التحليل الكيميائي

الكيمياء التحليلية:

هي فرع من علم الكيمياء يهتم بالتقدير الكمي و النوعي للعناصر أو المركبات المكونة للمادة المراد تحليلها. و ينقسم هذا الفرع إلى نوعين رئيسيين لكل منهما أساليبه المختلفة التي يمكن إستخدامها بحسب أنواعها و أهميتها. هذان النوعين هما:

1. التحليل النوعي أو الوصفي (Qualitative Analysis):

هو مجموعة العمليات التي يتم فيها الكشف عن تركيب المواد أو المركبات أو العناصر الداخلة في تركيب مادة معينة أو خليط من المواد سواء أكانت في الحالة الصلبة أو محلول في مذيب معين و لا يتعرض هذا التحليل إطلاقًا إلى كميات هذه المكونات. و ينقسم هذا النوع من التحليل إلي فر عين رئيسيين هما:

أولاً: التحليل النوعي للمركبات غير العضوية:

في هذا النوع يتم الكشف عن وجود أو عدم وجود كاتيونات أو أنيونات لأملاح بسيطة أو خليط من الأملاح (مثلاً في سبيكة أو مركب كيميائي) و يعتمد هذا النوع من التحاليل علي التفاعل الكيميائي و كذلك على اختبارات اللهب.

ثانيا: تحليل المركبات العضوية:

هنا يتم الكشف عن الكربون و الهاليدات و الكبريت و النيتروجين .. الخ كما يهدف إلي التعرف علي الجزئيات أو المركبات العضوية الموجودة في العينة.

ثانياً: التحليل الكمي (Quantitative Analysis):

يبحث هذا النوع في تقدير كميات المكونات أو العناصر الداخلة في تركيب المركب الكيميائي أو الخليط. و في المعتاد فإن التحليل النوعي لمادة مجهولة التركيب يسبق عادة التحليل الكمي لها، لأنه لا يجوز تقدير مادة معينة تقديرًا كمياً ما لم يتأكد من وجودها وصفيًا. هناك نوعين رئيسين للتحليل الكمي و هما:

- التحليل الكمي الكيميائي Quantitative Chemical Analysis
- التحليل الكمي الألي Quantitative Instrumental Analysis

أولاً: التحليل الكمي الكيميائي Quantitative Chemical Analysis

يعتمد هذا النوع من التحليل على التفاعل الكيميائي التالي:

 $yY + xX \rightarrow P$

حيث • Y هي المادة المعلومة التركيز و المسماة بالكاشف (Reagent)

• X هي المادة المجهولة التركيز و المراد تقدير ها

• P النواتج

فإذا تم تقدير تركيز X مستخدماً حجم الكاشف (عند نقطة النهاية) و تركيزه و حجم المجهول فيسمي هذا النوع من التحاليل بالتحليل الحجمي Volumetric Analysis .

و إذا كانت دالة التحليل هي الوزن أي يتم تقدير نسبة X في الصيغة الموزونة لنتائج P، فإننا نكون في مجال التحليل الوزني Gravimetric Analysis.

و يلاحظ أن التحليل الكمي الكيميائي يعتمد على أدوات بسيطة مثل السحاحة و الميزان الحساس و بالتالي لا يعتمد على أجهزة معقدة و تسمى طرق التحليل الكمي الكيميائي بالطرق التقليدية أو الكلاسيكية.

"ثانيا: التحليل الكمي الألي Quantitative Instrumental Analysis:

يعتمد هذا النوع من التحليل علي الصفات الطبيعية (Physical Properties) للمادة مثل الإمتصاص و الإنبعاث بحيث غالباً لا يستخدم أي تفاعل كيميائي. مثال: تقدير الرصاص في الماء بواسطة الامتصاص الذري للطيف Atomic Absorption Spectrometry . أحياناً تستعمل الطرق الطبيعية الكيميائية Physico—Chemical Methods مثل تقدير الكروم الموجود علي شكل Cr⁺³ في ثاني كرومات البوتاسيوم K₂CrO₄ و ذلك بأكسدة هذا الأخير إلى أيون الكرومات.

و بعكس الطرق التقليدية، يعتمد التحليل الكمي الآلي على أجهزة أكثر تعقيداً بهدف تقدير الصفات الطبيعية للمادة المراد تقدير ها بدقة و حساسية عالية. و تظهر قدرة هذه الطرق في تقدير المواد ذات تراكيز صغيرة جداً.

طرق التعبير عن التركيز

المحلول عبارة عن خليط متجانس من مادتين أو أكثر لا يحدث بينهما تفاعل كيميائي ، وهو عبارة عن نظام ذي طور أو صنف واحد. ذوبانية مادة في أخرى لتكوين محلول متجانس يعتمد على طبيعة المواد المتضمنة في عملية الذوبان، و تتأثر الذوبانية بالتغيرات في درجة الحرارة وبطبيعة المواد المكونة للمحلول والضغط ، بالرغم من أن المؤثر الأخير ذو أهمية بالنسبة للغازات فقط. المادة الموجودة بوفرة في المحلول تسمى المذيب (Solute) بينما الموجودة بنسبة أقل تسمى المذاب (Solute). و مع ذلك ، فإنه بالنسبة لمحلول صلب في سائل يشار دائماً للسائل بأنه المذيب.

من المعروف أن غالبية التفاعلات التي يجريها الكيميائيون سواءً في المعمل أو التي تحدث في خلائا الكائن الحي تكون في صورة محلول، و بناء عليه فإنه من المناسب أن نبدأ بالتعرف على طرق التعبير عن التركيز و كذلك العمليات الحسابية المستخدمة لتحويل تركيز لأخر. يستخدم التركيز لمعرفة كمية المذاب Solution بالضبط والمذابة في حجم معروف من المذيب Solvent أو المحلول Solution.

1. المول (Mole):

المول عبارة عن الوزن الجزئيي للمادة (أو الوزن الذري بالنسبة للذرات) مقدراً بالجرامات. يختلف وزن المول بإختلاف التركيب الكيميائي للمادة كما هو موضح بالجدول:

وزن واحد مول مقدراً بالجرامات	التركيب الكيميائي	المادة
23 + 35.49 = 58.49	NaCl	كلوريـــــد
		الصوديوم
$39.1 + 54.94 + (4 \times 16) = 158.04$	$KMnO_4$	برمنجانات
		البوتاسيوم
$(2\times39.1) + 52 + (4\times16) = 194.20$	K ₂ CrO ₄	كرومـــات
		البوتاسيوم
23 + 16 + 1 = 40.00	NaOH	هيدر وكسـيد

الصوديوم

$$(2 \times 23) + 12 + (3 \times 16) = 106.00$$
 Na₂CO₃ کربونسات Na₂CO₃ الصوديوم

يمكن حساب عدد المولات للمواد عن طريق النظر الى طبيعتها وسلوكها كالتالى:

1- المادة الصلبة: عدد المولات n = (g) / (g) الوزن الجزيئ (M.Wt).

2- المادة السائلة: عدد المولات n = n التركيز (v) بالليتر.

n = Pv/RT ومنها Pv = nRT ومنها القانون العام للغاز ات

يمكن معرفة الكتلة المولية للجزئي من حساب عدد المولات و بالتالي عدد الذرات في كمية محددة من المركب.

مثال:

كم عدد مولات غاز الميثان (CH_4) في 6.07 جرام منه إذا علمنا أن الأوزان الذرية هي: الكربون $(CH_4) = 1.008 = (CH_4)$ وحدة كتلة ذرية .

الحل:

الوزن الجزيئي للميثان ($\mathrm{CH_4}$) = $12.01 + 1.008 \times 4$ جم

وزن العينة
$$0.38 = \frac{6.07}{16.04} = \frac{6.07}{CH_4$$
 عدد المولات CH_4 عدد المولات الوزن الجزيئي ل

2. المولارية (Molarity):

هي وحدة التركيز الأكثر شيوعاً و إستخداماً في التحليل الحجمي، يرمز لها بالرمز (M) و تُعرف على أنها عدد مولات المادة المذابة في لتر واحد من المذيب، وحدة المولارية هي (مول/لتر) أو مولار و يمكن توضيحها كالآتي:

$$Molarity = \frac{No. of moles of solute}{Total volume of solvent (L)}$$

No. of moles =
$$\frac{Mass\ of\ sample}{M.wt.\ of\ sample}$$

عندما يطلب منك تحضير محلول تم تحديد حجمه و مولاريته بإستخدام الدوارق القياسية، يمكن إشتقاق المعادلة التالية مما سبق:

وزن العينة (جرام)
$$=$$
 المولارية \times الوزن الجزيئي للعينة (جرام) \times حجم المذيب (لتر)

هذه المعادلة يمكن كتابتها أيضا كما يلي:

و يمكن تحضير هذا المحلول معملياً بأخذ الكمية المناسبة من المادة المذابة و وضعها في الدورق الحجمي، ثم إضافة المذيب مع الرج المستمر حتى يصل مستوى المحلول إلى العلامة الدالة على الحجم.

