وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
كلية الزراعة

محاضرات في

الكيمياء التحليلية

لطلبة المرحلة الأولى

إعداد
د. كمال حميد الدليمي

المحاضرة الأولى...

أسس " الكيمياء التحليلية "

وفيها ندرس:

- **تعريف الكيمياء التحليلية**
- **أهميتها**
- **تصنيف الكيمياء التحليلية**

مدرس المادة

د.كمال حميد الدليمي

أسس الكيمياء التحليلية

Fundamentals of Analytical Chemistry

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 تقديرا كميا.

تشتمل الكيمياء التحليلية على:-

1. التحليل النوعي الذي يختص بمعرفة نوع العناصر الموجودة في المركب.
2. التحليل الكمى 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 البايولوجية الزراعية، الهندسية وغيرها.

صفات المحلل الكيميائي:- ينبغي للمحلل الكيميائي الدقيق أن يتصف بعدة صفات منها:-

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

تصنيف الكيمياء التحليلية: Classification of Analytical Chemistry

يمكن تصنيف الكيمياء التحليلية اعتمادا 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 الماكرولية 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)

ه. طرق أجزاء المايكروغرام .Sub microgram Satriple للنماذج بحدود (0.01) مايكرو غرام.

2.حسب الغرض من التحليل:-

أ. الكيمياء التحليلية الوصفية (النوعية) أو التحليل الكيميائى النوعى. Qualitative

Analytical Chemistry: وهي فرع من فروع الكيمياء وتبحث في كيفية فصل العناصر أو المواد من المخاليط و التعرف عليها و تشخيصها من خلال طرق الفصل Separation Methods وكذلك التعرف على حامضية Acidity وقاعدية Basicity المركبات أو المخاليط ويتم ذلك من خلال:

أولا :- استخدام الحواس:- المذاق للسكريات و الأملاح وتمييز اللون والشكل البلوري (كما في حالة الفحم والكبريت).

ثانيا:- استخدام المواد الكيميائية. عندما تعجز عن التمييز والتشخيص بالطريقة الأولى 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 HC1 على سبيل المثال حيث تعطي المادة الأولى NO راسب أبيض هو كلوريد الفضة AgCl بينما لا يتكون راسب مع المادة الثانية $NaNO_3$

$$AgNO_3 + HCI \longrightarrow AgC1 + HNO_3$$
$$NaNO_3 + HC1 \longrightarrow NaCl + HNO_3$$

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

ب- الكيمياء التحليلية الكمية:.Quantitative Analytical Chemistry

Volumetric Analysis

و هي تلك الفرع من فروع الكيمياء المختص بالتقدير الكمي للعناصر أو الجذور الحامضية **أو** القاعدية أو المركبات الموجودة في عينة ما Sample تقديرا كميا.

4. **التصنيف حسب وسيلة التحليل:-** يمكن أن يكون هذا التصنيف على عدة أقسام وهو تصنيف خاص بالكيمياء التحليلية الكمية وكما يأتي

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 تماما المادة المراد تحليلها ويمكن تعيين نقطة نهاية التفاعل من خلال :-

أولا:- استخدام دلائل ذات طبيعة كيميائية ملونة Color Indicator

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

ب. **التحليل الكمي الوزنيGravimetric Analysis :-** حيث يتم تقدير كمية العنصر أو المركب بعملية وزنية بعد عملية ترسيب المادة ومن تم فصلها ووزنها وهذه العملية تتطلب استخدام :-

أولا:- مرسبات عضوية Organic Precipitant

ثانيا:- مرسبات لاعضوية Inorganic Precipitant

ثالثا:- 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:-

أولا: الطرق الطيفية المرئية اللونية Colorimetrical Methods

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

ثالثا:- الطرق الطيفية في المنطقة تحت الحمراءInfria Red Spectroscopy

رابعا:- طريقة الأشعة السينيةX-ray Method

خامساً: الرنين النووي المغناطيسيNuclear Magnetic Resonance(NMR

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

د. انبعاث الطاقة الضوئيةEmission of photo Energy -:

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

ه. تحيل الغازات Analysis of Gases:

أولاً:- الطريقة الحجميةVolumetric Method وفيها يقاس التغيير في حجم المادة بعد تصاعد أو امتصاص الغاز.

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

و. الطرق الكهروكيمائية Electro- chemical Methods وتتضمن طرق البولاروغرافيا Polarographyالتحليل بقياس كمية الكهربائية. التحليل بقياس فرق الجهد Potentiometry التحليل بقياس التوصيل الكهربائيConductometry

ز. التحليل الكروماتوغرافي يستند التحليل الكروماتوغرافي على اختلاف المواد في ميلها للامتزاز Adsorption أو التجزئة التوزيع Partition (أو التبادل Exchange من خلال سطح ممتز أو سطح معتز مغلف بمنيب 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 الامتزاز

ثانيا: كروماتوغرافيا التبادل الأيوني

ثالثاً: كروماتوغرافيا التجزئة

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

1.كروماتوغرافيا العمودColumn Partition

2.كروماتوغرافيا الورقPaper Partition Chromatography

3. كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقةThin Layer Chromatography كروماتوغرافيا الغاز Gas Chromatography

ح طرق أخرى:

أولا: التحليل باستخدام البولار مهترPolarimetry

ثانياً: التحليل باستخدام الكسار الضوءRefractometer

ثالثا: مطياف الكتلة Mass Spectrometry

رابعا: طرق تطيل المواد المشعةRadiochemical Methods

خامسا:- التوصيل الحراري Thermal Conductivity

استنتاج: بناءاً على ما ورد فانه يمكن تصنيف طرق التحليل الى:

1. طرق كيميائية: تتضمن عمليات كيميائية واستخدام أجهزة وزجاجيات بسيطة.
2. طرق آلية: تتضمن استخدام آلات 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 سريعا.

2.يمكن استخدام نموذج صغير.

3. يمكن تحليل النماذج المعقدة.

4.الحصول على حساسية عالية.

