Dyes مثل سلسلة الرودامينات كالرودامين 6G (Rhodamine) على شكل أملاح هالوجينية .
بعد نقطة التكافؤ هناك زيادة من ايونات الفضة تحيط بسطح الراسب تسمى بالطبقة الأمتزازية الأولية Primary Adsorption Layer تمسك بطبقة ثانية من الايونات الأمتزازية معاكسة لها بالشحنة هي جزيئات الدليل السالب لذلك يجب إن يكون المحيط حامضياً ليكون الدليل سالب الشحنة ويتكون اللون أصفر مخضر الى ارجواني وردي .

3. تسحيحات التعقيد Complexation Titration :-

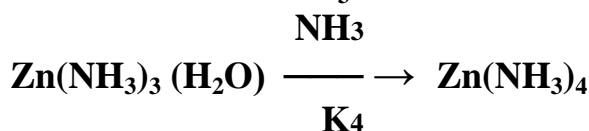
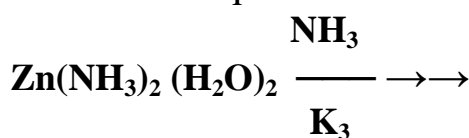
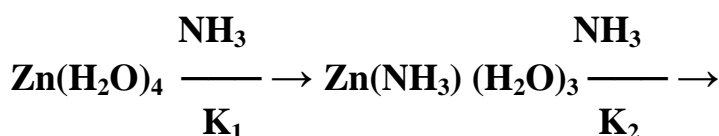
تتضمن تسحيحات تكوين المعقدات تفاعلات بين ايونات لها القابلية على اكتساب زوج من الالكترونات أو أكثر مع ايون أو جزيئة لها القابلية على هبة (منح) زوج أو أكثر من الالكترونات مكونة ايونات مترابطة معقدة ذائبة أو مركبات تناسقية Coordination Compounds لها استقرارية عالية .

يسلك ايون العنصر في هذه التفاعلات كحامض لويس (ذرة مركزية) أو (ايون مركزي) فيما يسلك الليكاند (العضيدة) Ligand كقاعدة لويس .

تختلف العضائد في عدد الالكترونات التي يمكن أن تهبطها فإن لكل ايون أو جزيئة من CN^- , H_2O , NH_3 قابلية على هبة زوج واحد من الالكترونات وتدعى أحادية المخلب أو الكلاب Monodentate أما اثيلين ثنائي الأمين $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ فله القابلية على هبة زوجين من الالكترونات وتدعى ثنائية المخلب أو الكلاب أو السن Bidentate أما EDTA اثيلين ثنائي الأمين رباعي حامض الخليك فهو رباعي وسداسي السن

ثابت التكوين التدريجي الإجمالي :-

تتواجد معظم ايونات العناصر في المحاليل المائية متميأة وعلى هيئة $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^{+n}$ وإن تكوين مركبات أخرى يتم بإحلال الليكاند محل جزيئات الماء وتحدث التفاعلات بصورة متسلسلة كما موضحة فيما يلي :-



حيث K ثابت التكوين المرحلي أما B_n فهو ثابت التكوين الإجمالي الكلي Over All Formation وهنا B_4 (أربعة مراحل) .

$$B_4 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]}{[\text{Zn}^{+2}][\text{NH}_3]^4} = K_1 K_2 K_3 K_4 = 1.15 \times 10^9$$

$$B_3 = \frac{[Zn(NH_3)_3]}{[Zn^{+2}][NH_3]^3} = K_1 K_2 K_3 = 1.0 \times 10^7$$

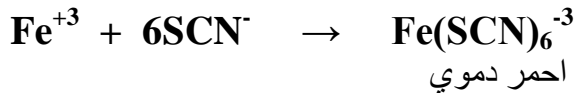
$$B_4 = \frac{[Zn(NH_3)_2]}{[Zn^{+2}][NH_3]^2} = K_1 K_2 = 4.08 \times 10^4$$

$$B_1 = \frac{[Zn(NH_3)]}{[Zn^{+2}][NH_3]} = K_1 = 186$$

تعيين إنتهاء التفاعل في تسحيحات الأيونات المترابكة (المعقدات) :-

هناك ثلاث طرق رئيسية هي :-

أ. استعمال مواد عديمة اللون نسبياً ولها القابلية على التفاعل مع ايون المادة القياسية مكوناً لوناً مميزاً أو مادة قليلة الذوبان مثل ايون الحديدك Fe^{+3} مع SCN^- في تقدير الهالوجينات بالتسحيحات الفضية.