من فوائد التعبير عن تركيز المحاليل بالتركيز المولاري هي أنه يمكن لنا حساب كمية المذاب (بالمول) و المذابة في حجم معلوم لمحلول معروف تركيزه المولاري فمثلاً يمكن حساب الكمية بالمول (عدد المولات) من حمض النيتريك (HNO_3) لتحضير محلول حجمه 2 لتر و تركيزه 0.2 مولار.

بتطبيق القانون:

عدد مولات المادة المذابة = المولارية \times حجم المذيب (Iتر)

عدد مو لات 0.4 = 0.0 مو لار 0.2 = 0.4 مول عدد مو الت

أي أننا نحتاج 0.4 مول من 100 التحضير محلول حجمه 100 التر و تركيزه 100 مولار. أيضا يمكننا حساب الحجم باللتر اللازم لتحضير تركيز مولاري بالضبط ليعطي عدد من المولات من المذاب بالضبط فمثلاً يمكننا حساب حجم المحلول الناتج من إذابة 100 مول من حمض 100 التحضير محلول تركيزه 100 مولار:

مثال:

0.5~ كم عدد جرامات كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4) اللازمة لتحضير محلول حجمه 350~مل تركيزه Na_2SO_4 مولار من Na_2SO_4 ?

<u>الحل:</u>

عدد مو لات المادة المذابة = المو لارية \times حجم المذيب (Iتر)

عدد مو لات $Na_2SO_4 = 0.350 \times 0.5 = Na_2SO_4$ عدد مو لات

أي أنه لتحضير محلول حجمه 350 مل من Na_2SO_4 تركيزه 0.5 مولار فإنه يلزمني 0.175 مولار. و لكن واحد مول من Na_2SO_4 يمكن حسابه إذا علمنا أن الأوزان الذرية لكل من الصوديوم و الكبريت و الأكسجين Na_2SO_4 على الترتيب) كما يلي:

$$142 = (2 \times 23) + 32 + (4 \times 16) = \text{Na}_2 \text{SO}_4$$
الوزن الجزيئي ل

 Na_2SO_4 يحتوي على 142 جرام من Na_2SO_4 يحتوي على المين Na_2SO_4

$$Na_2SO_4$$
 مول من من 1.0 جرام

جرام
$$m SNa_2SO_4$$
 مول من 0.175

عدد جر امات Na_2SO_4 اللازمة لتحضير المحلول المطلوب يمكن حسابها كما يلي:

أي أنه لتحضير محلول من Na_2SO_4 حجمه 350 مل و تركيزه 0.5 مولار فإنه يلزمنا 24.85 جرام من المادة الصلعة

و يمكن حل هذا المثال بطريقة أخري (طريقة مباشرة) كالتالي:

مثال:

إحسب مو لارية محلول يتكون من إذابة 20 جرام هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) في 500 مل من الماء إذا علمنا أن الوزن الذري لكل من الصوديوم و الأكسجين و الهيدروجين يساوي 23 $_{1}$, $_{1}$ بالترتيب؟

<u>الحل:</u>

من خلال الأوزان الذرية المعطاة يمكن حساب الوزن الجزيئي لـ(NaOH) كما يلي:

الوزن الجزيئي للأكسجين + الوزن الذري للصوديوم + الوزن الذري للأكسجين + الوزن الذري للأكسجين + الوزن الذري للهيدروجين 40 = 23 + 16 + 1 = 20

لحساب عدد مولات NaOH الموجودة في المحلول نستخدم العلاقة التالية:

لحساب حجم المحلول باللتر نستخدم العلاقة التالية:

لحساب مولارية المحلول الناتج نستخدم العلاقة التالية:

مثا<u>ل:</u>

إحسب عدد مولات الهيليوم (He) في 6.46 جرام منه (الوزن الذري للهيليوم تساوي 4.00 وحدة كتلة ذرية).

الحل:

مثال:

كم عدد جرامات الخارصين (Zn) في 0.35 مول منه ? (الوزن الذري للخارصين Zn = 65.41 وحدة كتلة ذرية)

الحل:

 Z_n وزن العينة (جرام) = عدد مو لات Z_n الوزن الذري ل

وزن العينة (جرام) = 22.9 = 65.41 × 0.35 جرام

مثا<u>ل:</u>

إحسب مو لارية حمض الكبريتيك (H_2SO_4) المتكون من إذابة 49 جرام من الحمض في 100 سم 3 من الماء

ç

<u>الحل:</u>

الوزن الجزيئي لل (H_2SO_4) = الوزن الذري للهيدروجين + الوزن الذري للكبريت + الوزن الذري للأكسجين

$$98 = (2 \times 1) + 32 + (4 \times 16) = (H_2 SO_4)$$
 الوزن الجزيئي ل

لحساب عدد مولات H2SO₄ الموجودة في المحلول نستخدم العلاقة التالية:

عدد مو لات
$$H_2 {\rm SO}_4$$
 = $\frac{49}{\rm H_2 SO_4}$ = $\frac{49}{\rm H_2 SO_4}$ = $\frac{1}{\rm H_2 SO_4}$ عدد مو لات

لحساب حجم المحلول باللتر نستخدم العلاقة التالية:

حجم المحلول الناتج (مل)
$$=$$
 $\frac{100}{1000} =$ $\frac{100}{1000} =$ $\frac{100}{1000}$

لحساب مولارية المحلول الناتج نستخدم العلاقة التالية:

و يعبر غالباً عن تركيز المحاليل المختلفة بالمللي مولار (mM) و الميكرومولار (µM) و هكذا حيث أن:

 $1.0 \text{ mM} = 10^{-3} \text{ M} = 1.0 \text{ m mole/L} = 1.0 \text{ } \mu \text{ mole/mL}$

 $1.0 \ \mu M = 10^{-6} \ M = 1.0 \ \mu \ mole/L = 1.0 \ n \ mole/mL$

 $1.0 \text{ nM} = 10^{-9} \text{ M} = 1.0 \text{ n mole/L} = 1.0 \text{ p mole/mL}$

 $1.0 \text{ pM} = 10^{-12} \text{ M} = 1.0 \text{ p mole/L}$

مثال:

تم تحضير محلول بإذابة 12 جم من البنزين (C_6H_6) بحيث يكون الحجم النهائي 250 مل. أحسب التركيز المولاري لهذا المحلول.

لحل:

وزن العينة
$$0.154 = \frac{12}{78} = \frac{12}{C_6 H_6}$$
 عدد مولات $C_6 H_6$ عدد مولات $C_6 H_6$ عدد مولات عدد مولات $C_6 H_6$ عدد مولات كدد مو

و منها يمكن حساب مو لارية المحلول كما يلى:

$$C_6H_6$$
 عدد مولات C_6H_6 عدد مولات C_6H_6 عدد مولات C_6H_6 عدد مولاریة عدم المحلول (لتر)

مثال:

أحسب عدد جرامات هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) الصلبة لتحضير محلول حجمه 500 مل تركيزه 0.04 مولار.

الحل:

عدد مو لات NaOH = المو لارية imes حجم المحلول (لتر) = NaOH عدد مو المولارية

NaOHوزن العينة (جرام) = عدد مولات NaOH عدد مولات

$$0.8 = 40.0 \times 0.02 =$$

أي أننا نحتاج 0.8 جرام من NaOH لتحضير محلول حجمه 500 مل تركيزه 0.04 مولار.