5.الحصول على قياسات موثوق به

عيوب وتحديدات الطرق الآلية:

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

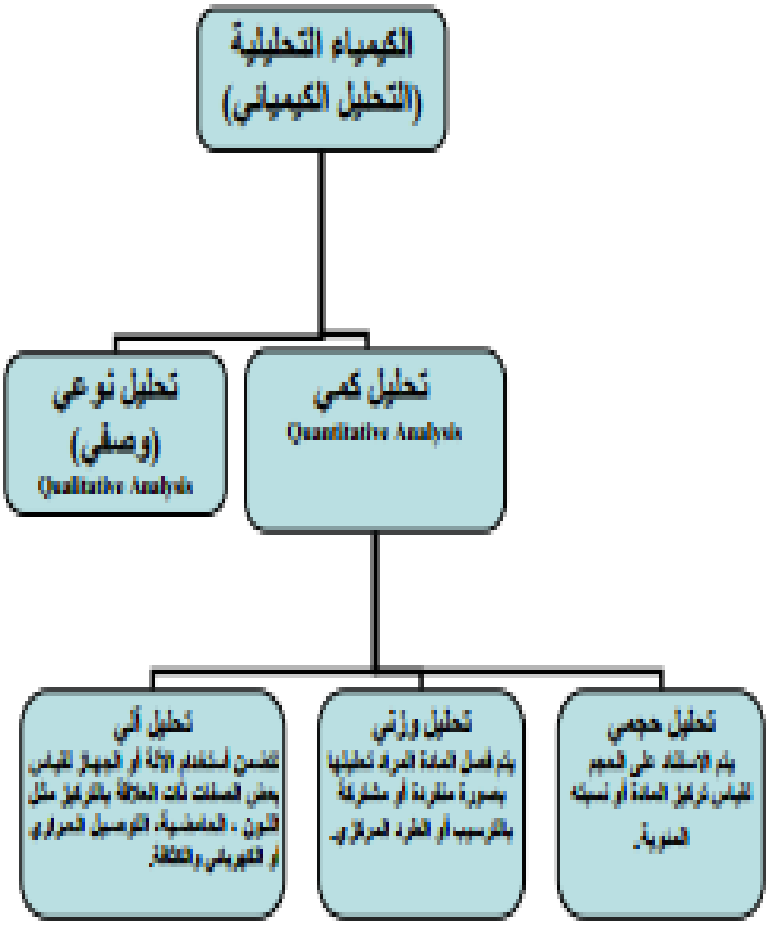
محاسن الطرق الكيميائية التقليدية:

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

عيوب وتحديات الطرق الكيميائية التقليدية:

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

مخطط يوضح تصنيفات الكيمياء التحليلية:



المصادر

1. أسس الكيمياء التحليلية : د. مؤيد قاسم العبايجي و د. نايت سعيد الغيشة .

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

كلية الزراعة

محاضرات في

الكيمياء التحليلية

لطلبة المرحلة الأولى

إعداد

د. كمال حميد الدليمي

المحاضرة الثانية...

وفيها ندرس:

- **التحليل الحجمي Volumetric Analysis**
- **المحاليل Solutions**
- **التكافؤ وحساباته**

مدرس

المادة

د.كمال حميد الدليمي

التحليل الحجمي **Volumetric Analysis**

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 **Buurette** ويكون عادة معروف التركيز، لذا يجب قياس حجم المحلول القياسي **Titrant** التي يتفاعل بصورة تامة مع المادة المراد تحليلها المسح (**Analyte**) . وباستخدام معادلة التكافؤ الكيميائية :

$C_1 \times V_1$ (eq.$_1$) = $C_2 \times V_2$ (Eq.$_2$)

C_1= تركيز المحلول القياسي في السحاحة

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

C_2= تركيز ا لمادة المراد تحليلها

V_2 = حجم ا لمادة المراد تحليلها

$eq._1$ =عدد مكافئات المحلول الأول

$eq._2$ = عدد مكافئات المحلول الثاني المراد تحليله

وهنالك متطلبات العملية التسحيح يمكن إجمالها بما يلي:ـ

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

$CH3COOH + NaOH \rightarrow CH3COO^- Na^+ + H2O$

ب. يجب أن يكون التفاعل سريعا وهذا ما يحدث فعلاً في التفاعلات الأيونية التي تكون سريع جدا.

ت. عدم وجود تفاعلات جانبية أي أن يكون التفاعل خاصا **Specific** .

د. يجب أن يكون التفاعل كمية ويسير باتجاه اليمين.

ه. يجب أن يظهر المحلول تغير واضحا في صفاته عند اكتمال التفاعل من تغير (اللون، أو بعض الصفات الكيمائية أو الفيزيائية الأخرى) بحيث يمكن إضافة دليل أو كاشف مناسب لإظهار هذا التغير.

و. إن النقطة التي يكون عندها كمية المحلول القياسي مكافئة تماما لكمية المادة المراد تحليلها تدعى نقطة التكافؤ **Equivalence Point** (نظرياً) و عملياً تدعى نقطة النهاية **End Point** وهي نقطة انتهاء التفاعل حيث يجب أن تتطابق كلا النقطتين أو أن يكون الفرق ضئيل جدا بينهما وهو ما يدعى بالخطأ التسحيحي.

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

المحاليل Solutions

المحلول:ـ عبارة عن خليط متجانس من مادتين أو أكثر لا يحدث بينهما تفاعل كيميائي ، (و المحلول عبارة عن نظام في 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 جزينات 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 و الضغط ، بالرغم من أن المؤثر الأخير ذي أهمية بالنسبة للغازات فقط

تصنيف المحاليل:ـ

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 راكداً ما لم يضاف اليها 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 تلك 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 المشيع 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 المشيعة في توازنها الحركي ويحدث هذا نتيجة الإمكانية المذيب في إذابة كميات إضافية من المذاب بعد رفع درجة حرارته وباختصار:

عدد الجزيئات الذائبة = عدد الجزيئات المترسبة ⟵ (محلول مشيع).

عدد الجزيئات الذائبة > عدد الجزيئات المترسبة ⟵ (محلول فوق مشيع)

عدد الجزيئات الذائبة < عدد الجزيئات المترسبة ⟵ (محلول غير مشيع)

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 بالمحلول الخارجي) وغير متميعة Non Hygroscopic وغير متزهره.
3. عالية الذوبان في الماء.
4. وزن مكافئ عالي نسبياً لتلافي الأخطاء الحاصلة أثناء الوزن.
5. محلولها غير ملون للتعرف عل نقطة التكافؤ بسهولة.

التكافؤ - Valence

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

Valence = Equivalents / Mole

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

Substance المادة	Equivalent weight الوزن المكافئ g/eq.	Molecular weight الوزن الجزيئي g/mole.	M.Wt / Eq.Wt نسبة Ratio
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 1مول منه.