ب. استخدام مواد عضوية معقدة التركيب لها القابلية على التفاعل مع ايونات العناصر مكونة ايونات معقدة كلابية مختلفة التركيب وهي على نوعين :-

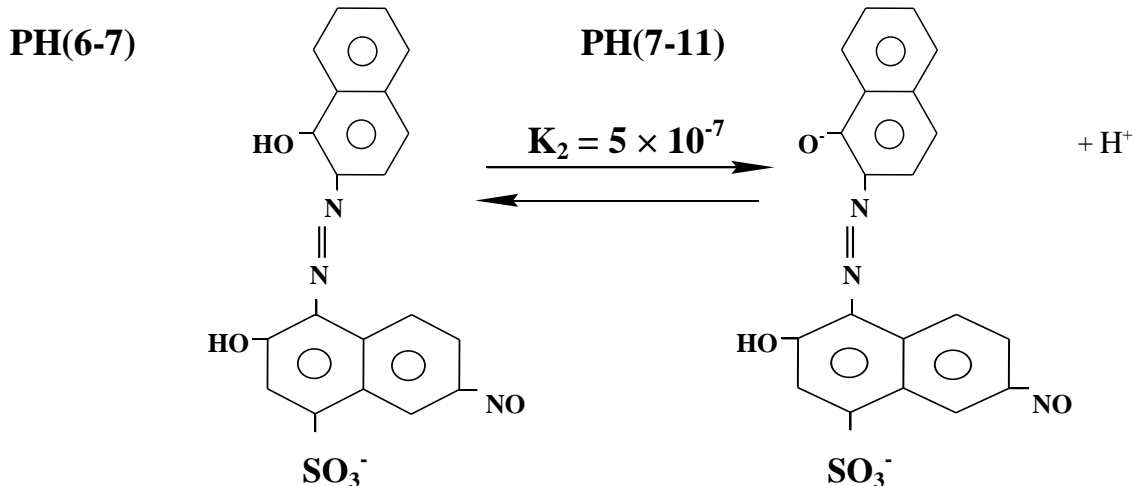
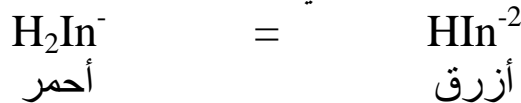
• الطرق الجهازية كالتوصيلية أو الطيفية .

• مركبات الـ AZO Compounds مثل Eriochrome Black T (EBT) والنافثول Naphthol .

• مركبات فثالينية Phthaline Compounds وتدعى بالدلائل الفلزوونية

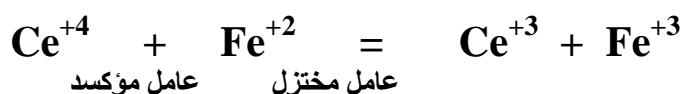
Metallo Chromic أو دلائل ايون- فلز وتتميز هذه الدلائل باختلاف لونها عند تفاعلها مع العنصر عما هو عليه في الحالة الطليقة .

يعتبر EBT أكثر الكواشف استعمالاً وتحتوي الصيغة على ثلاث بروتونات قابلة للإحلال H_3In وإن البروتون الأول يتفكك بمجرد إذابة الصبغة وتكون الصبغة في المحيط الحامضي على هيئة H_2In ويمكن تمثيل تفاعلات الصبغة ككاشف حامض- قاعدة كما يلي :-



3. تسحيحات الأكسدة والإختزال - Oxidation – Reduction Titration :-

يتطلب التطبيق الناجح لتفاعل التأكسد – والإختزال في التحليل الحجمي من ضمن أشياء أخرى ، وسائل لكشف نقطة التكافؤ ، كذلك يجب دراسة التغيرات التي تحدث أثناء المعايرة والأهتمام بالتغيرات الصريحة الواضحة في منطقة نقطة التكافؤ .
 التأكسد :- هو عملية فقدان الإلكترونات أو زيادة عدد التأكسد .
 الإختزال :- هو عملية إكتساب الإلكترونات أو نقصان عدد التأكسد .
 العامل المؤكسد :- هو المركب أو المادة التي تؤكسد غيرها (تختزل هي) أي تكسب إلكترونات (تعاني إختزال) كما في ايون السيريك Ce^{+4} .
 العامل المختزل :- هو المركب أو المادة التي تختزل غيرها (تتأكسد هي) أي تفقد إلكترونات (تعاني تأكسد) كما في ايون الحديدوز Fe^{+2} .