<u>مثال:</u>

ما هي كمية حمض الأكساليك ($H_2C_2O_4.2H_2O$) اللازمة لتحضير 250 مل من حمض الأكساليك تركيز 0.015 مو لار ؟

الحل:

إذا عرفنا أن الوزن الذري للكربون و الهيدروجين و الأكسجين هو 12 ,1 ,16 على الترتيب فإن الوزن الجزيئي لحمض الأكساليك =

$$126 = (2 \times ((1 \times 16) + (2 \times 1))) + (4 \times 16) + (2 \times 12) + (2 \times 1)$$

و لتحضير 250 مل من حمض الأكساليك تركيز 0.0150 مولار:

$$H_2C_2O_4.2H_2O$$
 عدد مولات $=$ المولارية $=$ حجم المحلول (لتر)

عدد مولات $H_2C_2O_4.2H_2O$ المولارية \times حجم المحلول (لتر)

هذه المعادلة يمكن كتابتها كما يلي:

وزن عينة
$$H_2C_2O_4.2H_2O$$
 (جرام) = $H_2C_2O_4.2H_2O$ المولارية \times حجم المحلول (لتر) $H_2C_2O_4.2H_2O$ الوزن الجزيئي ل

وزن عينة $H_2C_2O_4.2H_2O$ (جرام) = الوزن الجزيئي ل $H_2C_2O_4.2H_2O$ المولارية × حجم المحلول (لتر)

وزن عینے نہ
$$0.47 = 250 \times 0.015 \times 126 = H_2C_2O_4.2H_2O$$
 جرام (جرام)

هذا يعني أننا نحتاج 0.47 جرام من حمض $H_2C_2O_4.2H_2O$ لتحضير 250 مل من نفس الحمض تركيز 0.05 مولار، حيث نذيب هذه الكمية في الماء ثم يكمل الحجم بالماء إلى 250 مل.

مثال:

كيف يمكنك تحضير 2.0 لتر من حمض الهيدروكلوريك (HCl) تركيزه 0.4 مولار من محلول حمض الحال المركز (نسبته المئوية % 28 و كثافته 1.18 جم/مل).

<u>الحل:</u>

عدد المولات المادة المذابة = المولارية × حجم المحلول (لتر)

مول
$$0.8 = 2.0 \times 0.4 =$$

إذا لتحضير 2.0 لتر من حمض HCl تركيزه 0.4 مولار فإننا نحتاج إلى 0.8 مول من حمض HCl المركز (نسبته المئوية % 28 و كثافته 1.18 جم/مل).

إذا علمنا أن الوزن الذري للكلور هو 35.5 و الوزن الذري للهيدروجين هو 1.0، من هنا يمكن حساب الوزن الجزيئي ل36.5 = 1.0 + 35.5 = HCl

$$HCl$$
وزن العينة = عدد المولات \times الوزن الجزيئي ل $=$ 29.2 = 0.8×36.5 =

و لكن عينة حمض HCl ليست نقية فهي موجودة بتركيز % 28 و هذا يعني أن كل 100 جرام من العينة تحتوي على 29.2 جرام من تحتوي على 29.2 جرام من الحمض النقي و من هنا يمكن حساب وزن العينة التي تحتوي على 29.2 جرام من الحمض النقي:

$$100 \times 29.2$$
 = $\frac{100 \times 29.2}{28}$ = $\frac{104.3}{28}$ = $\frac{104.3}{28}$

أي أننا لتحضير المحلول المطلوب نحتاج إلى 104.3 جرام من الحمض المركز و لكن بدلاً من إجراء عملية وزن مادة سائلة فإننا نستخدم كثافة الحمض المركز (1.18 جم/مل) لتحويل الوزن المطلوب إلى حجم:

$$104.3$$
 $=$ 104.3 $=$ 104.3 $=$ 1.18 $=$ 1.18 مل 1.18 $=$ 1.18

أي أننا لتحضير محلول من حمض HCl حجمه 2.0 لتر و تركيزه 0.4 مولار فإننا نأخذ 88.40 مل من حمض HCl مركز (نسبته المئوية % 28 و كثافته 1.18 جم/مل) ثم نقوم بتخفيف هذا الحجم بالماء حتي يصل الحجم النهائي إلى 2.0 لتر.

كل العلاقات السابقة (بين الوزن والكثافة والنسبة المئوية الوزنية) يمكن أدماحها في علاقة واحدة كالتالي:

وزن المادة النقية (جرام) = حجم المحلول المركز (مل) \times النسبة المئوية للمحلول المركز \times كثافة المحلول المركز (جرام/مل)

وزن المادة النقية (جرام)
$$=$$
 حجم المحلول المركز \times كثافة المحلول المركز \times كثافة المحلول المركز

حجم المحلول المركز
$$=$$
 $\frac{29.2}{1.18 \times 0.28}$ $=$ $\frac{1.18 \times 0.28}{1.18 \times 0.28}$

و هناك طريقة أخري تبدأ فيها بحساب مولارية محلول الحمض المركز حيث نحسب أولاً وزن حمض HCl النقى في لتر واحد من المحلول المركز:

وزن المادة النقية (جرام) = حجم المحلول المركز (مل) \times النسبة المئوية للمحلول المركز \times كثافة المحلول المركز (جرام/مل)

وزن المادة النقية (جرام) = 1.10 × 0.28 × 1000 = 330.40 جرام

هذا يعني أن كل واحد لتر (1000 مل) من حمض HCl التجاري المركز يحتوي على 330.40 جرام من حمض HCl النقى و منه يمكن حساب عدد مولات حمض HCl النقى في لتر من هذا المحلول:

هذا يعني أن التركيز المولاري لحمض HCl التجاري المركز (حجمه 1.0 لتر) هو 9.05 مولار (مول/لتر) و بإستخدام قانون التخفيف:

(المحلول بعد التخفيف)
$$M_{Conc} \times V_{Conc} = M_{Dil} \times V_{Dil}$$
 (المحلول قبل التخفيف)

حيث: M_{Conc} تركيز الحمض المركز = 9.05 مولار

الحجم المأخوذ من الحمض المركز (مل) و هو المطلوب حسابه. V_{Conc}

تركيز محلول الحمض المخفف = 0.4 مولار M_{Dil}

الحجم النهائي لمحلول الحمض المخفف = 2000 مل. $V_{\rm Dil}$

نستخدم العلاقة التالية لحساب حجم المحلول المركز اللازم أخذه و تخفيفه إلى الحجم المطلوب:

$$V_{Conc} = \frac{M_{Dil} \times V_{Dil}}{M_{Conc}} = \frac{0.4 \times 2000}{9.05} = 88.40 \ mL$$

أي أننا نأخذ 88.40 مل من حمض HCl المركز ثم نقوم بتخفيف هذا الحجم بالماء حتى يصل الحجم النهائي إلى 2.0 لتر بتركيز 0.4 مولار.

3

العيارية أو النورمالية (Normality):

و يرمز لها بالرمز (N) و هي عبارة عن الوزن المكافئ من المادة المذابة مقدراً بالجرامات مذاباً في لتر واحد من المذيب. العيارية المحلول يمكن حسابها كما يلى:

لحساب عدد مولات المادة المذابة نستخدم العلاقة التالية:

بالتعويض:

و عليه يمكن كتابة القانون السابق كما يلى:

وزن العينـــة
$$=$$
 العيارية \times حجم المحلول \times الوزن المكافئ للمادة المذابة (جرام)

و أيضاً يمكن كتابته كما يلي:

وزن العينة
$$=$$
 العيارية \times حجم المحلول (مل) \times الوزن المكافئ للمادة المذابة $=$ (جرام)

يُعرف الوزن المكافئ (Equivalence Weight (Eq.wt)) من الحمض أو القاعدة علي أنه الوزن المجافئ (Equivalence Weight (Eq.wt)) من الحمض أو القاعدة علي أنه الوزن المجزيئي للمادة مقسوماً على (X) طبقا للعلاقة:

$$Eq.wt = \frac{M.wt.}{X}$$

حيث أن قيمة X يتم تحديها طبقا لسلوك المادة احدى التفاعلات الأتية:

- $Na_2CO_{3,}$) مثل و تكون فيها المادة ملح متعادل يتكون من شقين حامضى وقاعدى مثل ($Na_2CO_{3,}$) فتكون فيها المادة ملح متعادل يتكون من شقين مضروبا في عدده. ($NaCl_3$ CaCO $_3$, CaCl $_2$
- NaOH, NH₄OH, HCl,) عدد فرات الهيدورجين أو مجموعات الهيدروكسيل (H_2SO_4 , CH₃COOH) وتكون قيمة ال X عدد فرات الهيدورجين أو مجموعات الهيدروكسيل المستبدلة.
- $KMnO_4, K_2Cr_2O_7, FeSO_4,)$ مختزل مثل أكسدة واختزال: تعامل المادة كعامل مؤكسد أو مختزل مثل (FeSO₄, (COOH)₂,

المؤكسد) أو المفقودة (في حالة العامل المختزل).