.

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

مثلاً (بالنسبة للأوكسجين Oفإن :

(1 eq. O = 8 g of O) 16
(1 Mole O = 16 gm O) → Valence = 16\8 = 2

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

التكافؤ والصيغة الكيميائية**Valence and Chemical Formulae**

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

مثلا: يكون الألمنيوم Al ثلاثي التكافؤ أما الكلور Cl فهو أحادي التكافؤ . لذلك فإن 1مول من الألمنيوم يمكن أن يتحد مع 3 مول من الكلوريد وستكون الصيغة الكيميائية لكلوريد الألمنيوم هي $AlCl_3$.

=

وبنفس الطريقة :-

يكون تكافؤ الكبريتات SO_4 (ثنائي) = 2 فإن 2 مول من الألمنيوم Al سيتحد مع 3 مول من الكبريتات SO_4^{-2} وتكون الصيغة الكيميائية لكبريتات الألمنيوم هي $AL_2(SO_4)_3$ 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 $Cr_2(So_4)_3$

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

N_2O , SO_3 , FeO

المصادر:

1.الأساسيات النظرية للكيمياء التحليلية اللاعضوية : د. هادي كاظم تعوض و د. جواد البدري .

2. Chemical Calculations: An Introduction to use Mathematics in Chemistry..3 by Sidney W. Benson

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
كلية الزراعة

محاضرات في

الكيمياء التحليلية

لطلبة المرحلة الأولى

إعداد
د. كمال حميد الدليمي

المحاضرة الثالثة...

طرق التعبير عن كمية المذاب

وفيها ندرس:

- **الوزن الذري الغرامي(At.wt)**
- **الوزن الجزيئي الغرامي (M. Wt)**
- **الوزن المكافئ الغرامي (Eq. Wt)**

- الوزن المكافئ الغرامي للمركب

مدرس المادة

د.كمال حميد الدليمي

الحسابات Calculation

طرق التعبير عن كمية المذاب

1. الوزن الذري الغرامي Gram Atomic Weight (At.wt)

وهو الوزن المتوسط للكتل الذرية لنظائر العنصر المختلفة مقدرا" بوحدة amu والذي يحتوي على عدد معين من الذرات المسمى بعدد أفوكادرو (6.02×10^{23}) (مثلا" 16=0, 1=12=C ولبقية العناصر راجع الجدول الدوري)

• 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) × 6.02×10^{23} ذرة . الوزن الجزيئي الغرامي - الوزن المطلق لجزيئة العنصر (غم) × 6.02×10^{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^{22} جزيئة . فأن 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^{22} 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 × عدد ذرات هذه العناصر في المركب

مثال:- جد الوزن الجزيئي للماء H_2O إذا علمت إن الوزن الذري (H = 1، 0 = 16) الوزن الجزيئي H_20 - الوزن الذري لـ 0× عدد ذراته الوزن الذري H × عدد ذراته

$18 = 2 + 16 = 2 \times 1 + 1 \times 16$

مثال : جد الوزن الجزيني لحامض الخليك CH_3COOH

CH_3COOH

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

ملاحظات

بالنسبة للعناصر أحادية الذرة مثل (Na, K) فأن عدد المولات (n) يحسب كما يلي :

(n) = Wt. / At.Wt.

and

no. of Atoms / 6.02×10^{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

$$n=\frac{no.of\ Molecules}{6.02\times10^{23}}$$

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

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

wt.= n*M.Wt. = 1 Mole * 180 gm/Mole = 180 gm

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

$$n=\frac{no.of\ Molecules}{6.02\times10^{23}}$$

$= 1\times 6.02\times10^{23}= 6.02\times10^{23} no.of\ Molecules = n * 6.02 \times 10^{23}$

ولما كانت جزيئة الكلوكوز تحتوي على 6 ذرات كربون..

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

وبصورة أخرى:

مثال: احسب عدد ذرات الهيدروجين في 9 غم من الماء؟ وما عدد ذرات الهيدروجين في الماء ؟ إذا علمت أن الوزن الذري H=1 ، O=16

M.Wt of H_2O = 2 ×1+ 16 = 18 g / Mole

$$n = \frac{Wt.}{M.Wt.} = \frac{9}{81} = 0.5\ M$$

عدد ذرات عنصر في مركب = عدد ذرات العنصر × عدد المولات × 10^{23} × 6.02

عدد ذرات H في 9 غم ماء = 2 × 0.5 × 6.02 × 10^{23} = 6.02 × 10^{23} ذرة H

واجب: ما وزن 3.01 × 10^{23} ذرة هيدروجين علماً أن الوزن الذري H=1 ؟

3. الوزن المكافئ الغرامي Gram Equivalent Weight

الوزن المكافئ للعنصر Eq.wt = $\frac{At.wt \text{ الوزن الذري}}{Valence \text{ التكافؤ}}$

فالوزن المكافئ للعناصر احادية التكافؤ= وزنها الذري (Br ، Na ، K ، Cr)

والوزن المكافئ للعناصر ثنائية التكافؤ= نصف وزنها الذري (Fe ، Mg ، O)

والوزن المكافئ للعناصر ثلاثية التكافؤ= ثلث وزنها الذري (B ، Al)

والوزن المكافئ للعناصر الرباعية= ربع وزنها الذري Pb

$Eq.wt = \frac{M.wt}{Valence}$ للجزيئات

$Eq.wt. = \frac{At.wt.}{Valence}$ للعناصر

مثال: ما هو الوزن المكافئ للقصدير Sn إذا علمت أنه رباعي التكافؤ ووزنه الذري هو 118.7 g/mole

$$Eq.wt. = \frac{At.wt.}{Valence} = \frac{118.7}{4} = 29.68 g/eq$$

الوزن المكافئ الغرامي للمركب

هو وزن المركب الذي يتحد مع أو يحل محل وزن من الهيدروجين أو ثمانية أوزان من الاوكسجين أو أثنا عشر وزناً من الكاربون . ويحسب كما يأتي :

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

98 M.Wt

Eq.Wt. of H_2SO_4 $= \frac{M.wt.}{2} = \frac{98}{2} = 49$

$H_3PO_4 = \frac{M.wt.}{3}$

HClO4, HCI, HBr, $= \frac{M.wt.}{1}$

2. **الوزن المكافئ للمادة** التي تسلك سلوك الحامض (تتفاعل مع القاعدة) :-

ويساوي وزنها الجزيئي مقسوماً على عدد مجاميع (OH) المتفاعلة معها.