جهد التكافؤ (جهد نقطة التكافؤ) :-

يعد جهد نظام التأكسد – الإختزال مهماً في نقطة التكافؤ خاصة من ناحية إختيار الدليل كما إن حساب جهد التكافؤ هو أيضاً فريد من نوعه لعدم وجود معلومات نسبية كافية لإستعمالها مباشرة من معادلة نيرنست لاي من عمليتي الخليتين النصفيتين Half Cell على سبيل المثال في معايرة الحديد (II) السيريوم (III) يمكن حساب التركيز الفورمالي F للسيريوم (III) وللحديد (II) في نقطة التكافؤ بسهولة من ناحية أخرى فإن تركيز كل من Fe^{+2} & Ce^{+3} صغير جداً ومتشابه عددياً ويمكن حساب تركيز كل صنف حسب معادلة نيرنست :-

$$E_{eq} = E^0 Ce^{+4} - 0.0591 \log \frac{[Ce^{+3}]}{[Ce^{+4}]}$$

$$E_{eq} = E^0 Fe^{+3} - 0.0591 \log \frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]}$$

وبعد من الخطوات الرياضية تشتق معادلة جهد نقطة التكافؤ :-

$$E_{eq} = \frac{E^0 Ce^{+4} + E^0 Fe^{+3}}{2}$$

وبالنسبة لتفاعل Fe^{+2} مع البرمنغنات :-

$$E_{eq} = \frac{E^0 Fe^{+3} + 5E^0 MnO_4}{6} - \frac{0.0591}{6} \log \frac{1}{[H^+]^8}$$

ومعادلة جهد نقطة التكافؤ هي :-

$$A_{\text{oxd.}} + B_{\text{red.}} + nH^+ = C_{\text{oxd.}} + D_{\text{red.}}$$

$$E_{\text{eq}} = \frac{A E_{\text{red.}}^0 + B E_{\text{oxd.}}^0}{B + A} - \frac{0.0591}{B + A} \log \frac{1}{[H^+]^n}$$

حيث B , C , D , n عدد المولات .

ان الفائدة من ايجاد جهد نقطة التكافؤ هو اختيار الدليل المناسب أو معرفة الجهد الذي يحدث عنده التكافؤ في حال استخدام أجهزة المجهاد أو PH .

مثال // اشتق منحنى معايرة 50 ml من Fe^{+2} 0.01 M مع FCe^{+4} 0.01 M افرض إن تركيز H_2SO_4 هو 0.1 F ؟

أ. قبل إضافة Ce^{+4} (لا يحتوي ايونات Ce) وإنما يحتوي كمية قليلة من ايونات Fe^{+3} المتأكسدة بفعل الجو بالإضافة الى Fe^{+2} لذلك لا تستطيع حساب الجهد قبل إضافة الكاشف المسحح Ce^{+4} .
ب. بعد إضافة 5 ml من Ce^{+4} :-

$$[Ce^{+3}] = \frac{50 \times 0.1}{50 + 5} = \frac{0.50}{55.0}$$

$$[Fe^{+3}] = [Ce^{+3}] = \frac{0.50}{55.0}$$

$$[Fe^{+2}] = \frac{(50.0 \times 0.05) Fe^{+2} - (5.0 \times 0.1)}{50 + 5.0} + [Ce^{+4}] = \frac{2.00}{55.0}$$

يمكن حساب جهد التكافؤ باستعمال إحدى المعادلتين :-

$$E_{\text{eq}} = E^0_{Ce^{+4}} - 0.0591 \log \frac{[Ce^{+3}]}{[Ce^{+4}]}$$

$$E_{\text{eq}} = E^0_{Fe^{+3}} - 0.0591 \log \frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]}$$