فمثلاً عند إذابة 49 جرام من حمض الكبريتيك في لتر من الماء يتكون محلول مولاريته M 0.5 و لكن عياريته N 1.0 و الكن عياريته N 1.0 و ذلك لأن الوزن المكافئ (49 جرام) يمثل نصف الوزن الجزيئي و تكون المولارية:

لحساب عدد مولات H_2SO_4 الموجودة في المحلول نستخدم العلاقة التالية:

عدد مولات
$$H_2SO_4$$
 = $\frac{6 (ن العينة وزن العينة H_2SO_4 = $\frac{1.0}{1.0}$ = $\frac{98}{1.0}$ = $\frac{1.0}{1.0}$ = $\frac{98}{1.0}$ = $\frac{1.0}{1.0}$ = $\frac{1.0}{1.0}$ = $\frac{1.0}{1.0}$ = $\frac{1.0}{1.0}$$

و لكن عند حساب العيارية نتبع الآتي:

$$49 = \frac{98}{2} = \frac{H_2 SO_4 J_4}{2} = \frac{H_2 SO_4 J_4}{2} = H_2 SO_4 J_4$$
 الوزن المكافئ $H_2 SO_4 J_4 J_5$ الوزن المكافئ $H_2 SO_4 J_5$ الوزن المكافئ $H_2 SO_4 J_5$ الوزن المكافئ $H_2 SO_4 J_5$ عدد مولات $H_2 SO_4$ مولات $H_2 SO_4$ عدد مولات $H_$

و عليه تكون العلاقة بين العيارية و المولارية كالأتي :

 $X \times X$ العيارية

4. المولالية (Molality):

تعرف المو لالية بأنها عدد مو لات المادة المذابة في كيلوجرام واحد من المذيب و يرمز لها بالرمز (m). و يمكن توضيحها على أنه إذا كان لدينا محلول يتكون من المادة المذابة (B) و المذيب (A)، يمكن التعبير عن المو لالية كالآتى:

 $Molality = \frac{No. of moles of solute}{Total mass of solvent (Kg)}$

بما أن:

No. of moles =
$$\frac{Mass\ of\ sample}{M.wt.\ of\ sample}$$

بالتعويض يمكن التعبير عن المولالية بالعلاقة التالية:

$$Molality = \frac{1}{Total \ mass \ of \ solvent \ (Kg)} \times \frac{Mass \ of \ sample}{M.wt. \ of \ sample}$$

و يستخدم التعبير عن التركيز بطريقة المولالية في حالة القياسات الفيزيائية الدقيقة منها علي سبيل المثال: حسابات إرتفاع نقطة الغليان Boiling Point Evaluation.

انخفاض نقطة التجميد Freezing Point Depression.

في حالة إعطاء وزن المذيب بالجرامات يمكن كتابة المعادلة السابقة كما يلي:

 $Molality = \frac{1000}{Total \ mass \ of \ solvent \ (gm)} \times \frac{Mass \ of \ sample}{M.wt. \ of \ sample}$

فمثلاً يذاب 98 جرام من حمض الكبريتيك (H_2SO_4) (أي مول واحد من الحمض) في 1000 جرام من الماء للحصول على محلول مولالي . ليس لحجم المحلول النهائي أهمية و لا تختلف المولالية باختلاف درجة الحرارة.

مثال:

إحسب مو لالية محلول يتكون من إذابة 40 جرام هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) مذابة في 2 لتر من الماء؟ الحل:

بما أن:

 $(^3$ الوزن (جرام) = الحجم (سم 3) × الكثافة (جم/سم

إذا علمنا أن كثافة الماء تساوي 1.0 جم/سم 3 ، فإن وزن المحلول الناتج (2 لتر) يمكن حسابه كما يلي:

الوزن = $2000 = 1.0 \times 2000$ جرام

عند تطبيق قانون المو لالية:

$$0.5 = \frac{1.0}{0.5} = \frac{1.0}{2.00} = \frac{1.0}{2000} = \frac{0.5}{0.5} = \frac{0.5}{0.5}$$
 المو لالية $= \frac{0.5}{0.5} = \frac{0.5}{0.5}$

أو بإستخدام القانون:

بالتعويض:

المو لالية =
$$\frac{40}{40}$$
 × $\frac{1.0}{2.0}$ = 0.5 مول/كجم

مثال:

أذيب 0.288 جرام من مادة معينة في 15.2 جرام من البنزين (C6H6) و وجد أن مو لالية المحلول تساوي 0.221 ، أحسب الوزن الجزيئي للمادة المذابة؟

الحل:

يمكن إستنتاج الوزن الجزيئي للعينة كما يلي:

85.73 =
$$288 = 0.288 \times 1000 = 10.288 \times 1000$$
 الوزن الجزيئي للعينة = 0.221×15.2

5. الكسر المولى (Mole Fraction):

و يُرمز له بالرمز (x). و يعرف الكسر المولي (x) لأي مكون في المحلول بأنه عدد مو لات ذلك المكون nB مقسوماً على عدد المولات الكلي لجميع مكونات المحلول. إذا إفترضنا أن nA مول من مذاب a قد أذيبت في a مول من المذيب a فإن الكسر المولي لكل من هذه المكونات الثلاث يُعبر عنه كما يلى:

$$nA$$
 $= xA = A$ الكسر المولي للمذاب $nA + nB + nC$

يلاحظ أن مجموع الكسور المولية للمكونات يساوي الوحدة أي أن:

xA + xB + xC = 1

مثال:

إحسب الكسر المولي لمكونات المحلول المكون من إذابة 20 جرام من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) في 500 سم³ من الماء?

الحل:

وزن العينة
$$_{27.8}$$
 = $_{18}$ = $_{18}$ = $_{18}$ $_{20}$ = $_{18}$ $_{20}$ عدد مولات $_{18}$ = $_{27.8}$ = $_{27.8}$ عدد مولات $_{27.8}$ = $_{$

$$NaOH$$
 عدد مولات NaOH
الکسر المولي لـ NaOH = $NaOH$ عدد مولات H_2O عدد مولات H_2O

0.0176 =
$$\frac{0.5}{28.3}$$
 = $\frac{0.5}{27.8 + 0.5}$ = NaOH الكسر المولي لـ NaOH

$$0.983 = \frac{27.8}{28.3} = \frac{27.8}{27.8 + 0.5} = H_2O$$
 الكسر المولي لـ H_2O

أو يمكن حسابه كما يلى:

الكسر المولي للماء + الكسر المولي لهيدروكسيد الصوديوم = 1

الكسر المولى للماء = 1 – الكسر المولى لهيدروكسيد الصوديوم = 1 – 0.0176 = 0.983

مثال:

إحسب الكسر المولي للنيتروجين في محلول يتكون من 14 جرام غاز النيتروجين (N_2) ، 8 جرامات من غاز الأكسجين (O_2) و جرام واحد من غاز الهيدروجين (H_2) .

الحل:

عدد مولات غاز
$$N_2$$
 = N_2 عدد مولات غاز N_2 = N_2 عدد الوزن الذري N_2 = N_2 عدد مولات غاز N_2

عدد مو لات غاز
$$O_2$$
 = O_2 عدد مو لات غاز O_2 = O_2 عدد الفرن الذري O_2 عدد مو الدري غاز O_2 عدد مو الدري عينة عدد الدري عينة

$$0.5 = \frac{1}{1 \times 2} = \frac{H_2}{H_2}$$
 عدد مولات غاز H_2 عدد مولات غاز H_2 عدد الفرزن الذري H_2

$$N_2$$
 عدد مولات N_2 = N_2 الكسر المولي ل N_2 = N_2 عدد مولات N_2 عدد مولات N_2 عدد مولات N_2

$$0.4 = \frac{0.5}{1.25} = \frac{0.5}{0.5 + 0.25 + 0.5} = N_2$$
الکسر المولي ل

مثال:

إحسب التركيز المولالي (m) و الكسر المولي (x) لمحلول حمض الهيدروكلوريك (HCl) (نسبته المئوية % 28 و كثافته 1.18 جم/مل).

<u>الحل:</u>

محلول حمض HCl تركيزه % 28 يعني أن هناك 28 جرام من HCl النقي في 100 جرام من محلول الحمض أو أن هناك 28 جرام من HCl النقي مضافاً إليه 72 جرام ماء.