SO3: +20H → SO4-2 + H2O

Eq.Wt. of SO3 $= \frac{M.wt.}{2} = \frac{80}{2} = 40$

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

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

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

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

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

$CaO+2H^* \longrightarrow Ca_2+ H_2O$

$$\textbf{Eq.Wt. of CaO} = \frac{M.wt.}{2} = \frac{56}{2} = 28$$

5. **الوزن المكافئ للأملاح:** هو وزنها الجزيئي مقسوماً على عدد ذرات الفلز مضروباً في تكافؤه .

$AgC1, KC1, NaCl, NaNO_3 = \frac{M.wt.}{1 \times 1}$

$MgCl_2, CdCl_2, HgCh, MnCh, FeCl = \frac{M.wt.}{2 \times 1}$

$FeCls, Al3Cl = \frac{M.wt.}{3 \times 1}$

$SnC_{l4}, PdC14 = \frac{M.wt.}{4 \times 1}$

$Na_2CO_3 = \frac{M.wt.}{2 \times 1}$

الوزن المكافئ للعامل المختزل والعامل المؤكسد

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

العامل المؤكسد Oxidant Factor :-

هي المادة الكيميائية التي تؤكسد غيرها وتختزل هي أي(تكتسب الالكترونات)

العامل المختزل Reducing Factor :

هي المادة الكيميائية التي تختزل غيرها وتتأكسد هي أي (تفقد الالكترونات).

$Eq.wt.KMnO_4$ (عامل مؤكسد) $= \frac{M.wt.}{\text{عدد } e \text{ المكتسبة}}$

$Eq.wt.FeSO_4$ (عامل مختزل) $= \frac{M.wt}{e \text{ ع المفقودة}}$

المصادر

3. **أسس الكيمياء التحليلية : د. مؤيد قاسم العبايجي و د. نايت سعيد الغيشة .**
4. **الأساسيات النظرية للكيمياء التحليلية اللا عضوية : د. هادي كاظم تعوض و درجواد البدري .**
5. **Chemical Calculations: An Introduction to use Mathematics in Chemistry..3 by Sidney W. Benson**

محاضرات في

الكيمياء التحليلية

لطلبة المرحلة الأولى

إعداد
د. كمال حميد الدليمي

المحاضرة الرابعة...

طرق التعبير عن التركيز(جزء1)

وفيها ندرس:

- الفورمالية (التركيز الفورمالي)Formality (F)
- المولالية (التركيز المولالي)Molality (M)
- المولارية (التركيز المولاري) (Molarity (M

مدرس المادة

د.كمال حميد الدليمي

طرق التعبير عن التركيز

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

الأولى: وحدات تعتمد على وزن المحلول (مثل المولالية 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 التركيز الوزني الذي = $\frac{\text{وزن المذاب}}{\text{حجم المحلول باللتر}}$ ويستخدم هذا النوع بشكل أكثر شيوعاً.

ومن أهم طرق التعبير عن التركيز مايلي :

1. الفورمالية (التركيز الفورمالي)Formality (F)
2. المولالية (التركيز المولالي)Molality (M)
3. المولارية (التركيز المولاري) (Molarity (M
4. النورمالية (العيارية) Normality (N)

5. التركيز بالجزء بالمليون Part Per Million (PPM)
6. التركيز بالنسبة المئوية Weight Percentage Concentration.w/w%
7. التركيز بالنسبة المئوية الحجمية Volume Percentage Concentration. %

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 بوحدات (g.FWLiter)أو(m.FW/ml) اعتمادا" على وحدات الحجم (اللتر أو الملليلتر).

أ. للمواد الصلبة Solids

$$F=\frac{\text{عدد اوزان الجزيئية}}{\text{حجم المذيب باللتر}} = \frac{Wt/F.Wt}{V(L)}$$

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

$$F=\frac{Wt}{F.Wt} \times \frac{1000}{V(ml)}$$

ب. أما المواد السائلة Liquids

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

حيث أن:

Wt : وزن المذاب بالغرام

V : حجم المحلول

d: كثافة السائل

Sp.Gr: الوزن النوعي للسائل

G F.Wt: وزن الصيغة الغرامي

مثال: أذيب 4.57 غم من $BaCl_2.2H_2O$ (F.Wt = 244) في 250 مل. احسب التركيز الفورمالي لكل من $BaCl_2.2H_2O$ وأيون Cl^- ؟

$$F=\frac{Wt}{F.Wt} \times \frac{1000}{V(ml)}$$

$$F=\frac{4.57g}{244} \times \frac{0001}{lm052} = 0.074mfw/ml$$

$F(Cl^-) \times F(BaCl_2.2H_2O)= 2\times0.074=0.1498$ mfw/ml

مثال2: تم إذابة 0.1753 غم من كلوريد الصوديوم NaCl في كمية كافية من الماء ليعطي 240 مل احسب فورمالية المحلول؟ F.wt of NaCl= 58.44

$$F = \frac{Wt}{F.Wt} \times \frac{1000}{V(ml)}$$

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

واجب: حضر 100 مل من Na_2SO_4 (F= 0.1) 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.

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

مثال: احسب مولالية محلول 10% وزناً (W/W %) NaOH إذا أخذنا 100 غم من المحلول؟

M.Wt of NaOH = 40 g/mole

بما أن تركيز NaOH هو 10% وزناً (W/W %) فهذا يعني أن: أن كل 100 غم من المحلول تحتوي على 10 غم NaOH + 90 غم ماء.