المعادلة الثانية ملائمة أكثر لهذه الحسابات لأن التركيزين الواردين فيها معلومان بدقة مقبولة ، لذلك ولتعويض تركيز الحديد (III) والحديد (II) نحصل على :-

$$E = + 0.68 - 0.0591 \log \frac{200}{\frac{55.0}{0.500}} = + 0.64 \text{ V}$$

ج. جهد نقطة التكافؤ :-

$$E_{eq} = \frac{E^0 \text{ Ce}^{+4} + E^0 \text{ Fe}^{+3}}{2} = \frac{+1.44 + 0.68}{2} = +1.06 \text{ V}$$

د. بعد نقطة التكافؤ (بعد إضافة 25.10 ml من الكاشف) :-

$$[\text{Fe}^{+3}] = \frac{25.0 \times 0.10}{25.10 + 50} - [\text{Fe}^{+2}] = \frac{2.50}{75.10} = [\text{Ce}^{+3}]$$

$$[\text{Ce}^{+4}] = \frac{(25.10 \times 0.10)\text{Ce}^{+4} - (50.0 \times 0.05)\text{Fe}^{+2}}{25.10 + 50.00} + [\text{Fe}^{+2}] = \frac{0.010}{75.10}$$

$$E = E^0 \text{ Ce}^{+4} - 0.0591 \log \frac{[\text{Ce}^{+3}]}{[\text{Ce}^{+4}]}$$

$$E = +1.444 - 0.0591 \log \frac{2.50}{0.010} = +1.30 \text{ V}$$

دلائل التأكسد والاختزال :- Oxidation – Reduction Indicators

هناك ثلاث أنواع من الدلائل هي :-

1. الدلائل النوعية Specific Indicators :-

وتتفاعل مع أحد مكونات المعايرة وأهمها النشا حيث يتكون معقد أزرق غامق اللون مع أيون ثلاثي اليوديد (I_3^-) يستخدم هذا المعقد كمؤشر لنقطة النهاية في المعايرات التي يستخدم فيها اليود مادة ناتجة أو مستهلكة . ومن الدلائل النوعية الأخرى ثايوسيانات البوتاسيوم الذي يمكن استخدامه في معايرة الحديد (III) مع محاليل كبريتات التيتانيوم (III) حيث في نقطة التكافؤ يختفي معقد ثايوسيانات الحديد (III) مما يسبب نقصاناً ملحوظاً في تركيز Fe^{+3} عند نقطة التكافؤ وهناك دليل ذاتي Self Indicator مثل KMnO_4 حيث عودة لونها الأصلي دلالة على إنتهاء التفاعل .

2. دلائل التأكسد – الإختزال الحقيقية :-

وتستجيب لجهد النظام بدلاً من ظهور أو إختفاء فصيل معين خلال المعايرة .
يمكن ايجاد شرط تغير اللون النهائي النموذجي من معادلة نيرنست :-

$$E = E^0 \pm \frac{0.0591}{n}$$

تقترح المعادلة أعلاه بأنه يمكن كشف تغير لون الدليل النموذجي عندما يسبب المسحح تغيراً في جهد النظام مقداره ($0.118 / n$) فولت تقريباً ولمعظم الدلائل $n = 2$ فإن 0.059 فولت كافياً لملاحظة تغير اللون عند نقطة التكافؤ ومن هذه المعقدات اورثوفيناثرولينات الحديد (يسمى فيروين أيضاً Ferroun) ثنائي فينايل أمين ومشتقاته للحديد أيضاً وأزرق الميثيلين .

3. الطرق الجهازية (دلائل آلية) :-

مثل جهاز PH أو المجهاد حيث يتم جعل الأناليت جزءاً من الخلية :- قطب بلاتين والمحلل المجهول والقطب المرجع (Reference Electrode □ Analyte □ قطب PH).

تسحيحات الأكسدة – الإختزال المتضمنة اليود :-

الايودومتري Iodometry

يعد ايون اليوديد I^- عاملاً مختزلاً معتدلاً الفعالية ويستعمل بكثرة في تحليل وتقدير العوامل المؤكسدة .



وهي طريقة غير مباشرة حيث يستعمل محلول ثايوكبريتات الصوديوم أو حامض الزرنيخوز القياسي لمعايرة اليود المتحرر عندما تتفاعل المادة المؤكسدة مع زيادة غير مقاسة من يوديد البوتاسيوم .