لحساب مو لالية المحلول:

لحساب الكسر المولى للمحلول:

$$0.161 = \frac{0.77}{0.77 + 4.0} = HC$$
الكسر المولي لـ HCl

6. النسبة المئوية:

يمكن التعبير عنها كالآتى:

1. النسبة المئوية الوزنية (Weight Percent):

و يرمز لها بالرمز (w/w) و هي عدد جرامات المادة المذابة منسوب إلى وزن مكونات المحلول (غالباً ما يكون 100 جرام). يعبر عن تركيزات كثير من الأحماض التجارية بالنسبة المئوية الوزنية (wt/wt %) فمثلاً حمض الهيدروكلوريك (HCl) يباع تجارياً في عبوات تركيزها % 36 بالوزن وهذا معناه أن 36 جرام من HCl مذابة في 100 جرام من محلول الحمض التجاري. بمعني آخر فإن حمض HCl المحضر تجارياً بهذه

المواصفات حيث يتم خلط 36 جرام من حمض HCl مع 64 جرام من H_2O . مثال آخر إذا كان لديك زجاجة مكتوب عليها (wt/wt) aqueous ethanol) % (40) فهذا معناه أن هذه الزجاجة تحتوي علي 40 جرام من (40) الإيثانول النقي لكل (40) على (40) من المحلول و تم تحضيره بخلط (40) جرام إيثانول نقي مع (40) جرام من المادة المذابة (40) في وزن معين من المذيب (40) كالأتي :

$$A$$
 النسبة المئوية الوزنية ل A النسبة المئوية الوزنية المؤلفات A النسبة المئوية الوزنية المؤلفات المئوية الوزنية الوزنية المئوية الوزنية الوزنية المئوية المئوية الوزنية المئوية الوزنية المئوية الوزنية المئوية المئوية المئوية الوزنية المئوية المئوية الوزنية المئوية المئ

كما يمكن فهم النسب الوزنية بأنها متكاملة، فمثلاً تتكون سبيكة معينة من معدني الذهب و النحاس و كانت نسبة النحاس الوزنية (w/w) 30% هذا يعني أنه في كل 100 جرام من السبيكة، هنالك 30% جرام نحاس و 70 جرام ذهب.

مثال:

محلول يتكون من إذابة 10 جرام هيدروكسيد صوديوم (NaOH) في 100 جرام من الماء. إحسب النسبة المئوبة لهيدر وكسيد الصوديوم؟

الحل:

الوزن الكلي للعينة = 100 + 100 = 110 جرام

مثال:

محلول بيكربونات صوديوم ($NaHCO_3$) يحتوي على 6.9 جرام $NaHCO_3$ لكل 100 جرام ماء. فما هي النسبة المئوية الوزنية (wt/wt) للمذاب في هذا المحلول ؟

لحل:

$$NaHCO_3$$
 النسبة المئوية له NaHCO $_3$ = NaHCO $_3$ النسبة المئوية لوزن الكلي للعينة

مثال:

ما هو التركيز المولالي (m) لمحلول حضر بإذابة 5.0 جرام تولوين (C_7H_8) في 225 جرام بنزين (M)، إذا كانت كثافة المحلول الناتج 0.876 جرام/مل أحسب تركيز المحلول بطريقة المولارية (M)، النسبة المئوية الوزنية (wt/wt).

الحل:

$$\frac{1}{1000}$$
 \times $\frac{1}{000}$ \times $\frac{1}{000}$ \times $\frac{1}{000}$ \times $\frac{100}{000}$ \times $\frac{1000}{000}$

كتلة المحلول الكلية = كتلة المذاب + كتلة المذيب = 225 + 0.5 = 230 جرام

و تستخدم كثافة المحلول لتحويل كتلة المحلول إلى حجم:

$$\frac{ | \mathrm{lec}(i) (\mathrm{ec}(a)) |}{ | \mathrm{lec}(i) (\mathrm{ec}(a)) |} = \frac{ | \mathrm{lec}(i) (\mathrm{ec}(a)) |}{ | \mathrm{lec}(i) (\mathrm{ec}(a)) |} = \frac{ 230 }{ | \mathrm{lec}(a) (\mathrm{ec}(a)) |}$$

لحساب التركيز المولاري للمحلول:

وزن عينة
$$C_7H_8$$
 = C_7H_8 عدد مولات C_7H_8 = C_7H_8 الوزن الجزيئي ل C_7H_8 عدد مولات C_7H_8 عدد مولات عدد مولات عدد مولات C_7H_8

عدد مولات
$$C_7H_8$$
 عدد مولات C_7H_8 عدد مولارية محلول C_7H_8 عدد مولات C_7H_8 عدد مولارية محلول C_7H_8 عدد مولارية محلول الكلى (لتر)

لحساب الكسر المولي للمحلول نحتاج لحساب عدد مولات البنزين (C_6H_6) في المحلول، بما أن واحد مول من C_6H_6 مقدراً بالجرامات:

$$2.88 = \frac{225 \times 1}{78} = C_6 H_6$$
 مول من x

$$C_7H_8$$
 عدد مولات C_7H_8 = C_7H_8 الكسر المولي له C_7H_8 عدد مولات C_7H_8 عدد مولات C_7H_8

$$0.018 = \frac{0.054}{2.934} = \frac{0.054}{0.054 + 2.88} = C_7 H_8$$
الكسر المولي ل

 C_7H_8 لحساب النسبة المئوية ل

الوزن الكلي للعينة =
$$230.0 = 5.0 + 225.0$$
 جرام

$$100 imes C_7 H_8$$
 النسبة المئوية له $C_7 H_8$ = $C_7 H_8$ الوزن الكلي للعينة

$$2.20~\%~=~100~ imes~{5.0\over 230.0}~=~C_7 H_8$$
النسبة المئوية ل

2. النسبة المئوية الحجمية (Volume Percent):

و يرمز لها بالرمز (v/v) و هي حجم المادة المذابة منسوب لحجم المحلول (غالباً ما يكون (v/v) و مرمز لها بالرمز

 B تستخدم عامة في المحاليل السائلة. يمكن تعيين النسبة المئوية بالحجم للمادة المذابة

$$A$$
 حجم المادة A حجم المادة A النسبة المئوية الحجمية ل A = A النسبة المئوية الحجمية ل A حجم المادة A حجم المذيب B حجم المذيب

Volume % of
$$A = \left(\frac{V_A}{V_A + V_B}\right) \times 100$$

كما يمكن فهم النسب الحجمية بأنها متكاملة كما هو الحال في النسب الوزنية. فمثلاً عندما يقال أن محلول معين يتكون من كحول و ماء و كانت نسبة الكحول (v/v) (v/v) هذا يعني أن في كل 100 سم³ من المحلول يكون هناك 40 سم³ كحول و 60 سم³ ماء.

3. النسبة المئوية لوزن في حجم (Weight Per Volume Percent):

و يرمز لها بالرمز (w/v) و هي عبارة عن عدد جرامات المادة المذابة في 100 سم³ من المذيب. فمثلاً عندما يقال أن محلول السكر في الماء تركيزه (w/v) 00 هذا يعني أن 10 جرام من السكر مذابة في كمية من الماء ثم يتم إكمال الحجم إلى 100 سم³.

و تستخدم هذه النسبة غالباً في حالة المحاليل المعملية الروتنية حيث التركيز بالضبط ليس له أهمية كبيرة و خاصة للتعبير عن تركيز المحاليل المخففة حيث يكون المذاب مادة صلبة.

7. القوة الأيونية (The Ionic Strength):

القوة الأيونية تعتبر مقياس لقوة المجال الكهربي الناتج من وجود الأيونات بالمحلول و يرمز لها بالرمز μ و تُعرف رياضياً بالمعادلة الآتية:

$$\mu = 0.5 \sum c_i z_i^2$$

حيث: ci تمثل التركيز المولاري أو المولالي للأيون (i).

zi تمثل شحنة الأيون.

و عليه تكون وحدة القوة الأيونية (µ) هي نفس وحدة التركيز

بالنسبة لمحلول يحتوي على أكثر من مركب أيوني يمكن كتابة المعادلة كالآتي:

$$\mu = 0.5 \left(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 + \dots \right)$$

و بالنسبة لأبسط المحاليل التي تحتوي على مركب أيوني واحد مثل كلوريد الصوديوم يمكن للمعادلة أن تختصر للصورة:

$$\mu = 0.5 (c_+ z_+^2 + c_- z_-^2)$$

حيث: c_+ تمثل تركيز الأيون الموجب

شحنة أو تكافؤ الأيون الموجب Z_+

تمثل تركيز الأيون السالب c_{-}

Z شحنة أو تكافؤ الأيون السالب

مثال:

إحسب القوة الأيونية للمحاليل الآتية:

محلول كلوريد البوتاسيوم (KCl) تركيزه M .0.1

محلول كبريتات البوتاسيوم (K_2SO_4) تركيزه M محلول محلول معريتات البوتاسيوم

خليط يحتوي على كلوريد البوتاسيوم (KCl) تركيزه M 0.1 و كبريتات البوتاسيوم (K_2SO_4) تركيزه (K_2SO_4).