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

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

= 2.778 Mole/kg

3. المولارية (التركيز المولاري) Molarity (M)

هو عدد مولات المذاب في لتر واحد من المحلول. وتقاس بوحدات مول.لتر$^{-1}$ أو المولاري ويرمز لها M

وتحسب كما يلي:

للمواد الصلبة Solids

$$\text{Molarity} = \frac{Wt}{M.Wt} \times \frac{1000}{\text{V of solution}}$$

أما المواد السائلة Liquids

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

معادلة التخفيف $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$

مثال: أذيب 5.3 غم من كربونات الصوديوم Na_2CO_3 ثم اكمل الحجم إلى ربع لتر. احسب مولارية المحلول إذا علمت أن الأوزان الذرية C = 12 و O = 16 و Na = 23؟

الحل/ نحسب الوزن الجزيئي لكربونات الصوديوم كما يلي:

$$Na_2CO_3 = 3\times16 + 1\times12 + 2\times23 = 106 \text{ g / mole}$$

$$\text{Molarity} = \frac{\text{Wt}}{\text{M.Wt}} \times \frac{1000}{\text{V of solution}}$$

$$\text{Molarity} = \frac{5.3}{106} \times \frac{1000}{250}$$

$$= 0.2 \text{ Mole/liter}$$

مثال2: احسب التركيز المولاري لمحلول حامض الكبريتيك اذا علمت أن نسبته المئوية 98% ووزنه النوعي sp.gr = 1.84 ؟

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

$$M = \frac{98\% \times 1.84 \times 1000}{98} = 18$$

مثال3: احسب حجم محلول الأمونيا المركزة الواجب سحبه لتحضير محلول تركيزه 0.1 مولاري وحجم 500 مل علماً أن الوزن النوعي 0.90 والنسبة المئوية 28%؟

المحلول المركز **محلول التخفيف**

$$M = \frac{0.28 \times 0.90 \times 1000}{17} \times V = 0.1 \times 500 \longrightarrow V = 3.33\text{ml}$$

واجب1: احسب مولارية محلول يحتوي 100 مل منه على 0.001 مول من KOH؟

واجب2: كم مل من حامض HCl بتركيز 10 مولاري يجب إضافته إلى لتر من الماء المقطر لجعل تركيز المحلول 0.01 مولاري؟

المصادر

1. **أسس الكيمياء التحليلية : د. مؤيد قاسم العبايجي و د. نايت سعيد الغيشة .**
2. **الأساسيات النظرية للكيمياء التحليلية اللاعضوية : د. هادي كاظم تعوض و درجواد البدري .**

Chemical Calculations: An Introduction to use Mathematics in .3 Chemistry..3 by Sidney W. Benson

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
كلية الزراعة

محاضرات في

الكيمياء التحليلية

لطلبة المرحلة الأولى

إعداد
د. كمال حميد الدليمي

المحاضرة الخامسة...

طرق التعبير عن التركيز(جزء **2**)

وفيها ندرس:

- النورمالية (العيارية) Normality (N)
- التركيز بالجزء بالمليون Part Per Million (PPM)
- التركيز بالنسبة المئوية Weight Percentage Concentration.w/w%
- التركيز بالنسبة المئوية الحجمية Volume Percentage Concentration. %
- التركيز بالنسبة المئوية وزن/حجم % W/V
- التركيز بالجزء لكل مليون Part per million PPM
- الكسر المولي Mole Fractions

مدرس المادة

د.كمال حميد الدليمي

4. النورمالية (العيارية) Normality

هي عدد المكافئات الغرامية المذابة في لتر واحد من المحلول وتقاس بوحدات مكافئ غرامي / لتر ويرمز لها بالرمز N

أ. للمواد الصلبة Solids

$$N = \frac{wt.}{Eq.wt} \times \frac{1000}{V\ ml}$$

ب. للمواد السائلة Liquids

$$N = \frac{\% \times d\ or\ sp.Gr. \times 1000}{Eq.wt}$$

معادلة التخفيف

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

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

أ.بالنسبة للمولارية

$$\text{Molarity} = \frac{10.6}{106} \times \frac{1000}{1000} = 0.1\text{Mole/L}$$

ب .بالنسبة للنورمالية

$$N = \frac{wt}{Eq.wt} \times \frac{1000}{V\ ml}$$

$$\text{Eq.wt of } Na_2CO_3 = \frac{Wt}{2 \times 1} = \frac{106}{2} = 53$$

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

مثال: احسب عدد غرامات المادة المذابة في:

أ. واحد لتر من محلول Ba(OH)2 (0.2 N)

الحل/

$$\text{Eq.wt. of Ba(OH)2} = \frac{M.wt}{2}$$

$$= \frac{171.4}{2} = 85.7$$

$$N = \frac{wt}{Eq.wt} \times \frac{1000}{V\ ml}$$

$$0.2 = \frac{Wt}{85.7} \times \frac{1000}{1000} \Rightarrow Wt = 17.14\ gm\ Ba(OH)_2$$

ب. 5 لتر من محلول NaOH (0.2N)

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

$$N = \frac{Wt}{Eq.wt} \times \frac{1000}{V(mL)}$$

$$0.2 = \frac{Wt}{40} \times \frac{1000}{5000} \Rightarrow Wt = 40\ gm\ NaOH$$

مثال2:- ما عدد المكافئات الغرامية لحامض الكبريتيك الذي يحتوي اللتر منه على 49غم منه

$$Eq.wt = \frac{Wt}{\text{عدد المكافئات}} \Rightarrow No.Eq = \frac{49}{49} = 1$$

مثال3:- ما عيارية حامض HCl الذي يحتوي اللتر منه على 37.413 غم من غاز HCl ؟

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

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

مثال (واجب): احسب عيارية محلول $Bi(NO_3)_3$ الذي مولاريته 0.2 M

Sol. $\boxed{N = M * Eq}$ ← مهم

$= 0.2 \times 3 = 0.6\ N$

هنا

الواجب :- احسب مولارية محلول $Al_2(SO_4)_3$ الذي عياريته 0.3 N ؟

5- التركيز بالنسبة المئوية الوزنية Weight Percentage Conc. w/w% :

هو عدد غرامات المذاب في 100 غم المحلول.

$$\boxed{\%\,W/W = \frac{Wt.\ of\ solute}{Wt.\ of\ solution} * 100}$$

مثال: احسب النسبة المئوية الوزنية لمحلول حضر بإذابة 5 غم من نترات الفضة في 100 مل من الماء مفترضاً كثافة الماء = 1 غم/سم³ ؟

Sol. $\%\,W/W = \frac{5\ gm}{5 + 100 \times 1} \times 100 = 4.76\ \%$

CamScanner الممسوحة ضوئيا بـ

6. التركيز بالنسبة المئوية الحجمية % V/V Volume percentage Conc. :-

هو عدد مليلترات المذاب في 100 مل من المحلول.