الايوديمتري Iodimetry :-

تستند العديد من التحليلات الحجمية على التفاعل النصفى



طريقة مباشرة حيث يستعمل محلول اليود القياسي لمعايرة المواد المتأكسدة بسهولة وله تطبيقات محدودة لأن اليود المتحرر عامل مؤكسد ضعيف نسبياً حيث يستخدم محلول قياسي لليود يحضر بإذابة وزن معين من اليود النقي (قليل الذوبان في الماء) في حجم معلوم من محلول مائي ليوديد البوتاسيوم أو الصوديوم .



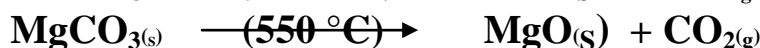
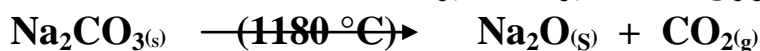
2. التحليل الوزني Gravimetric Analysis :-

يعتمد التحليل الوزني على قياس وزن المادة المعلومة التركيب التي يمكن ربطها كيميائياً بالانالايت (المادة المراد تقديرها) بمعادلة كيميائية ومعامل حسابي .

وهناك صنفين من التحليل الوزني :-

أ. طرق التطاير Volatile Methods :-

وتفصل المادة المراد تقديرها على هيئة غاز عن بقية مكونات النموذج وهنا يعتمد التحليل على وزن المادة المتطايرة أو على وزن المادة غير المتطايرة .



ب. طرق الترسيب Precipitation Methods :-

وهنا فإن الفصائل المراد تعيينها (تقديرها) تتفاعل كيميائياً مع كاشف (عامل مرسب) لتعطي ناتجاً ذا ذوبانية محدودة وبعد عملية الترشيح والغسل والتجفيف أو الحرق وحسابات العامل الوزني يتم تقدير النسبة المئوية للأنالايت (النموذج) .

الصفات التي يجب توفرها في الرواسب المستعملة في التحليل الوزني :-

1. تركيب كيميائي ثابت ومعروف .
2. قليل الذوبانية جداً .
3. التركيب البلوري : له بلورات كبيرة يسهل ترشيحها .
4. نقاوة عالية خالي من الشوائب .
5. الثابت الفيزيائي العالي (ثابت في حرارة التجفيف) وغير ماص للرطوبة و CO_2 وغير متأثر بـ O_2 .

الكواشف المرسبة Precipitation Agents :-

وهي نوعان :-

أ. المرسبات اللاعضوية :-

ومعظمها تكون أملاحاً لحوامض ضعيفة مثل الكبريتيدات و الكربونات و الكرومات والكبريتات و هيدروكسيدات الفلزات وهذا النوع من المرسبات في أغلبها غير متخصصة أي احتمالية التداخل Interference ومن أهم هذه المرسبات الأمونيا لترسيب الحديد والألمنيوم والكروميوم وكبريتيد الهيدروجين لترسيب أيونات النحاس والزنك والزرنيخ والجرمانيوم والقصدير والمولبدنيوم والانتيمون والبزموت وكبريتيد الأمونيوم لترسيب أيونات الزئبق والكوبلت .

ب. المرسبات العضوية :-

يمكن استعمال بعض المركبات العضوية كمرسبات لبعض الايونات الفلزية وذلك أما بتكوين مركبات معقدة تعاضدية حلقيه (مخلبية) ضئيلة الذوبان أو بتكوين أملاح ضعيفة الذوبان جداً ومن أمثلتها الكوينولين لترسيب الألمنيوم والمغنيسيوم وكذلك ثنائي مثيل كلايوكسيم لترسيب النيكل في محيط قاعدي ومن المرسبات التي تنتج رواسب ضئيلة الذوبان شبيهة بالأملاح مركب رباعي فنييل البورون الصوديومي $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-\text{Na}^+$ في وسط حامضي معدني بارد وهناك البنزديين الذي يرسب الكبريتات في وسط حامضي خفيف وهناك الحوامض الارسونية المعوضة لترسيب الثوريوم والزركونيوم والتيتانيوم والقصدير .