محلول كلوريد الباريوم (BaCl₂) تركيزه (0.2 M).

(0.2 M) تركيزه (Fe₂(SO₄)₃) تركيزه

الحل:

أ. بالنسبة لمحلول كلوريد البوتاسيوم (KCl) فإنه يحتوي على أيونات البوتاسيوم الموجبة (K^{+1}) و أيونات الكلوريد السالبة (Cl^{-1}) و تركيز كل منهما يعادل (0.1 M).

$$KCl \rightarrow K^{+1} + Cl^{-1}$$

الفرقة الثانية تربية

الكيمياء الغير عضوية

 $c^{-} = 0.1$

من هذا نستنتج التالي:

 $z^{+} = 1$

 $z^{-} = 1$

بتطبيق القانون:

$$\mu = 0.5 (c_+ z_+^2 + c_- z_-^2)$$

بالتعويض في المعادلة:

$$\mu = 0.5 ((0.1 \times 1^2) + (0.1 \times 1^2)) = 0.5 \times 0.2 = 0.1 M$$

ب. بالنسبة لمحلول كبريتات البوتاسيوم (K_2SO_4) فإن الملح يتأين ليعطي أيونين (K^{+1}) و أيون واحد من الكبريتات (SO_4^{-2}) و تركيز كل منهما يعادل (M).

$$K_2SO_4
ightarrow 2K^{+1} + SO_4^{-2}$$
 ${
m c}^+ = 0.2 imes 2 - 0.2$ يمن هذا نستنتج التالي: ${
m z}^+ = 1$ ${
m z}^- = 2$

بتطبيق القانون:

$$\mu = 0.5 (c_{\perp}z_{\perp}^2 + c_{\perp}z_{\perp}^2)$$

بالتعويض في المعادلة:

$$\mu = 0.5 ((0.4 \times 1^2) + (0.2 \times 2^2)) = 0.5 \times 1.2 = 0.6 M$$

بالنسبة لخليط يتكون من M 0.1 كلوريد البوتاسيوم (KCl) و M 0.2 كبريتات البوتاسيوم (K_2 SO₄)، فإن تركيـز أيـون البوتاسيوم (K^{+1}) يكـون حاصـل الجمع لأيونـات البوتاسيوم الناتجـة من تـأين الكبريتـات و الكلوريدات:

 $c^+ = 0.4 + 0.1 = 0.5$

من هذا نستنتج التالي:

$$z^{+} = 1$$

حيث c^+ يعادل تركيز أيون البوتاسيوم (K^{+1}).

بالنسبة لتركيز أيون الكلوريد Cl^{-1} :

$$c^- = 0.1, z^- = 1$$

 SO_4^{-2} بالنسبة لتركيز مجموعة الكبريتات

$$c^- = 0.2, z^- = 2$$

بتطبيق القانون:

$$\mu = 0.5 \left(\underbrace{c_{+} z_{+}^{2}}_{K^{+1}} + \underbrace{c_{-} z_{-}^{2}}_{Cl^{-1}} + \underbrace{c_{-} z_{-}^{2}}_{SO_{4}^{-2}} \right)$$

بالتعويض في المعادلة:

$$\mu = 0.5 \left(\underbrace{0.5 \times 1^{2}}_{K^{+1}} + \underbrace{0.1 \times 1^{2}}_{Cl^{-1}} + \underbrace{0.2 \times 2^{2}}_{SO_{4}^{-2}} \right) = 0.7M$$

و عليه يمكن إستنتاج أن:

أن القوة الأيونية للخليط = حاصل جمع القوة الأيونية لمكوناته

ث. بالنسبة لمحلول كلوريد الباريوم ($BaCl_2$) تركيزه M 0.2 فإن الملح يتأين ليعطي أيون (Ba^{+2}) و أيونين من الكلوريد (Cl^{-1}) و تركيز كل منهما يعادل (M):

$$BaCl_2
ightarrow Ba^{+2} + 2Cl^{-1}$$
 $c^+ = 0.2$ $c^- = 0.2 imes 2 = 0.4$ $z^+ = 2$ $z^- = 1$

بتطبيق القانون:

$$\mu = 0.5 (c_{+}z_{+}^{2} + c_{-}z_{-}^{2})$$
30

بالتعويض في المعادلة:

$$\mu = 0.5 ((0.2 \times 2^2) + (0.4 \times 1^2)) = 0.5 \times 1.2 = 0.6 M$$

 (Fe^{+3}) تركيزه M 0.2 M تركيزه $(Fe_2(SO_4)_3)$ تركيزه الملح يتأين ليعطي أيونين $(Fe_2(SO_4)_3)$ و ثلاثة أيونات (SO_4^{-2}) و تركيز كل منهما يعادل (M):

$$Fe_2(SO_4)_3 oup 2Fe^{+3} + 3SO_4^{-2}$$
 $C^+ = 0.2 \times 2 = 0.4$ $c^- = 0.2 \times 3 = 0.6$ يمن هذا نستنتج التالي: $z^+ = 3$ $z^- = 2$

بتطبيق القانون:

$$\mu = 0.5 (c_+ z_+^2 + c_- z_-^2)$$

بالتعويض في المعادلة:

$$\mu = 0.5 ((0.4 \times 3^2) + (0.6 \times 2^2)) = 0.5 \times 6.0 = 3.0 M$$

8. الصورة اللوغاريتمية:

يتغير تركيز الأيونات أحياناً بما يقابل عدة أرقام أسية، مثل تغير تركيز أيون الهيدروجين من 10 إلى 4-10 مول/لتر. و لسهولة التعامل مع مثل هذه التغيرات أدخل مصطلح الرقم أو الأس الهيدروجيني pH بحيث يمكن التعبير عنه رياضياً بالمعادلة:

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

حيث $[H^+]$ هو تركيز أيون الهيدروجين (مول/لتر) و يأتي الحرف p في الرمز p من الكلمة الألمانية potenz و التي تعنى القوة.

مثال:

إحسب الأس الهيدروجيني لمحلول حمض الهيدروكلوريك (HCl) تركيزه (0.1 M).

لحل:

بما أن حمض الهيدروكلوريك (HCl) قوي و يتأين كلياً إلى أيونات الهيدروجين $^{(H+1)}$ و أيونات الكلوريد $^{(Cl^{-1})}$ ، فإن تركيز أيون الهيدروجين يعادل تركيز الحمض الأول:

$$[H^{+1}] = 0.1 M = [10^{-1} M]$$

و بالتعويض في المعادلة:

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

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

هذه المعادلة يمكن إستخدامها في التعبير عن تراكيز أيونات الفلزات $(C_{
m m})$ كما يلي:

$$pC_m = -\log C_m$$

كما أنه في حالة تأين الأحماض أو القواعد الضعيفة فإنه يمكن التعبير عن ثابت التأين Ka, Kb بإستخدام المعادلة السابقة كالآتى:

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pK_b = -\log K_b$$

مثال:

 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ لحمض الخليك (CH₃COOH)، علماً أن قيمة ثابت التأين له تساوي pKa الحلاء

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pK_a = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.75$$

9. قوة المحلول (Strength):

هي عدد الجرامات من المذاب الصلب التي تذوب في 1 لتر من المذيب ووحدتها هي g/l.