$$\% V/V = \frac{V.\ of\ Solute\ (mL)}{V.\ of\ Solution\ (mL)}$$

مثال :- احسب النسبة المئوية الحجمية لمحلول حضر باذابة 50 مل من الكحول الإثيلي في 200 مل من الماء مع الافتراض أنّ الحجوم قابلة للإضافة ؟

$$\% V/V = \frac{50}{50 + 200} * 100 = 20\ \%$$

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

عدد غرامات المذاب في 100 ملي من المحلول

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

مثال :- احسب مولارية محلول NaCl اذا كانت النسبة المئوية للوزن / الحجم = 0.85 % ؟

الحل/

$$M.Wt\ of\ NaCl = 58.5\ gm/mole$$

$$0.85 = \frac{Wt\ of\ solute}{100} \times 100 \Rightarrow Wt = 0.85\ gm$$

$$M = \frac{Wt}{M.Wt} \times \frac{1000}{V\ (mL)} \Rightarrow M = \frac{0.85}{58.5} \times \frac{1000}{100} = 0.145\ Mole/L$$

CamScanner الممسوحة ضوئيا بـ

8. التركيز بالجزء لكل مليون Part per million (PPM)

$$PPM = \frac{Wt.\ of\ solute}{V.\ of\ Solution} * 100000$$

ويقاس بوحدات (PPM , microgram µg/gm , microgram/mL , mg/L)

مثال:- تم إذابة 16 غم من HNO_3 في 84 مل من الماء ليعطي محلول 16% ما هو التركيز بوحدات الـ PPM ؟

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

$$PPM = \frac{16}{84} * 100000 = 0.1905 \times 10^6\ mg/L$$

9. الكسر المولي Mole Fraction (X)

:- هو النسبة بين عدد مولات المذاب أو المذيب الى العدد الكلي لمولات المذاب و المذيب .

$$X(solute) = \frac{n(solute)}{n(solute) + n(solvent)} \longrightarrow (1)$$

$$X(solvent) = \frac{n(solvent)}{n(solute) + n(solvent)} \longrightarrow (2)$$

$$X(solute) + X(solvent) = 1 \longrightarrow (3)$$

CamScanner الممسوحة ضوئيا بـ

مثال: احسب الكسر المولي لمكونات المحلول المتكون من إذابة 20 غم من NaOH هيدروكسيد الصوديوم في 500 مل من الماء ؟

الحل/

عدد مولات NaOH (n) = $\frac{20}{40}$ = 0.5 مول

(الوزن wt / الوزن الجزيئي Mi. wt)

عدد مولات الماء (n) = $\frac{500}{18}$ = 27.8 مول

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

الكسر المولي للماء H_2O = $\frac{27.8}{0.5 + 27.8}$ = 0.983

أو يمكن حسابه: 1 - 0.0176 = 0.983

مثال/ واجب: لديك محلول ($H_2O + C_6H_{12}O_6$) وكان تركيز السكر منه 5 % by weight (وزناً) احسب وزن السكر والكسر المولي له ؟

الحل/

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

كلية الزراعة

محاضرات في

الكيمياء التحليلية

لطلبة المرحلة الأولى

إعداد

د. كمال حميد الدليمي

المحاضرة السادسة...

عمليات التحليل الحجمي

وفيها ندرس:

- **التسحيح Titration**
- **أنواع التسحيحات**

مدرس المادة

د.كمال حميد الدليمي

عمليات التسحيح الحجمي Volumetric Analysis

التسحيح **Titration** : تتضمن عملية التسحيح تفاعل حجم معين من المادة المراد تحليلها **Analyte** مع المحلول القياسي **Standard solution** الذي يضاف من السحاحة **Buurette** ويكون عادة معروف التركيز، لذا يجب قياس حجم المحلول القياسي **Titrant** التي يتفاعل بصورة تامة مع المادة المراد تحليلها المسح (**Analyte**) . وباستخدام معادلة التكافؤ الكيميائية :

$C_1 \times V_1$ (eq.$_1$) = $C_2 \times V_2$ (Eq.$_2$)

C_1= تركيز المحلول القياسي في السحاحة

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

C_2= تركيز ا لمادة المراد تحليلها

V_2 = حجم ا لمادة المراد تحليلها

$eq._1$ =عدد مكافئات المحلول الأول

$eq._2$ = عدد مكافئات المحلول الثاني المراد تحليله

أنواع التسحيحات:

1. **التسحيحات التعادلية أو تسحيح حامض – قاعدة Acid- Basic Titration**

يتم تسحيح مركبات عضوية لا عضوية، حوامض أو قواعد (Analyte) مع محلول قياسي (حامض قوي مع قاعدة قوية) ويتم تعيين نقطة نهاية التفاعل لهذه التسحيحات اما باستخدام:

أ. دليل مناسب Indication

ب. متابعة التغير الحاصل في الحامضية (درجة التفاعل 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 الكلورايد Cl^{-1} مع محلول نترات الفضة $AgNO_3$.

$$AgNO_3 + Cl^{-1} \longrightarrow AgCl + NO_3^{-1}$$

ويمكن استعمال دلائل لمتابعة نقطة نهاية التفاعل 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 (أثيلين ثنائي الأمين رباعي الخليك) لتكوين أيونات معقدة مع أيونات الفلز.

4. **تسحيحات الأكسدة - الاختزال Oxidation-Red.**

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 متكاملاً ويعطي نقطة نهاية حادة. ويمكن استخدام دلائل مناسبة أو وسائل كهربائية لتمييز نقطة النهاية.

1. التسحيحات التعادلية Neutralization Titration :-

وتسمى أيضا" بـ تسحيحات الحامض – القاعدة -: Acid-Base Titration : وهي التسحيحات المتضمنة تفاعل حامض أو ملح حامضي مع قاعدة أو ملح قاعدي لتكوين ملح وماء أي حتى الوصول الى وسط متعادل (PH= 7)لذلك سميت بتسحيحات التعادل.

$$\text{Acid} + \text{Base} \longrightarrow \text{Salt} + \text{Water}$$

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

وبهذا الصدد نجد من المفيد مراجعة بعض المعلومات الخاصة بالحوامض والقواعد.

الحوامض والقواعد

1. مفهوم أرينيوس Arrhenius

الحامض: هو المادة التي تطلق ايون الهيدروجين H في محلولها المائي $HCI \rightarrow H+Cl$.أي أن صفة الحامضية في المحاليل المائية للحوامض تعزى الى وجود ايون الهيدروجين الناتج من تفكك جزيئات الحامض.

القاعدة: هي المادة التي تطلق على ايون الهيدروكسيد OH في محلولها المائي.

$$NaOH \rightarrow Na^{+} + OH$$

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

2. مفهوم برونشتد ولوري Bronsted and Lowry :

الحامض: المادة التي لها ميل لفقدان بروتون (H) ايون الهيدروجين .