ميكانيكية تكوين الراسب:-

إن تأثير فوق الإشباع $Q-S/S$ ، حيث Q هو تركيز المذاب الآني ، S هي الإذابة عند حالة الاتزان (خلال تكوين الراسب) على حجم الدقيقة يمكن أن يبرز بافتراض طريقتين للترسيب :

أ. تكوين النوية Nucleation :-

هي عملية الإتحاد الأدنى للأيونات أو الجزيئات (أربعة أو خمسة) لتكون طور ثاني ثابت ويمكن أن يظهر ترسيباً إضافياً أو بواسطة تكوين نوية إضافية أي تكون عملية تكوين النويات أسرع من عملية نمو البلورات . وهنا سيحتوي الراسب على عدد كبير من النويات الصغيرة الحجم (دقائق صغيرة الحجم) أي راسب غروي أو عالق .

$$\text{Rate of Nucleation} = K_1 \left(\frac{Q - S}{S} \right)^n$$

غالباً ما تكون $n = 4$.

ب. نمو الدقيقة Particle Growth :- وهنا تترسب المادة الصلبة على النوية الأصلية (الأولية) بشكل أسرع من تكوين النوية وهنا سيكون الراسب عبارة عن دقائق كبيرة الحجم (بلورات كبيرة الحجم) أي راسب بلوري Crystalline Precipitation .

$$\text{Rate of Growth} = K_2 \left(\frac{Q - S}{S} \right)$$

خطوات عملية الترسيب :-

1. تحضير وتهينة النماذج :-
وتتضمن وزن العامل المرسب وتحضير محلول منه بإذابة المادة المراد ترسيبها وتحضير المحلول المنظم ومحاليل الغسل والحوامض والقواعد .
2. الترسيب :-
وهنا يجب إضافة محلول مخفف للعامل المرسب ببطء الى محلول ساخن من المادة المراد ترسيبها مع التحريك المستمر .
3. الهضم والتعمير :-
وتتضمن العملية إعادة إذابة الراسب من جديد من خلال تسخين الراسب حتى الذوبان وتركه ليبرد من جديد وببطء وتعاد العملية أكثر من مرة للتخلص من تلوث الراسب بالاحتباس .
4. الترشيح :-
حيث يستعمل ورق ترشيح بأقطار ومسامات مختلفة حسب حجم دقائق الراسب وحسب الخطوة التالية هل هي حرق فيستخدم ورق عديم الرماد Ash Less وإذا كان تجفيف فيستخدم ورق ترشيح عادي ويمكن استعمال الترشيح في قمع بخنر لزيادة سرعة عملية الفصل أو الترشيح .
5. غسل الراسب :- يغسل الراسب في محاليل كيميائية الكتروليتية غالباً لتخليص الراسب من الملوثات التي معه .
6. التجفيف Dry أو الحرق Ignition :-
التجفيف بدرجة $115 - 120^\circ\text{C}$ لتخليص الرواسب من الرطوبة (الماء) في اوفن Oven أو الحرق الى درجات حرارة تصل الى 1600°C في Furnace أي تحويلها الى صيغة كيميائية أو مركب آخر .

7. الحسابات الكيميائية :- هنا يجب ربط المادة الكيميائية المراد تقديرها بالراسب الأخير من خلال علاقة رياضية حسابية تسمى بالعامل الوزني .

$$\text{Gravimetric Factor} = \frac{a \times \text{g fw of The Substance Sought}}{b \times \text{g fw of The Substance Weighed}}$$

$$A \% = \frac{\text{wt ppt} \times \left(\frac{a \times \text{g fw A}}{b \times \text{g fw ppt}} \right)}{\text{Wt Sample}} * 100$$

مثال // يتحول Fe_3O_4 الى Fe_2O_3 ما هو العامل الوزني ؟



$$\text{Gravimetric Factor} = \frac{3 \times \text{g fw Fe}_2\text{O}_3}{2 \times \text{g fw Fe}_3\text{O}_4} = 1.035$$

الترسيب اللاحق Post Precipitation :-

ويقصد به ترسيب ايوناً أو جذراً أو مركباً آخر موجود ضمن النموذج بعد ترسب الراسب الأصلي المراد ترسيبه وهنا ينصح بإجراء عملية الترشيح بأسرع وقت .