ويمكن حسابها للمحاليل عن طريق العلاقة الأتية:

 $S = M \times M.Wt$ في حالة استخدام محاليل معبرا عن تركيز ها بالمو لارية تكون

S=N imes Eq.Wt في حالة استخدام محاليل معبر ا عن تركيز ها بالعيارية تكون

في حالة التراكيز المخففة جدا(من أمثلتها التطبيقية تحاليل المياه والدم) نلجأ الى استخدام المصطلحات التالية:

1- عدد الأجزاء في المليون (Part Per Million (ppm)):

يعرف على أنه وزن المادة المذابة بالملليجرام في واحد كيلو جرام (أو واحد لتر) من المذيب. و يمكن أن نقول أنه وزن المادة المذابة بالميكروجرام في واحد جرام (أو واحد مللي لتر) من المذيب. فمثلاً إذا قيل أن ماء الشرب يحتوي علي 0.1 ppm من هذا الملوث معين فإنها تعني أن كل واحد جرام ماء شرب يحتوي علي 0.1 ميكروجرام (μg) من هذا الملوث.

$$1ppm = \frac{1}{1000000} = 0.000001 = 1 \times 10^{-6}$$

يمكن من العلاقة السابقة إيجاد علاقة للتحويل من ppm إلى النسبة المئوية حيث:

1ppm = 0.0001%

2- عدد الأجزاء في البليون (Part Per Billion (ppb)):

وزن المادة المذابة بالميكروجرام في واحد كيلو جرام (أو واحد لتر) من المذيب. في المحاليل المخففة جداً يعبر عن التركيز بجزء من المليون (pph) أو جزء في البليون (ppb) أو جزء في الألف (ppt).

$$ppt = \frac{gm \ of \ solid}{gm \ of \ solution} \times 10^3$$

$$ppm = \frac{gm \ of \ solid}{gm \ of \ solution} \times 10^6$$

$$ppb = \frac{gm \ of \ solid}{gm \ of \ solution} \times 10^9$$

أيضاً مصطلح جزء في المليون (ppm) يدل علي واحد جرام من المادة يوجد في مليون جرام للمحلول الكلي أو المخلوط، فعلى سبيل المثال المحاليل المخففة المائية والتي كثافتها قريبة من الواحد الصحيح (1 g/mL) فإن ppm تمثل أو تساوي تقريباً:

$$ppm = \frac{\mu g \ (solute)}{mL \ (solution)} \quad ppm = \frac{mg \ (solute)}{L \ (solution)}$$

مثال:

عينة من ماء الشرب كثافتها 1.02 جرام/مل تحتوي علي 17.8 جزء في المليون (ppm) من النترات (NO_3^{-1}) . أحسب المولارية للنترات في عينة الماء.

الحل:

من المعروف أن المولارية هي عدد مولات المذاب في لتر من المحلول و أن 17.8 جزء في المليون تعني أن عينة الماء تحتوي علي 17.8 ميكروجرام من 10.3 لكل واحد جرام من المحلول. و وزن لتر واحد من المحلول يمكن حسابه كالتالى:

الوزن (جرام) = الكثافة \times الحجم (مل) = $1000 \times 1.02 = 1000$ جرام من بيانات المثال:

$$1020$$
 $imes$ NO $_3^{-1}$ جرام من 1020 $imes$ NO $_3^{-1}$ جرام من المحلول $imes$ واحد جرام من المحلول

جرام من
$$10.0182 = 1020 \times 10 - 6 \times 17.8 = NO_3^{-1}$$
 جرام من x

الكيمياء الغير عضوية الثانية تربية الكيمياء الغير عضوية الثانية تربية الذلك فإن مولارية محلول من النترات حجمه واحد لتر و يحتوي على 0.0182 جرام من النترات يمكن حسابها كالآتى:

$$NO_3^{-1}$$
 عدد مولات NO_3^{-1} المولارية $=$ حجم المحلول (لتر) $=$ وزن 1^{NO_3} المذابة (جرام) عدد مولات $=$ NO_3^{-1} الوزن الجزيئي ل $=$ NO_3^{-1}

إذا علمنا أن الوزن الذري للنيتروجين = 14 و للأكسجين = 16، فإن:

$$62 = (3 \times 16) + (1 \times 14) = NO_3^{-1}$$
الوزن الجزيئي ل

$$0.0182$$
 عدد مولات 10^{-4} = $\frac{0.0182}{62}$ = NO_3^{-1} عدد مولات

و بما أن حجم المحلول المفترض يساوي واحد لتر فإن:

المولارية =
$$2.94 \times 10^{-4}$$
 = 2.94×10^{-4} = 1.0

التحليل الحجمي Volumetric Analysis

يعتمد التحليل الحجمي على قياس حجم المحلول المعلوم التركيز (القياسي) اللازم للتفاعل مع كمية أو حجم محدد من المادة المجهولة التركيز (العينة المراد دراستها). و عليه مطلوب في مثل هذه العمليات:

معرفة أحجام المحاليل المتفاعلة بدقة.

معرفة تركيز أحد المواد الداخلة في معادلة التفاعل.

1 - أقسام التفاعلات الكيميائية المستخدمة في التحليل الحجمي:

يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية المستخدمة في التحليل الحجمي إلى قسمين رئيسين هما:

نوع يتضمن التفاعلات التي لا يصاحبها تغير في حالة التأكسد للمواد المتفاعلة و إنما تعتمد علي إتحاد الأيونات مع بعضها فقط و هذه تشمل تفاعلات التعادل، الترسيب و و تكوين متر اكبات.

نوع آخر يتضمن تفاعلات الأكسدة و الإختزال و التي يحدث أثنائها تغييرات في حالة التأكسد.

و عليه يمكن تقسيم طرق التحليل الحجمي إلى أربعة أقسام:

معايرات الأحماض والقواعد Acid-Base Titrations:

عند إضافة الحمض إلى القاعدة يحدث تفاعل بين أيونات الهيدروجين الحمضية و أيونات الهيدروكسيد القلوية و يرافق هذه التفاعلات تغيرات في قيمة الرقم الهيدروجيني pH:

$$H^{+1} + OH^{-1} \to H_2O$$

معايرات الترسيب Precipitation Titrations:

هذا النوع من المعايرات يعتمد على التفاعلات الكيميائية التي يرافقها تشكيل رواسب شحيحة الذوبان أثناء المعايرة و ذلك باستخدام محلول قياسي مناسب (المرسب).

المعايرات التي تتضمن تكوين مركب معقد Complex-metric Titrations:

هنا تكون نتيجة التفاعل الكيميائي متراكب معقد ذو وزن جزيئي عالى قد يكون ذائبا ملوناً أو يكون شحيح الذوبان بحيث يتم ترسيبه و ترشيحه.

معايرات الأكسدة والاختزال Oxidation-Reduction Titrations.

حيث يحدث تفاعل بين المواد المؤكسدة و المواد المختزلة يحصل فيها بعض الإنتقالات الألكترونية بين المواد المتفاعلة تؤدي إلى تغييرات في أرقام الأكسدة و يرافق هذه المعايرات تغيرات في الجهد الكهربائي.

2 – المعايرة Titration:

هي الطريقة التي يتم بها تنقيط محلول معلوم التركيز إلي حجم معلوم من محلول آخر مجهول التركيز حتي يتم التفاعل بين المادتين، و بالتالي يمكن معرفة تركيز المحلول مجهول التركيز عن طريق معرفة الحجم المستهلك من المحلول معلوم التركيز.

يسمي المحلول معلوم التركيز بالمحلول القياسي (Standard Solution) حيث يضاف من السحاحة (Burette) إلي المحلول مجهول التركيز الموجود بالدورق المخروطي. لمعرفة نقطة إنتهاء التفاعل (End Point or Equivalence Point).

متطلبات المعايرة:

يشترط في التفاعل الكيميائي المستخدم في المعايرة أن يكون:

- 1. أن يكون التفاعل بين المحلولين بسيطاً و يمكن تمثيله بمعادلة كيميائية موزونة.
 - 2. يجب أن يكون التفاعل سريعاً.
 - 3. أن يكون من الممكن الاستدلال علي لحظة انتهاء التفاعل (نقطة النهاية).
- 4. أن يكون إنتقائياً أو مميزاً أي أن تتحد المادة القياسية مع المادة المراد تقديرها فقط و ليس مع أي مادة أخرى أو الشوائب الموجودة فيها (بمعنى آخر عدم حدوث أي تفاعلات جانبية).
 - 5. يجب أن يكون التفاعل كمياً بحيث يكون توازن التفاعل متجهاً باتجاه أقصى اليمين:

$$A + B \rightarrow C + D$$

4 – المحاليل القياسية Standard Solutions

المحلول القياسي هو المحلول الذي يحتوي على كمية معلومة من المذاب في حجم معلوم من المذيب و لذلك فهو محلول معلوم التركيز. تنقسم المحاليل القياسية إلى نوعين هما:

1. مادة قياسية أولية Primary Standard:

هي المادة التي يعد محلولها بالوزن المباشر للمادة نفسها ثم إذابتها في حجم معلوم من المذيب هذا و تصل درجة نقاوة المادة القياسية الأولية إلى قيمة أكبر من 95 %. و لكي يمكن إعتبار المادة الكيميائية على أنها مادة قياسية أولية إذا توافرت فيها الشروط الآتية:

- 1. أن تكون ذات درجة عالية من النقاوة.
- 2. أن تكون مستقرة غير متأثرة بالهواء الجوي.
- أن تكون قادرة على التفاعل كمياً مع المادة المراد تقدير ها.
 - 4. أن تكون قابلة للذوبان في المذيبات المختلفة.
 - 5. أن تكون سهلة التجفيف و الوزن.
- 6. أن تكون ذات وزان جزيئي كبير لتقليل نسبة الخطأ في عملية الوزن.
 - 7. أن تكون متاحة بمعنى أن يكون من السهل الحصول عليها.
 - 8. أن يكون سعر ها في متناول الجميع.