القاعدة: 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 H_2O فتعتبر قاعدة لاكتساب بروتون . H

- وبنفس الطريقة للمعادلة (التفاعل العكسي) فإن ايون الهيدرونيوم H_30 يعتبر حامض لأنه يفقد بروتون ويسمى بالحامض القرين للقاعدة (جزيئة الماء) وكذلك يميل ايون الكلوريد Cl لاكتساب البروتون فهو قاعدة ويسمى بالقاعدة القرينة للحامضHCl .

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 .

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

حامض قوي قاعدة ضعيفة حامض قرين قوي قاعدة قرينة ضعيفة

قسمت الحوامض حسب برونشتد الى:

حوامض قوية	حوامض متوسطة القوة	ضعيفة
حامض الكبريتيك H_2SO_4	حامض الكبريتوز H_2SO_3	حامض الخليك CH_3COOH
حامض النتريك HNO_3	حامض النتروز HNO_2	حامض الهيدروسيانيك HCN
حامض الهيدروبروميك HBr	حامض الفسوفوريك H_2PO_4	حامض الهيدروفلوريك HF
حامض الهيدروليك HCl		

س // كيف يتفكك حامض الكبريتيك بالماء ؟

يتفكك حامض الكبريتيك بالماء كما يلي-:

$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_3O^-$$

حامض قوي قاعدة ضعيفة قاعدة قرينة حامض قرين

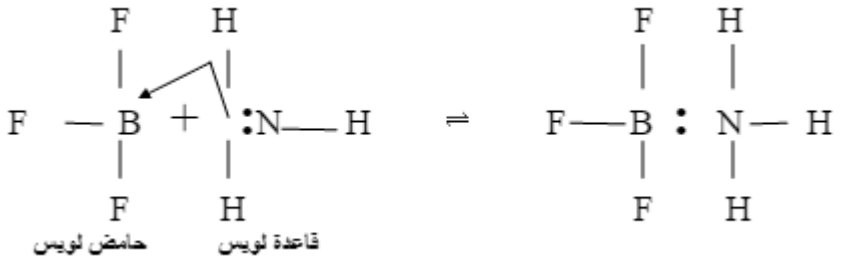
$$HSO_4 + H_2O \rightarrow SO_4^{-2} + H_3O^+$$

حامض قوي قاعدة ضعيفة قاعدة قرينة حامض قرين

3. مفهوم لويسLewis -:

الحامض:- هو المادة التي تستطيع أن تعطي زوج من الالكترونات .

القاعدة: هي المادة التي تستطيع تتقبل 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: 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 الرصاص $Pb(OH)_2$ ، هيدروكسيد الألمنيوم $Al(OH)_3$ وهيدروكسيد الكروم $Cr(OH)_3$.

السلوك الامفوتيري للماء-:

يعتبر الماء مادة امفوتيرية حيث :

1. يسلك سلوك قاعدي عند تفاعله مع الحوامض

$$HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^-$$

2. يسلك سلوك حامضي عند تفاعله مع القواعد

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

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

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

أما **الأمفوليتات Ampholytes :**(هي المواد التي تحتوي مجموعتين حامضية وقاعدية في نفس الجزيئة كالحوامض الأمينية Amino Acid)

$NH_2RCOOH + H_3O \rightleftharpoons N^+H_3RCOO + H_2O$

$NH_2RCOOH + OH^- \rightleftharpoons NH_2RCOO- + H_2O$

الالكتروليت (المادة الالكتروليتية)Electrolyte: هي المادة التي تتأين الى ايونات موجبة وسالبة لذلك توصل التيار الكهربائي وتصنف الى :-

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

$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

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

$CH_3COOH \rightleftharpoons CH3COO^- + H^+$

$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O + Cl^-$

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

الحل/ $C_1 \times V_1$ (eq.$_1$) = $C_2 \times V_2$ (Eq.$_2$)

$Mg(OH)_2 = C_{_}$ H_2SO_4 → C2 = 0.066 Mole\l

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

الحل/ $C_1 \times V_1$ (eq.$_1$) = $C_2 \times V_2$ (Eq.$_2$)

NaOH 5×1 Acid $\times 1 \rightarrow C_2 = 0.08125$ M

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

$$0.08125 = \frac{0.320}{M.Wt} \times \frac{1000}{50} = 78.77 \text{ gm\ mole}$$

المصادر:

4. **أسس الكيمياء التحليلية : د. مؤيد قاسم العبايجي و د. نايت سعيد الغيشة .**
5. **الأساسيات النظرية للكيمياء التحليلية اللاعضوية : د. هادي كاظم تعوض و درجواد البدري .**

ثابت التأين الذاتي للماء Kw

مفهوم تأيّن الماء :

تتفاعل جزيئات الماء مع بعضها كما تتفاعل الحوامض والقواعد مع بعضها؛ حيث تتبادل كمية قليلة من جزيئات الماء البروتونات بينها فيما يعرف بالتأين الذاتي للماء كما في المعادلة الآتية:

$$H_2O+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH$$

حيث إن إحدى جزيئات الماء منح بروتوناً وتصرف كحمض حسب مفهوم(برونستد-لوري-Bronsted lowry acid)، أما الجزيء الآخر استقبل هذا البروتون وتصرف كقاعدة حسب مفهوم برونستد-لوري (Bronsted-Lowry base)، وبالتالي تتكون أيونات الهيدرونيوم H_3O^+ وأيونات الهيدروكسيد OH^- بنسبة مولية 1:1، وفي أي عينة من الماء النقي يجب أن يتساوى التركيز المولي لأيونات الهيدرونيوم مع أيون الهيدروكسيل.

ملاحظات مهمة:

1. الماء له خصائص الحامض والقاعدة (بالإنجليزية)amphotric ، حيث يتصرف كقاعدة مع الحموض، وكحامض مع القواعد.
2. العملية منعكسة في المعادلة؛ لأن الماء حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة أيضاً.
3. تركيز أيوني الهيدروكسيد والهيدرونيوم يكون قليلاً جداً بالنسبة إلى الكمية غير المتأينة من الماء.