الترسيب من محلول متجانس Homogeneous Precipitation :-

وهنا يتم تحرير العامل المرسب آنياً في المحلول (دون إضافته الى المادة أو المحلول المراد ترسيبه) حيث يقلل هنا تأثير التلوث بالاحتباس أو القفص وكذلك التلوث وكذلك لضمان الحصول على راسب بلوري ذو بلورات كبيرة الحجم ومثال ذلك تحرر S^{2-} من تسخين محلول الثايواسيتاميد في وسط حامضي لترسيب ايونات الطائفة الثانية الموجبة وكذلك تسخن اليوريا لتحرير ايون OH^- لترسيب Fe^{+3} , Al^{+3} .

الترسيب المشترك Co Precipitation :-

ويمثل تلك العمليات التي يتم فيها ترسيب مكونات المحلول أثناء عملية الترسيب والتي تكون ذائبة في الحالة الاعتيادية بسبب تقارب ثابت حاصل الإذابة للمركب المراد ترسيبه وآخر في المحلول لذلك هنا يجب إضافة عامل حجب أو مسك للمادة الثانية ومنعها من الترسيب مع المادة الأصلية .

الأكتناء (الاحتواء) Occlusion والتضمين Inclusion :-

هو عملية إحاطة الراسب للملوثات وترسيبها حولها أي تحتجزها أو تحبسها أو تحتويها لذلك يفضل إضافة العامل المرسب ببطء مع التحريك المستمر الى محلول ساخن وإجراء عملية الهضم والتعمير أو إجراء الترسيب من محلول متجانس .

Ionic Charges Chart

Cations

1+		2+		3+	
ammonium	NH_4^+	barium	Ba^{2+}	aluminum	Al^{3+}
cesium	Cs^+	beryllium	Be^{2+}	chromium(III)	Cr^{3+}
gold(I)	Au^+	cadmium	Cd^{2+}	cobalt(III)	Co^{3+}
hydrogen	H^+	calcium	Ca^{2+}	gold(III)	Au^{3+}
lead(I)	Pb^+	cobalt(II)	Co^{2+}	iron(III)	Fe^{3+}
lithium	Li^+	copper(II)	Cu^{2+}	manganese(III)	Mn^{3+}
potassium	K^+	iron(II)	Fe^{2+}	4+	
silver	Ag^+	lead(II)	Pb^{2+}		
sodium	Na^+	magnesium	Mg^{2+}		
copper(I)	Cu^+	manganese(II)	Mn^{2+}		
		mercury(I)	Hg_2^{2+}		
		mercury(II)	Hg^{2+}		
		nickel(II)	Ni^{2+}		
		strontium	Sr^{2+}		
		zinc	Zn^{2+}		
		tin(II)	Sn^{2+}		
				tin(IV)	Sn^{4+}
				nickel(IV)	Ni^{4+}
				lead(IV)	Pb^{4+}

Roman numeral notation indicates charge of ion when element commonly forms more than one ion. For example, iron(II) has a 2+ charge; iron(III) a 3+ charge.

Anions

1-				2-		3-	
acetate	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	cyanide	CN^-	carbonate	CO_3^{2-}	arsenate	AsO_4^{3-}
amide	NH_2^-	cyanate	OCN^-	chromate	CrO_4^{2-}	arsenite	AsO_3^{3-}
hydrogen carbonate		fluoride	F^-	dichromate	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	citrate	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$
(bicarbonate)	HCO_3^-	hydride	H^-	oxide	O^{2-}	ferricyanide	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$
hydrogen sulfate		hydroxide	OH^-	oxalate	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	nitride	N^{3-}
(bisulfate)	HSO_4^-	hypochlorite	ClO^-	silicate	SiO_3^{2-}	phosphate	PO_4^{3-}
bisulfide	HS^-	iodate	IO_3^-	sulfate	SO_4^{2-}	phosphite	PO_3^{3-}
bisulfite	HSO_3^-	iodide	I^-	sulfide	S^{2-}	phosphide	P^{3-}
bromate	BrO_3^-	nitrate	NO_3^-	sulfite	SO_3^{2-}		
bromide	Br^-	nitrite	NO_2^-	tartrate	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$		
chlorate	ClO_3^-	perchlorate	ClO_4^-	tetraborate	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$		
chlorite	ClO_2^-	permanganate	MnO_4^-	thiosulfate	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$		
chloride	Cl^-	thiocyanate	SCN^-				