من أمثلة المواد القياسية الأولية:

أمثلة لمواد قياسية أولية قاعدية:

كربونات الصوديوم (Na₂CO₃).

.Sodium Borate (Borax) (Na $_2$ B $_4$ O $_7$) (البور اکس) بورات الصوديوم (البور اکس)

أمثلة لمواد قياسية حامضية:

حامض الأوكساليك (Oxalic acid (H₂C₂O₄)

حامض البنزويك (Benzoic Acid (C₆H₅COOH).

.Potassium Hydrogen Phthalate ($C_8H_5KO_4$) فيثالات البوتاسيوم الهيدروجينية

2. المادة القياسية الثانوية Secondary Standard

في حالة عدم توفر مادة أولية نقية لمركب الكاشف يلجأ إلى تحضير محلول ذي تركيز تقريبي

بإستخدام مادة غير أولية لمركب الكاشف (مادة ثانوية) و من ثم يتم إيجاد التركيز الحقيقي لذلك المحلول عن طريق معايرته بواسطة محلول قياسي أولي. هذه العملية تسمى بالتقييس Standardization. فمثلاً عند تحضير محلول قياسي لـ NaOH يلجأ إلي إذابة وزن معين في حجم معين وبذلك نحصل علي محلول ذي تركيز تقريبي لأن NaOH مادة غير أولية لأنها غير نقية لذا لابد من تحديد التركيز الحقيقي وذلك بمقايسته بمادة أولية مثل فثالات البوتاسيوم الهيدروجينية و بعد ذلك يمكن إستخدام NaOH لمعايرة مواد أخري مثل باعدى.

5 – نقطة النهاية End Point و نقطة التكافؤ Equivalence Point:

1. نقطة النهاية End Point:

نقطة النهاية هي النقطة العملية التطبيقية التي تحدد لحظة نهاية المعايرة و هي اللحظة التي يظهر عندها تغير مرئي في المحلول في دورق المعايرة دليلاً علي نهاية التفاعل بين المحلولين و يستعمل الدليل لتحديد نقطة النهاية، بعدة طرق منها:

أ. تغير أحد ألوان المتفاعلين (دليل ذاتي).

ب إستخدام دليل كيميائي يتغير لونه عند نقطة النهاية الطرق المرئية (visible Methods).

ت. إستخدام جهاز خاص مثل جهاز قياس الرقم الهيدروجيني pH-meter الطرق الغير مرئية (Invisible Methods).

2. نقطة التكافؤ Equivalence Point:

تعرف نقطة التكافؤ على أنها نقطة نظرية يصعب تحديدها بشكل عملي و هي تدل على لحظة إكتمال التفاعل بين محلول المادة القياسية و محلول المادة المراد تقديرها، إنها النقطة التي يتساوى عندها عدد المكافئات الجرامية لمحلول المادة القياسية مع عدد المكافئات الجرامية لمحلول المادة المراد تقديرها.

مثا<u>ل:</u>

في حالة معايرة حجم معلوم من محلول مجهول التركيز من حمض الهيدر وكلوريك بواسطة محلول قياسي من هيدر وكسيد الصوديوم

$HCHNaOH\rightarrow NaChH_2O$

في هذا المثال نقطة التكافؤ تحدث عند إستهلاك كل كمية حمض الهيدروكلوريك، أي بعبارة أخري كل مولات حمض الهيدروكلوريك تكون قد تفاعلت مع نفس عدد المولات من هيدروكسيد الصوديوم (الأن نسبة التفاعل 1:1).

مثال:

في حالة معايرة حجم معلوم من محلول مجهول التركيز من حمض الكبريتيك بواسطة محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم.

$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

في مثل هذا المثال نقطة التكافؤ تحدث عند استهلاك كل حمض الكبريتيك، أي بعبارة أخري كل مولات حمض الكبريتيك تكون قد تفاعلت مع عدد مولات من هيدروكسيد الصوديوم مقداره ضعف عدد مولات الحمض (الأن نسبة التفاعل هنا هي 2:1).

:Indicator الدليل – 6

الدليل عبارة عن مركب كيميائي تتم إضافته قبل المعايرة بكمية ضئيلة جداً بحيث يتسبب في إحداث تغيراً ملحوظاً لإحدى الخصائص الفيزيائية أو الكيميائية للمحلول. يساهم الدليل في تحديد نقطة نهاية المعايرة و التي يجب أن تتطابق مع نقطة التكافؤ أو أن تكون قريبة جداً منها، و عملياً يوجد فارق ضئيل جداً بين النقطتين يعبر عنه بخطأ الدليل.

يجب التوضيح أن الدليل عموما هو مادة مساعدة في المعايرة لونها في بداية المعايرة يختلف عن نوعها في نهاية المعايرة وله أنواع مختلفة بإختلاف نوع المعايرة المستخدم فيها الدليل و هي:

1- أدلة داخلية: وهي التي تكون موجودة في حيز المعايرة ولها أنواع:

أ- دليل معايرة حمض وقاعدة: هو حمض أو قاعدة عضوية ضعيفة لونها في الوسط الحامضي يختلف عن لونها في الوسط القاعدي وسهلة التأثر بالتغيير في قيمة الـ pH، ومن أمثلتها:

أحمر – أصفر	2.8 – 1.2	ثيمول الأزرق
برتقالي – أصفر	4.4 – 2.1	المثيل البرتقالي
أحمر ــ أصفر	6.3 – 4.2	المثيل الأحمر
أصفر – أزرق	7.6 – 6.0	البروموثيمول الأزرق
أصفر – أحمر	8.8 – 7.2	كريزول الأحمر
لا لون – أحمر	10.0 – 8.3	فينول فيثالين
أصفر – أحمر	12.0 – 10.1	الأليزارين الأصفر

ب- أدلة ذاتية : وهى أن يعمل أجد المتفاعلات كدليل ويكون لونه فى بداية المعايرة يختلف عن نوعها فى نهاية المعايرة مثال برمنجنات البوتوسايوم .

ت- أدلة أيونات الفلزات: التي تستخدم في معايرات تكوين المتراكبات مثل دليل E.B.T

2- أدلة خارجية: وهى التى توجد خارج حيز المعايرة نظرا لما تسببه من بعض المشاكل فى المعايرة ومن أهما عملية حجب الدليل للمادة المراد تقديرها مثل $K_4[Fe(CN)_6]$.

ميكانيكية عمل الدليل:

الأصباغ التي يعتمد لونها علي تركيز $[H_3O^{+1}]$ هي أبسط الأدلة المستعملة لتقدير قيمة pH للمحاليل. هذه الأصباغ عادة تكون أحماض أو قواعد ضعيفة بحيث تكون لصورة القاعدة أو الحمض القرين ألوان مختلفة بتغير قيمة pH فمثلاً دليل الفينول الأحمر يتأين حسب المعادلة التالية:

7. حسابات المعايرة:

أثناء المعايرة نحصل علي حجم أحد المواد الداخلة في تفاعل المعايرة (المادة القياسية الموجودة بالسحاحة) و بما أن حجم المادة الأخري (المادة المراد تقدير ها الموجودة بالدورق) يكون معلوماً و كذلك تركيز المادة القياسية، لذا يمكن إيجاد تركيز المادة المراد تقدير ها من القانون التالي آخذين في الاعتبار أنه عند نقطة النهاية فإن عدد المولات المستهلكة من المادة القياسية يساوي عدد المولات المستهلكة من المادة المراد تقدير ها، و عليه فإن تركيز المادة المراد تقدير ها يمكن حسابه بإستخدام المعادلة التالية:

(المادة القياسية)
$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$
 (المادة القياسية)

حيث: • M_1 تركيز محلول المادة القياسية (مول/لتر)

• V_1 حجم محلول المادة القياسية (مل)

(مول/لتر) تركيز محلول المادة المراد تقدير ها مول/لتر M_2

(مل) حجم محلول المادة المراد قياسها (مل) V_2

و يمكن إعادة كتابة هذا القانون كما يلي:

(المادة المراد تقدير ها) $N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$ (المادة القياسية)