ثابت تأيّن الماء:Kw

لإيجاد ثابت تأين الماء يتم اتباع الخطوات الآتية:

- من هذه المعادلة $H_2O+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH$ و عند تطبيق قانون الاتزان يتم الحصول على:

$$Kc=[H_3O^+][OH^-] /[H_2O]^2$$

- بما أن تركيز الماء يكون ثابتاً دائماً ويساوي 55.5 مول/ دسم^3، فإن ثابت تأين الماء (Kw) يساوي $Kc^* (55.5)^2$
- وبالتالي $Kw = [OH^-] [H_3O^+]$
- عند قياس الموصلية للماء النقي لوحظ أن تركيز أيوني الهيدروكسيد والهيدرونيوم عند ˚25 يساوي 1×10^{-7} مول/ دسم^3.
- وبالتالي فإن $Kw= (1\times 10^{-7})*(1\times 10^{-7})$ ويساوي 1×10^{-14} مول^2/دسم^6.
- ملاحظة: يعتمد ثابت تأين الماء (Kw) على قوة الرابطة الهيدروجينية، وبالتالي فإنه يتأثر بنفس العوامل التي تتأثر بها الرابطة الهيدروجينية؛ مثل درجة الحرارة، والضغط، وتركيز المذاب، والقوة الأيونية.

الأس الهيدروجيني (الدالة الحامضية) pH Value

هو مقياس لدرجة حموضة أو قلوية المياه الأساسية، ويكون نطاق الأس الهيدروجيني يتراوح من 0 إلى 14 ، مع اعتبار الرقم 7 محايد، وتعد المياه حامضية إذا كان الأس الهيدروجيني أقل من 7 ، بينما في حالة كان الأس الهيدروجينى أكبر من 7 يعني أن الماء قاعدي.

تعتمد جميع تفاعلات التعادل في المحاليل المائية على اتحاد أيونات الهيدروجين مع أيونات الهيدروكسيل لتكوين الماء الذي يتأين بدوره إلى أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل على النحو التالي:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة فإن ثابت التأين والذي يرمز له بـ K يعطى بالعلاقة:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

حيث أن :

$K = 1.8 \times 10^{-16}$ at 25 C^o

وحيث أن تفكك الماء هو تفاعل ماص للحرارة فإن ثابت الحاصل الأيوني للماء يزداد بارتفاع درجة الحرارة، فعند درجة حرارة C^o 60 فإن قيمة ثابت الحاصل الأيوني للماء مساوية 1×10^{-13} وفي درجة حرارة C^o 100 تكون قيمته مساوية 4.9×10^{-13}

وفي الماء النقي وعند درجة حرارة C^o 25 يكون تركيز ايون الهيدروجين مساوياً لتركيز ايون الهيدروكسيد.

**** إذا**

زاد تركيز ايونات الهيدروجين عن تركيز ايونات الهيدروكسيل فإن المحلول يكون حامضياً. **PH < 7**

**** إذا**

زاد تركيز ايونات الهيدروكسيل عن تركيز أيونات الهيدروجين فأن المحلول يكون قاعدياً. **PH > 7**

**** وإذا**

تساوي تركيز أيونات الهيدروجين مع تركيز ايونات الهيدروكسيل فأن المحلول يكون متعادل. **PH = 7**

وبأخذ

اللوغاريتم السالب لطرفي معادلة ثابت الحاصل الأيوني للماء

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

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

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

وبما

أن p = log – فأن :

$$pk_w = pH + pOH$$

وحيث

أن $K_w = 1\times10^{-14}$ عند درجة 25 C° وبأخذ اللوغاريتم السالب للطرفين فأن $pk_w = 14$ ومنها نحصل على المعادلة المهمة جداً:

** **وتجب** الملاحظة أن القيمة العددية لثابت الحاصل الأيوني للماء لا تتغير بإضافة حمض أو قاعدة، ولكن تتغير فقط التراكيز الجزيئية لأيونات الهيدروجين والهيدروكسيل بحيث يبقى حاصل ضربها ثابتاً ويساوي K_w.

$$pH + pOH = 14$$
$$pH = -\log [H^+]$$
$$pOH = -\log [OH^-]$$
$$[OH^-] = 10^{-POH}$$
$$[H^+] = 10^{-PH}$$

مثال : احسب تركيز أيون الهيدروجين والرقم الهيدروجيني للماء النقي عند الدرجة 25 C° وعند الدرجة 100 C° ؟

الحل

: أن كل أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل الموجودة في الماء النقي ناتجة من تفكك الماء ولهذا فإن تراكيزها تكون متساوية ويمكن حسابها من ثابت التأين الحاصل الأيوني للماء الذي يساوي 1×10^{-14} عند درجة حرارة 25 C° ويساوي 4.9×10^{-13} عند درجة حرارة 100 C°

a) At 25 C°

$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{1 \times 10^{-14}} = 1 \times 10^{-7}$ Mole/L

$PH = -\text{Log } 1 \times 10^{-7} = 7$

b) At 100 C°

$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{4.9 \times 10^{-14}} = 7 \times 10^{-7}$ Mole /L

$PH = -\text{Log } 7 \times 10^{-7} = 6.15$

مثال: احسب PH لمحلول تركيز [H+] فيه هو 2.5×10^{-4} مولاري؟

$pH = -\log [H^+] = -\log (2.5 \times 10^{-4}) = 3.6$

مثال: احسب PH لمحلول إذا كان POH له يساوي 4.5 ؟

$pH + pOH = 14$

$pH + 4.5 = 14$ $pH = 14 - 4.5 = 9.5$

واجب1: احسب تركيز[OH^-] إذا كان POH يساوي 3.8؟

واجب2: احسب PH لمحلول إذا كان تركيز [H^+] يساوي 4.2×10^{-3} ؟

المصادر

- التحليل الكيميائي الكمي التقليدي لطلاب الكليات والجامعات . محمد أحمد آشى- عبد الغني حمزة – توفيق عميره – عبد العزيز حمزة – عبد العزيز السباعي – أحمد عشي ، الطبعة الثانية – 1418) (1997).

1. Paul Flowers, Klaus Theopold , Richard Langley and others (7-2-2016), "Self-Ionization of Water and the pH Scale" ‹chem.libretexts.org, Retrieved 5-2-2019. Edited.
2. Adeva-Andany MM1, Carneiro-Freire N1, Donapetry-García C1, Rañal-Muíño E1, López-Pereiro Y1 (30-4-2014), "The importance of the ionic product for water to understand the physiology of the acid-base balance in humans." ‹www.ncbi.nlm.nih.gov, Retrieved 5-2-2019. Edited.